

近 期 汇 集

1997年—2000年

第 二 册

复旦大学环境科学研究所

近期汇集

1997年—2000年

第二册

复旦大学环境科学研究所

目 录

1. Decomposition of CF_3Cl by corona discharge	J. of E.S 1997 1
2. 利用时间分辨热透镜技术研究 C_{60} 三线态	中国激光 1997 5
3. 气态 CF_2ClBr 的紫外光解离	化学学报 1997 10
4. 紫外激光诱导 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的气相光解离沉积动力学	复旦学报(自然科学版)1997 . . . 18
5. Study on determination of environmental pollutants (nitrophenols)	J. of E.S 1997 24
6. Decomposition of gaseous CF_2ClBr by cold plasma method	J. of E.S 1997 30
7. 用低温等离子体技术降解三氟溴甲烷 (哈隆 1301)	复旦学报(自然科学版)1997 . . . 39
8. 环境污染对一硝基苯酚的一种新检测方法	复旦学报(自然科学版)1997 . . . 46
9. 254nm 紫外光诱导 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 气相光解离沉积动力学	化学物理学报 1997 52
10. C_{60} 的热透镜光谱解析	高等学校化学学报 1998 57
11. 环境空气和固定源排放气中丙稀腈的测定——气相色谱法	上海环境监测 1998 60
12. 烷烃条件下 CF_2ClBr 的紫外光解离机理研究	环境科学 1998 65
13. 含溴自由基对臭氧光解损耗的影响	环境化学 1998 69
14. 介质阻挡放电常压降解哈隆的研究	环境化学 1998 74
15. 气态 CF_3Br 的光氧化反应	环境化学 1998 79
16. $\text{O}(^1\text{D})$ 与 CF_2ClBr 的反应研究	环境化学 1998 85
17. 顺磁共振法测定气相中 OH 自由基的研究	环境科学 1999 93

36. 金属铁及其化合物降解含氮化合物的研究进展	上海化工 2000 · · · · · 181
37. 等离子体技术在环境保护中的应用(上)	上海化工 2000 · · · · · 185
38. 等离子体技术在环境保护中的应用(下)	上海化工 2000 · · · · · 187
39. Ozone decomposition under the irradiation of 253.7nm in the presence of methyl bromide	J. of E. S. · · · · · 190
40. 溴代甲烷在 253.7nm 条件下的光氧化机理及其对臭氧光解损耗影响的动力学	环境化学 2000 · · · · · 194
41. 应用低温等离子体技术治理 H ₂ S 和 CS ₂ 废气	人造纤维 2000 · · · · · 202
42. O(¹ D)与 CF ₃ Cl 的反应研究	环境科学 2000 · · · · · 205
43. 低温等离子体降解哈隆类物质中的竞争反应	环境科学 2000 · · · · · 209
44. DBD 降解 CF ₃ ClBr 过程中自由基与电子能量	环境科学 2000 · · · · · 213
45. Structural origin of the formation of odd-Numbered carbon clusters from fullerene Derivatives	CHIN PHYS. LETT. 2000 · · · 217

EPR 峰面积.

若实验采用不同的仪器放大倍数 G , 则(1)式应为:

$$N_s = N_r [(A_s \cdot G_r) / (A_r \cdot G_s)] \quad (2)$$

式中, G_s , G_r 分别为被测样品和标准样品测定时仪器的放大倍数.

得到的自旋数 N_s 即为 OH 自由基数目 N_{OH} , 再由采样体积、温度、大气压、捕集和萃取效率可计算 OH 自由基浓度.

1997-07~10 间, 对上海市的东北、西北和西南城乡交界处 3 个采样点实测, 在阳光强, 天气闷热的中午测得 OH 自由基浓度分别为 $3.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $4.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, 而阴天则未测得, 测量值的相对误差约 35%.

由于大气中 OH 自由基浓度极低, 又非常活泼, 极易与其它污染物反应, 因此它的浓度涨落很大. 此外本方法在各操作步骤, 如捕集、浸取、浓缩等, 也产生不可避免的误差. 目前国外用该法测定的相对误差一般均在 30% 以上^[1], 即使采用目前国际上公认的较好的激光诱导荧光法(LIF), 在短时间内测得的数据中, OH 浓度也在 $1.15 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \sim 1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 范围内^[2] 涨落. 本实验的相对误差也主要来源于这一点.

本文的实测结果比文献[4]和[5]的数据要高, 可能的原因有: ①文献[4]测定的是德国东部乡村上空大气, 文献[5]测定的是日本高空 6km~10km 的大气, 本文测定的是上海城乡交界处近地面的大气, 而城乡交界处 O_3 浓度往往比城市中心和乡村的要高, 这有可能引起 OH 浓度增大; ② OH 浓度的涨落很大, 本测定的数据不多, 因此可能具有一定的偶然性; ③在用 EPR 法定量测定时, 本文暂采用 DPPH 作标准, 这是一个通用标准, 它的谱峰结构与 4-POBN-OH 加合物的谱峰有差异, 若能改用谱峰结构与之相近的物质(例如, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-4-ol 或 3-car-

bamoyl-2, 2, 5, 5-tetramethyl pyrrolidin-1-oxoyl)作为标准样品, 则将增加测定结果的准确度.

4 小结

气相 OH 自由基浓度可用电子顺磁共振法测定, 以 4-POBN 作自旋捕集剂捕集 OH 自由基形成较稳定的加合物, 测定加合物的 EPR 谱并确定 OH 自由基浓度. 4-POBN-OH 加合物稳定性优于其它捕集剂, 避光保存 2d 内测定结果不变. 表明 4-POBN 是气相 OH 自由基很有效的捕集剂, 该方法采样方便, 有利于带回实验室测定. 本文实测结果仅是初步尝试, 有待进一步的工作.

参 考 文 献

- 1 潘孝发主编. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1996. 21~24.
- 2 Hard T M et al. Tropospheric free radical determination by FAGE. *Env. Sci. Technol.*, 1984, 18(10): 768~777.
- 3 Perner D et al. Measurements of Tropospheric OH Concentrations: A Comparison of Field Data with Model Predictions. *J. Atmos. Chem.*, 1987, 5(2): 185~216.
- 4 Pamela Zurer. Techniques Accurately Measure OH Levels. *Chem. & Eng. News*, 1996, 9: 9.
- 5 Tokuko Watanabe et al. Spin Trapping of Hydroxyl Radical in the Troposphere for Determination by Electron Spin Resonance and Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1982, 54(14): 2470~2474.
- 6 Cambell M J et al. Radiocarbon Tracer Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical Concentrations. *J. Atmos. Chem.*, 1986, 4(4): 413~427.
- 7 Stokes N J et al. The Determination of Hydroxyl Radical Concentrations in Environmental Chambers Using Electron Spin Resonance. *Chemosphere*, 1994, 28(5): 99~1008.
- 8 张瑾中等编著. 自旋标记 ESR 波谱的基本理论和应用. 北京: 科学出版社, 1987. 488~491.
- 9 Janzen E G et al. Spin Trapping with α -Pyridyl 1-Oxide N-tert-Butyl Nitroxes in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(9): 2923~2925.

利用非平衡态等离子体降解甲苯研究*

侯 健 潘循哲 李朝敏 侯惠奇 (复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

摘要 采用介质阻挡放电产生的非平衡态等离子体对含有易挥发有机化合物甲苯的空气进行了处理. 甲苯体积分数为 0.26% 的空气 (101325 Pa) 放电 1 s, 可使其中的甲苯去除 70.3%. 还研究了甲苯在纯氧中的放电和甲苯浓度、电极间电压对非平衡态等离子体降解甲苯的影响.

关键词 非平衡态等离子体; 介质阻挡放电; 甲苯; 降解.

The degradation of toluene by non-equilibrium plasma

HOU Jian, PAN Xunxu, LI Chaomin, HOU Huiqi (Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A new method of non-equilibrium plasma engendered by dielectric barrier discharge was utilized for disposing polluted air which contained toluene vapor, one of volatile organic compounds. At 1 atm., after discharge for 1 second in air contained 0.26% toluene, the 70.3% of toluene was degraded. The discharge of toluene in pure oxygen, the influences of toluene's concentration, and the voltage between electrodes on the degradation of toluene by non-equilibrium plasma methods were discussed.

Keywords non-equilibrium plasma, dielectric barrier discharge, toluene, degradation.

1 前言

易挥发有机化合物 (VOCs) 的排放主要来自于各类化学工业, 它对人体健康和自然环境都有很大的危害^[1]. 因此, 研究减少或抑制它们排放的方法, 或设计新的方法吸附、回收这些排放物, 或将其分解成为无毒的化合物, 是国内外环境保护工作的重要任务之一.

尽管目前已经有一些处理易挥发有机化合物的成功方法, 如: 活性炭、活性炭纤维、纯硅分子筛等能够有效地吸附回收一些有机化合物; 催化燃烧分解气相有机污染物为 CO_2 和 H_2O ^[2,3] 等. 但处理低浓度、大流量的有机废气技术仍然未能根本解决. 研究和开发治理有机污染物的新技术仍然十分重要.

本文以甲苯废气为对象, 采用介质阻挡放电 (Dielectric Barrier Discharge, DBD)^[4] 产生的非平衡态等离子体, 研究了在总压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下甲苯的降解.

2 实验仪器、材料与研究方法

2.1 实验仪器

GC9001 型气相色谱仪 (氢火焰离子化检测器, 芜湖市新技术开发研究所), Nicolet SDX 型 FT-IR 红外仪 (美国 Nicolet 公司), 自制金属无油真空配气系统、气体进样系统各一套, 等离子体电源 (极间电压 2000V—10000V), 自制长 12cm, 外管直径 2cm, 内管直径 1cm 的中空圆柱

* 国家自然科学基金资助项目 (29577271)

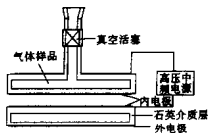


图1 介质阻挡放电装置

Fig. 1 The apparatus of DBD

电源以 DBD 方式放电一定时间, 降解后的产物用气相色谱仪和红外光谱仪分析。

3 结果与讨论

3.1 放电时间与甲苯的降解率

267 Pa 的甲苯蒸气用空气稀释到总压为 1.013×10^5 Pa (相当于甲苯体积分数为 0.26%), 在极间电压为 10000 V 的电场下进行介质阻挡放电, 测得甲苯的降解率随放电时间的关系曲线如图 2。从图中可见, 甲苯在该条件下反应十分迅速, 放电 1 s 已达到 70.3% 的降解率。继续放电至 3 s, 反应基本达到平衡, 甲苯降解率为 84%。反应产物的 FT-IR 光谱图见图 3(2)。主要是甲苯的氧化产物 CO_2 (2360.5 cm^{-1} , 2344.1 cm^{-1} , 668.75 cm^{-1}) 和 H_2O ($3650\text{—}3800 \text{ cm}^{-1}$, 1600 cm^{-1} 附近), 此外, 还有少量的 CO (2180.1 cm^{-1} , 2122.6 cm^{-1})^[5] 生成。

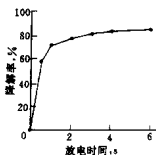


图2 甲苯的降解率随放电时间关系曲线

Fig. 2 The curve of toluene's degradation with time of discharge

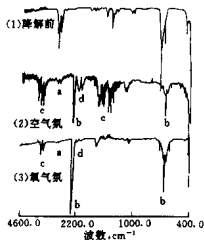


图3 甲苯放电后产物的 FT-IR 光谱图

a. 甲苯(原料) b. CO_2 c. H_2O d. CO

Fig. 3 The FT-IR figure after discharge in toluene

形石英等离子体样品管一只(见图 1)。

2.2 实验试剂

甲苯(99.5%, 分析纯, 上海菲达工贸有限公司); N_2 (99.99%, 上海浦江特种气体供应站), O_2 (99.5%, 上海浦江特种气体供应站), 压缩空气(上海比欧西气体工业有限公司)。所有气体使用前经干燥处理, 但未经进一步纯化。

2.3 实验方法

先将配气系统和样品管抽真空, 然后在样品管内充入一定量的甲苯蒸气, 并分别充入外加气体(O_2 或空气)稀释至 1.013×10^5 Pa, 接等离子体

3.2 纯氧下甲苯的非平衡态等离子体降解

2.13×10³ Pa的甲苯用纯氧稀释至总压为1.013×10⁵ Pa(相当于甲苯的体积分数为2.1%)时,在极间电压为10000V的电场下进行介质阻挡放电,测得甲苯的降解率随放电时间的关系曲线如图4。从图中可看出,在纯氧中,放电1s即可达到75%的甲苯降解率,放电3s可达到88%的降解率。其产物的FT-IR光谱图见图3(3),甲苯在纯氧中放电的降解产物与在空气中的降解产物相似,主要为CO₂和H₂O,但从图3(3)中可以看出,此时产生的不完全氧化产物CO的量已经极少。

含有甲苯的空气在介质阻挡放电的情况下,形成一种非平衡态的等离子体,其中的电子在强电场作用下加速,可以使电子能量达到(1—10 eV),在高能量电子的作用下,体系中的分子发生断键解离,形成各种自由基,这些自由基包括甲苯断键解离生成的C₆H₅·、H·、O₂·解离生成的O·以及它们彼此反应生成的HO·和HO₂·自由基等。C₆H₅·与氧化能力很强的O₂·、O·、HO·和HO₂·等分子和自由基反应,从而被氧化生成CO₂和H₂O,当氧化不完全时,则有CO生成。所以在纯氧气中甲苯的降解比在空气中快,且使甲苯氧化更为完全。

3.3 甲苯在空气中的浓度对其在非平衡态等离子体中降解的影响

通过控制甲苯蒸气的加入量,再外加空气配成在总压为1.013×10⁵ Pa下的含有不同浓度甲苯的空气,在极间电压为10000V的电场下进行介质阻挡放电2s。用气相色谱检测放电后的剩余甲苯量,得到含有不同甲苯浓度的空气在相同的放电条件下甲苯的降解率(图5)。从图5中可看出,当空气中的甲苯浓度很低(体积分数小于0.13%)时,放电2s降解率接近80%,随甲苯浓度的增大,降解率降低。当空气中的甲苯浓度较高(大于1.3%)时,放电2s降解率小于66%。在甲苯浓度低时,每个甲苯分子受高能电子作用发生断键解离的几率相对较大,且断键后的碎片自由基周围的氧化性粒子相对较多,因此随空气中甲苯浓度的减少,甲苯的降解率增大。

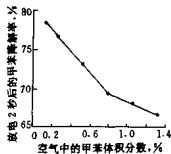


图5 甲苯浓度对降解的影响
Fig. 5 The effect of concentration of toluene in air on degradation of toluene

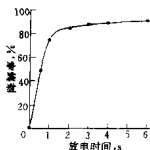


图4 纯氧中的甲苯降解率与放电时间曲线

Fig. 4 The curve of toluene's degradation in pure oxygen with time of discharge

此外,当污染物甲苯的浓度大到一定程度时,可以使用催化燃烧法去除,但当甲苯浓度过低且排气量很大时,再使用催化燃烧的方法是不可行的,这时,利用非平衡态等离子体的方法就显示出其优越性:非平衡态等离子体中,只有电子的温度是很高的,而作为气体的主体的分子、离子、自由基这些重粒子则保持接近室温的温度,因此,在使达到较高甲苯去除率的情况下,其能耗很小。

3.4 极间电压与非平衡态等离子体降解甲苯的关系

267 Pa的甲苯蒸气用空气稀释到总压为1.013×10⁵ Pa(相当于甲苯体积分数为0.26%),在不同的极间电压下采用介质阻挡放电的方式产生非平衡态等离子体,在放电2s的条件下,得到了甲苯降解率对放电极间电压的

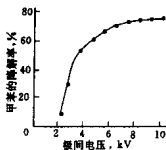


图6 极间电压对甲苯降解率的影响

Fig. 6 The effect of voltage between electrodes on degradation of toluene

关系曲线(图6), 实验中得到: 当电极间电压在 2270 V 以下时, 放电不能发生, 即体系中不能产生非平衡态等离子体, 当极间电压大于 2270 V 时, 电极间气体才能击穿放电, 产生非平衡态等离子体, 且甲苯的降解率随极间电压的升高而增大。电极间气体的放电击穿是产生非平衡态等离子体降解甲苯的前提, 随电极间电压的提高, 使介质层之间气体的微放电频率增加, 引起放电区域内电子数量的增加, 导致电子与甲苯分子进行有效碰撞使其激发和解离的几率增大, 因而, 甲苯的降解率随极间电压的升高而增大。

4 结论

通过研究发现, 利用介质阻挡放电产生的非平衡态等离子体可以在常压下实现对空气中甲苯污染物的去除。空气中甲苯体积分数为 0.26%, 放电 3 s 可达到 84% 的甲苯去除率, 其主要产物为 CO_2 和 H_2O 。利用非平衡态等离子体的方法去除空气中的 VOC, 具有效率高、能耗低的优点, 但在实验中发现, 此方法还存在一些问题: 在 VOC 浓度过高时, 放电后会有聚合产物出现; 产物中会出现少量不完全氧化产物 CO。这些问题需要在以后的研究加以解决。

参考文献

- 1 Richard Seaks, Michael Akard. 挥发性有机化合物的高速气相色谱分析. 环境科技动态, 1994, 6(6): 30
- 2 林培斌, 伏义路. 环境催化——大气污染控制和预防的化学. 自然杂志, 1996, 18(3): 131
- 3 罗孟飞等. Ag-Mn , Ag-Co 和 Ag-Ce 复合氧化物上 CO、丙酮和吡啶的催化燃烧. 环境化学, 1996, 15(3): 1
- 4 Xueji Xu, Yixiong Jie. Kinetics of Ar-Hg plasma in dielectric barrier discharge. Physica Scripta, 1995, 52: 603
- 5 钟晋贤等. 在 H_2O_2 存在下 CH_3Br 和 CHBr_3 光解特性. 环境科学, 1997, 18(1): 59

1997-08-11 收到原稿

1998-03-04 收到修改稿

水相中四氯化碳的激光闪光光解研究

于 勇 王淑惠 侯 健 侯惠奇

(复旦大学环境科学研究所 上海 200433)

姚思德 王文峰

(中国科学院上海原子核研究所 辐射化学开放实验室 上海 201800)

摘要 利用激光闪光光解技术研究了水相中四氯化碳光分解和光氧化的微观机制,并且证实了水相中四氯化碳受光激发所产生的瞬态光谱中的一些瞬态物种的特征吸收峰,并对这些瞬态物种的行为和归宿进行了研究。研究表明在 248nm 激光作用下,四氯化碳受光激发将分解为 CCl₃ 自由基和 Cl 自由基,CCl₃ 自由基在无氧/有氧条件下的反应途径是不同的:在无氧条件下 CCl₃ 自由基将进行偶合反应生成更难降解的 C₂Cl₆;而在有氧条件下 CCl₃ 自由基将与 O₂ 反应生成 CCl₃O₂ 自由基,而 CCl₃O₂ 自由基最终转变为 COCl₂,这意味着光氧化能够有效地降解 CCl₃。Cl 自由基基本上不受氧气存在的影响,其归宿是与水分子发生电荷转移反应。

关键词 水相,四氯化碳,激光闪光光解技术,瞬态光谱,自由基

众所周知,四氯化碳不仅会导致大气平流层的臭氧损耗,还因为其对人体细胞的毒性而严重影响人体健康。水是人类和各种生物赖以生存的基本要素,因此研究四氯化碳在水体中存在、变化、行为和毒性是十分必要的。太阳光对天然水体的照射是永久的,光分解以及光氧化是环境中四氯化碳变化的重要途径之一。随着科学技术的发展,对含氯有机污染物如四氯化碳等的光化学研究已经不局限于宏观的研究,而是要从微观探讨其光分解和光氧化的机制。Durand 等^[1]曾利用闪光光解技术研究了水相中 4-氯酚的微观光解过程,但是直至今日对于四氯化碳的微观液相光化学研究仍很少,而对于水相中四氯化碳的微观光解机制研究更少。本文利用纳秒级激光闪光光解技术研究水相中四氯化碳的微观光解机理,既可以得到紫外光降解其的具体微观机理,还可以模拟四氯化碳在自然界中紫外光作用下的自身降解(自净化)过程。

1 实验

四氯化碳为分析纯(纯度 $\geq 99.0\%$)样品,上海菲达工贸有限公司产品。经过如下步骤处理:50℃下,浓 KOH 溶液洗涤三次,用水洗三次,再用浓硫酸洗五次后用水洗数次,最后用无水 CaCl₂ 干燥,再经蒸馏后使用。CCl₄ 溶液用三次重蒸水和 5mol·L⁻¹ 蒸馏后的叔丁醇(*tert*-BuOH)配制。

所用纳秒级激光闪光光解装置是中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室自行

• 男,26岁,硕士,助教

收稿日期:1998-10-21,定稿日期:1999-01-30,国家自然科学基金(29777003)资助项目

研制的,主要性能指标为:激发波长 248nm,脉宽 20ns,能量 $\leq 50\text{mJ/Pulse}$,观测波长范围为 260~650nm,详细情况参见文献[2,3].样品在 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 石英池中测定,测定前通高纯氮气或氧气脱气 30min.所有测量均在室温(约为 20°C)下进行.

2 结果与讨论

2.1 水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱

对饱和 CCl_4 水溶液进行激光闪光光解研究,得到的瞬态光谱在大于 400nm 处不存在明显的吸收,这表明没有明显的水合电子形成.由此可以推断水相中的 CCl_4 光激发过程是一个单光子吸收过程,即:



2.1.1 氮气脱氧后水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱 从图 1 中可以发现氮气脱氧 30min CCl_4 - H_2O 体系(CCl_4 浓度为 $5.2 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在 248nm KrF 脉冲激光作用之后,出现一个明显的以 340nm 为峰值的吸收谱带.

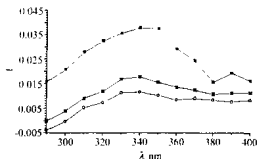
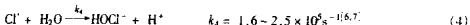
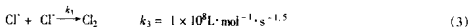


图 1 激光作用后水相 CCl_4 溶液的瞬态光谱

■—0.1 μs , +—10 μs , ○—50 μs

从图 1 中可以发现,对应于此吸收谱带的瞬态物种在激光作用后就已经生成并且较快地衰减,但是该吸收谱带在较长时间后仍有一定的吸收,且其吸收峰值略有蓝移.至今尚无 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基或者溶剂化的 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基存在 340nm 附近瞬态吸收峰的报告.根据光解机理,可以推测该瞬态吸收峰对应于溶剂化的 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基(纯粹的 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基在此波长范围也是没有吸收的).Treinin 等^[4]通过光解水相中的 Cl_2 得到了一个吸收峰值在 340nm 附近的瞬态物种,并将其判定为 Cl

原子与水分子之间的电荷转移复合物.实际上我们提出的溶剂化的 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基与 Treinin 等提出的 Cl 原子与水分子之间的电荷转移复合物是等同的.选择以 330nm 为峰值的吸收谱带进行分析,可以发现在 $5\mu\text{s}$ 后一直存在一个稳定的吸收峰,因此 330nm 处的吸收有两个瞬态物种作用.可以认为一个是溶剂化的 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基,另一个是溶剂化的 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基与水反应的终产物 $\text{HOCl}^\cdot$.溶剂化的 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基在水相中有以下几条反应途径:



对 380nm 处吸收进行动力学分析表明,溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的衰减符合一级反应,且其反应速率常数为 $2.0 \times 10^5 \text{s}^{-1}$,该数值与 McElroy^[6,7]等的的数据基本一致;若 380nm 处吸收按照二级衰减拟合时,数据点偏离拟合曲线且其反应速率常数为 $2.0 \times 10^{10} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,远远大于 Wu^[5]等的的数据 $1 \times 10^8 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;而 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基和 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的量很少,两者发生反应的几率较小.因此判定与周围大量的 H_2O 发生反应是溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的主要反应通道.依照减谱法^[2],将 330nm 吸收中溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基吸收扣除后得到 $\text{HOCl}^\cdot$ 的生成曲线(图 2),比较 380nm 处

溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的衰减曲线与 $\text{HOCl}^\cdot$ 的生成曲线,可以看出溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的衰减与 $\text{HOCl}^\cdot$ 的生成有相关性,从而进一步证明了溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的归宿是与水作用产生 $\text{HOCl}^\cdot$. 由溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的衰减反应速率常数为 $2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 可以得到溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基在水相中的半寿命为 $3.5 \mu\text{s}$.

Lesighe 等^[8]利用脉冲辐解水相中 CCl_4 得到了 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基的瞬态吸收峰 ($\lambda_{\text{max}} < 300 \text{ nm}$),但是本实验中对饱和的水相 CCl_4 溶液进行闪光光解研究却未发现明显的对应 $\lambda_{\text{max}} < 300 \text{ nm}$ $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基的瞬态吸收峰,可能是溶液中 CCl_4 浓度低及 CCl_4 对 248 nm 光的吸收截面较小所致.

2.1.2 氮气饱和和水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱 氮气饱和和水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱与氮气脱氧体系得到的瞬态吸收光谱基本一致,因此可以得到如下结论:

1) 氮气对于溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的行为基本上无影响,溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的归宿与在氮气脱氧条件下完全一致.

2) Braut 等^[9,10]报道了 $\text{CCl}_3^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{O}_2^\cdot$ 反应的速率常数为 $3.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,因此理论上氧气对于 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基的行为是有影响的,但是实际上除了溶剂化 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的瞬态吸收峰外并未发现任何明显的瞬态吸收谱带,我们认为这同样是溶液中 CCl_4 浓度低及 CCl_4 对 248 nm 光的吸收截面较小所致.

根据以上结论,因此有必要研究水相中 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基和 $\text{CCl}_3\text{O}_2^\cdot$ 自由基的行为,实验上通过增大四氯化碳在水中的浓度来达到目的.

2.2 含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱

水中加入蒸馏后的 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叔丁醇 (*tert*-BuOH),可以得到含有 4% (质量分数) CCl_4 的溶液.

2.2.1 氮气脱氧后含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱 氮气脱氧后含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱如图 3 所示.图中可以发现该体系在氮气脱氧 30 min 后,仅在波长小于 300 nm 处有一吸收谱带.由于 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基与 *tert*-BuOH 反应的反应速率极快 ($0.7 \sim 3.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,^[11,12]),加上 *tert*-BuOH 的浓度较高 ($4.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),因此 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基在该体系中归宿是主要与 *tert*-BuOH 反应而不是与 H_2O 反应. $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的准一级衰减速率常数约为 $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$,在纳秒级闪光光解中无法得到该体系中 $\text{Cl}^\cdot$ 自由基的光谱.

对 270 nm 处的瞬态吸收光谱进行动力学分析(图 4)表明该瞬态物种具有二级衰减速率行为,而且该瞬态物种在激光脉冲作用后即存在,可以推断该瞬态物种为 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基. $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基的归宿是进行偶联反应: $\text{CCl}_3^\cdot + \text{CCl}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$. 从动力学分析得到 $(2k/\epsilon d)$ 为 $6.34 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,根据 Lesighe 等^[8]报道的 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基吸收系数 ϵ 和样品池长度 l ,可以得到该偶联反应的速率常数为 $3.80 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与 Lesighe 等数据 $(3.7 \pm 0.9) \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 基本一致.而 $\text{CCl}_3^\cdot$ 自由基反应中也可能存在水解反应: $\text{CCl}_3^\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CCl}_2\text{OH} + \text{H}^\cdot + \text{Cl}^\cdot$. Lesighe 等得到该反应速率常数小于 $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$,同样对 270 nm 处的瞬态吸收进行一级衰减拟合表明各

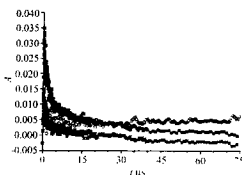


图 2 水相 CCl_4 溶液在 300 nm 等处的瞬态吸收-时间曲线
— 300 nm , --- 300 nm , 300 nm

数据点偏离拟合曲线,且拟合后一级反应速率常数为 $3.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 远大于 Lesighe 等的数值。 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基和 $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基的氧化能力很强,在人体内能够进攻人体细胞与组织,导致癌症或者其它过早衰老等疾病,因此有必要讨论 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基和 $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基能否与 *tert*-BuOH 反应,如前所述, $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基与 *tert*-BuOH 反应速率极快^[11,12];而 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基与 *tert*-BuOH 反应速率常数至今尚无文献报道,仅有 Koester^[13] 等报道 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基与 2-PrOH 的反应 $[\text{CCl}_3^{\cdot} + 2\text{-PrOH} \rightarrow \text{CHCl}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{COH}^{\cdot}]$, 此反应速率为 $80 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此表明此类反应的速率很慢,无法与 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基的偶联反应进行竞争。实验结果表明, CCl_4 在无氧条件下光解产生的 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基在本实验条件下主要进行偶联反应生成更难于降解的 C_2Cl_6 , 而不是通过水解反应生成 CCl_2OH 。溶液中 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基浓度足够低时,水解反应才能与偶联反应进行竞争。

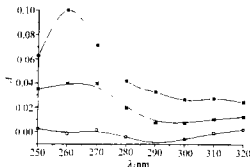


图3 激光作用后氯气脱氧的含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液的瞬态光谱

■—0 μs, ○—2 μs, △—20 μs

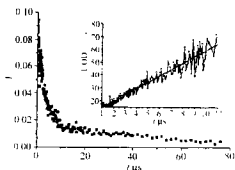
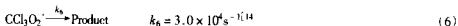
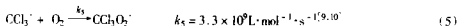


图4 270nm 处瞬态物种随时间生成—衰减的瞬态吸收光谱

(插图为该瞬态物种衰减按照一级反应拟合曲线)

2.2.2 氧饱和和后含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱 氧饱和后该体系在 248nm KrF 脉冲激光作用后的瞬态光谱如图 5。同样 $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基在该体系中主要与 *tert*-BuOH 反应,因此不存在瞬态吸收光谱。而图 5 中 270~350nm 的吸收谱带表明具有较长寿命的瞬态物种存在,该瞬态物种与无氧条件下不同,因此判定为 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基。分析 320nm 处的瞬态吸收光谱,可以看出 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基的生成在 0.5 μs 以前,而 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基的衰减较为缓慢。其机理为:



常温下水中溶解氧的浓度约 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据反应(5)的速率常数可以得到 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基生长速率常数约为 $4.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基的生成时间约为 0.2 μs, 与实验结果基本一致。如前所述, $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基的偶联反应的速率常数要小于 $\text{CCl}_3^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 的速率常数, 再加上 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基的浓度较小, 因此不存在 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基的偶联反应参与竞争反应的可能性。 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基的摩尔吸光系数要小于 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基的摩尔吸光系数, 因此在瞬态吸收光谱中 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基的衰减被 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基生长所掩盖。

$\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot} \rightarrow \text{Product}$ 反应的速率常数可以根据图 6 中的斜率得到为 $1.91 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 与 Shen 等^[14] 的数据 $3.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 基本吻合, 相应的 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基在本体系中的半寿命为 36 μs。仔细分析脉冲激光作用后不同时间的瞬态吸收光谱以及 280nm 处的吸收, 可以发现小于 300nm 处的

吸收谱带与 300~350nm 处吸收谱带有所不同:在脉冲激光作用 20 μ s 后,300~350nm 处的瞬态物种的吸收基本上已经衰减,而小于 300nm 处的瞬态物种吸收在 5~75 μ s 范围内基本上是稳定的,280nm 处的吸收衰减远比 320nm 处缓慢,对 280nm 处按一级衰减反应拟合后发现,其速率常数要远小于 $k_{320\text{nm}}$ 。如果仅有 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基一种瞬态物种存在,在其吸收谱带中的各个波长上的速率常数应该大体相当,不会出现很大的偏差,因此推断在小于 300nm 的吸收谱带内有一个相当稳定的物种存在,考虑到 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基和 $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基氧化能力很强, $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基和 $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基可能与 *tert*-BuOH 反应产生新的瞬态物种, $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基与 *tert*-BuOH 反应速率极快;而 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基与 *tert*-BuOH 反应速率常数至今尚无文献报道,仅有 Packer^[5] 等报道 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基与 2-ProH 的反应 $[\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}] + 2\text{-PrOH} \rightarrow \text{CCl}_3\text{O}_2\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{COH}^{\cdot}$,此反应速率常数小于 $7 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 表明此类反应的速率很慢,而研究表明 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 衰减较快,因此可以断定此物种并非是由 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基与 *tert*-BuOH 反应产生,此物种具有以下特性:1. 紫外吸收波段为小于 300nm;2. 相当稳定;3. 生成速率较慢。根据以上三个特点,可以推测该物种为 COCl_2 ,将 280nm 吸收中扣除 320nm 处的贡献,得到图 7 中相应曲线,从图中可以发现 COCl_2

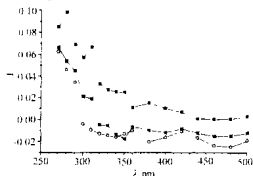


图 5 激光作用后氧饱和的含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱

■—0.5 μ s, ●—20 μ s, ○—50 μ s

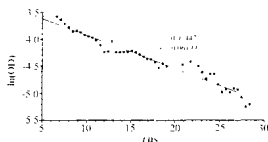


图 6 氧饱和的含有 *tert*-BuOH 水相 CCl_4 溶液在 320nm 处瞬态吸收光谱动力学曲线

的生长与 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基的衰减有很好的相关性,从而进一步证实了以上的推测。Teply 等^[16]认为在水相体系中会发生上述反应, Abramson 等^[17]在对氧饱和的 CCl_4 进行脉冲辐解时发现了 COCl_2 , Packer 等^[18]却宣称未发现以上反应。

2.2.3 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基和 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基与 *tert*-BuOH 的反应可能性 前面已经提及,这两种自由基与 *tert*-BuOH 的反应速率较慢,在本研究体系中不存在与其它反应的竞争过程。但是在人体内,这两种自由基具有较强的活性,可以通过酶催化来加速夺氢反应从而在脂质过氧化过程起着重要作用。

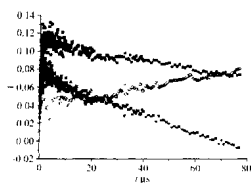


图 7 280nm 处瞬态物种随时间生成-衰减的瞬态吸收光谱

■—280nm, ○—320nm, —, —, 衰减谱法

3 结论

采用激光闪光光解研究水相中 CCl_4 的光解离和光氧化的微观过程有助于实际工作中对含氯有机化合物废水的处理. 通过研究表明在 248nm 激光作用下, 四氯化碳受光激发将分解为 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基和 $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基. $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基在无氧/有氧条件下的反应途径是不同的: 在无氧条件下 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基将进行偶合反应生成更难于降解的 C_2Cl_6 ; 而在有氧条件下 $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 自由基则与 O_2 反应生成 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基, 而 $\text{CCl}_3\text{O}_2^{\cdot}$ 自由基最终转变为 COCl_2 , 这意味着光氧化能够有效地降解 CCl_4 . $\text{Cl}^{\cdot}$ 自由基行为基本上不受氧气存在的影响, 其归宿是与水分子发生电荷转移反应.

References

1. A. P. Durand, R. G. Bruen, D. Worrall, F. Wilkinson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1996**, 96, 35.
2. L. Jian, W. F. Wang, Z. D. Zheng, S. D. Yao, J. S. Zhuang, N. Y. Lin, *Res. Chem. Intermed.*, **1991**, 15, 293.
3. Z. H. Zuo, S. D. Yao, J. Liu, W. F. Wang, J. S. Zhang, N. Y. Lin, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **1992**, 15, 215.
4. A. Frenn, E. Hasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1716.
5. D. Wu, D. Wong, B. DiBartolo, *J. Photochem.*, **1980**, 14, 303.
6. W. J. McKinnis, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 2435.
7. E. K. Klunng, T. Wolff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 243.
8. B. Lesnhe, L. Gilles, R. Woods, *Can. J. Chem.*, **1974**, 52, 1135.
9. D. Braut, P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 3320.
10. J. Mooring, D. Bahumazin, K. D. Asmus, *Chem. - Biol. Interact.*, **1983**, 43, 15.
11. T. Sunayoshi, K. Miura, H. Hagiwara, M. Katayama, *Chem. Lett.*, **1987**, 1429.
12. B. C. Gilbert, J. K. Stoll, W. J. Peet, K. J. Radford, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 3319.
13. R. Koester, K. D. Asmus, *Z. Naturforsch. Teil. B*, **1971**, 26, 1104.
14. X. Shen, J. Lind, T. E. Eriksen, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 553.
15. J. E. Packer, J. S. Mahood, R. L. Wilson, *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys., Chem. Med.*, **1981**, 39, 135.
16. J. Treph, J. Bednar, *Proc. 2nd Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, **1958**, 29, 71.
17. F. P. Abramson, B. H. Buckhold, R. F. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2285.
18. J. E. Packer, R. L. Wilson, D. Bahumazin, K. D. Asmus, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. II*, **1980**, 2, 296.

Nanosecond Laser Flash Photolysis (LFP) Studies on Aqueous CCl_4 Solution

YU Yong* WANG Shu-Hui HOU Jian HOU Hui-Qi

(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

YAO Si-De WANG Wen-Feng

Laboratory of Radiation Chemistry, Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800

Abstract The dechlorinating microscopic mechanism and transient spectra of aqueous CCl_4 was studied by using nanosecond laser flash photolysis (LFP). The transient absorption band ($\lambda_{\text{max}} < 300\text{nm}$) of aqueous CCl_4 solution deaerated by N_2 was attributed to trichloromethyl radical ($\text{CCl}_3^\cdot$) which decayed following 2nd-order kinetics with $(2k/\epsilon I)$ equal to $6.34 \times 10^6 \text{s}^{-1}$, and the transient absorption band ($\lambda_{\text{max}} < 320\text{nm}$) of same solution deaerated by O_2 was attributed to peroxytrichloromethyl radical ($\text{CCl}_3\text{O}_2^\cdot$) which decayed following 1st-order reaction kinetics with a rate constant of $1.9 \times 10^4 \text{s}^{-1}$. The transient absorption band around 330nm was attributed to solvated chlorine atom. O_2CCl_4 as photolysis product of aqueous CCl_4 solution without oxygen showed that CCl_4 cannot be degraded by photolysis and free radical hydrolysis process. COCl_2 as photolysis product of aqueous CCl_4 solution in the presence of oxygen was observed directly in the transient absorption spectra, which means that CCl_4 can be degraded by photooxidation process.

Keywords aqueous, CCl_4 , laser flash photolysis (LFP), transient absorption spectra, radical

(Ed. PAN Bing-Feng)