

水相中 CCl_4 和 CHCl_3 的紫外光解机理

朱承驻, 于勇, 潘循哲, 董文博, 侯惠奇* (复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

摘要: 利用瞬态吸收光谱技术研究水体污染物 CCl_4 和 CHCl_3 在紫外光照条件下的转化和归宿, 表明在 248 nm 激光作用下, CCl_4 解离为 CCl_3 和 Cl 自由基; CHCl_3 在此条件下不解离, 但加入少量的苯后即发生明显解离, 产生 CHCl_2 和 Cl 自由基. 在有氧条件下, 光解产生的 CCl_3 和 CHCl_2 自由基均与 O_2 反应分别生成 CCl_3O_2 和 CHCl_2O_2 ; 在无氧条件下, CCl_3 和 CHCl_2 则发生偶合反应分别生成 C_2Cl_6 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. 本研究还得出了一些微观速率常数.

关键词: 水相; 四氯化碳; 氯仿; 瞬态吸收光谱技术; 瞬态光谱; 自由基

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-05-0006

UV Photolysis Mechanism of CCl_4 and CHCl_3 in Water

Zhu Chengzhu, Yu Yong, Pan Xunxi, Dong Wenbo, Hou Huiqi (Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The photolysis mechanism of CCl_4 and CHCl_3 in water was studied by using transient absorption spectra. The results showed that aqueous CCl_4 was dissociated into CCl_3 and Cl radicals by 248 nm laser, and CHCl_3 was dissociated into CHCl_2 and Cl radicals after adding C_6H_6 . The radicals CCl_3 and CHCl_2 were able to react with O_2 to form CCl_3O_2 and CHCl_2O_2 respectively, or to form C_2Cl_6 and $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ without O_2 . The rate coefficients of some reactions were obtained.

Keywords: aqueous; CCl_4 ; CHCl_3 ; transient absorption spectra; radical

氯代烃作为一类耐生物降解的有机化合物是饮用水源中倍受关注的污染物. 其具有一定的水溶性和挥发性, 同时又有较强的溶脂性, 能在人体内得到生物富集进而严重危害人体健康. 此类物质多数已被确定或被认为是高度可疑的致癌物质^[1~4]. 国内外饮用水大多采用江河湖水经过滤后用氯消毒, 经研究江河湖水大多被有机污染物污染, 而氯消毒过程中又能使碳氢化合物转化成有机氯化物. Sundstrom^[5]等曾研究了低浓度条件下卤代烃的水溶液在 253.7 nm 紫外光作用下的降解情况. 但至今对于液相中 CCl_4 和 CHCl_3 的微观反应机理, 尚有许多问题未得到明确的解释. 本文利用纳秒级瞬态吸收光谱技术深入地研究了水相中 CCl_4 和 CHCl_3 的微观反应机理, 既从微观角度研究了 CCl_4 和 CHCl_3 的紫外光降解过程, 又可为工业上寻求更有效的含氯有机化合物的降

解途径提供实验依据.

1 实验

1.1 材料与试剂

四氯化碳(CCl_4)和氯仿(三氯甲烷, CHCl_3)均为分析纯(纯度 $\geq 99.0\%$). CCl_4 经如下步骤处理: 50℃下, 浓 KOH 溶液洗涤 3 次, 用水洗 3 次, 再用浓硫酸洗 5 次后用水洗数次, 最后用无水 CaCl_2 干燥, 再经蒸馏后使用. 为去除 CHCl_3 中存在的 1% 乙醇, 可以在使用前将 CHCl_3 和为其一半体积的水在分液漏斗中振荡数次, 静置分离出下层的 CHCl_3 , 再用无水 Na_2SO_4 干燥后使用. 苯为纯度 $\geq 99.5\%$ 的分析

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29777003)

作者简介: 朱承驻(1967~), 男, 硕士生, 工程师.

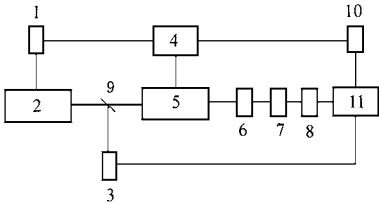
收稿日期: 2000-10-13

* 通信联系人

纯,使用前未经进一步纯化. CCl_4 和 CHCl_3 饱和水溶液均用 3 次重蒸水配制.

1.2 方法和装置

所用纳秒级瞬态吸收光谱装置由中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室研制.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,光加亮氙灯作探测自由基的光源,见图 1.



1. 延时触发器 2. 光加亮电源 3. 光电倍增管
4. 紫外激光 5. 样品池 6. 单色仪 7. 光电倍增管
8. 前置放大器 9. 分束片 10. 触发器 11. 计算机
图 1 瞬态吸收光谱装置示意图

Fig.1 Transient absorption spectra device sketch

探测光和激光交叉在 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 4 面透紫外光的石英池中,样品在测定前通高纯氮气除氧或氧气饱和 20 min ~ 30 min. 所有测量均在室温下进行(约为 20°C).

2 结果与讨论

2.1 水相中 CCl_4 的紫外光解微观机理

2.1.1 $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系在无氧条件下的紫外光解机理

将饱和 $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系(CCl_4 为 $5.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)通氮气除氧 30 min 后,在 248nm KrF 脉冲激光作用下(此时激光光强约为 50 ~ 60 mJ/Pulse),得到图 2 所示瞬态吸收光谱.

由图 2 可见,除氧 $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系在激光脉冲作用后,出现 2 个主要吸收谱带,一个在小于 300nm 处,另一个在 330nm 附近.

(1) CCl_3 自由基的分析 选择小于 300nm 的吸收谱带中 270 nm 处的吸收进行动力学分析(图 3),可见该瞬态物种具有二级衰减动力

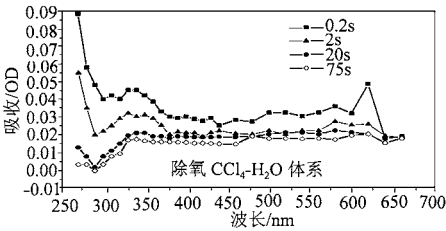
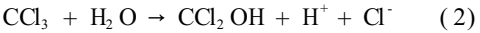
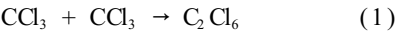


图 2 激光脉冲作用后不同时间瞬态光谱

Fig.2 Different time transient spectra after laser reaction

学行为,其二级反应速率常数 $k = 3.80 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,这与 Lesighe^[6]等得到的 $k = (3.7 \pm 0.9) \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 一致,可以推断该瞬态物种为 CCl_3 自由基.由于 CCl_3 自由基很活泼,在无氧条件下,可能存在如下反应:



由 Lesighe^[6]等的的数据得知,(2)式反应速率常数小于 $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$,本文对 270 nm 处的吸收进行一级衰减拟合,发现各数据点均偏离曲线,且一级反应速率常数为 $3.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,远大于 Lesighe^[6]等的的数据.因此,可以认为在本实验条件下,(1)式是反应的主通道.

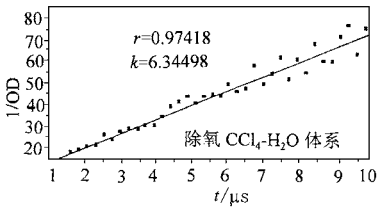
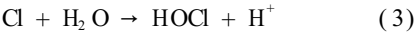


图 3 270 nm 吸收-时间曲线按二级反应拟合曲线

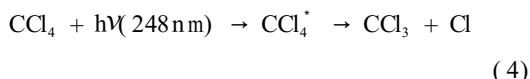
Fig.3 Absorption-time curve at 270nm
by second order reaction

(2) Cl 自由基的分析 文献[7]对 330nm 处的吸收进行动力学分析,得到在 $5 \mu\text{s}$ 后存在一个稳定的吸收峰,推断在 330nm 处的吸收有 2 个瞬态物种作用,一个是溶剂化的 Cl 自由基,另一个是 Cl 自由基与水反应的产物 HOCl^- ,如反应(3):

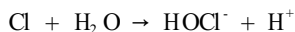


综合 330nm 和 380nm 处的吸收的分析,溶剂化 Cl 自由基的衰减符合一级反应,速率常数为 $2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 据此可推断反应(3)是 Cl 自由基消除的主通道.

综上所述,可以得到 $0\mu\text{s} \sim 75\mu\text{s}$ 时间范围内 $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系在无氧条件下的紫外光解机理为:



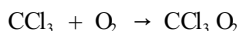
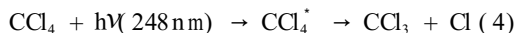
$$k = 3.80 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (1)$$



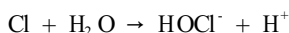
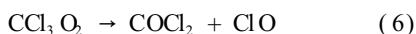
$$k = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

2.1.2 $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系在有氧条件下的紫外光解机理

用氧气饱和的 CCl_4 水溶液的瞬态吸收光谱如图 4 所示,对该吸收光谱进行分析,并结合文献[7~9],可以得到 $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系在有氧条件下的紫外光解机理为:



$$k = 3.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (5)$$



$$k = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

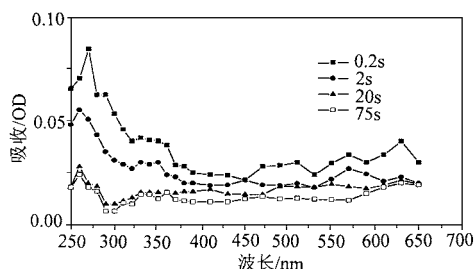


图 4 氧气饱和后水相 CCl_4 溶液的瞬态吸收光谱

Fig. 4 Transient absorption spectra of CCl_4 solution in water after oxygen saturation

2.2 水相中 CHCl_3 的紫外光解微观机理

2.2.1 CHCl_3 饱和水溶液的紫外光解研究

将 CHCl_3 饱和水溶液进行 248nm 激光光解研究(此时激光光强大约为 $40 \sim 50 \text{ mJ/pulse}$),发现无论是氮气除氧的体系还是氧气饱和的体系,它们的瞬态吸收光谱都没有明显的信号出现.

2.2.2 水相中 $\text{CHCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ 体系的紫外光解微观机理

在 CHCl_3 饱和水溶液中加入少量的苯作为光敏剂(此时激光光强大约 20 mJ/pulse),则无论是有氧或无氧条件下均可以得到很明显的信号.且在 $0.01\mu\text{s}$ 时出现很强的苯的荧光信号,这表明 C_6H_6 吸收了光达到激发态,在液相中可传能给 CHCl_3 ,再由激发态 CHCl_3^* 进行解离所致.

图 5 显示了氧气饱和的水相中 $\text{CHCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ 体系瞬态吸收光谱,在 $0.1\mu\text{s}$ 时, $\text{CHCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ 水溶液体系在解离过程中生成了一个在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 以及 $400 \sim 650 \text{ nm}$ 有很强吸收的瞬态物种.前面已提及纯 CHCl_3 饱和水溶液在这些区域没有吸收,而 C_6H_6^* 的吸收也不在此区域.据文献[10~14]可知这是一种典型的 $\{\text{C}_6\text{H}_6\text{-Cl}\} \pi\text{complex}$.在本实验中它的解离速率很快,在氮气除氧条件下它的解离速率常数为 $4.99 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (相应半寿期为 140 ns),氧气饱和条件下的解离速率常数为 $4.34 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (相应半寿期为 160 ns).

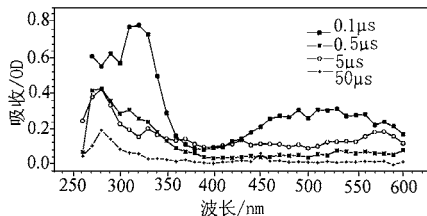


图 5 氧气饱和的水相中 $\text{CHCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ 体系瞬态吸收光谱

Fig. 5 Transient absorption spectra of $\text{CHCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ in water with oxygen saturation

水相中 $\{\text{C}_6\text{H}_6\text{-Cl}\} \pi\text{ complex}$ 的解离通道有如下可能:

时,可以由苯吸收 248nm 激光的光子再把能量传递 CHCl_3 ,使 CHCl_3 解离.因此,水体中如含吸收紫外线的有机物(如苯等)对 CCl_4 和 CHCl_3 的光解离是有利的.这也表明对于实际废水处理中可能存在相当复杂的传能过程.

(2)在水体中, O_2 对 CCl_4 和 CHCl_3 光解离的影响十分明显,在无 O_2 时,光解系产物之间发生偶合反应,生成另一类更难于解离的含氯化物如 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 和 C_2Cl_6 等;而有 O_2 存在时,产生超氧自由基,并进一步分解.因此,用光敏半导体光催化法或紫外光直接光解法光解含 CCl_4 或 CHCl_3 废水时,应在富氧条件下进行.

(3)由于地球白天受到太阳光的照射,水体中的 CCl_4 和 CHCl_3 (通过传能物质)将吸收紫外光而产生超氧自由基 CCl_3O_2 和 CHCl_2O_2 ,这些超氧自由基可以直接与生命体作用,或在人体内 CCl_4 和 CHCl_3 通过酶催化作用产生 CCl_3O_2 和 CHCl_2O_2 ,从而在脂质过氧化过程中起重要作用^[16,17].

参考文献:

- 俞誉福,叶明吕,郑志坚.环境化学导论.上海:复旦大学出版社,1997.342~348.
- 王连生.环境健康化学.北京:科学出版社,1994.62,68~69,73.
- 崔玉川,傅涛.我国水污染及饮用水源中有机污染物的危害.城市环境与城市生态,1998,11(3):23~25.
- 王业俊,许保玖,严熙世.水和废水技术研究.北京:中国建材工业出版社,1991.27~29.
- Sundstrom D W, Klei H E, Nalette T A. In vitro bioassays for toxic polychlorinated azobenzenes. Hazard. Waste Hazard Mater, 1986,3(1):101~110.
- Lesighe B, Gilles L, Woods R. Spectra and decay of trichloromethyl radicals in aqueous solution. Can. J. Chem., 1974,52:1135~1139.
- Yong Yu, Shuhui Wang, Xian-nian Liu et al. The nanosecond laser flash photolysis (LFP) transient spectra of aqueous CCl_4 solution. Spectroscopy Letters, 1999, 32(6):983~992.
- Braut D, Neta P. Pulse radiolysis of porphyrin and ferriporphyrin solution in 2-propanol-carbon tetrachloride systems. J. Phys. Chem., 1983, 87:3320.
- Moening J, Bahnamann D, Asmus K D. One-electron reduction of halothane and formation of halide ions in aqueous solution. Chem. Biol. Interact., 1983, 43:15~27.
- Bunce N J, Ingold K U, Landers J P, Luszyk J, Scaiano J C. 2,3-dimethylbutane and other alkanes in solution in the presence of benzene. J. Am. Chem. Soc., 1985,107:5464~5472.
- Raner K D, Luszyk J et al. Influence of aromatic solvents on the selectivity for photochlorination of 2,3-dimethylbutane with molecular chlorine. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111:3652~3658.
- Buehler R E, M Ebert M. Transient charge-transfer with Cl atoms by pulse radiolysis of CCl_4 solus. Nature, 1967,214:1220~1221.
- Buehler R E. Correlation of spectral data for halogen atom complexes with the donors involved. Radiat. Res. Rev., 1972, 4:233.
- Forgeteg S, Berces T. Laser flash photolysis study of chlorine atom/simple arene π -complexes in carbon tetrachloride and acetonitrile. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1993,73:187~195.
- Pan Xianming, Von Sonntag C. Hydroxyl-radical-induced oxidation of benzene in the presence of oxygen: $\text{R} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{RO}_2$ equilibria in aqueous solution. A pulse radiolysis study. Z. Naturforsch., B, Chem. Sci., 1990, 45(9):1337~1340.
- 彭安,王文华.生物无机化学.北京:北京大学出版社,1991.176~177.
- 于勇,王淑惠,侯健,侯惠奇.水相中四氯化碳的激光光解研究.化学学报,1999,57:1081~1087.