

CCl₄ 的光解微观机制研究*

潘丹霞 于 勇 董文博 郑 璐 卢 霄 姚思德¹ 侯惠奇(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433; ¹中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要 利用激光光解瞬态吸收光谱技术, 研究有氧和无氧条件下 CCl₄ 的激光光解. 结果表明, 在 248 nm 激光作用下, CCl₄ 发生了单光子吸收, 反应生成 {CCl₄-Cl} σ 电荷转移复合物、(CCl₃⁺···Cl⁻) 离子对、CCl₃O₂ 过氧自由基等瞬态物种, 它们的衰减过程是表现一级反应. {CCl₄-Cl} σ 电荷转移复合物在有氧/无氧条件下的拟合衰减速率常数分别是 $3.38 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.65 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 它的形成不受氧气含量影响. (CCl₃⁺···Cl⁻) 离子对在有氧/无氧条件下的拟合衰减速率分别为 $3.73 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.02 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 它的形成也不受氧气含量影响, CCl₃O₂ 过氧自由基需在有氧条件下形成, 拟合衰减速率是 $2.32 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

关键词: 激光光解, 四氯化碳, 闪光, 瞬态物种, 自由基

中图分类号: O644

氯代烃是一类耐生物降解、高毒性的有机化合物, 它作为工业化学品及聚合物制造的原料, 被广泛应用于工业生产和生活中. 因为它们具有挥发性和稳定性, 所以容易进入大气, 是常见的大气污染物^[1]. 它品种繁多, 包括多氯联苯、氯化二噁英、氯甲桥萘、六氯苯、DDT 等众所周知的对环境具有极大危害的“肮脏”化学品, 其中三氯甲烷、四氯化碳、氯乙烯等被美国有关部门列为已确定致癌物, 它们可以通过呼吸进入人体, 对循环系统、消化系统造成极大的损害^[2]. 有鉴于此, 掌握污染物在环境中的迁移、转化机制并采取行之有效的治理措施显得日益重要. 本文利用国内较为先进的纳秒级激光闪光光解技术研究四氯化碳的光解过程, 旨在了解紫外光对四氯化碳的微观作用过程.

1 实验部分

1.1 实验药品与气体原料

四氯化碳为上海菲达工贸有限公司生产, 分析纯 (纯度 ≥ 99.0%), 使用前经过如下过程处理: 50 °C 下, 先用浓 KOH 溶液洗涤三次, 用水洗涤三次, 再用浓硫酸洗涤三次, 再用水洗涤三次, 然后用无水 CaCl₂ 干燥, 最后经蒸馏后使用. 水为三次重蒸水, pH 范围在 5.5 ~ 8.0 之间. 氧气、氮气为上钢五厂

生产, 其纯度 ≥ 99.5%.

1.2 实验装置和方法

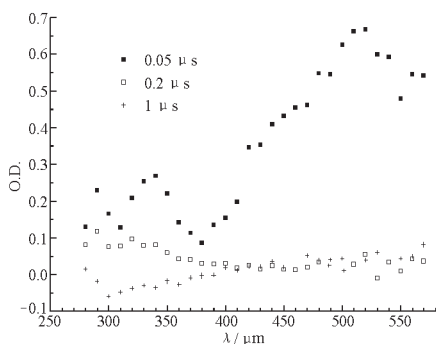
本实验采用中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室自行研制的纳秒级激光闪光光解装置, 主要性能指标如下: 激发光为 248 nm, 脉宽为 20 ns, 能量 ≤ 50 mJ · pulse⁻¹, 观测波长范围为 260 ~ 650 nm, 检测光为光加亮氙灯, 详图见文献 [3]. 样品在 1 cm × 1 cm 石英池中测定, 所有测定均在室温 (20 °C) 进行.

KrF 准分子激光器产生 248 nm 的紫外光, 被反应池中的 CCl₄ 分子吸收并产生一定数量的自由基、正负离子等活性物种, 与溶剂本身结合形成瞬态物种, 引起检测光密度的变化. 激发前后溶液的光信号经过单色仪由光电倍增管 1P28 转变为电信号, 用 HP54510B 数字示波器 (频率为 300 MHz) 和频率可调的瞬态记录仪记录并送入计算机 SUN-486 处理. 数据处理采用上海原子核所开发的数据处理系统软件 Version 6.20.

2 结果与讨论

2.1 氮气脱氧条件下 CCl₄ 的激光闪光光解

在 CCl₄ 中, 通氮气除氧 30 min 后, 进行激光光

图1 氮气脱氧条件下 CCl₄ 的瞬态吸收光谱Fig. 1 Transient absorption spectra of carbon tetrachloride saturated with N₂

解, 激光光强大约为 $35 \sim 45 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$, 得到如图 1 所示的瞬态吸收光谱. 纵坐标 O. D. 表示由于瞬态产物出现而引起的光密度变化. 图中有三个吸收谱带: 第一个 $< 300 \text{ nm}$ (峰值在 290 nm), 第二个在 $300 \sim 380 \text{ nm}$ (峰值在 330 nm), 第三个在 $400 \sim 640 \text{ nm}$ (峰值在 520 nm).

2.1.1 峰值在 290 nm 处的吸收峰表征的瞬态物种

在 248 nm 激光下对 CCl_4 进行闪光光解, 观察到一峰值在 290 nm 处的吸收峰. 我们认为, 该吸收峰与 CCl_3 自由基的产生有关, 但它不可能是 CCl_3 自由基, 因为 CCl_3 自由基在一般的紫外可见区域没有吸收峰. 这种瞬态物种可能是氮气脱氧后残留的少量 O_2 与 CCl_3 反应生成的 CCl_3O_2 自由基,

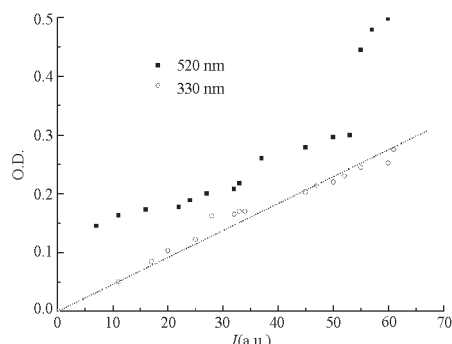


该物种的动力学行为是随着它本身含量的多少而发生变化的. 因此随着 O_2 量的不同, 它的动力学行为也不同. 我们测得不同的氮气脱氧时间下该处吸收情况如表 1 所示.

不同脱氧时间下该瞬态物种的吸收、衰减速率等均随着脱氧时间长短而变化, 该瞬态物种的寿命随着样品池中含氧量的提高而变长. 这也可以证明该处吸收峰是 CCl_3O_2 自由基 (有关 CCl_3O_2 的论

表 1 不同的氮气脱氧时间下瞬态物种 ($< 300 \text{ nm}$) 的寿命Table 1 Lifetime of transient species ($< 300 \text{ nm}$) at varying oxygen-purged time by nitrogen

Oxygen-purged time by nitrogen (min)	Lifetime of transient species (μs)
30	0.289
15	3.970
5	6.730

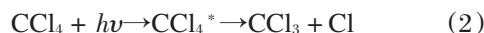
图 2 激光光强与 $520, 330 \text{ nm}$ 处吸收的关系Fig. 2 Absorption-laser intensity curve at $520 \text{ nm}/330 \text{ nm}$ ($t = 10 \text{ ns}$)

述, 见 2.2 节).

2.1.2 峰值在 330 nm 处吸收峰表征的瞬态物种

对于峰值在 330 nm 吸收谱带所表征的瞬态物种的归属, 说法很多. Washio 等^[4-9]将此区域的吸收归于二氯卡宾 (CCl_2), Chateaufeuf^[10-12]则认为是 Cl 原子, Mehnert 等^[13-15]认为是 CCl_4^+ .

我们研究了不同的激光光强下瞬态物种在 330 nm 处的吸收情况, 如图 2 所示, 发现光强与吸光度成正比. 因此, 我们认为峰值在 330 nm 处的瞬态物种是与 CCl_4 的单光子吸收后的解离过程有关,



尚未有任何关于在液相中具有较长寿命的 CCl_4 激发态的报道, 因此该处物种与 CCl_3 或 Cl 有关. 由于 CCl_3 自由基或 Cl 原子在这一区域没有吸收^[5], 我们推测该瞬态物种是 CCl_3 或 Cl 的溶剂化产物.

如果是 CCl_3 的溶剂化产物, 那么它对 O_2 含量较为敏感, 它的衰减速率、生成速率等动力学行为都应随 O_2 量而变. 我们分别测得氮气脱氧/纯氧情况下 330 nm 处的物种衰减曲线, 发现有无氧气对该瞬态物种影响不大, 曲线均可用单指数衰减来拟合, 拟合速率分别是 $3.38 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (半寿命为 205 ns) 和 $3.65 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (90 ns), 如图 3 所示. 因此, 该处不可能是 CCl_3 的溶剂化产物.

我们在 CCl_4 中加入 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, 发现在峰值 330 nm 处的吸收峰消失的速度和 540 nm 处吸收峰生成的速率一致. 由于 CCl_3 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 反应极慢, 不可能在较短时间内产生 540 nm 处的瞬态物种, 这也可以论证原体系 330 nm 处对应的不可能是 CCl_3 的溶剂化产物, 而应该是 Cl 的溶剂化产物, 它与加入的 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 快速反应, 于 540 nm 处生成 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2$, 具体反应为



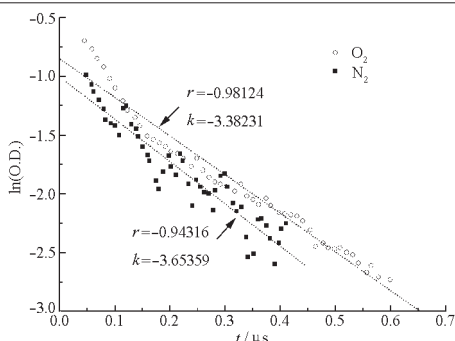
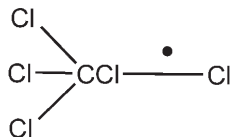


图3 氮气/氧气条件下 330 nm 处吸收按照一级衰减拟合曲线

Fig. 3 Pseudo-first-order decay at 330 nm saturated with N₂ or O₂



根据以上事实, 我们推论这是 Cl 和 CCl₄ 形成的溶剂化物质 {CCl₄ - Cl} σ 电荷转移复合物^[16], 它具有如下的结构,



2.1.3 峰值在 520 nm 处的吸收峰表征的瞬态物种

对于峰值在 520 nm 的吸收谱带表征的瞬态物种的归属, 说法更多. Washio 等^[5]认为是 (CCl₃⁺ · Cl^{δ-}) 电荷转移复合物, Gremlich 等^[7]通过纳秒级脉冲辐解研究认为是 (CCl₃⁺ - Cl⁻)_{solv}, Sumiyoshi 等^[13, 15]却认为是 (CCl₄⁺ ··· Cl⁻), Louwrier 等^[17-18]认为不是 (CCl₄⁺ ··· Cl⁻), 而是 (CCl₄ ··· Cl⁻) 电荷转移复合物, Cooper 等^[19]将此吸收区域归属于 CCl₄⁺, Buhler 等^[20-23]则认为是 CCl₃⁺, Ronayne 等^[24]则认为是 CCl₄⁺. 还有一些研究者如 van den Ende 等^[25]将其归属于离子对过程中某些产物. 此外 Suwalski 等^[18]认为在 142 K 下 CCl₄ · Cl 在脉冲辐射光谱中峰值为 470 nm. 甚至还有一些研究者提出其它一些较为独特的观点, 例如: Simons 等^[26]认为该瞬态物质是溶剂化的电子, Buhler 等^[20]曾经认为是 (RH⁺ ··· Cl⁻) 离子对.

我们研究了 520 nm 处瞬态物种在有氧/无氧条件下的衰减情况 (如图 4 所示), 发现该瞬态物种不受氧气含量的影响, 能用一级衰减来拟合, 它在有氧/无氧条件下的拟合衰减速率分别是 $3.73 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.02 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

我们又研究了溶剂的极性对该瞬态物种的影响. 分别在 CCl₄ 中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 非极性/极性试剂来观察瞬态物种的寿命变化, 结果如表 2 所

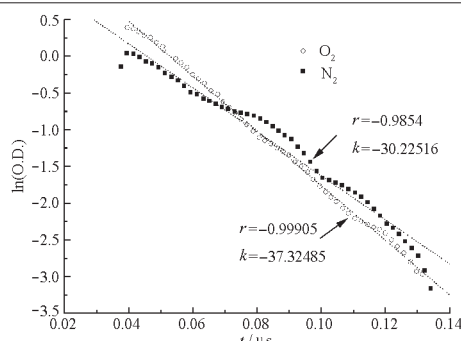


图4 氮气/氧气条件下 520 nm 处吸收按照一级衰减拟合曲线

Fig. 4 Pseudo-first-order decay at 520 nm saturated with N₂ or O₂

示. 我们发现, 该瞬态物种的寿命, 衰减情况随着溶剂极性的变化而发生明显的变化.

从以上研究表明, 峰值在 520 nm 处的瞬态物种的寿命为 26 ns, 该物种与氧气含量无关, 与溶剂极性有关. 因此, 我们推测, 它可能是 (CCl₃⁺ ··· Cl⁻) 离子对. Miyasaka 等^[27]利用 ps 级 266 nm 激光闪光解技术研究发现, 该物种在 20 ~ 25 ps 内生成, 其寿命约为 20 ns, 他们也认为该物种为 (CCl₃⁺ ··· Cl⁻) 离子对. 但由于该离子对生成极快 (ps 级), 因此, 我们认为, 只能是由 CCl₄ 通过激光解离后生成 CCl₃ 和 Cl, 再通过溶剂笼作用生成 (CCl₃⁺ ··· Cl⁻) 离子对, 反应如下,

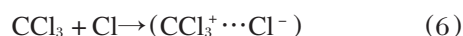
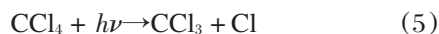


图 2 中所示 $t = 10 \text{ ns}$ 时, 520 nm 处的瞬态物种吸收与光强不成正比, 这可能是由于该处离子对形成极快 (ps 级), 而寿命又很短 (约 20 ns), 它在激光脉冲过程中 (脉宽 20 ns) 已经形成, 并已开始衰减.

综上所述, 我们认为, 在氮气脱氧条件下, 光解离出来的活性物种发生以下反应,

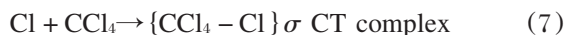


表 2 CCl₄ 中加入各种试剂时在 520 nm 处瞬态物质的寿命

Table 2 Lifetime of transient species at 520 nm before and after adding varying reagents into CCl₄

System	Lifetime in varying photocatalytic methods (μs)	
	Direct pure nitrogen	Direct pure oxygen
CCl ₄	26	20
CCl ₄ -C ₆ H ₆	17	16
CCl ₄ -C ₁₂ H ₂₆	8	10
CCl ₄ -C ₂ H ₅ OH	0	0

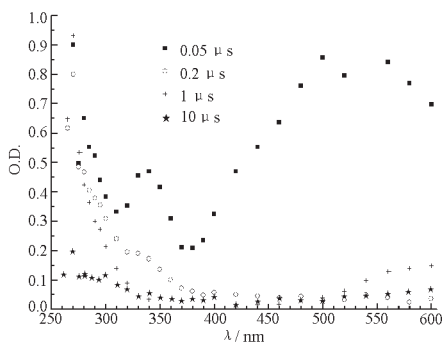
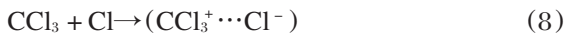


图5 氧气饱和情况下的 CCl_4 瞬态吸收光谱
Fig. 5 Transient absorption spectra of CCl_4 saturated with O_2

(吸收峰谱带峰值在 330 nm 处)



(吸收峰谱带峰值在 520 nm 处)



溶剂中有少量残留的氧与 CCl_3 作用生成 CCl_3O_2 , 形成的峰值在 290 nm 处.

2.2 氧气饱和的纯 CCl_4 体系激光闪光光解研究

在 CCl_4 中, 通纯氧 30 min 后, 进行激光闪光光解, 光强同上, 得到如图 5 所示的瞬态吸收光谱. 图中仍有三个吸收谱带: 第一个 < 300 nm, 第二个在 $300 \sim 380$ nm (峰值在 330 nm), 第三个在 $400 \sim 640$ nm (峰值在 520 nm).

关于峰值在 330 nm 和 520 nm 处的吸收峰, 根据 2.1.2 及 2.1.3 节中与氮气脱氧条件下的比较分析, 我们得出与前面一致的结论, 即峰值在 330 nm 处表征的是 $\{\text{CCl}_4 - \text{Cl}\} \sigma$ 电荷转移复合物, 峰值在 520 nm 处表征的是 $(\text{CCl}_3^+ \cdots \text{Cl}^-)$ 离子对.

关于小于 300 nm 处的吸收峰, 它的生成速率很快, 在 $0.1 \mu\text{s}$ 以内 (寿命明显比 2.1.1 节无氧条件下的吸收峰长). 根据 2.1.1 中的推论, 我们认为它表征的是 CCl_3O_2 , 根据 Brault 等^[28]测定, $\text{CCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{O}_2$ 的生成速率为

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

在有机溶剂中, 溶解氧浓度大于 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 假设反应池中 $[\text{O}_2]$ 远大于 $[\text{CCl}_3]$, 计算得到 CCl_3O_2 的生成时间约为 $(2.2 \times 10^{-3}) / (3.3 \times 10^9) \ll 0.1 \mu\text{s}$, 这与实际获得的生成速率一致. 对其衰减过程进行动力学分析, 如图 6 所示, 发现可用一级衰减来拟合, 拟合衰减速率为 $2.32 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 相应的半寿命为 30 μs . Shen 等^[29]通过分析 CCl_4 水溶

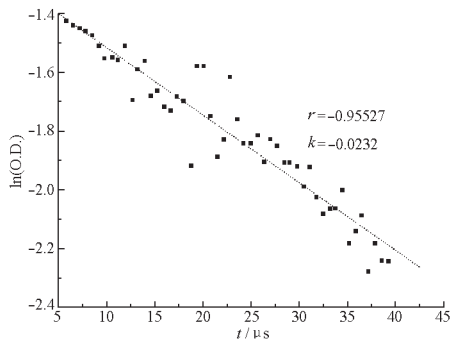
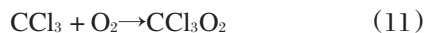


图6 氧气饱和的 CCl_4 在 290 nm 处按照一级衰减拟合的吸收曲线

Fig. 6 Pseudo-absorption curve of CCl_4 saturated with O_2 at 290 nm by first order attenuation

液的脉冲辐解瞬态吸收谱, 从理论上论证了 280 ~ 320 nm 处的物种是 CCl_3O_2 ; Chateaneuf 等^[11]通过对 CCl_4 液体的脉冲辐射瞬态吸收谱分析, 将 270 ~ 300 nm 的吸收峰也归于 CCl_3O_2 , 这与我们的结论相符合.

综上所述, 我们认为, 在氧气饱和的条件下, 紫外光解离 CCl_4 后的物质除了发生反应 (7) ~ (10) 外, 还发生如下反应,



3 结论

通过对激光闪光光解产生瞬态物种的微观机制分析, 我们认为, CCl_4 在紫外光作用下, 可以生成超氧自由基等复杂的活性物种, 它们与 CCl_4 作为污染物的复杂的光化学行为有着一定的联系. 自然界中的卤代烃作为一种耐生物降解的有机污染物, 广泛存在于水体和大气中, 它们可能通过一系列类似反应生成各种瞬态物种, 有些可以通过复杂的生物化学行为进入人体, 对人的生命活动造成一定的影响. 有关卤代烃类污染物在自然界中复杂的作用过程, 尚待进一步研究.

References

- 1 Yu, Y. F.; Ye, M. P.; Zheng, Z. J. Instruction of environmental chemistry. Shanghai: Fudan University Press, 1997: 284 [俞誉福, 叶明品, 郑志坚. 环境化学导论. 上海: 复旦大学出版社, 1997: 284]
- 2 Wang, B. S. Environmental health chemistry. Beijing: Science Press, 1994: 62 [王边生. 环境健康化学. 北京: 科学出版社, 1994, 62]
- 3 Zhu, C. Z.; Yu, Y.; Pan, X. X.; Dong, W. B.; Hou, H. Q.

- Environmental Science*, **2001**, **22**(3): 6 [朱承驻, 于 勇, 潘循哲, 董文博, 侯惠奇. 环境科学 (*Huanjing Kexue*), **2001**, **22**(3): 6]
- 4 Washio, M.; Yoshida, Y.; Hayashi, N.; Kobayashi, H.; Tagawa, S.; Tabata, Y. *Radiat. Phys. Chem.*, **1989**, **34**: 115
- 5 Washio, M.; Tagawa, S.; Tabata, Y. *Radiat. Phys. Chem.*, **1983**, **21**: 239
- 6 Buhler, R. E. *Radiat. Phys. Chem.*, **1983**, **21**: 139
- 7 Ha, T. K.; Gremlich, H. U.; Buhler, R. E. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, **65**: 16
- 8 Buhler, R. E. *Helv. Chim. Acta*, **1968**, **51**: 1558
- 9 Davis, P. D.; Schidt, J. F.; Neeley, C. M.; Hanrahan, R. F. *J. Phys. Chem.*, **1975**, **79**: 11
- 10 Chateaueuf, J. E. *Chem. Phys. Chem.*, **1989**, **164**(4): 577
- 11 Chateaueuf, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 442
- 12 Chateaueuf, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 1915
- 13 Brede, O.; Bos, J.; Mehnert, R.; Bunsenges, B. *Phys. Chem.*, **1980**, **84**: 63
- 14 Mehnert, R.; Bos, J.; Brede, O.; Naumann, W.; Bunsenges, B. *Phys. Chem.*, **1979**, **83**: 992
- 15 Sumiyoshi, T.; Sawamura, S.; Koshikawa, Y.; Katayama, M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1982**, **55**: 2341
- 16 Röhler, R. E. *Radiat. Res. Rev.*, **1972**, **4**: 233
- 17 Louwrier, P. W. F.; Hamill, W. H. *J. Phys. Chem.*, **1969**, **73**: 1702
- 18 Suwalski, J. P. *Radiat. Phys. Chem.*, **1981**, **17**: 393
- 19 Cooper, R.; Thomas, J. K. *Adv. Chem. Ser.*, **1968**, **82**: 351
- 20 Buhler, R. E.; Hurni, B. *Helv. Chim. Acta*, **1978**, **61**: 90
- 21 Gremlich, H. U.; Ha, T. K.; Zumofen, G.; Buhler, R. E. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**: 1336
- 22 Emmi, S. S.; Beggiato, G.; Caslbore-Miceli, G. *Radiat. Phys. Chem.*, **1989**, **33**: 29
- 23 Tabata, Y.; Kobayashi, H.; Washio, M.; Tagawa, T.; Yoshida, Y. *Radiat. Phys. Chem.*, **1985**, **26**: 473
- 24 Ronayne, M. R.; Guarino, J. P.; Hamill, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, **84**: 4230
- 25 van den Ende, C. A. M.; Luthjens, L. H.; Warman, J. M.; Hummel, A. *Radiat. Phys. Chem.*, **1982**, **19**: 455
- 26 Simons, J. P.; Tatham, P. E. R. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, **7**: 854
- 27 Miyasaka, H.; Masuhara, H.; Mataga, N. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **118**(5): 459
- 28 Brault, D.; Neta, P. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 3320
- 29 Shen, X.; Lind, J.; Eriksen, T. E. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 553

Study On the Laser Flash Photolysis of Carbon Tetrachloride*

Pan Dan-Xia Yu Yong Dong Wen-Bo Zheng Lu Lu Xiao Yao Si-De¹ Hou Hui-Qi
 (Institute of Environment Science, Fudan University, Shanghai 200433; ¹Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Carbon tetrachloride was subjected to transient laser flash photolysis in the presence or absence of oxygen, transient absorption spectra were observed and analyzed. The experiment indicates that a series of micro-reactions occurred under 248 nm laser by a single photon absorption of CCl₄, including the dissociation of the solvent and the formation of sophisticated substances – {CCl₄ – Cl}σ charge transfer complex, (CCl₃⁺···Cl⁻) ion pair and CCl₃O₂. These absorptions decay according to the first order kinetics, and the decay rate constants of {CCl₄ – Cl}σ charge transfer complex were obtained to be 3.38 × 10⁶ s⁻¹ and 3.65 × 10⁶ s⁻¹ in the presence and absence of oxygen, respectively, and its production has nothing to do with the oxygen. The decay rate constants of (CCl₃⁺···Cl⁻) were also gained to be 3.73 × 10⁷ s⁻¹ and 3.02 × 10⁷ s⁻¹ in the presence and absent of oxygen, respectively. However, CCl₃O₂ exists only in the presence of oxygen with a decay rate constant of 2.32 × 10⁴ s⁻¹.

Keywords: Laser photolysis, Carbon tetrachloride, Flash, Transient substance, Free radical

Received: January 5, 2004; Revised: May 1, 2004. Correspondent: Hou Hui-Qi (E-mail: fdesi@fudan.edu.cn; Tel: 021-65642293).

*The Project Supported by NSFC(20377009)