

## 典型无机含氧酸自由基的特性

王晨<sup>a</sup> 陈瑞<sup>a</sup> 宋林<sup>a</sup> 张乃东<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 大连海事大学环境科学与工程学院 大连 116026)

(<sup>b</sup> 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090)

**摘要** 碳酸自由基、硝酸自由基、磷酸自由基和硫酸自由基是化学反应的重要中间体,都具有氧化性,对污染物在自然和人为环境中的迁移转化会产生重要的影响。文中较为详细地介绍这几种自由基的电极电位、产生方式、检测方法以及与有机物的反应方式。总结四种自由基的特性及与有机物的反应方式可发现,四种自由基和羟自由基电极电位不同,导致它们和有机物反应速率的不同;碳酸自由基并不是羟自由基去除剂,对于一些容易被氧化的化合物,碳酸自由基氧化效果比羟自由基好;四种自由基均可由羟自由基转化而来,并且这四种自由基和羟自由基与有机物反应方式基本一致,都通过电子转移、夺氢和加成的方式进行。可以预测四种自由基和羟自由基降解有机物的机理将非常相似,今后应研究四种自由基与羟自由基相互转化的规律,以及与代表性有机物的反应机理。

**关键词** 碳酸自由基; 硝酸自由基; 磷酸自由基; 硫酸自由基; 羟自由基

## Characteristics of Some Typical Inorganic Oxyacid Free Radicals

Wang, Chen<sup>a</sup> Chen, Rui<sup>a</sup> Song, Lin<sup>a</sup> Zhang, Naidong<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract** Carbonate radical, nitrate radical, phosphate radical and sulfate radical are all important intermediates of chemical reactions with oxidizing ability. They have a significant effect on the transfer of pollutants in natural environment. In this review, the redox potential, modes of production, detection methods of these radicals and the mechanisms of their reactions with organic compounds are introduced. It can be found that: these four radicals have different reaction rates with organic compounds because of their various redox potential; Carbonate radical is not a scavenger of hydroxyl radical. For some easily oxidized compounds, carbonate radical shows higher oxidizing ability than hydroxyl radical; Hydroxyl radicals can be converted into other four types of radicals. Meanwhile, these four types of radicals react with organic matters by electron transfer, hydrogen abstraction and addition, which is basically consistent with hydroxyl radicals. It can be predicted that the mechanism of organic compounds degradation by these four types of free radicals is similar with that of hydroxyl radicals. In the future, it is necessary to study the mutual conversion principles between these free radicals and hydroxyl radicals and the degradation mechanism of these radicals when reacting with some representative organic compounds.

**Keywords** carbonate radical; nitrate radical; phosphate radical; sulfate radical; hydroxyl radical

## 1 引言

碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐是自然环境中常见的无机含氧酸盐,它们或通过光敏化等作用生成羟自由基 $\cdot\text{OH}$ ,或与羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 作用生成相应的含氧酸自由基。无机含氧酸自由基的研究涉及到化学、环境科学、生命科学等领域,伴随着脉冲辐解和闪光辐解技术的兴起,无机含氧酸自由基基础性研究的高峰出现在 20 世纪 60 年代中期至 80 年代末。从环境科学角度看,常见的无机含氧酸自由基是大气和水体中化学反应的重要中间体,都具有氧化性,可氧化有机物和具有还原性的无机物,弄清常见的无机含氧酸自由基的特性,对研究

污染物在自然环境中的迁移转化规律,以及推测高级氧化法处理污染物的机理将会有重要的帮助。以往无机含氧酸自由基的研究基本局限于对单个自由基的研究,而实际中碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐广泛存在于大气和水体中,污染物的迁移转化受到的不是一种自由基的影响,而是几种含氧自由基和羟自由基交互作用的影响,期间也必然伴随着几种自由基间的生成和相互转化。因此,有必要对碳酸自由基、硝酸自由基、磷酸自由基和硫酸自由基的氧化特性、生成方式、检测方法以及与各种有机基团反应的难易等放在一起进行详细的总结。目前国内环境化学领域除对硫酸自由基的研究较多外,对其它三种自由基的研究很少,甚至没有研究,近

\* E-mail: zhangnd@aliyun.com

Received December 6, 2018; published February 13, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21673061) and the Open Project of the State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology (No. QAK201503).

项目受国家自然科学基金(No. 21673061)和哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(No. QAK201503)资助。

年来随着对环境问题研究的深入, 相信在环境化学领域将会出现无机含氧酸自由基应用性研究的新高潮.

## 2 碳酸自由基

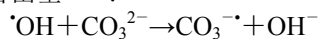
碳酸自由基是比羟自由基选择性更强的氧化剂<sup>[1,2]</sup>, 可以以共轭酸碱形式存在  $\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{HCO}_3^{\cdot}$ ; 碳酸自由基的氧化是天然水体中某些有机物自净的重要因素.

$$\text{HCO}_3^{\cdot} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}^+, \text{p}K_a = 9.6 \pm 0.3$$

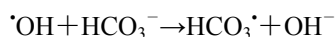
$\text{CO}_3^{\cdot-}$  的标准电极电位<sup>[3,4]</sup>  $E^0(\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}) = 1.78 \text{ V}$  ( $\text{pH} = 7.0$ ),  $\text{HCO}_3^{\cdot}$  的标准电极电位<sup>[5]</sup>  $E^0(\text{HCO}_3^{\cdot}/\text{HCO}_3^-) = 1.5 \text{ V}$ .

### 2.1 碳酸自由基的产生方式

a) 羟自由基与碳酸根或碳酸氢根离子反应产生碳酸自由基<sup>[2,6,7]</sup>.

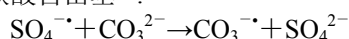


$$\kappa = 3 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

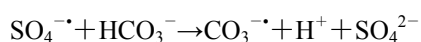


$$\kappa = 8.5 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) 硫酸自由基与碳酸根<sup>[4,5]</sup>或碳酸氢根离子反应产生碳酸自由基<sup>[8]</sup>.



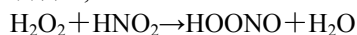
$$\kappa = 6.1 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$\kappa = 9.1 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

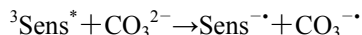
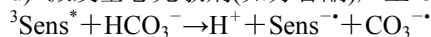
c) 过氧亚硝酸盐( $\text{ONOO}^-$ )与二氧化碳的快速反应形成  $\text{ONOOCO}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{ONOOCO}_2^{\cdot-}$  分解成  $\cdot\text{NO}_2$  和  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ . 该过程在  $\text{pH}$  值为 7~8 时最为显着, 是地表水中  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  存在的重要来源. 由该过程产生的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  占地表水中总  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  的 10%~15%<sup>[9]</sup>.

过氧亚硝酸盐是一种强氧化剂, 可由  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{HNO}_2$  反应制得<sup>[5]</sup>,



也可由  $\text{NO}^{\cdot}$  与超氧阴离子( $\kappa = (4.3 \sim 19) \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )反应<sup>[4]</sup>形成.

d) 激发基态光敏剂(如芳香酮)产生  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ <sup>[2]</sup>.



e) 254 nm 激光闪光光解钴(III)的碳酸胺配合物( $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3^+$ )产生  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ <sup>[10]</sup>.

f) Zhao 等<sup>[11]</sup>提出在低频超声波/ $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解偶氮染料的体系中, 碳酸根自由基可以通过过氧一碳酸根和过氧二碳酸根裂解形成, 具体过程如图 1 所示.

### 2.2 碳酸自由基的检测

#### 2.2.1 电子自旋共振法

Bonini 等<sup>[12]</sup>使用  $^{13}\text{C}$  标记的碳酸氢盐产生  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ,

用 DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物)作  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  的捕获剂, 然后用 EPR 检测, 得到  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  的 EPR 参数, 见表 1.

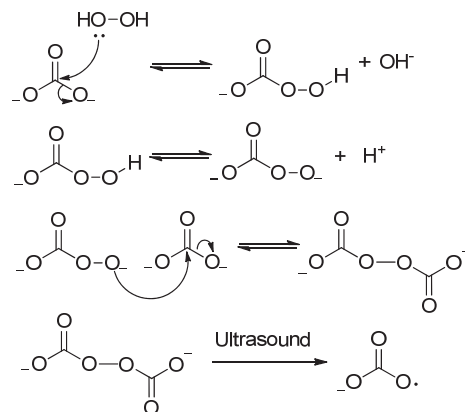


图 1 碳酸根离子和过氧化氢体系下碳酸根自由基可能的产生方式

Figure 1 A possible mechanism for carbonate radicals generation in the presence of carbonate ion and hydrogen peroxide

表 1 25 °C 不同介质中碳酸自由基的 EPR 检测参数<sup>[12]</sup>

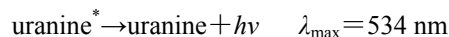
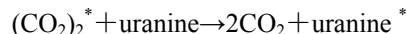
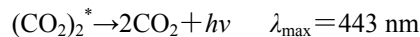
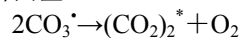
Table 1 EPR parameters of the carbonate radical in various media at 25 °C

| Media                                    | g value | Line width | $a(^{13}\text{C})$ |
|------------------------------------------|---------|------------|--------------------|
| KCl matrix                               | 2.0113  | 3.7        | 11.9               |
| KBr matrix                               | 2.0121  | 4.8        | 11.9               |
| ( $\text{KHCO}_3$ ) <sub>2</sub> crystal | 2.0066* | 6.1        | 11.3               |
| Aqueous solutions                        | 2.0113  | 5.5        | 11.7               |

\* Principle g value ( $g_2$ ).

#### 2.2.2 瞬态光谱法

用荧光素钠作为指示剂可以检测碳酸自由基.  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  或  $\text{HCO}_3^{\cdot}$  可以复合产生激发三线态( $\text{CO}_2$ )<sub>2</sub><sup>\*</sup>, 一部分( $\text{CO}_2$ )<sub>2</sub><sup>\*</sup> 直接释放出  $\text{CO}_2$ , 并产生  $\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$  的可见光; 另一部分( $\text{CO}_2$ )<sub>2</sub><sup>\*</sup> 的能量转移到荧光素钠, 使荧光素钠达到激发态, 同时放出  $\text{CO}_2$ . 激发态的荧光素钠不稳定, 释放出  $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$  的可见光后, 回到常态<sup>[5,13]</sup>. 测试 443 nm、534 nm 波长处吸光值的变化, 可定性检测碳酸自由基.



Busset 等<sup>[10]</sup>用激光闪光光解  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3^+$  研究  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  在水溶液中的特性和  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  与氨基酸、含硫化合物和酶类的反应速率. 激光闪光光解的主要性能指标为: 激发波长 254 nm, 脉宽 30  $\mu\text{s}$ , 闪光能量为 250 J. 样品在石英光室中测定, 用 150 W 的氙灯作为分析光源. 结果表明,  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  的最大吸收波长为 600 nm, 摩尔吸光系数为  $1830 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Ghalei 等<sup>[6]</sup>用皮秒脉冲辐解技术研究高浓度  $\text{K}_2\text{CO}_3$

溶液中  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  的形成过程, 电子加速器产生能量 7.1 MeV, 电子束脉冲的脉冲宽度为 7 ps, 测得  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  最大吸收波长为 600 nm, 摩尔吸光系数为  $1970 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

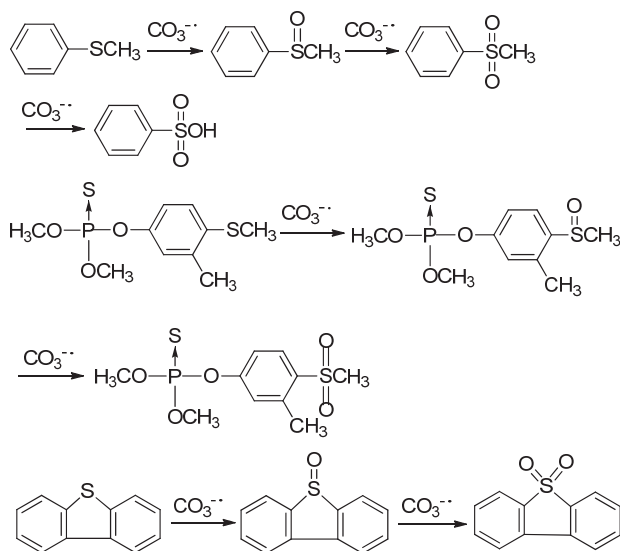
## 2.3 碳酸自由基与有机物的反应方式

### 2.3.1 电子转移和夺氢

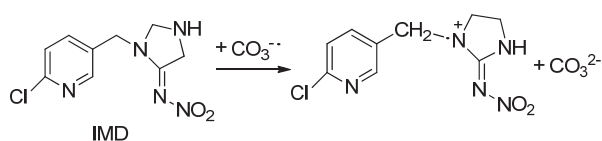
Larson 等<sup>[14]</sup>利用碳酸氢钠、碳酸盐与  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 313 nm 波长的紫外线下产生碳酸自由基, 研究了碳酸自由基与芳香胺类的反应, 结果表明, 反应为二级动力学, 速率常数  $5\times 10^8$  至  $2\times 10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . 并且认为, 碳酸自由基反应方式是夺取芳环上的  $\pi$  电子(电子转移)和夺取 N 原子上的 H.

Liu 等<sup>[8]</sup>研究了  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  降解四环素的机理, 认为  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  主要通过电子转移和夺氢的方式与有机物作用, 并提出了四环素降解的五步机制, 即羟基化、酰化、脱甲基化、脱羰基和脱水.

Huang 等<sup>[15]</sup>选择苯硫基苯甲醚、倍硫磷和二苯并噻吩(DBT)作为代表, 研究了在模拟日光下  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  与芳香族含硫化合物的反应机制, 认为  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  夺取 S 原子上的电子(电子转移), 生成亚砷, 然后产生相应的砷. 苯甲醚、倍硫磷和二苯并噻吩(DBT)在碳酸自由基体系中反应速度快于直接光解.



Dell'Arciprete 等<sup>[3]</sup>研究了  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  与三种杀虫剂吡虫啉、噻虫啉和啉虫脒的反应, 反应速率分别为  $(4\pm 1)\times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $(2.8\pm 0.5)\times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $(1.5\pm 1)\times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . 通过对吡虫啉(IMD)与碳酸根的反应中间产物的测定, 认为反应机理是  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  夺取 IMD 脒基团上的电子.



IMD 中含有芳香性的吡啶基团, 由此可认为, 碳酸自由基夺取 N 原子上的 H 的能力大于夺取芳环上的  $\pi$  电子的能力.

### 2.3.2 加成

Karmakar 等<sup>[16]</sup>研究了碳酸自由基和含硫氨基酸与芳香族氨基酸的反应, 认为碳酸根自由基通过夺氢和加成与 Cys 自由基中间体进行反应.

### 2.3.3 与羟自由基反应活性的对比

碳酸自由基的电极电位低于羟自由基, 羟自由基更容易转化成碳酸自由基.

Canonica 等<sup>[2]</sup>认为天然水体中碳酸根自由基的主要来源是羟自由基与碳酸根、碳酸氢根阴离子的反应, 并在总结了一些实验数据后确认, 阳光照射下的表层水体和用臭氧氧化的饮用水中的碳酸自由基浓度高出羟基自由基浓度 2 个数量级, 因此, 对于一些容易被氧化的化合物, 如芳香性的苯胺或苯酚, 相对羟自由基它们与碳酸自由基反应的机会更多.

Zhang 等<sup>[17]</sup>在研究过程中发现, 当  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系存在碳酸盐时,  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  的浓度比  $\cdot\text{OH}$  高 4 个数量级.

碳酸自由基的电极电位低于羟自由基, 其反应活性也应低于羟自由基.  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  与一些有机物的反应速率比较见表 2.

表 2  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  与有机物的反应速率比较

Table 2 Rate constants for the reaction of carbonate radical and hydroxyl radical with organic compounds

| Reactant                         | $k/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ |                             |
|----------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|
|                                  | $\text{CO}_3^{\cdot-}$                               | $\cdot\text{OH}$            |
| Atrazine                         | $4.0\times 10^6$ [18]                                | $8.2\times 10^8$ [19]       |
| Hexazinone                       | $2.4\times 10^5$ [18]                                | $6.2\times 10^8$ [19]       |
| Carbendazim <sup>[20]</sup>      | $(6\pm 2)\times 10^6$                                | $(2.2\pm 0.3)\times 10^9$   |
| Isopropanol <sup>[21]</sup>      | $4\times 10^4$                                       | $1.9\times 10^9$            |
| Tertiary butanol <sup>[21]</sup> | $1.6\times 10^2$                                     | $6\times 10^8$              |
| Oxcarbazepine <sup>[21]</sup>    | $8.6\times 10^7$                                     | $1.7\times 10^{10}$         |
| Sulfamethoxazole <sup>[17]</sup> | $(2.68\pm 0.71)\times 10^8$                          | $(7.89\pm 0.07)\times 10^9$ |
| Trimethoprim <sup>[17]</sup>     | $(3.45\pm 0.49)\times 10^7$                          | $(8.53\pm 0.12)\times 10^9$ |
| Fenuron <sup>[22]</sup>          | $((7\sim 12)\pm 3)\times 10^6$                       | $(7\pm 1)\times 10^9$       |

## 2.4 对碳酸自由基的重新认知

$\text{CO}_3^{\cdot-}$  与有机物的反应速率虽然不如  $\cdot\text{OH}$  快, 但其也具有较弱的氧化性, 对于一些容易被氧化的化合物, 碳酸自由基氧化效果比羟自由基好, 例如, Li 等<sup>[23]</sup>在利用碳酸盐活化过氧化氢降解偶氮类染料的研究中发现, 在 pH 为 13.0 的条件下, 当碳酸根浓度从 0 增加到  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 偶氮染料酸性橙 II (AO7) 的脱色率从  $3.70\%\pm 0.76\%$  增加到  $54.27\%\pm 2.65\%$ ; 而且, 当碳酸根浓度从  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其表现一级速率常数从  $0.07 \text{ h}^{-1}$  增加到  $0.27 \text{ h}^{-1}$ , 并认为这种现象是因为反应体系里产生了更多的比羟基自由基具有更高选择性且寿命更长的碳酸自由基, 而且碳酸自由基对富含 N 和 S 的有机化合物具有高的反应活性.



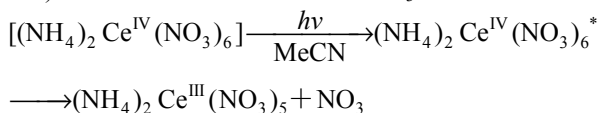
以往单纯地把  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  当作羟自由基去除剂的观点是错误的。

### 3 硝酸自由基

硝酸根自由基( $\text{NO}_3^\cdot$ )标准电极电位  $E^0(\text{NO}_3^\cdot/\text{NO}_3^-) = 2.48 \pm 0.01 \text{ V}^{[24]}$ , 是一种氧化能力很强的自由基<sup>[25~27]</sup>, 主要出现在夜间大气的平流层和对流层中<sup>[25,28]</sup>。

#### 3.1 硝酸自由基在水环境中的产生方式

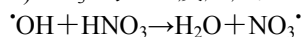
- 脉冲辐解激发  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaNO}_3$  溶液产生  $\text{NO}_3^\cdot$ <sup>[29]</sup>。
- 激光闪光光解硝酸盐产生  $\text{NO}_3^\cdot$ <sup>[30,31]</sup>。



- $\text{NO}_3^-$  与硫酸自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )反应产生  $\text{NO}_3^\cdot$ <sup>[32]</sup>。  
 $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^\cdot$

$$k = (5.0 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- $\text{NO}_3^-$  与  $\cdot\text{OH}$  反应产生  $\text{NO}_3^\cdot$ <sup>[33]</sup>。



$$k = 1.4 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

#### 3.2 硝酸自由基的检测

##### 3.2.1 瞬态光谱法

Katsumura 等<sup>[34]</sup>用脉冲辐解法研究  $\text{NO}_3^\cdot$  的特性。脉冲辐解法的实验参数如下: 电子加速器产生能量为 28 MeV, 电子束脉冲的脉冲宽度为 10~100 ns, 氙灯作光路检测系统的分析光源, 3 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  和 6 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{NaNO}_3$  作分析溶液, 溶液通入饱和  $\text{N}_2\text{O}$  除去空气, 10 mmol·L<sup>-1</sup>  $\text{KSCN}$  溶液作为溶剂, 脉冲电子平均剂量为 6.1 Gy。测得  $\text{NO}_3^\cdot$  在 600 nm、640 nm 和 675 nm 有特征吸收峰, 其中在 640 nm 处最大, 摩尔吸光系数为  $1300 \pm 100 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Wine 等<sup>[35]</sup>用激光闪光光解法在 532 nm 的激光下光解  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , 脉宽 8 ns, 单脉冲平均能量 125 mJ, 测得  $\text{NO}_3^\cdot$  在 600 nm、635 nm、675 nm 有特征吸收峰, 其中 635 nm 最大, 摩尔吸光系数为  $832 \pm 112 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

##### 3.2.2 电子自旋共振法

Jarke 等<sup>[36]</sup>在 77 K 下通过  $\gamma$  射线和紫外线激发  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  晶体产生  $\text{NO}_3^\cdot$ , 测得  $g$  因子为 2.0195。表 3 是 ESR 测定  $\text{NO}_3^\cdot$  的综合数据<sup>[37]</sup>。从表中可以看出不同硝酸盐产生的  $\text{NO}_3^\cdot$  的 ESR 测定结果并不完全一致, 这是由于检测的环境不同导致的。

#### 3.3 硝酸自由基与有机物的反应方式

##### 3.3.1 夺氢

Wan 等<sup>[38]</sup>比较了  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{NO}_3^\cdot$  与冠醚类的反应, 认为这些自由基主要通过夺氢与冠醚类有机物反

表 3  $\text{NO}_3^\cdot$  的 ESR 检测综合数据

Table 3 A summary of the ESR data for the  $\text{NO}_3^\cdot$

| Medium                               | Type of radiation | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ | $g_{\text{av}}$ |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------|-------------|-----------------|
| $\text{KNO}_3$                       | gamma ray         | 2.005           | 2.025       | 2.018           |
| $\text{NaNO}_3$                      | gamma ray         |                 |             | 2.017           |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$           | $e^-$             | 1.998           | 2.029       | 2.0195          |
| $\text{KNO}_3$                       | gamma ray         | 2.0031          | 2.0232      | 2.017           |
| $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ | UV                |                 |             | 2.018           |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$           | $e^-$             | 2.0030          | 2.0259      | 2.0183          |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$             | gamma ray + UV    |                 |             | 2.0195          |
| $\text{NaNO}_3$                      | gamma ray         | 2.0047          | 2.0231      |                 |

应, 反应速率顺序为  $\cdot\text{OH} > \text{SO}_4^{\cdot-} > \text{NO}_3^\cdot$ ; 冠醚与阳离子在溶液中的结合能力会影响  $\text{NO}_3^\cdot$  与它们的反应速率。

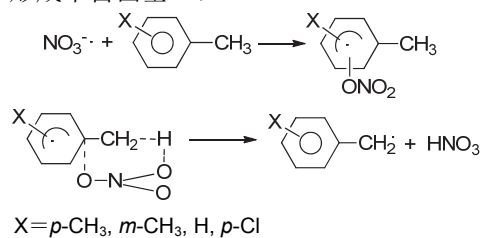
Mezyk 等<sup>[33]</sup>测定  $\text{NO}_3^\cdot$  与不同醇类在水、乙腈和叔丁醇溶液中的反应速率常数, 发现  $\text{NO}_3^\cdot$  与醇的反应主要是夺取  $\alpha\text{-H}$ ,  $\text{NO}_3^\cdot$  与醇的反应速率在叔丁醇溶剂中最快, 并随着溶剂极性的增加而降低, 表明  $\text{NO}_3^\cdot$  在极性较小的溶剂中具有较高的扩散系数, 而且  $\text{NO}_3^\cdot$  与醇的反应速率随着醇的碳链增长而增加。

##### 3.3.2 加成

Nguyen 等<sup>[39]</sup>证明  $\text{NO}_3^\cdot$  与烯烃通过双键加成发生反应, 并且速度快于其与烷烃的反应, 在非极性溶液中,  $\text{NO}_3^\cdot$  与烯烃的反应更快<sup>[33]</sup>。Neta 等<sup>[40]</sup>通过比较  $\text{NO}_3^\cdot$  与不饱和酸、丙烯酰胺、烯丙醇反应的速率常数, 证明  $\text{NO}_3^\cdot$  与有机物也发生双键加成反应。

##### 3.3.3 电子转移

$\text{NO}_3^\cdot$  不仅通过夺氢和加成作用与有机物发生反应, 它还可以通过电子转移氧化有机物<sup>[41]</sup>。  $\text{NO}_3^\cdot$  与芳环的反应属于电子转移<sup>[32]</sup>, 但芳环上的取代基对芳香族化合物与  $\text{NO}_3^\cdot$  作用机理有显著影响<sup>[42]</sup>, 以苯系化合物为例, 当苯环上没有取代基时,  $\text{NO}_3^\cdot$  与苯环主要发生加成反应<sup>[40]</sup>; 当苯环上的取代基为烷基时,  $\text{NO}_3^\cdot$  或夺取苯环上的电子使之形成杂化体自由基, 或夺取烷基上的  $\alpha\text{-H}$  原子形成苯自由基<sup>[43]</sup>。



取代基为硝基、腈基、乙酰基时,  $\text{NO}_3^\cdot$  与苯环主要发生加成反应<sup>[44]</sup>。我们认为, 和苯环的加成也以夺苯环上的  $\pi$  电子为前提的。

##### 3.3.4 $\text{NO}_3^\cdot$ 的反应特点

通过比较  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{NO}_3^\cdot$  与有机物的反应速率<sup>[40]</sup>(表 4), 发现  $\text{NO}_3^\cdot$  的活性低于  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的活性大约是  $\text{NO}_3^\cdot$  的 10 倍,  $\text{NO}_3^\cdot$  的选择性比  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  强。

表4 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>、<sup>•</sup>OH 和 NO<sub>3</sub><sup>•</sup> 在水中的反应速率比较<sup>[42]</sup>Table 4 Rate constants for reactions of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, <sup>•</sup>OH, and NO<sub>3</sub><sup>•</sup> in aqueous solutions

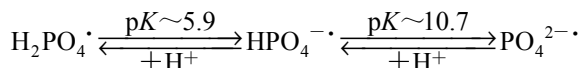
| Reactant          | $k/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ |                            |                              |
|-------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
|                   | SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>                        | <sup>•</sup> OH            | NO <sub>3</sub> <sup>•</sup> |
| Formic acid       | $1.4\times 10^6$                                     | $1.5\times 10^8$           | $<1.0\times 10^5$            |
| Methyl alcohol    | $3.2\times 10^6$                                     | $9\times 10^8$             | $2.1\times 10^5$             |
| Ethyl alcohol     | $1.6\times 10^7$                                     | $1.8\times 10^9$           | $1.4\times 10^6$             |
| Isopropyl alcohol | $3.2\times 10^7$                                     | $2.2\times 10^9$           | $2.4\times 10^6$             |
| Tetrahydrofuran   | $1.0\times 10^8$                                     | $(1.4\sim 2.7)\times 10^9$ | $1.2\times 10^7$             |
| Fumaric ion       | $1.6\times 10^7$                                     | $1.1\times 10^9$           | $<1.0\times 10^6$            |
| Acrylamide        | $1.6\times 10^8$                                     | $5\times 10^9$             | $3.4\times 10^6$             |
| Crotonic acid     | $7.7\times 10^8$                                     | $2.7\times 10^9$           | $5.1\times 10^7$             |
| Anisole           | $4.9\times 10^9$                                     | $6\times 10^9$             | $3.2\times 10^9$             |
| Phenylacetic acid | $3.1\times 10^8$                                     | $5\times 10^9$             | $1.4\times 10^7$             |
| Pyridine          | $2.0\times 10^7$                                     | $2\times 10^7$             | $<1.0\times 10^4$            |
| Br <sup>-</sup>   | $3.5\times 10^9$                                     | $1\times 10^{10}$          | $4\times 10^9$               |
| Cl <sup>-</sup>   | $2.0\times 10^8$                                     | $4\times 10^9$             | $7.1\times 10^7$             |
| Mn <sup>2+</sup>  | $2.0\times 10^7$                                     | $>1.4\times 10^8$          | $1.1\times 10^6$             |
| Ti <sup>2+</sup>  | $1.7\times 10^9$                                     | $8\times 10^9$             | $8.6\times 10^7$             |
| Ag <sup>+</sup>   | $1.8\times 10^9$                                     | $1.5\times 10^{10}$        | $3.1\times 10^9$             |
| Co <sup>2+</sup>  | $2.0\times 10^6$                                     | $2\times 10^6$             | $<7.0\times 10^4$            |

### 3.4 硝酸自由基的述评

硝酸自由基不适合作为污染物的治理方法, 因为其中含有 N 元素, 但硝酸自由基参与了自然水体和大气中污染物的转化, 因此弄清硝酸自由基的特性对研究污染物的迁移转化规律还是有重要帮助的。

## 4 磷酸自由基

磷酸根自由基有三种形态, 分别是 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup>,  $E(\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}) > E(\text{HPO}_4^{\bullet-}) > E(\text{PO}_4^{2\bullet-})$ <sup>[45]</sup>, 其中, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup> 的氧化还原电位  $E^0(\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}/\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.65 \text{ V}$ <sup>[46]</sup>, 它们在水溶液中存在相互转化<sup>[47]</sup>。



### 4.1 磷酸自由基的产生方式

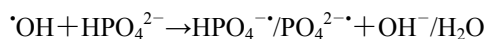
- 高压汞灯下光解过二磷酸盐可产生 PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup><sup>[48,49]</sup>。
- HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与水合电子 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 反应生成 HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup><sup>[50]</sup>。
- 用脉冲辐解的电子脉冲激发 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> 产生 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup><sup>[51,52]</sup>。
- 闪光光解 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可产生 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup><sup>[50,53]</sup>。

- HO<sup>•</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 与磷酸离子反应产生磷酸自由基<sup>[46]</sup>。  
 $\text{OH}^{\bullet} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$

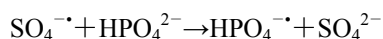
$$k = 2.6 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



$$k = 2.2 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



$$k = 8 \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



$$k = 1.2 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

f) Meng 等<sup>[54]</sup>在 Pt/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化降解氯酚的研究中, 发现加入磷酸盐能够提高降解效率, 并提出一种磷酸根自由基可能的产生方式: BiW 上表面吸附的磷酸根离子被光生空穴氧化。然后, 所得的磷酸根自由基直接与固体上表面吸附的有机物反应或与水中的有机物反应。

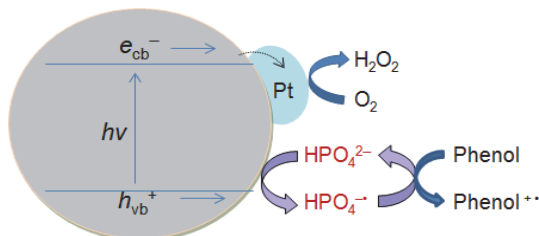


图2 Pt 和磷酸盐协同作用的可能机制

Figure 2 Possible mechanism for the cooperative effect of Pt and phosphate

## 4.2 磷酸自由基的检测方法

### 4.2.1 瞬态光谱法

Huber 等<sup>[50]</sup>用激光闪光光解法研究 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 在水溶液中的转化特性, 激发波长 < 200 nm, 脉宽 25~30 μs, 闪光能量为 900~2000 J, 样品放置在特制的石英皿中测定。结果表明, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 的最大吸收波长均为 500 nm, 摩尔吸光系数均为 650 ± 50 mL·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>。

Subramanian 等<sup>[55]</sup>用激光闪光光解技术研究磷酸自由基氧化脂肪族氨类的特性, 在 253.7 nm 激光照射 Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O 光解产生 PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup>。激光闪光光解的主要条件为: 激发波长 253.7 nm, 脉宽 30 μs, 闪光能量为 200 J, 样品放置在 10 cm×10 cm 的石英皿中。通过实验观察到 PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup> 最大吸收波长为 530 nm, 摩尔吸光系数 ε = 2150 mL·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>。

Black 等<sup>[51]</sup>用脉冲辐解研究磷酸自由基, 脉冲辐解条件如下: 电子加速器产生能量为 7~9 MeV, 电子束脉冲的脉冲宽度为 1~1.5 μs, 450 W 高压氙弧灯作光路检测系统的分析光源, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 作分析溶液, 溶液通入饱和的 N<sub>2</sub>O 除去空气, 0.05 mol·L<sup>-1</sup> KSCN 水溶液作为脉冲电子剂量剂。实验结果表明, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup> 的最大吸收波长为 500 nm, 摩尔吸光系数分别约为 800、400、4800 mL·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>。

### 4.2.2 电子自旋共振法

Brusa 等<sup>[46]</sup>用 DMPO 作捕获剂, 测得 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>•</sup> 被 DMPO 捕获后的产物 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-DMPO<sup>•</sup> 的参数为: a<sub>N</sub><sup>H</sup> = 14.6 G, a<sub>β</sub><sup>H</sup> = 12.4 G, a<sub>γ</sub><sup>H</sup> = 1.1 G, a<sup>P</sup> = 0.5 G。

Maruthamuthu 等<sup>[56]</sup>用富马酸和马来酸作为捕获剂, 测得 HPO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>2•-</sup> 与捕获剂结合后的结果分别为: -CH(COO<sup>-</sup>)CHCOO<sup>-</sup>-OPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> (a<sub>N</sub><sup>H</sup> = 20.37 G, a<sub>β</sub><sup>H</sup> = 11.34

$G, a^P = 0.24G, g = 2.00321$ ;  $-\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CHCOO}^- - \text{OPO}_3^{2-}$  ( $a_a^H = 20.09 G, a_\beta^H = 12.13 G, g = 2.00327$ ).

### 4.3 磷酸自由基与有机物的反应方式

#### 4.3.1 电子转移

大多数研究认为磷酸自由基通过电子转移与芳香族有机物发生反应. Mártire 等<sup>[45]</sup>测定三种不同形态的磷酸自由基( $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 、 $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{PO}_4^{2-\cdot}$ )与多种芳香族化合物的反应速率, 并与  $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的反应速率进行比较, 认为磷酸自由基主要通过电子转移或加成作用与芳香族化合物进行反应, 并且它们氧化有机物的能力存在以下关系:  $\text{HO}^\cdot > \text{SO}_4^{\cdot-} \geq \text{H}_2\text{PO}_4^\cdot > \text{HPO}_4^{\cdot-} > \text{PO}_4^{2-\cdot}$ .

Maruthamuthu 等<sup>[57]</sup>研究了磷酸自由基、硫酸自由基和羟自由基与呋喃的反应, 并得出结论, 三种自由基与呋喃的反应都形成杂化体自由基, 磷酸自由基形成 , 硫酸盐自由基与羟自由基则形成 , 而  $\text{HO}^\cdot$  与苯则主要生成羟基环己二烯的加合物.

Villata 等<sup>[58]</sup>用激光闪光光解技术研究了  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$  与没食子酸酯等黄酮类化合物的反应速率, 认为  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$  通过单电子氧化黄酮类, 且反应速率低于羟自由基和硫酸自由基.

#### 4.3.2 夺氢

氢提取也是磷酸自由基与有机物反应的重要途径. Maruthamuthu 等<sup>[56]</sup>用电子自旋共振技术研究磷酸自由基与脂肪族羧酸反应过程, 认为磷酸自由基通过夺氢与脂肪族羧酸反应.

#### 4.3.3 加成

Rosso 等<sup>[59]</sup>用激光闪光光解技术研究磷酸根自由基与三氟甲苯的反应机理, 表明  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$  和  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  主要和三氟甲苯的芳环发生加成反应. Mártire 等<sup>[45]</sup>通过比较  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 、 $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{PO}_4^{2-\cdot}$  和  $\text{HO}^\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与不同有机物的反应速率, 认为磷酸自由基通过双键加成与烯烃发生反应.

### 4.4 磷酸自由基的述评

磷酸自由基同样不适合作为污染物的治理方法, 因为其中含有 P 元素, 但磷酸自由基也是自然水体和大气中污染物转化的参与者, 研究磷酸自由基的特性还是有重要意义的.

## 5 硫酸自由基

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  的标准电极电位  $E^0(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.6 \text{ V}^{[60]}$ , 它的产生方式有  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的辐射分解<sup>[61]</sup>, 紫外光解<sup>[62]</sup>和高温热解<sup>[63]</sup>, 过渡金属离子催化分解  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ <sup>[64]</sup>和  $\text{HSO}_5^-$ <sup>[65,66]</sup>. 另外, 可见光可促进  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的生成<sup>[67,68]</sup>, 光敏性物质在可见光下发生光敏化反应, 生成了过氧自由基  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  转化成  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  与  $\text{S}_2\text{O}_8$  反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .

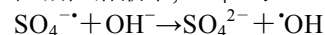


$\text{SO}_4^{\cdot-}$  与有机物的反应方式主要有电子转移、夺氢和加成<sup>[69]</sup>. 一般情况,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的反应活性次序是: 夺非芳香  $\pi$  电子 > 夺芳香  $\pi$  电子(苯系) > 夺  $\alpha\text{-H}$  > 夺非  $\alpha\text{-H}$ <sup>[70]</sup>.

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  是目前环境领域研究较多的自由基, 一些学者已对其进行了详细的总结<sup>[69]</sup>. 本文主要介绍其与羟自由基的相互转化及检测方法.

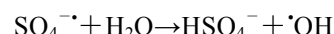
### 5.1 硫酸自由基与羟自由基的相互转化

在碱性溶液中,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[71]</sup>.



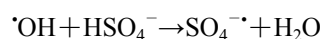
$$k = 6.5 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[72]</sup>



$$k = 360 \pm 90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\cdot\text{OH}$  夺取  $\text{HSO}_4^-$  中的 H 可生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[72]</sup>.



$$k = (3.5 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### 5.2 硫酸自由基的检测方法

#### 5.2.1 瞬态光谱法

Tang 等<sup>[72]</sup>用激光闪光光解  $0.001 \sim 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  研究  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 用 YAG 激光(266 nm), 最大脉冲能量 40 mJ, 脉宽 6 ns. 在 pH 1.06~5.3 条件下, 测得  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的最大吸收波长是 443 nm, 摩尔吸光系数是  $1385 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 并总结了不同 pH 下硫酸自由基最大吸收波长及摩尔吸光系数见表 5.

表 5 不同条件下硫酸自由基摩尔吸光系数

Table 5 Comparison of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  peak extinction coefficient in different conditions

| pH       | $\lambda/\text{nm}$ | $\varepsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ |
|----------|---------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 0        | 450                 | 1050                                                                |
| 5.5      | 455                 | 450 ± 45                                                            |
| 1.3~4.8  | 455                 | 460                                                                 |
| 6.8      | 450                 | 1600                                                                |
| 1.06~5.3 | 443                 | 1385                                                                |

Morimoto 等<sup>[73]</sup>用脉冲辐解研究硫酸自由基与胍衍生物的反应. 脉冲辐解参数如下: 电子加速器产生能量为 10 MeV, 电子束脉冲的脉冲宽度为 1  $\mu\text{s}$ . 光路检测系统用 300 W 氙灯作分析光源,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  用作分析溶液. 用  $\text{N}_2\text{O}$  饱和的  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KSCN 水溶液作为脉冲电子剂量剂. 实验结果表明,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的最大吸收波长 475 nm, 摩尔吸光系数  $\varepsilon = 7600 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

#### 5.2.2 电子自旋共振法

羟自由基和硫酸自由基被 DMPO 捕获后, 测得 EPR 谱图中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  具有强度比 1:1:1 特征峰,  $\cdot\text{OH}$  具有强度比 1:2:2:1 的特征峰<sup>[74]</sup>.

Clément 等<sup>[75]</sup>用 DMPO 作为捕获剂, 测得  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的 ESR 参数:  $a(\text{N}) = 1.35$ ,  $a(\text{H}) = 0.92$ ,  $a(\text{P}) = 4.58$ ,  $g =$



2.0061.

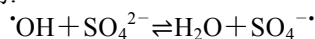
Chawla 等<sup>[76]</sup>用富马酸作为捕获剂, 测得  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的 ESR 参数:  $a_{\text{H}}^{\text{H}}=20.21$ ,  $a_{\text{H}}^{\text{H}}=15.58$ ,  $g=2.00320$ .

## 6 结语与展望

无机含氧酸自由基和有机物的反应方式, 与羟自由基相似, 都通过电子转移、夺氢和加成方式进行, 但它们和各种有机基团反应难易和速率不同.

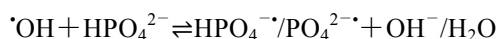
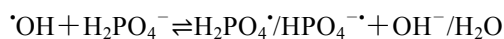
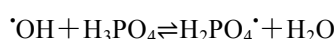
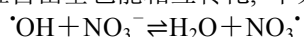
无机含氧酸自由基、羟自由基与有机物、无机物的反应方式从深层次上看就两种: 夺电子和夺 H, 加成也必须以夺  $\pi$  电子为前提. H 可基本分为  $\alpha$ -H 和非  $\alpha$ -H; 能夺取的电子基本就是  $\pi$  电子和孤电子对上的电子. 目前除了对硫酸自由基的夺电子和夺 H 的能力研究较深入外, 对其它三种自由基这方面的研究较少.

目前已证明硫酸自由基和羟自由基是可以相互转化的.

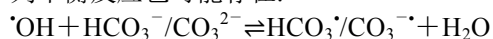


说明  $\cdot\text{OH}$  能夺取  $\text{SO}_4^{2-}$  中 O 的孤电子对上的电子,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  也能夺取  $\text{H}_2\text{O}$  中 O 的孤电子对上的电子.

硝酸自由基、磷酸自由基和硫酸自由基、羟自由基的电极电位相近, 可以预言, 硝酸自由基、磷酸自由基和羟自由基也能相互转化, 下列平衡反应能够存在.

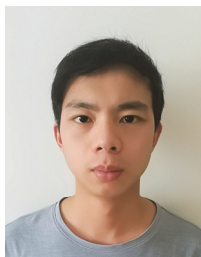


虽然碳酸自由基和羟自由基的电极电位相差很大, 但下列平衡反应也可能存在.



如能证明无机含氧酸自由基和羟自由基之间是可以相互转化的, 则可进一步证明它们降解有机物的机理是相似的.

## 作者简介



王晨, 1994 年出生于安徽省潜山县, 硕士在读. 2012 年至 2016 年在江西农业大学完成本科学位; 2016 年至今就读于大连海事大学环境工程专业. 目前主要研究方向为高级氧化技术处理有机污水, 通过光催化、过渡金属催化等方法活化过氧化物对污水进行降解, 并研究其降解过程中自由基的相互转化规律. 在国际学术刊物上发表 SCI 论文三篇.



张乃东, 博士, 教授. 主要研究方向为水处理高级氧化技术及原理. 主持并参与了国家 863 计划、国家自然科学基金、大连市科技计划等科研项目. 2004 年至今在大连海事大学环境学院工作.

## References

- [1] Stenman, D.; Carlsson, M.; Reitberger, T. *J. Wood. Chem. Technol.* **2005**, 24, 83.
- [2] Canonica, S.; Kohn, T.; Mac, M.; Real, F. J.; Wirz, J.; Von, G. U. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9182.
- [3] Dell'Arciprete, M. L.; Soler, J. M.; Santos-Juanes, L.; Arques, A.; Mártire, D. O.; Furlong, J. P.; Gonzalez, M. C. *Water Res.* **2012**, 46, 3479.
- [4] Medinas, D. B.; Cerchiaro, G.; Trindade, D. F.; Augusto, O. *Iubmb. Life.* **2007**, 59, 255.
- [5] Lu, C.; Lin, J. M. *Catal. Today.* **2004**, 89, 343.
- [6] Ghalei, M.; Ma, J.; Schmidhammer, U.; Vandenborre, J.; Fattahi, M.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 2434.
- [7] Wu, C.; Linden, K. G. *Water Res.* **2010**, 44, 3585.
- [8] Liu, Y.; He, X.; Duan, X.; Fatta-Kassinos, D.; Dionysiou, D. D. *Water Res.* **2016**, 95, 195.
- [9] Carena, L.; Vione, D. *Environ. Chem. Lett.* **2016**, 14, 183.
- [10] Busset, C.; Mazellier, P.; Sarakha, M.; Laat, J. D. *J. Photoch. Photobiol. A* **2007**, 185, 127.
- [11] Zhao, T. Q.; Li, P.; Tai, C.; She, J. P.; Yin, Y. G.; Qi, Y. A.; Zhang, G. C. *J. Hazard. Mater.* **2018**, 346, 42.
- [12] Bonini, M. G.; Radi, R.; Ferrersueta, G.; Ferreira, A. M.; Augusto, O. *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 10802.
- [13] Chen, J. W.; Hu, B.; Qin, H. Y.; Ao, J. P.; Zhang, J.; Zhu, Z. Q. *J. Radiat. Res. Radiat.* **2006**, 24, 137 (in Chinese). (陈季武, 胡斌, 秦海燕, 敖军平, 张军, 朱振勤, 辐射研究与辐射工艺学报, **2006**, 24, 137.)
- [14] Larson, R. A.; Zepp, R. G. *Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, 29, 265.
- [15] Huang, J. P.; Mabury, S. A. *Chemosphere* **2000**, 41, 1775.
- [16] Karmakar, S.; Datta, A. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 7621.
- [17] Zhang, R.; Sun, P.; Boyer, T. H.; Zhao, L.; Huang, C. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 3056.
- [18] Huang, J.; Mabury, S. A. *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, 19, 1501.
- [19] Mabury, S. A.; Crosby, D. G. *J. Agr. Food. Chem.* **1996**, 44, 1920.
- [20] Mazellier, P.; Leroy, É.; De Laat, J.; Legube, B. *New J. Chem.* **2002**, 26, 1784.
- [21] Liu, T.; Yin, K.; Liu, C.; Luo, J.; Crittenden, J.; Zhang, W.; Luo, S.; He, Q.; Deng, Y.; Liu, H.; Zhang, D. *Water Res.* **2018**, 147, 204.
- [22] Mazellier, P.; Busset, C.; Delmont, A.; De Laat, J. *Water Res.* **2007**, 41, 4585.
- [23] Li, Y.; Li, L.; Chen, Z. X.; Zhang, J.; Gong, L.; Wang, Y. X.; Zhao, H. Q.; Mu, Y. *Chemosphere* **2018**, 192, 372.
- [24] Poskrebyshev, G. A.; Neta, P.; Huie, R. E. *J. Geophys. Res-Atmos.* **2001**, 106, 4995.
- [25] Wei, B.; Sun, J.; Mei, Q.; He, M. X. *Comput. Theor. Chem.* **2018**, 1129, 1.
- [26] Liebmann, J.; Karu, E.; Sobanski, N. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, 18, 1.
- [27] Maranzana, A.; Ghigo, G.; Tonachini, G. *Atmos. Environ.* **2017**, 167, 181.
- [28] Maguta, M. M.; Stenstrom, Y. H.; Nielsen, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 6970.
- [29] Musat, R.; Denisov, S. A.; Marignier, J. L.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 2121.
- [30] de Sémainville, P. G.; Hoffmann, D.; George, C.; Herrmann, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 958.
- [31] Jin, S.; Bi, W.; Li, S.; Dong, W.; Chen, J. *J. Phys. Chem. A* **2017**,

- 121, 3461.
- [32] Exner, M.; Herrmann, H.; Zellner, R. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*. **2010**, 96, 470.
- [33] Mezyk, S. P.; Cullen, T. D.; Rickman, K. A.; Mincher, B. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **2017**, 49, 635.
- [34] Katsumura, Y.; Jiang, P. Y.; Nagaishi, R.; Oishi, T.; Ishigure, K.; Yoshida, Y. *J. Phys. Chem (United States)*. **1991**, 95, 4435.
- [35] Wine, P. H.; Iii, R. L. M.; Thorn, R. P. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1156.
- [36] Jarke, F. H.; Ashford, N. A. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 2923.
- [37] Wayne, R. P.; Barnes, I.; Biggs, P.; Burrows, J. P. *Atmos. Environ. A* **1991**, 25, 1.
- [38] Wan, L. K.; Peng, J.; Lin, M. Z.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Fu, J. *Y. Radiat. Phys. Chem.* **2012**, 81, 524.
- [39] Nguyen, T. L.; Park, J.; Lee, K.; Song, K.; Barker, J. R. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 4894.
- [40] Neta, P.; Huie, R. E. *Meat Technology* **1986**, 90, 4644.
- [41] Umschlag, T.; Zellner, R.; Herrmann, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2975.
- [42] Dong, W. B.; Zhu, C. Z.; Fang, H. J.; Ouyang, B.; Zhang, R. X.; Hou, H. Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 2147 (in Chinese). (董文博, 朱承驻, 房豪杰, 欧阳彬, 张仁熙, 侯惠奇, 化学学报, **2005**, 63, 2147.)
- [43] Ito, O.; Seiji, A.; Masashi, I. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2436.
- [44] Alfassi, Z. B.; Padmaja, S.; Neta, P.; Huie, R. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3780.
- [45] Mártire, D. O.; Gonzalez, C. *Prog. React. Kinet. Mec.* **2001**, 26, 201.
- [46] Brusa, M. A.; Grela, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3294.
- [47] Criado, S.; Marioli, J. M.; Allegretti, P. E.; Furlong, J.; Nieto, F. J. R.; Mártire, D. O.; Garcia, N. A. *J. Photochem. Photobiol. B* **2001**, 65, 74.
- [48] Kumar, M. R.; Adinarayana, M. *J. Chem. Sci.* **2000**, 112, 551.
- [49] Kumar, M. R.; Rao, M. T.; Adinarayana, M. *Indian J. Biochem. Bio.* **2000**, 37, 13.
- [50] Huber, J. R.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1968**, 71, 3820.
- [51] Black, E. D.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 3199.
- [52] Ma, J.; Schmidhammer, U.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 7180.
- [53] Caregnato, P.; Bertolotti, S. G.; Gonzalez, M. C.; Mártire, D. O. *Photochem. Photobiol.* **2005**, 81, 1526.
- [54] Meng, J.; Xiong, X.; Zhang, X.; Xu, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 437, 859.
- [55] Subramanian, P. J.; Rajaram, J.; Ramakrishnan, V. *Indian J. Chem.* **1991**, 30, 913.
- [56] Maruthamuthu, P.; Taniguchi, H. *J. Phys. Chem. (United States)* **1977**, 81, 1944.
- [57] Maruthamuthu, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, 81, 1979.
- [58] Villata, L. S.; Gonzalez, M. C.; Mártire, D. O. *Int. J. Chem. Kinet.* **2010**, 42, 391.
- [59] Rosso, J. A.; Allegretti, P. E.; Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2, 205.
- [60] Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 1027.
- [61] Khan, J. A.; He, X.; Khan, H. M.; Dionysiou, D. D. *Chem. Eng. J.* **2013**, 218, 376.
- [62] Wang, A. J.; He, J. M.; Kong, L. N.; Zhang, N. D. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, 43, 2175.
- [63] Oncu, N. B.; Mercan, N.; Balcioglu, I. A. *Chem. Eng. J.* **2015**, 259, 972.
- [64] Liang, Q.; Duan, Y. M.; Wu, B. B.; Zhang, N. D. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2016**, 19, 372.
- [65] Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D. D. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3705.
- [66] Lou, X. Y.; Guo, Y. G.; Xiao, D. X. *Environ. Sci. Pollut. R.* **2013**, 20, 6317.
- [67] Zhang, N. D.; Zhu, Z. J.; Luan, W. L. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2307 (in Chinese). (张乃东, 朱正江, 栾万利, 化学学报, **2011**, 69, 2307.)
- [68] He, J. M.; Kong, L. N.; Liang, Q.; Zhang, N. D. *China Environ. Sci.* **2016**, 36, 2638 (in Chinese). (贺俊梅, 孔令娜, 梁倩, 张乃东, 中国环境科学, **2016**, 36, 2638.)
- [69] Wang, B.; Li, J.; Mo, Z. P.; Xian, B. *Environ. Eng.* **2012**, 30, 53 (in Chinese). (王兵, 李娟, 莫正平, 鲜波, 环境工程, **2012**, 30, 53.)
- [70] Liu, H. X.; Zhang, N. D.; Zhu, Z. J. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, 57, 3493 (in Chinese). (刘衡锡, 张乃东, 朱正江, 科学通报, **2012**, 57, 3493.)
- [71] Liu, C.; Wu, B.; Chen, X. E. *Chem. Eng. J.* **2018**, 335, 865.
- [72] Tang, Y.; Thorn, R. P.; Iii, R. L. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, 44, 243.
- [73] Morimoto, S.; Ito, T.; Fujita, S. I. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 461, 300.
- [74] Huang, Y. F.; Huang, Y. H. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 162, 1211.
- [75] Clément, J. L.; Gilbert, B. C.; Ho, W. F.; Jackson, N. D.; Newton, M. S.; Silvester, S.; Timmins, G. S.; Tordo, P.; Whitwood, A. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 8, 1715.
- [76] Chawla, O. P.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2693.

(Cheng, B.)