

CF₂ClBr 在短紫外光照射下光解离过程的研究*

段 杨 郑志坚 李长林 侯惠奇

朱绍龙 周 伟

(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

(复旦大学电光源研究所, 上海 200433)

摘要 以低压汞灯为激发光源, 气相色谱和红外光谱为主要分析手段, 研究了气态 CF₂ClBr 在 185 nm 紫外光照射下的光解离过程及其在 O₂ 存在下的光氧化机理. 发现 CF₂ClBr 在 185 nm 紫外光照射下的主要产物为 CF₂Br₂、CF₂Cl₂ 和 Cl₂、Br₂, 而当 O₂ 存在时, 主要光解产物为 CF₂O. 在本实验条件下, 纯 CF₂ClBr 极限分解率约为 26%. 在 CF₂ClBr-O₂ 体系中, CF₂ClBr 的解离为一级反应, 速率常数 $K=1.70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 讨论了在 185 nm 紫外光照射下 CF₂ClBr 的解离过程及其与 O₂ 的光化学反应机理.

关键词 CF₂ClBr, 光氧化, 光解离.

本文研究了 CF₂ClBr 在 185 nm 波长紫外光照射下的光化学反应过程及其机理, 发现纯 CF₂ClBr 在封闭条件下不能完全光解, 但产物很复杂. 在过量氧气存在下, 其光解为一级反应, 反应速率仅取决于 CF₂ClBr 的浓度, 而与 O₂ 浓度无关. 另外, 基态 CF₂ClBr 在常温常压下与 O₃ 并不发生明显的反应.

1 实验部分

1.1 气体原料

CF₂ClBr 上海制冷剂厂生产, 纯度 99.95%, 实验前未经进一步纯化. O₂ 取自钢瓶气, 纯度 99.99%, 实验前亦未纯化.

1.2 实验装置

原料气体进样装置为一套玻璃真空系统, 其上装有量程为 $0-4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的光标压力计 (OM 表), 分辨率 $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$. 系统真空度可达到 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$.

采用自制的 185 nm 低压汞灯为激发光源, 功率 8W, 185 nm 波长光线约占 10%. 汞灯置于圆柱形玻璃样品管内, 两端用氟橡胶垫圈和聚四氟乙烯片固定并密封. 样品管长为 22 cm, 直径为 3.6 cm, 使用无油活塞.

1.3 分析方法

主要分析手段是上海分析仪器厂生产的

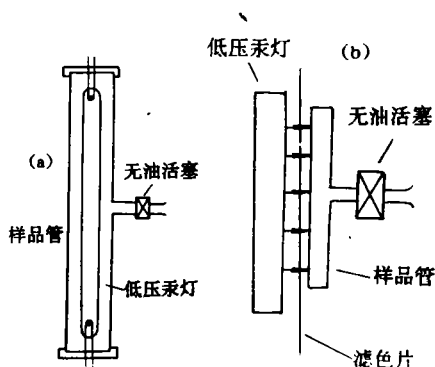


图1 CF₂ClBr 紫外光解(a)和紫外滤光(b)装置

102G 气相色谱仪. 热导池为检测器, N₂ 作载气. 内装 2 m 不锈钢柱, 柱内填充 G. D. X-105 担体, 颗粒度 80-100 目. 层析室温度 170℃, 气化室温度 190℃. 信号强度以色谱峰高度表征. 由于没有标准样品作参比, 通过分析所得到的新产品的量是相对量, 同样以色谱峰高度表征.

红外光谱图由 Fourier 变换红外光谱仪测得, 分辨率 4 cm^{-1} , 以抽成真空的红外样品管作为参比. 样品管为玻璃制成, 呈圆柱状, 长 11 cm, 直径 3 cm, 两端用法兰和氟橡胶垫圈固定 KCl 窗片, 采用无油活塞.

2 结果与讨论

2.1 253.7 nm 谱线对体系的影响

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1996-03-09

本实验的低压汞灯除 185 nm 外, 还有 253.7 nm 谱线. 用图 1 (b) 所示的装置滤去 185 nm 谱线, 仅以 253.7 nm 波长照射 CF_2ClBr 14.5 h, 照射前后的红外光谱(图 2)基本相同, 表明 CF_2ClBr 照射后没有明显解离, 与文献^[5]的结论相一致. 图 3 是 2.0×10^5 Pa CF_2ClBr 和 2.0×10^5 Pa O_2 体系中 CF_2ClBr 的压力与 253.7 nm 光照时间的关系曲线. 图 3 表明, 在 20 min 以内, 253.7 nm 紫外光照射造成的 CF_2ClBr 的解离很少, 基本可以忽略不计, 因此, 本工作将 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 体系的光照时间限制在不大于 20 min.

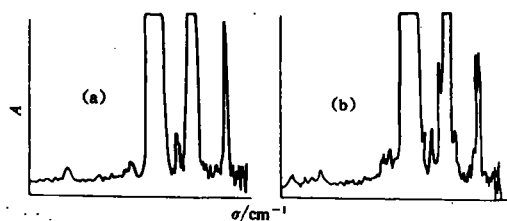


图 2 红外光谱图

(a) 3.3×10^5 Pa CF_2ClBr 经 253.7 nm 光照前

(b) 3.3×10^5 Pa CF_2ClBr 经 253.7 nm 光照 14.5 h 后

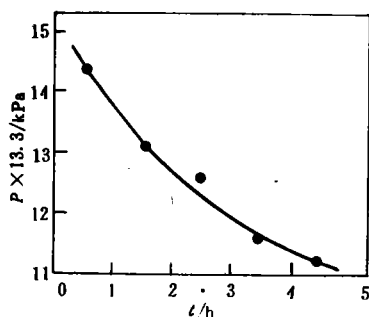


图 3 CF_2ClBr 压力与 253.7 nm 光照时间关系

2.2 纯 CF_2ClBr 的紫外光解离

将 2.0×10^5 Pa CF_2ClBr 以 185 nm 波长紫外光照射 10 min, 在红外光谱中能观察到的产物主要有 CF_2Cl_2 (923.05 cm^{-1})^[1], CF_2Br_2 (831.64 cm^{-1}), 以及少量 CF_3Br (1207.4 cm^{-1}). 另有棕色气体生成, 根据紫外光谱的分析, 判断为 Br_2 和 Cl_2 的混合气体. CF_2Cl 等产物因产率较低, 且红外光谱与主产物重叠, 因而红外光谱中没有明显观察到其存在. 实验中发现, 样品经长时间照射后, 灯壁有少量棕色

固体物质附着, 乙醇和乙醚均无法将其完全去除, 疑为多碳的聚合物, 具体结论有待进一步研究. 图 4 是固定 CF_2ClBr 压力为 3.3×10^5 Pa 时其解离率与光照时间的关系曲线. 图 4 显示, 随光照时间增加, CF_2ClBr 的解离率也增加, 但在 40 min 后逐渐趋于一极限值. 在本实验条件下, 极限解离率约为 26%. CF_2ClBr 不能完全解离, 原因在于解离产物均为活泼的自由基, 在没有

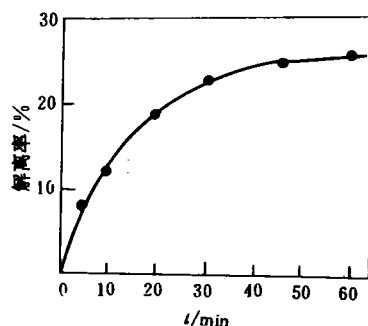


图 4 CF_2ClBr 解离率与 185 nm 光照时间关系

外加捕捉剂的情况下, 将有相当一部分复合为反应物, 使反应不能进行彻底.

图 5 是固定光照时间为 10 min 条件下 CF_2ClBr 解离率与其压力的关系曲线. 由图 5 可知, 在低浓度时, CF_2ClBr 有相当高的解离率,

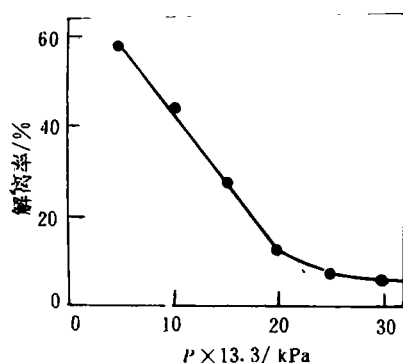


图 5 CF_2ClBr 解离率与其压力的关系

但随着压力增加, 其解离率迅速下降, 说明激发态 CF_2ClBr 存在着相当明显的能量弛豫, 也表明本实验中紫外光的强度不足以使所有 CF_2ClBr 分子都得到激发.

2.3 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 体系的紫外光解离

以 2.0×10^5 Pa $\text{CF}_2\text{ClBr}-2.0 \times 10^5$ Pa O_2 体系为研究对象, 以保证 O_2 过量. 将体系用 185

nm 光照射 20 min, 红外光谱观察到的产物为 CF_2O (1959.0 cm^{-1} , 1943.7 cm^{-1} , 1028.5 cm^{-1} , 1253.1 cm^{-1} , 1240.6 cm^{-1} , 975.00 cm^{-1} , 962.50 cm^{-1} , 775.00 cm^{-1}), CF_2Br_2 (828.12 cm^{-1}), 及少量 CF_3Br (1209.4 cm^{-1} , 759.37 cm^{-1}), 另外, 也有 Br_2 和 Cl_2 生成. 棕色固体则没有发现.

图 6 是体系中 CF_2ClBr 的 $\lg(P/P_0)$ 与光照时间的关系曲线, 图 6 为一直线, 说明在 O_2 存在下 CF_2ClBr 的光解离为一级反应, 直线斜率即为 CF_2ClBr 的表观解离速率常数 ($K=1.70 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$). 在固定 CF_2ClBr 分压并保证 O_2 过量条件下, 测量不同 O_2 分压下 CF_2ClBr 的光解速率, 结果表明 O_2 浓度对反应速率没有影响, 即总反应对 O_2 是零级的. 在 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 体系中, 由于 O_2 的存在, 使反应更加复杂^[2,3].

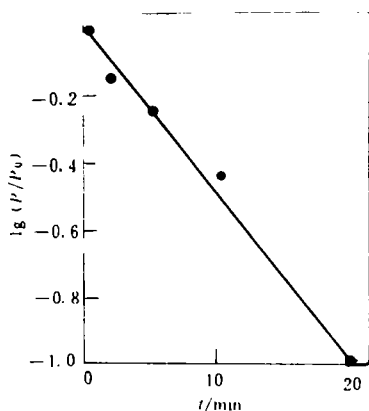
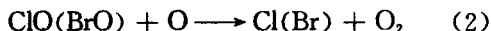


图 6 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 体系中 CF_2ClBr 的 $\lg(P/P_0)$ 与光照时间关系

根据实验结果, 过量 O_2 存在下, CF_2ClBr 的紫外光解离对其自身是一级反应, 而对 O_2 是零级反应. 因此可以判断, 在总反应中, CF_2ClBr 的单分子光解离是慢反应, 是整个过程的控速步骤, 而 O_2 以及自由基参与的反应均为快速过程, 对总反应速率没有影响.

由该反应的一级性可知, 当 O_2 存在下, CF_2ClBr 的光解产物 CF_2O 相当稳定, CF_2ClBr 经足够长时间即可完全解离. 因此, 它解离产生的 CF_2Br_2 和 CF_3Br 只能看作是阶段性产物, 它们与 CF_2ClBr 性质相似, 只要有足量的 O_2 ,

最终也将转化为 CF_2O . 但在纯 CF_2ClBr 的解离产物中, CF_2Cl_2 和 CF_2Br_2 都明显存在, 而在加入 O_2 后, 作为阶段性产物的 CF_2Br_2 仍明显存在, CF_2Cl_2 则几乎检测不出, 此现象至今未见报道. 分析其原因是, O_2 接受短紫外光照射后将部分转化为 O_3 和 O , 它们与 CF_2ClBr 解离出的 $\text{Cl}(\text{Br})$ 可发生如下反应:



其中反应(2)是控速步骤. 反应(1)生成中间产物 $\text{ClO}(\text{BrO})$, 而 BrO 比 ClO 更为活泼, 更易经由反应(2)回到 Br , 它在与 ClO 的竞争中处于有利地位, 并且初始产生的 Br 显然多于 Cl , 因此 Br 浓度将大大高于 Cl 浓度, 它与 CF_2Br , CF_2Cl 等自由基复合的机会也大大高于 Cl , 以致出现上文提到的现象. 注意到反应(1), (2)就是 $\text{Cl}(\text{Br})$ 破坏臭氧层的循环反应^[3], 可以看出, 以每分子计, Br 对臭氧层的破坏比 Cl 更为有效.

将 $2.7 \times 10^5\text{ Pa}$ O_2 经 185 nm 紫外光照射 10 min, 气相色谱分析表明有 23% 的 O_2 转化为 O_3 . 在常温常压下, O_3 的分解相当慢, 因此, 有必要研究 O_3 与 CF_2ClBr 的相互作用, 将 $2.0 \times 10^5\text{ Pa}$ O_2 光照 10 min 后加入 $4.0 \times 10^5\text{ Pa}$ CF_2ClBr , 在无紫外光照射条件下混合 15 min, 其气相色谱显示 CF_2ClBr 没有明显减少, 红外光谱则显示没有红外活性的新物质生成. 因此可以判定, O_3 与基态 CF_2ClBr 不反应. 而 O_3 与 CF_2ClBr 若按如下方式反应:



则由文献[4]提供的数据可算得 $\Delta G = -133\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这说明二者的反应趋势很大, 但在常温常压下, 此反应受动力学控制, 由于其速率常数太小, 反应实际上不能发生.

参 考 文 献

- Shamanouchi T. J. phys. chem., 1977, 6(3): 1061
- Baum G et al. Chem. Phys. Lett., 1993, 213(5): 427
- 唐孝炎. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990: 297, 307
- Dean J A Ed., Lange's Handbook of Chem. 13 th Edition, N. Y.: McGraw-Hill Book Comp., 1985: 9, 16, 18, 41, 73

by Plasma. Liu Zhengchao et al. (Environ. Science Institute, Fudan University, Shanghai 200433), Pan Xuxi et al. (Dept. of Physics I, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 21—23

In order to apply plasma technology in environmental protection, and find a new way to treat air pollutants, the experiment selected CF_2ClBr , a kind of chemical stable extinguisher as the research material, and the influence of He , N_2 , O_2 and air in degradation of CF_2ClBr by plasma was studied, and CF_2ClBr was successfully degraded at normal pressure. The main products of degradation were similarly to only degrading CF_2ClBr when He or N_2 was added to the degradation system. The degradation products was mainly CF_2O , Br_2 , Cl_2 in the presence of O_2 and air. The order of extra gases influencing degradation of CF_2ClBr was following: $\text{He} < \text{N}_2 < \text{O}_2$, air.

Key words: CF_2ClBr , plasma, degradation.

Photodissociation of CF_2ClBr at 185 nm of Ultraviolet Radiation. Duan yang et al. (Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433), Zhu Shaolong et al. (Institute of Electric Light Sources, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 24—26

The photodissociation of CF_2ClBr and its photooxidation at the existence of O_2 at 185 nm of ultraviolet radiation were studied using low pressure mercury lamp. The results showed that the dissociation of pure CF_2ClBr at 185 nm of ultraviolet radiation is a balance reaction, and the ultimate dissociation rate is about 26%. The dissociation of CF_2ClBr is a first order reaction and the rate constant is $1.70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at the existence of O_2 . The dissociation procedure of CF_2ClBr at 185 nm of ultraviolet radiation and the mechanism of its photoreaction with O_2 was discussed.

Key words: CF_2ClBr , photodissociation, photooxidation.

Computation of the A-Weighted Insertion Loss for Sound Barriers Used in Traffic Noise Control of Elevated Complex Road. Chen Ziming and Wang Shuquan (Dept. of Physics, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 27—30

In order to solve the problem of computing the insertion loss of sound barriers used on elevated complex roads, this paper presented the computation method of the A-weighted insertion loss of sound barriers installed at different positions for different types of vehicles, different speeds, and different vehicle flows. It was found that the computational results are generally in agreement with measurements, the error is less than 1.5 dB(A). This model is of practical significance for the estimation of traffic noise of elevated complex roads with sound barriers, especially at night when traffic flow is relatively low.

Key words: traffic noise, elevated complex road, sound barrier, insertion loss computation.

Basic Study for the Formation of Trihalomethanes (THMs) in Chlorination Process of Humic Acid. Pan

Jinfang and Zhang Danian (East China University of Science & Technology, Shanghai 200237), Maeda Yasuaki and Kitano Masaru (Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, Japan); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 31—33

In order to study carcinogenic by-products for example chloroform in disinfection of drinking water with chlorine, the research on reaction between low molecular weight humic acid and sodium hypochlorite which produced chloroform was carried out. The experimental results indicated that under certain temperature, certain concentration of sodium hypochlorite and pH, the amount of chloroform produced increased with the increase of the concentration of humic acid. When pH was in the range of 7.3—9.0, the chloroform-producing rate was the fastest. When pH was higher than 9.0, the chloroform-producing rate decrease with the increase of pH. The amount of chloroform produced was in direct proportion to temperature. The activated energy that chlorinated humic acid to chloroform was 51.8 kJ. So the effective way to decrease the concentration of chloroform was to decrease the concentration of humic acid in the water.

Key words: humic acid, chlorination, chloroform.

A Study on Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions Using Ultrafine Powders of Oxide Semiconductors. Dai Xiaming, Chen Yonghua et al (Beijing Fine Ceramic Laboratory, Tsinghua University, 102201, Beijing); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 34—36

The photocatalytic reductions of Cr(VI) in aqueous suspensions of ZnO/TiO_2 under UV illumination were investigated. The study had been performed by determination of the amount of Cr(VI) photoreduced at different kinds of irradiations, different reaction times, pH and organic additives. The results obtained showed that the concentration of Cr(VI) decreases apparently by the new kind of treatment. The efficiency of ZnO is higher than TiO_2 in same reaction condition. The concentration of Cr(VI) is reduced from 100 mg/L to below 0.47 mg/L after 90 min treatment by using ZnO powder as catalyst at optimum condition. It was found that the presence of organic additive and the lower pH can increase the reduction ratio of Cr(VI) . The reaction mechanism and the relation between reaction rate and Cr(VI) concentration were also discussed. The technique is convenient for existing industrial processing of reduction of Cr(VI) .

Key words: photocatalytic reduction, Cr(VI) , ZnO/TiO_2 .

Pressurized Thermogravimetric Study on the Reaction of Desulfurization by Limestones and Dolomites. Qiu Kuanrong et al. (Dept. of Coal Utilization, China, Univ. of Min. & Tech., Xuzhou 221008); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 37—39

The desulfurization reaction of limestones and dolomites was studied by pressurized thermogravimetric analysis method. Results showed that the rate of converting CaCO_3 to CaSO_4 of four limestones and two dolomites is in-