

文章编号: 1004 - 0609(2004) 12 - 2120 - 05

铝酸钠溶液声致自由基的测定^①

刘吉波¹, 陈启元², 张牧群², 尹周澜², 张平民²

(1. 中国铝业公司 郑州轻金属研究院, 郑州 450041; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 铝酸钠溶液声致自由基的测定对超声强化铝酸钠溶液种分过程反应机理的探讨起着十分重要的作用。以 DMPO (5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) 作为自旋捕获剂, 应用自旋捕获技术与电子自旋共振(ESR) 波谱连用的方法检测到铝酸钠溶液在超声空化作用下产生·OH 自由基, 讨论了声致自由基的产生与超声作用时间及铝酸钠溶液浓度的关系。结果发现, 只有在超声波处理浓度较低的铝酸钠溶液时, 才可能产生·OH 自由基, 且随着超声作用时间的延长, 自由基的产量也随之增加, 但当超声作用时间超过 10 min 时, 自由基含量基本不随作用时间的延长而改变。

关键词: 铝酸钠溶液; ·OH 自由基; 超声; 电子自旋共振

中图分类号: TB 559

文献标识码: A

Detection of ultrasonic induced free radicals in sodium aluminate liquor

LIU Ji-bo, CHEN Qi-yuan, ZHANG Mu-qun, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min

(1. Zhengzhou Light Metal Research Institute China Aluminium Corporation,
Zhengzhou 450041, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: In order to probe the mechanism of ultrasonic intensification on gibbsite precipitation process from sodium aluminate liquor, the ultrasonic induced hydroxyl free radicals was detected by electron spin resonance(ESR) spectroscopy using DMPO (5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) as a spin trap. The relationship of ultrasonic induced ·OH free radical with ultrasonic processing time and the concentration of sodium aluminate liquor were discussed. The results show that ·OH free radicals can be only produced in relative diluted sodium aluminate liquor. With the processing time prolonging, the yield of ultrasonic induced ·OH free radical increases, but the yield does not change when the processing time is longer than 10 min.

Key words: sodium aluminate liquor; ·OH free radicals; ultrasound; electron spin resonance

用超声波处理铝酸钠溶液可以使其种分反应速率提高, 分解时间缩短, 并使种分产品氢氧化铝晶体中 2 μm 以下的粒子数增加^[1-3], 但对超声强化铝酸钠溶液种分过程的作用条件和机理仍需进一步探讨。

超声波对化学反应的强化一般认为与超声空化

作用有关。超声空化可在局部产生约 5 000 K 的瞬时高温和超过 5.05×10^7 Pa 的瞬时高压。这一极端物理环境可使媒质中的分子或基团化学键断裂而产生活性反应基团——自由基^[4-6], 如用超声处理水可产生·H 和·OH 自由基^[4]。

① 基金项目: 国家重大基础研究发展规划资助项目(G1999064892-2)

收稿日期: 2004-04-26; 修订日期: 2004-07-05

作者简介: 刘吉波(1973-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 刘吉波, 电话: 0371-8918053; E-mail: csujbliu@tom.com



自由基具有未配对电子, 物理化学性质比较活泼, 绝大多数自由基活性强, 极不稳定, 自由基的检测对理解和证明反应机理起着十分重要的作用^[7]。因此, 铝酸钠溶液中声致自由基的检测对探索超声强化铝酸钠溶液种分过程的作用机理具有重要意义。

由于自由基活性强, 很难在溶液中稳定存在, 对自由基的直接检测相对困难, 因此, 对自由基的检测大都采用自旋捕获与电子自旋共振技术, 其原理是用一种磁性化合物(自旋捕捉剂)与不稳定的自由基反应产生一种相对稳定的可用 ESR 检测的自由基, 一般称之为自旋加合物。通过自旋加合物的 ESR 常数可以来研究自由基的结构^[7], 该方法操作简单, 分辨率高, 能够快速检测到自由基的存在, 被广泛地应用于自由基的检测^[8-11]。

自旋捕获剂的选择是自旋捕获与电子自旋共振波谱测定自由基的关键, 为了有利于自由基的分析和鉴别, 对于不同自由基的检测往往选用不同的自旋捕获剂。DMPO (5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) 作自由基捕获剂对自由基的结构变化非常敏感, 可以提供详细的信息, 与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 等的自旋加合物的 ESR 谱表现出特别容易识别的特征谱线^[12]。因此, 本文作者选用 DMPO 作为自旋捕获剂对铝酸钠溶液的声致自由基进行检测。

1 实验

1.1 溶液的制备

称取一定量 NaOH(AR), 加入去离子水配制成浓度约为 400 g/L 的 NaOH 溶液, 将纯度为 99.999% 的铝丝缓慢加入溶解, 待溶解完全后, 将溶液煮沸 5 min, 密闭冷却至室温保存。实验前, 用沸腾了 5 min 的二次蒸馏水稀释至所需浓度。

将二次蒸馏水加热煮沸 5 min, 然后密封冷却至室温。取经低温蜡封保存的 DMPO(Fluka, USA, >96.0%) 溶液 0.2 mL, 注入 100 mL 容量瓶中, 迅速用蒸馏水稀释至刻度, 低温避光密封保存。

1.2 超声波处理铝酸钠溶液

超声波处理装置如图 1 所示, 将经煮沸后的铝酸钠溶液迅速移入处理装置中, 通入惰性气体以避免空气中自由氧原子对溶液的 ESR 检测的干扰, 待冷凝水冷凝一段时间后, 再进行超声处理。

取铝酸钠溶液 50 mL 放入超声处理装置中, 然

后用探头式超声波发生器(Sonic VCX750, Sonic, USA)进行处理。超声输出功率为 200 W, 选用的超声探头的直径为 13 mm, 探头距容器底部距离为 2 cm, α_k 为 1.48, $c(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 为 148.5 g/L 的中等过饱和的铝酸钠溶液, 分别将超声时间改为 3、10 和 15 min。

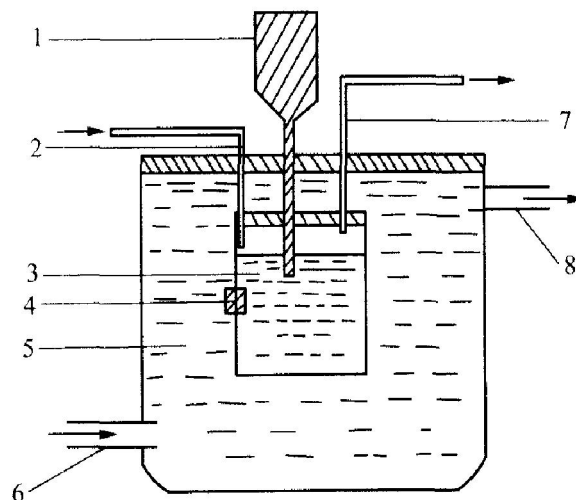


图 1 超声处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of equipment for ultrasonic processing

- ①—Ultrasonic probe; ②—Inlet for inert gas;
- ③—Liquor for processing; ④—Rubber plug;
- ⑤—Cooling water; ⑥—Inlet for cooling water;
- ⑦—Outlet for inert gas; ⑧—Outlet for cooling water

1.3 ESR 检测

超声处理结束前, 在溶液中加入 DMPO 溶液 5 mL, 用石英玻璃毛细管取样, 在 ESR 波谱仪(ER 200-D-SRC, Bruker, 德国)上进行分析检测。ESR 检测的中心分裂磁场为 0.348 T, 扫描宽度为 0.05 T, 扫描次数为 5 次, 微波频率为 9.785 GHz, 功率为 19.97 mW。

2 实验结果与讨论

2.1 超声处理后铝酸钠溶液的 ESR 图谱分析

图 2(a) 所示为超声处理 $c(\text{Na}_2\text{O}_k) = 148.5$ g/L、 $\alpha_k = 1.48$ 的铝酸钠溶液 3 min 后, 加入 5 mL DMPO 溶液的 ESR 图谱。图 2(b) 所示为相应的未经超声处理的铝酸钠溶液的 ESR 图谱。未经超声处理的铝酸钠溶液的 ESR 图谱没有自旋共振峰的存在, 经超声处理后的铝酸钠溶液的 ESR 图谱在中心场“G”的两边有对称的 1, 2, 3 和 4 自旋共振峰。

Yanagifa 等^[13]应用自旋捕获技术, 对超声波处

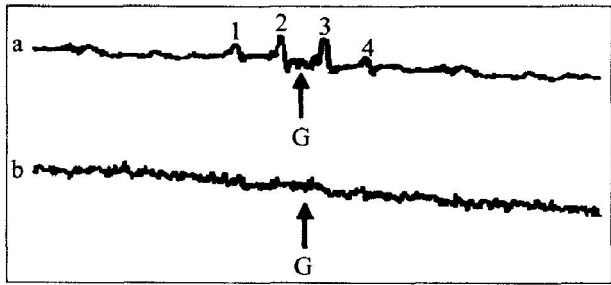


图 2 铝酸钠溶液的 ESR 图谱

Fig. 2 ESR spectrums of sodium aluminate liquor

- (a) —With ultrasonic processing;
- (b) —Without ultrasonic processing

理后的水进行 ESR 图谱分析发现, DMPO-HO· 自由基在中心场作用下产生分裂形成对称分布, 且其峰面积之比为 1: 2: 2: 1。钟萍^[14] 和董凤霞^[15] 等也应用自由基捕获技术, 分别在不同的反应体系中得到类似的 DMPO-HO· 自由基自旋共振峰, 其 ESR 图谱如图 3 所示。通过分析超声处理后的铝酸钠溶液 ESR 图谱可知, 4 个自旋共振峰的峰面积之比也为 1: 2: 2: 1, 与文献中所测得的 DMPO-HO· 自由基自旋共振峰的峰面积比一致。由此可推断用超声波处理铝酸钠溶液可产生·OH 自由基。

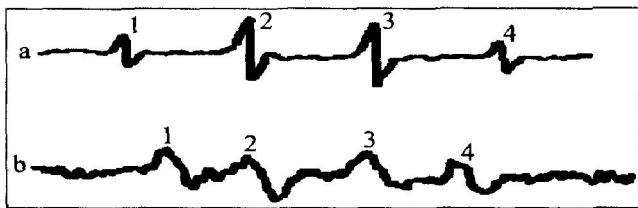


图 3 DMPO-HO· 的 ESR 图谱

Fig. 3 ESR spectrums of DMPO-HO· in references

- (a) —In Fenton reaction system^[14];
- (b) —In water by ultrasonic processing^[15]

2.2 DMPO·HO· 自由基的含量与超声处理时间的关系

由文献[13 - 15]可知, ESR 图谱中自旋共振峰的峰高可以表征自由基含量的相对大小。据此, 对不同超声作用时间的铝酸钠溶液 ESR 图谱进行了比较, 如图 4 所示。对其中 2 号共振峰峰高进行了比较, 超声处理时间与 ESR 图谱峰强度的关系如图 5 所示。

由图 5 可见, 在一定的超声作用时间内, 超声

产生的羟自由基的量随着超声作用时间的延长而增加, 但当超声作用时间超过 10 min 时, 声致羟自由基含量基本不随超声作用时间的延长而增加。赵继华^[16] 在超声波强化铝酸钠溶液种分过程实验中发现, 种分速率随超声作用时间增加而提高, 当超声作用时间超过 10 min 时, 分解速率不随超声作用时间增加而改变。种分速率与声致自由基的变化趋势基本一致, 由此可推断声致自由基在超声强化铝酸钠溶液种分过程中起着重要作用。

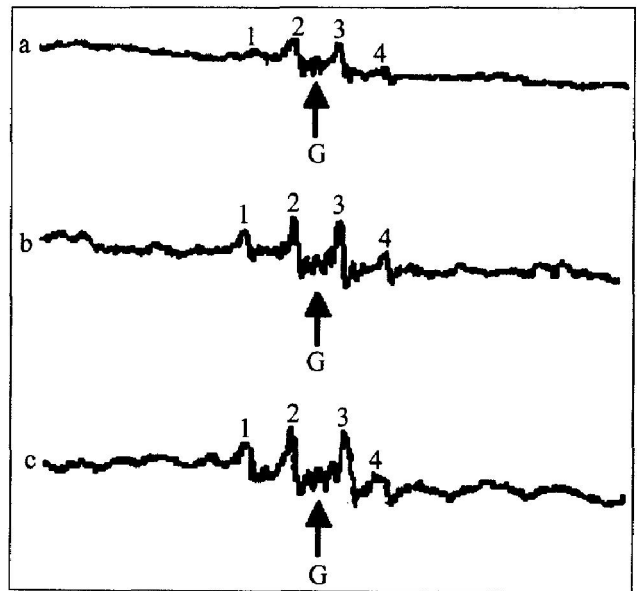


图 4 不同超声作用时间的 ESR 图谱

Fig. 4 ESR spectrums in various ultrasonic processing time

- (a) —3 min; (b) —10 min; (c) —15 min

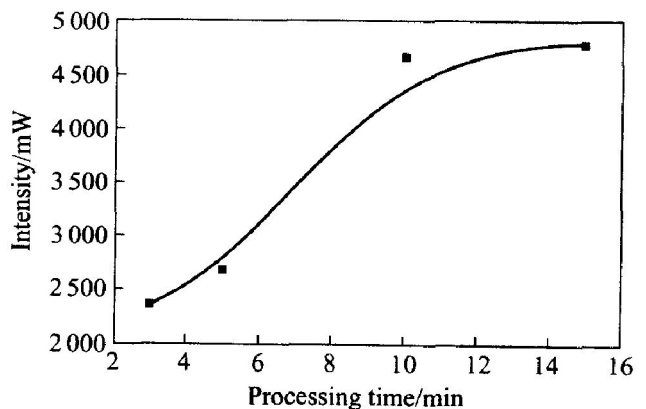


图 5 超声处理时间对 ESR 图谱峰强度的影响

Fig. 5 Influence of processing time on peak height of ESR spectrum

2.3 自由基的产生与浓度的关系

$c(\text{Na}_2\text{O}_k) = 362.5 \text{ g/L}$ 、 $\alpha_k = 1.48$ 的铝酸钠溶液经超声处理 10 min 后, 加入 DMPO, 进行 ESR 图谱分析, 分析结果如图 6 所示。由图 6 可见, 在

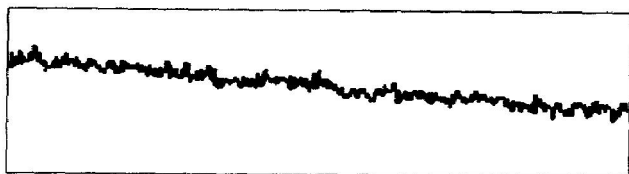


图 6 浓铝酸钠溶液经超声处理的 ESR 谱图

Fig. 6 ESR spectrum of concentrated sodium aluminate liquor by ultrasonic processing

铝酸钠溶液浓度较高时, 超声作用不能产生声致自由基。这与赵继华^[16]的种分实验结果和声致荧光的分析结果相一致。造成这种现象的原因可能为: 1) 高浓度铝酸钠溶液的粘度较大, 不利于产生超声空化作用^[4, 6], 因而没有自由基的产生; 2) 随着铝酸钠溶液浓度的增加, 溶液中自由水的含量减少, 在 $c(\text{NaOH})$ 接近或大于 8 mol/L 、 α_k 小于 1.55 的铝酸钠溶液中, 几乎不存在自由水, 水分子都是以结合态的形式与铝酸根离子和钠离子等螯合在一起的^[17], 而声致羟自由基可能是因为自由水水分子裂解而产生的^[4, 6]。因此, 有可能由于不存在自由水水分子裂解而不能产生羟自由基。

3 结论

1) 超声波作用于一定浓度的铝酸钠溶液可产生羟自由基。

2) 声致自由基的产量随超声处理时间的增加而增加, 当处理时间达到 10 min 时, 自由基的含量基本不随超声处理时间的增加而变化。

3) 在铝酸钠溶液浓度较高时, 一定强度的超声作用不能在溶液中产生羟自由基。

REFERENCES

- [1] 赵继华, 陈启元. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 种分过程的超声强化[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 171 - 173.
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Intensifying precipitation seeded in bayer process with ultrasound[J]. Acta Metall Sinica, 2002, 38(2): 171 - 173.
- [2] 赵继华, 陈启元. 反应条件对超声波强化铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 166 - 170.
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Effect of the reaction condition on the enhancement of $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitation seeded from sodium aluminate solution under ultrasound[J]. Acta Metall Sinica, 2002, 38(2): 166 - 170.
- [3] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 等. 超声波对铝酸钠溶液种分成核粒度的影响[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(3): 254 - 257.
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Effect of ultrasound intensification and temperature on the precipitation process from sodium aluminate solution[J]. J Cent South Univ Technol, 2003, 34(3): 254 - 257.
- [4] Mason T J. Practical Sonochemistry[M]. New York: Ellis Horwood Press, 1993. 25 - 27.
- [5] Suslick K S. Sonochemistry[J]. Science, 1990, 247(23): 1439 - 1455.
- [6] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1992. 67 - 101.
FENG Ruo, LI Hua-mao. Sonochemistry and Its Application[M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992. 67 - 101.
- [7] Punchard N A, Kelly F J. Free Radicals: A Practical Approach[M]. New York: Oxford University Press, 1996. 92 - 95.
- [8] JIANG Jir-jie, LIU Ke-jian, SHI Xiang-lin, et al. Detection of short-lived free radicals by low-frequency electron paramagnetic resonance spin trapping in whole living animals[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1995, 319(2): 570 - 573.
- [9] Leea Eur-Joo, Volkovb V I, Byunc Myung-Woo, et al. Detection of free radicals in gamma-irradiated soybean paste and model system by electron spin resonance spectroscopy[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 64: 61 - 66.
- [10] Ueda Jur-ichi, Saito N, Ozawa T. Detection of free radicals produced from reactions of lipid hydroperoxide model compounds with $\text{Cu}(\text{II})$ complexes by ESR spectroscopy[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1996, 325(1): 65 - 76.
- [11] Yamaguchi F, Yoshihiro Y, Nakazawa H, et al. Free radical scavenging activity of grape seed extract and antioxidants by electron spin resonance spectrometry in an $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{DMSO}$ system[J]. Agric Food Chem, 1999, 47: 2544 - 2548.
- [12] 严建伟, 阮积惠. 生物体系中自由基检测方法评述[J]. 杭州大学学报(自然科学版), 1998, 25(3): 75 - 79.
YAN Jian-wei, RUAN Ji-hui. A review of free radical detection method in biological system[J]. Journal of Hangzhou University(Natural Science), 1998, 25(3): 75 - 79.
- [13] Yanagif B H, Hirota K J K, Masubuchi D C, et al. A reaction kinetics model of water sonolysis in the presence of a spin trap[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1999, 4

- (5): 133 - 139.
- [14] 钟 萍, 孔令仁, 刘光明, 等. 正十六烷光催化降解的羟自由基测定及其反应速率常数[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2313 - 2316.
ZHONG Ping, KONG Ling-ren, LIU Guang-ming, et al. EPR measurement of hydroxyl free radicals and rate constant of n-hexadecane photocatalytic degradation[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(12): 2313 - 2316.
- [15] 董凤霞, 郑莹光, 罗贵民, 等. 含硒抗体酶清除羟自由基作用的 ESR 研究[J]. 波谱学杂志, 2000, 17(5): 401 - 406.
DONG Feng-xia, ZHEN Ying-guang, LUO Gui-min, et al. ESR studies on elimination of hydroxyl free radicals selenium antibody enzyme [J]. Journal of Spectroscopy, 2000, 17(5): 401 - 406.
- [16] 赵继华. 超声场强化拜耳法种分过程的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2000.
ZHAO Ji-hua. Study on ultrasonic intensification on bayer precipitation process [D]. Changsha: Central South University, 2000.
- [17] 李 洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
LI Jie. Study on structure character and decomposition mechanisms of supersaturated sodium aluminate solutions [D]. Changsha: Central South University, 2001.

(编辑 李艳红)