

氘代三氟乙醛红外多光子离解分离氢和氘

马培华 陈关城 张海生 焦洁

(中国科学院青海盐湖研究所) (青海省测试计算中心)

提要: 用 TEACO₂ 激光 9.6 μm P(26) 线红外多光子离解氘代三氟乙醛分离了氢和氘。反应物中氘代三氟乙醛含量为 2.4% 时, 分离系数达到 200, 产物中氘含量 80%。添加氦可增加分离效果, 氧的存在会引起链反应, 损失选择性。

Separation of deuterium and hydrogen by infrared multiphoton dissociation in trifluoroacetaldehyde

Ma Peihua, Chen Guanchen

(Qinghai Salk Lake Institute, Academia Sinica, Xining)

Zhang Haishen, Jiao Jie

(Qinghai Test and Computation Center, Xining)

Abstract: The separation of deuterium from hydrogen have been carried out by infrared multiphoton dissociation in trifluoroacetaldehyde with 9.6 μm P(26) line from a TEA CO₂ laser. The separation coefficient was 200 and the deuterium content of final composition was 80% from photolysis of gaseous CF₃CHO containing 2.4% of CF₃CDO. Adding helium could increase separation effect but oxygen would induce a chain reaction and lose selectivity.

一、引言

利用分子的选择性红外多光子离解效应分离同位素, 特别是分离轻同位素, 被认为是一种行之有效的方法。例如, 在三氟甲烷体系中, 通过红外多光子离解氘代三氟甲烷, 在天然丰度下, 氘和氢的分离系数已超过 2×10^4 ^[1]。鉴于氘代三氟乙醛与三氟乙醛的振动光谱在 9.68 μm 附近有较大的同位素位移^[2], 其红外多光子离解机理已有研究^[3]。我们用 TEA CO₂ 激光选择性地离解氘代三

氟乙醛, 当氢氘比为 100:2.4 时, 离解产物中含氘组分可达 80% 以上, 获得了较好的分离效果。

二、实验方法

三氟乙醛样品是按照 M. Braid 的方法^[4], 在我们实验室中制备的。样品的色谱分析结果表明 CF₃CHO 的纯度大于 98%。氘代三氟乙醛是用氘代氯化铝锂在 -5°C 下还原三氟乙酸制得氘代三氟乙醛的水合物, 在

收稿日期: 1985 年 11 月 6 日。

90°C 的五氧化二磷中脱水后, 再经多次真空精馏。样品的质谱和红外光谱分析结果, 均未发现异常峰。

激光器件与文献[3]中相同。TEA CO₂ 激光器脉冲半宽度 100 ns, 聚焦透镜为 45 cm 的单凸透镜, 焦点中心光斑直径 0.9 mm。反应器是两端带有氯化钠窗的 φ26×170 mm 圆柱形玻璃反应池。充气压力误差不大于 ±0.02 Torr。

离解产物先用液体空气冷凝后, 再送到 JGC-20K-JMS-D300 色-质联用仪分析, 未经冷凝的样品在 Specord 75 红外光谱仪定性分析。未被液体空气冷凝下来的低沸点组分由质谱仪的直接进样口进样分析。反应前后三氟乙醛的氢氘比用 JMS-D300 质谱仪测定。

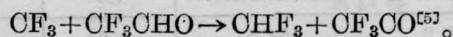
三、结果和讨论

1. 离解产物和多光子离解机理

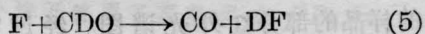
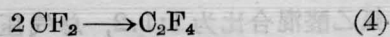
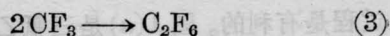
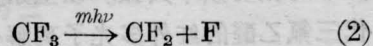
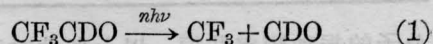
用聚焦的 10.6 μm P(8) 线脉冲 CO₂ 激光辐照三氟乙醛, 激光能量为 0.05~0.5 J, 反应池中三氟乙醛气压为 0.02~2 Torr 时, 离解产物的色谱、色-质谱和红外光谱分析结果表明: 三氟乙醛红外多光子离解的主要产物是 C₂F₆、C₂F₄、CO, 另外还有微量的 CH₂=CF₂、CF₃-CF₂-CF₃、CF₃-CHF₂ 和 H₂。在实验过程中, 经过多次循环后, 在玻璃反应池里表面可以看到明显的由于 HF 腐蚀而使玻璃变毛的情形。因此, 含氢、氘的主要产物是 HF 和 DF。

当用纯的氘代三氟乙醛在 9.6 μm P(26) 线脉冲 CO₂ 激光辐照下进行红外多光子离解时, 离解产物的色谱流出曲线与三氟乙醛红外多光子离解产物的色谱流出曲线几乎完全一样, 主要的质谱碎片也完全相同, 即离解产物主要是 C₂F₆、C₂F₄ 和 CO。1:1.2 的三氟乙醛和氘代三氟乙醛的混合气体被 9.6 μm P(26) 脉冲 CO₂ 激光辐照时, 氘代三氟乙醛位于 2150 cm⁻¹ 的特征吸收峰明显下降, 而三

氟乙醛位于 2864 cm⁻¹ 的特征吸收并无明显下降。可见, 反应过程中并不存在 CF₃ 自由基与 CF₃CHO 或 CF₃CDO 的链引发反应



此外, 光解脉冲数与离解率的关系也表现出一级反应的特征。因此, 低压下, 氘代三氟乙醛红外多光子离解可能的的主要反应有:



2. 氢氘分离效果

在 CO₂ 激光 9.6 μm 带 P(26) 线与 10.6 μm P(6) 线之间, CF₃CDO 的 ν₃ 振动带与 CF₃CHO 的 ν₁₂ 振动带存在约 70 cm⁻¹ 的同位素位移, 而且 CF₃CDO ν₃ 模的振子强度比 CF₃CHO 的 ν₁₂ 振动模的振子强度高 5 倍以上, 根据文献[2]的结果, 三氟乙醛较低能级上的能态密度很大, 多光子离解中频率与离解率的关系并没有出现明显的“红移”; 氘代的结果, 会使氘代三氟乙醛低能级上的能级密度变得更密集, 从而使激光频率严格地与

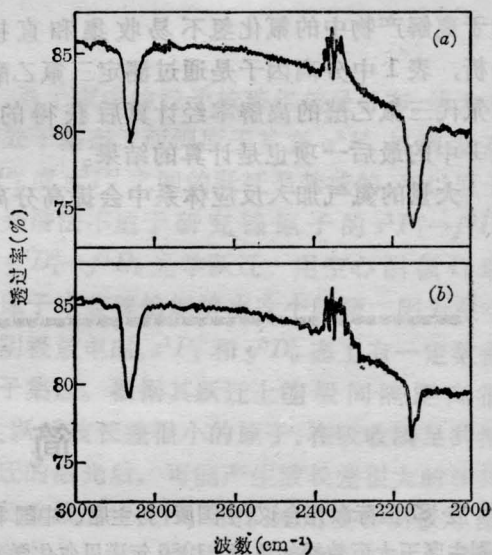


图1 光解前后三氟乙醛的部分红外光谱变化
(a) 反应前 (b) 反应后

表1 氘代三氟乙醛红外多光子离解分离氢-氘的实验结果

总气压 (Torr)	反应前混合气中氘代样品含量(%)	激光能量 (J)	脉冲数	三氟乙醛的离解率(%)	氘代三氟乙醛的离解率(%)	分离因子 (β)	氟化氢中氟化氘的含量(%)
2.2	54.5	0.23	500	8	44	5.5	87
1.06	2.4	0.23	500	0.45	34	79	64
1.04	3.5	0.22	500	0.63	31	50	64
1.58 (100 TorrHe)	2.4	0.17	1000	0.29	58	200	86

分子的振动频率共振。以上条件对于通过氘代三氟乙醛的红外多光子离解分离氢和氘的过程是有利的。图1(a)是三氟乙醛与氘代三氟乙醛混合比为1:1.2,总气压为2.2Torr的样品的部分红外光谱图。经过 $9.6\mu\text{m P}$ (26) (1041.28 cm^{-1}) 线 0.2 J 的 500 激光脉冲光解后,从图1(b)中看到位于 2150 cm^{-1} 的氘代三氟乙醛的 ν_1 吸收峰明显降低,而位于 2864 cm^{-1} 的三氟乙醛的吸收峰下降幅度不大。表1中概括了通过氘代三氟乙醛的红外多光子离解分离氢和氘的实验结果,表1中分离因子 β 的定义是:

$$\beta = \frac{[\text{DF}/\text{HF}]_{\text{产物中}}}{[\text{CF}_3\text{CDO}/\text{CF}_3\text{CHO}]_{\text{反应前}}}$$

$$= \frac{\text{氘代三氟乙醛的离解率}}{\text{三氟乙醛的离解率}}$$

由于离解产物中的氟化氢不易收集和直接分析,表1中分离因子是通过测定三氟乙醛和氘代三氟乙醛的离解率经计算后获得的,表1中的最后一项也是计算的结果。

大量的氘气加入反应体系中会提高分离

系数。可是在反应及配气过程中一定要防止氧气漏入反应池中,这是影响分离效果的一个关键性的条件。氧参加反应的结果会使离解产物和反应机理发生变化,生成 CF_3O 、 CF_4O 、 $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}_2$,特别是会引起三氟乙醛的链反应,损失同位素选择性^[6]。

从我们的实验结果看,红外多光子离解氘代三氟乙醛可以得到较好的氢-氘分离效果。可是,在通常条件下三氟乙醛中的氢与重水并不存在同位素交换反应。因此,在混合条件下的氢氘交换反应,多光子离解的条件性实验等方面尚需做进一步的工作。

参 考 文 献

- [1] I. P. Herman, J. B. Marling; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 516.
- [2] C. V. Berney; *Spectrochimica Acta*, 1969, **25**, 793.
- [3] 陈关城等;《科学通报》, 1985, **16**, 1233.
- [4] M. Braid, H. Iserson; *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4027.
- [5] M. H. Liu et al.; *Inter. J. Chem. Kinet*, 1977, **9**, 589.
- [6] 马培华,陈关城;待发表。

简 讯

应'87国际激光会议(中国厦门)主席、中国科协副主席王大珩教授的邀请,1986年诺贝尔化学奖获得者、美国加州大学(伯克利)的李远哲教授将在'87国际激光会议全体大会上作题为:"New Appro-

ach for IR Absorption Spectroscopy of Gaseous Iohic Cluster"的特邀报告。

(罗宁一)