

水相 CS₂ 与 ·OH 反应的研究

房豪杰 欧阳彬 秦艳 董文博* 侯惠奇*

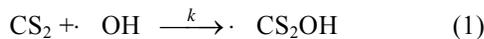
(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433; 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051. * 联系人, E-mail: hifang@fudan.edu.cn)

摘要 利用激光闪光光解技术研究了水相中氮气饱和条件下 CS₂ 与 ·OH 反应的机理. 瞬态吸收光谱的解析以及阳离子猝灭实验, 结果表明: 水相中 CS₂ 与 ·OH 反应生成了 ·CS₂OH 加合物, 而不是 CS₂⁺; 当 1 < pH < 5 时, ·CS₂OH 会继续分解生成 COS 和 ·HS, 而当 pH > 5 时, ·CS₂OH 会与 OH⁻ 反应生成 CS₂O⁻. 同时还研究了温度对水相 CS₂ + ·OH \xrightarrow{k} ·CS₂OH 反应的影响, 得到该反应活化能为 (26.9 ± 1.0) kJ · mol⁻¹.

关键词 激光闪光光解 液相 CS₂ ·OH

CS₂ 是环境中重要的硫化物, 大气中约 30% 的 COS 来源于 CS₂ 的氧化^[1]. 大量的监测数据表明, CS₂ 广泛存在于海洋表层水体^[2-4], 同时由于工业排放的影响, 陆上水体也存在 CS₂ 污染. Xie 等人^[5] 的研究指出, 海洋中 CS₂ 来源于 ·OH 自由基氧化半胱氨酸和胱氨酸; 也有研究人员推测, 水相 ·OH 氧化 CS₂ 会产生 COS^[6-8]. 由此可见, ·OH 对 CS₂ 在水体中的产生和去除起着重要的作用, 因此有必要研究水体中 CS₂ 与 ·OH 反应的机理.

Roebke 等人^[9] 用脉冲辐解方法研究了水相中 CS₂ 与 ·OH 反应的机理, 认为 CS₂ 会与 ·OH 通过如下反应生成 ·CS₂OH:

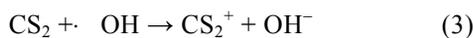


·CS₂OH 会进一步发生双分子反应生成二元酸. 简乐等人^[10,11] 用同样的方法研究了该反应, 认为在酸性条件下 ·CS₂OH 会继续与 H⁺ 反应生成 CS₂⁺:



并提出在生理条件下自由基可能诱导 CS₂ 生成 CS₂⁺ 阳离子, 从而造成对生物靶分子的氧化损伤.

已有研究表明, 气相中 ·OH 会氧化含硫化合物生成羟基加合物. 在水相中由于溶剂化效应存在会使 ·OH 参与的反应与气相不同, 相对复杂, 有文献报道水相中 ·OH 与 R₂S^[12], DMSO^[13] 等含硫物质会在酸性条件下反应生成阳离子. 那么水相中 ·OH 是否有可能直接夺取 CS₂ 的电子形成 CS₂⁺:



或者在酸性条件下通过反应(1)和(2)间接生成 CS₂⁺. 目前尚有不同的观点.

本文用 266 nm 激光光解 H₂O₂ 产生 ·OH, 采用

瞬态吸收技术研究了水相中 CS₂ 与 ·OH 的作用机理, 同时还研究了温度变化对该反应的影响.

1 实验

() 实验装置. 实验用 Nd-YAG 激光器四倍频输出 266 nm 激光(半宽度为 4~5 ns, 激光能量约为每脉冲 10 mJ). 所用激光闪光光解装置详见参考文献^[14].

() 试剂及溶液配制. 实验所用 CS₂ 及 H₂O₂ 均为分析纯, 使用前未进一步纯化, 溶液 pH 值通过分析纯高氯酸和氢氧化钠调节, CS₂ 溶液配制及浓度标定见参考文献^[14].

在本实验条件下, CS₂ 与 H₂O₂ 不反应, 这也与文献^[6,15] 报道的结果吻合. 所有溶液均通氮气饱和并在实验前几分钟配制. 若无特别说明, 实验温度均为 294 K.

2 结果与讨论

2.1 ·CS₂OH 生成的讨论

图 1 和图 2 分别是 pH 3.2 和 6.0 时 8.0 × 10⁻³ mol/L CS₂ 与 8.0 × 10⁻³ mol/L H₂O₂ 水溶液于 266 nm 激光光解后得到的瞬态吸收光谱.

比较图 1 和图 2 发现, 在不同的 pH 值条件下激光脉冲后瞬间 (<100 ns) 产生的吸收光谱相似, 根据前面的分析, 该物种可能是 ·CS₂OH 或者 CS₂⁺. 我们将从三个方面进行讨论.

(1) 有机相发生的反应与气相类似, 而已知气相中 ·OH 会氧化 CS₂ 生成 ·CS₂OH. 图 3 是在以乙腈为溶剂, 1.3 × 10⁻¹ mol/L CS₂ 与 1.0 × 10⁻² mol/L H₂O₂ 于 266 nm 激光光解后得到的瞬态吸收光谱(其中水

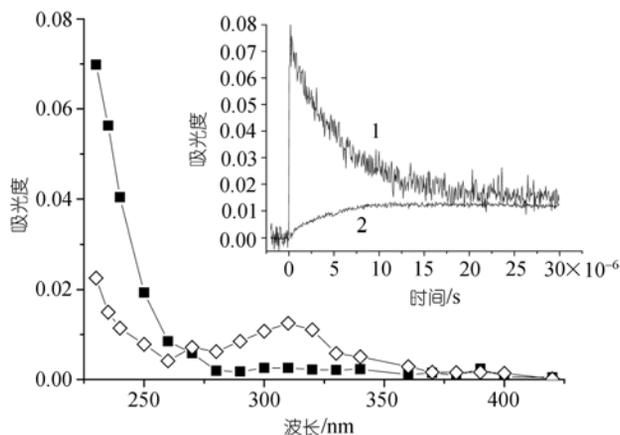


图1 pH 3.2 时水相 CS₂ 与 ·OH 反应瞬态物种吸收光谱 () 5.60×10⁻⁸ s, () 1.66×10⁻⁵ s. 插图为吸收随时间变化的曲线. 曲线 1, 230 nm; 曲线 2, 310 nm

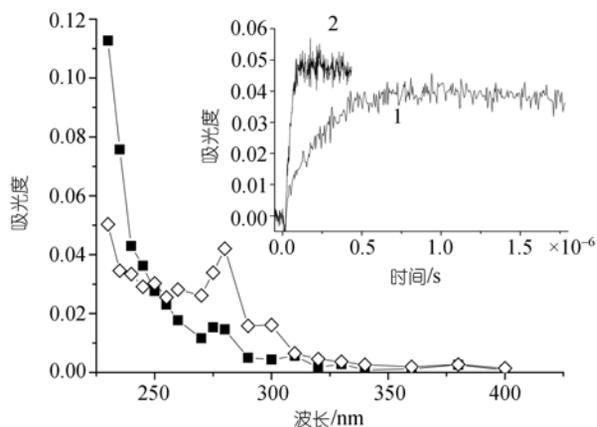


图2 pH 6.0 时水相 CS₂ 与 ·OH 反应瞬态物种吸收光谱. () 9.14×10⁻⁸ s, () 9.31×10⁻⁷ s. 插图为 280 nm 吸收随时间变化的曲线. 曲线 1, pH 6.0; 曲线 2, pH 7.0

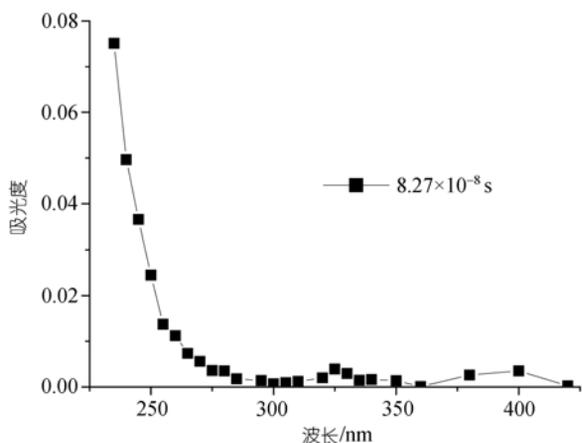
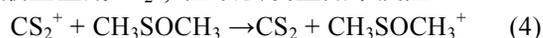


图3 pH 6.0 时乙腈相 CS₂ 与 ·OH 反应瞬态物种吸收光谱

的含量小于 0.1%), 可以看到脉冲后瞬间得到的吸收光谱与水相所得光谱相似, 因此该物种不是 CS₂⁺, 而应该是 ·CS₂OH.

(2) 根据 Lomoth 等人 [16] 的报道, 对于有机相中的反应, 用气相电离能 (ionization potential, IP) 解释反应动力学行为比氧化还原电位更为合理. 气相中 CS₂⁺ 是一种很强的有机物电离剂, 可使大部分电离能小于 9.5 eV 的有机物电离 [17,18], 因此选择二甲亚砜 (电离能为 9.01 eV [19]) 来进行 CS₂⁺ 阳离子猝灭实验. 如果溶液里生成 CS₂⁺, 应该会发生如下反应:



用乙腈做溶剂, CS₂, H₂O₂ 与二甲亚砜浓度分别是 1.3×10⁻¹, 1.0×10⁻² 和 1.0×10⁻² mol/L, 进行激光光解实验, 发现瞬态吸收信号与未加入二甲亚砜相比, 没有明显变化, 从而可以排除体系中直接生成 CS₂⁺ 阳离子的可能.

(3) 气相研究表明, CS₂⁺ 与 CS₂ 很容易发生聚合, 生成相对稳定的 (CS₂)₂⁺ 复合体 [20], 然而我们发现, 激光脉冲后产生的瞬态物种的衰减与 CS₂ 浓度无关, 这也是排除溶液中生成 CS₂⁺ 的另一个证据.

因此, 在 pH = 1 的溶液中, CS₂ 与 ·OH 反应会生成 ·CS₂OH, 不会发生电子转移反应生成 CS₂⁺.

2.2 ·CS₂OH 在不同 pH 值水溶液中的归趋

在不同 pH 值溶液中, ·CS₂OH 继续反应生成的瞬态物种也不同. 当 pH > 5 时, 如图 2 所示, 生成的瞬态物种在 280 nm 处有特征吸收, 并且它的生成速率随 pH 升高而明显加快, 图 2 中插图是 pH 为 6.0 和 7.0 时该物种的生成随时间变化的一般曲线, 我们认为该瞬态物种是 CS₂O⁻, 其生成过程如反应(5)所示.



而当 pH < 5 时, 由于 [OH⁻] 极低, 该反应被抑制, 不会生成 CS₂O⁻, 这与实验结果吻合.

当 1 < pH < 5 时, 分析图 1 中激光脉冲后 1.66×10⁻⁵ s 得到的瞬态物种吸收光谱, 它在 230~330 nm 区间有吸收, 并且在 310 nm 处有特征吸收峰, 图 1 中插图分别是 ·CS₂OH 衰减与新物种生成随时间变化的曲线, 两者有较好的相关性. 而根据文献报道 [6~8], 水相中 ·CS₂OH 会发生解离生成 ·HS 自由基和 COS:



由于 COS 特征瞬态吸收小于 250 nm [21], 因此 310 nm 处的吸收物种可能是 ·HS. 关于水相中 ·HS 的瞬态

吸收光谱报道很少, Das 等人^[22]用 193 nm 紫外光解 H₂S 水溶液得到 ·HS 的瞬态吸收在 220~320 nm; 而在气相中, 文献报道 ·HS 在 300~330 nm 有特征吸收峰^[23,24]. 因此本实验中, 可推断 ·CS₂OH 会分解生成 ·HS 和 COS.

2.3 CS₂ 与 ·OH 反应的速率常数及活化能

拟合得到水相中 21 时反应速率常数为 $1.02 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验中还发现该反应受温度影响较大, 因此维持反应条件不变(氮气饱和, pH 3.17, $8 \times 10^{-3} \text{ mol/L CS}_2$ 与 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$), 改变反应体系温度分别为 277, 283, 288, 293.8, 298.5 和 303.6 K, 得到不同温度下水相 ·CS₂OH 的生成速率常数 k . 用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得到 CS₂ 与 ·OH 反应的 Arrhenius 曲线, 如图 4 所示. 线性拟合得到如下 Arrhenius 方程:

$$\ln k = (34.09 \pm 0.61) - (3236 \pm 117)/T,$$

计算得到, CS₂ 与 ·OH 生成 ·CS₂OH 的活化能为 $(26.9 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

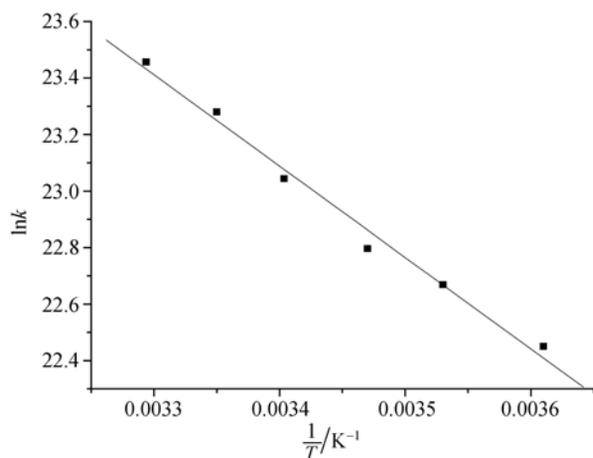


图 4 水相 ·CS₂OH 生成速率常数随温度变化的曲线

2.4 CS₂ 与 ·OH 反应对水环境的意义

水相 ·OH 自由基是一种很强的氧化剂, 地球表层水体中溶解有机物、过氧化氢、亚硝酸以及硝酸盐光解都会产生 ·OH 自由基^[25~28]. 我们的研究结果表明水体中 ·OH 氧化 CS₂ 的反应速度极快, 因此它是水体中一个重要的 CS₂ 去除途径, 并且该反应对水体中 COS 的来源也有一定的贡献. 此外, 该研究对于指导废水中的 CS₂ 处理有一定的意义, 用光解离 H₂O₂ 产生 ·OH 自由基来氧化 CS₂ 可能比化学氧化剂

(H₂O₂, O₃, Cl₂) 直接氧化和超声波降解 CS₂ 更有效.

致谢 感谢复旦大学潘循哲教授为本研究提供的意见和建议. 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 29877005).

参 考 文 献

- 1 McKee M L, Wine P H. Ab initio study of the atmospheric oxidation of CS₂. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(10): 2344~2353[DOI]
- 2 Kettle A J, Rhee T S, von Hobe M, et al. Assessing the flux of different volatile sulfur gases from the ocean to the atmosphere. *J Geophys Res*, [Atmospheres], 2001, 106(D11): 12193~12209[DOI]
- 3 Xie Huixiang, Moore R M. Carbon disulfide in the North Atlantic and Pacific Oceans. *J Geophys Res*, [Oceans], 1999, 104(C3): 5393~5402[DOI]
- 4 Kim K H, Andreae M O. Carbon disulfide in the estuarine, coastal, and oceanic environments. *Mar Chem*, 1992, 40(3-4): 179~197[DOI]
- 5 Xie Huixiang, Moore R M, Miller W L. Photochemical production of carbon disulfide in seawater. *J Geophys Res*, [Oceans], 1998, 103(C3): 5635~5644[DOI]
- 6 Adewuyi Y G, Carmichael G R. Kinetics of hydrolysis and oxidation of carbon disulfide by hydrogen peroxide in alkaline medium and application to carbonyl sulfide. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 170~177[DOI]
- 7 Adewuyi Y G, Appaw C. Sonochemical oxidation of carbon disulfide in aqueous solutions: Reaction kinetics and pathways. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(20): 4957~4964[DOI]
- 8 Appaw C, Adewuyi Y G. Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation. *J Hazard Mater*, 2002, 90(3): 237~249[DOI]
- 9 Roebke W, Schoeneshoefer M, Henglein A. The γ -radiolysis and pulse radiolysis of carbon disulfide in aqueous solution. *Z Naturforsch B*, 1973, 28(1): 12~22
- 10 简乐, 钱素平, 姚思德, 等. 二硫化碳氧化性自由基对生物靶分子损伤机理研究. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2003, 21(1): 45~48
- 11 简乐, 姚思德, 钱素平, 等. 二硫化碳自由基中间体的瞬态研究. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2004, 22(2): 87~91
- 12 Bonifacic M, Moeckel H, Bahnemann D, et al. Formation of positive ions and other primary species in the oxidation of sulphides by hydroxyl radicals. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1975: 675~685
- 13 Veltwisch D, Janata E, Asmus K D. Primary processes in the reaction of OH-radicals with sulphoxides. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1980: 146~153
- 14 房豪杰, 欧阳彬, 朱承驻, 等. CS₂ 与亚硝酸水溶液复相体系的激光闪光光解研究. *高等学校化学学报*, 2004, 25(10): 1893~1896
- 15 Elliot S. Effect of hydrogen peroxide on the alkaline hydrolysis of

- carbon disulfide. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 264~267[DOI]
- 16 Lomoth R, Naumov S, Brede O. Transients of the oxidation of pyrimidines with $\text{SO}_4^{\cdot-}$: Structure and reactivity of the resulting radicals. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 6571~6579[DOI]
- 17 Cheng Bingming, Lo Wenjui, Hung Wenching. Photoionization threshold of CS_2 in solid neon. *Chem Phys Lett*, 1995, 236: 355~361[DOI]
- 18 Hsu C S, Qian K N. CS_2 charge exchange as a low-energy ionization technique for hydrocarbon characterization. *Anal Chem*, 1999, 65: 767~771[DOI]
- 19 Akiho S, Ito O, Iino M. Flash photolysis study for reactions of NO_3^{\cdot} with sulfur compounds in acetonitrile solution. *Int J Chem Kinet*, 1989, 21: 667~676[DOI]
- 20 Gerbaux P, Flammanga R, Wentrupb C, et al. Characterization of C_2S_4 $\text{C}_2\text{S}_4^{++}$ isomers by mass spectrometry and abinitio molecular orbital calculations. *Int J Mass Spectrom*, 2001, 210-211: 31~42[DOI]
- 21 Breckenridge W H, Henry T. Ultraviolet absorption spectrum of carbonyl sulfide. *J Chem Phys*, 1970, 52(4): 1713~1715
- 22 Das T N, Huie R E, Neta P, et al. Reduction potential of the sulfhydryl radical: Pulse radiolysis and laser flash photolysis studies of the formation and reactions of $\cdot\text{SH}$ and $\text{HSSH}^{\cdot-}$ in aqueous solutions. *J Phys Chem*, 1999, 103(27): 5221~5226
- 23 Margaret N L, John U W. The band of HS. *Phys Rev*, 1939, 55: 894~898
- 24 Ramsay D A. Absorption spectra of SH and SD produced by flash photolysis of H_2S and D_2S . *J Chem Phys*, 1952, 20(12): 1920~1927
- 25 Qian Jianguo, Mopper K, Kieber D J. Deep-sea research, Part . . . *Oceanographic Research Papers*, 2000, 48(3): 741~759[DOI]
- 26 John M, James R B. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *J Photoch and Photobio A, Chemistry*, 1999, 128: 1~13
- 27 Zhou Xianliang, Mopper K. Photochemical production of carbon disulfide in seawater. *Mar Chem*, 1990, 30(1-3): 71~88[DOI]
- 28 Mopper K, Zhou Xianliang. Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, 1990, 250(4981): 661~664

(2005-04-10 收稿, 2005-06-05 收修改稿)