

# 二甲基硫醚光解及二甲基二硫醚生成速率研究\*

钟晋贤 杨文襄 牟玉静 李 哲

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

陈大舟

(中国标准物质研究中心, 北京 100013)

**摘要** 用低压汞灯照射二甲基硫醚(DMS), 在 20m 的长光池中用富里叶红外光谱仪测量其光解产物, 结果表明二甲基硫醚光解生成二甲基二硫醚(DMDS)和乙烷。测量其不同光照时间的光解产物, 结果表明  $\ln \frac{C_0}{C} - t$  在直角坐标上是一条直线, 说明了二甲基二硫醚生成按一级反应进行, 其生成的速率常数为  $8.70 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 。用低压汞灯照射  $\text{DMS} + \text{H}_2\text{O}_2$  体系, 富里叶红外光谱检测其产物, 在有足够的  $\text{H}_2\text{O}_2$  情况下, 生成了  $\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。在辐照  $\text{DMS} + \text{NO}$  体系时, 富里叶红外光谱仪检测产物为  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{CH}_3\text{SNO}$ , 探讨了其反应机理。

**关键词** 光解, 二甲基硫醚, 二甲基二硫醚, 生成常数。

二甲基硫醚(DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )是还原性的化合物, 它主要是由海洋生物产生, 估计每年有 30—60t 释放到大气<sup>[1-3]</sup>, DMS 化学在大气硫循环中起着重要作用, 影响全球生态环境和气象变化<sup>[4]</sup>, 国外对它在大气中的光化学变化进行了大量的研究。笔者利用 253.7nm 波长的低压汞灯, 研究了 DMS 光解, 及其与  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 NO 的反应, 用富里叶红外光谱仪测量其光解产物; 从不同照射时间所测的产物变化, 研究了二甲基二硫醚(DMDS,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ )生成速率, 探讨了  $\text{DMS} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{DMS} + \text{NO}$  光化学反应机理。

将光照池接到真空系统中抽空, 当真空表上显示 4mbar 时, 再关闭阀 8, 开阀 12, 使 DMS 进入反应池中约 50mbar。

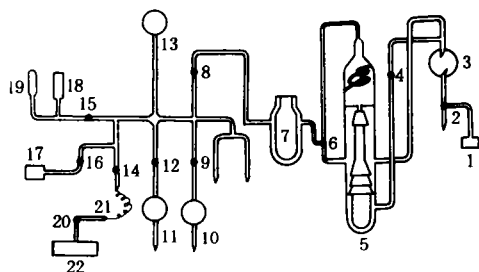


图 1 配气装置

1. 真空泵 2. 真空阀 3. 缓冲瓶 4. 真空阀 5. 扩散泵  
6. 三通真空阀 7. 冷阱 8, 9, 12, 14, 15, 16, 20. 无油真空阀  
10. NO 瓶 11. DMS 瓶 13. 真空表 17. 毫巴表  
18, 19. 真空计 21. 硅垫 22. 光照池

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

DMS: 纯度 99%, 美国 Aldrich 公司生产。

过氧化氢: 分析纯, 浓度 30%, 天津东方化工厂生产。

氧化氮: 纯度 97%。

### 1.2 气体配制

实验中所用气体配制装置见图 1。将系统抽空到 13.33Pa, 加液氮于冷却瓶中, 使系统真空达 1.333Pa 以下, 连接 DMS 的器瓶, 并用液氮冷却瓶 11, 经几次将 DMS 灌入瓶 11 中。用同样的方法把 NO 灌入瓶 10。

为了使  $\text{H}_2\text{O}_2$  灌入光照池, 在光照池未连接到系统时, 先将一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  注入光照池中, 再

### 1.3 光照实验

光照池为一根  $\varphi 5 \times 20\text{cm}$  的玻璃管, 两边用光学石英片做窗口, 低压汞灯为光源, 其功率为 125W, 弧长 6cm, 辐射波长 90% 为 253.7nm, 辐射光强度为  $5.4\text{mW}/\text{cm}^2$ , 在暗箱中进行照射。

### 1.4 富里叶红外吸收光谱仪测定光解产物

使用的仪器是 Nicolet 60 Saß 富里叶红外吸

收光谱仪,检测器 MCT-B 型,测量池光程为 20m,波数范围 400—4000 $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 2 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描累加数为 64 次。

## 2 结果和讨论

### 2.1 DMS 光解

用真空配气装置将 50mbar 的 DMS 装入反应池中,在暗箱中用低压汞灯照射,然后将样品移入已抽空的长光池中,用富里叶红外光谱仪测量其光解产物,图 2 是富里叶红外吸收光谱图,其中 A 表示光照 2h 产物的红外吸收光谱,对图 2 分析表明,吸收峰 950, 1303, 1429, 1531 和 1535 $\text{cm}^{-1}$  是 DMDS 吸收峰, 2890, 2930 和 2950 $\text{cm}^{-1}$  是乙烷吸收峰。

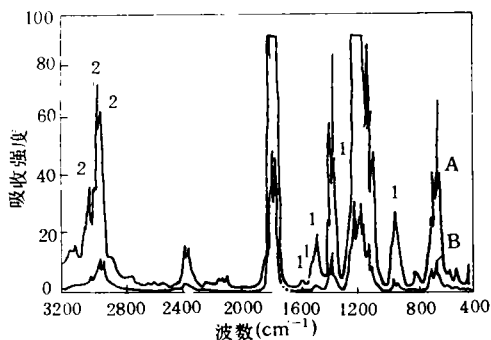
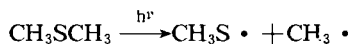


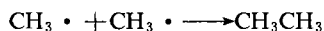
图 2 DMS 光照 2h(A)和未光照(B)红外吸收光谱  
1. DMDS 2.  $\text{C}_2\text{H}_6$

图 2 中的 B 表示未光照时 DMS 红外吸收光谱,从相应的 DMDS 和乙烷的吸收位置上都显示出吸收峰,说明了 DMS 在黑暗中也进行反应。

从测出的光解产物,推断可能有如下的反应,首先是 DMS 在 253.7nm 的紫外光作用下,产生如下的光解反应:



$\text{CH}_3\text{S} \cdot$  及  $\text{CH}_3 \cdot$  可进一步发生反应,生成  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  及  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,表示如下:



由于  $\text{CH}_3\text{SS}$  是比较稳定的基因,因此由  $\text{CH}_3\text{S}$  生成  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  是合理的。

### 2.2 DMDS 生成速率

DMS 的浓度控制在 50mbar,反应池和汞灯的强度都不变,变化光照时间,富里叶红外光谱仪测的 DMDS 红外吸收值结果见表 1。

表 1 不同光照时间的 DMDS 红外吸收值  
(波数 950 $\text{cm}^{-1}$ )

| 光照时间(h)             | 0 | 1     | 2     | 4     | 5     | 6     |
|---------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸收值                 | 7 | 9     | 14    | 28    | 36    | 46    |
| $\ln \frac{c_0}{c}$ | 0 | -0.25 | -0.69 | -1.39 | -1.64 | -1.88 |

表 1 列出了在光照 0、1、2、4、5 和 6h 后测的 DMDS 吸收强度(相当于 DMDS 浓度)。生成速度可由下式表示:

$$\frac{dc}{dt} = Kc^n$$

其中,  $c$  为 DMDS 的生成浓度,  $t$  为反应时间,  $K$  为反应常数,  $n$  为反应级数。将实验的结果作成  $\ln \frac{c_0}{c}$  与光照反应时间的图,从图可以看出  $\ln \frac{c_0}{c} - t$  是一条直线(图 3)。可见 DMDS 的生成是按照一级反应进行。从图的直线,求出其斜率为  $8.70 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ,这是 DMDS 在室温下的生成常数。

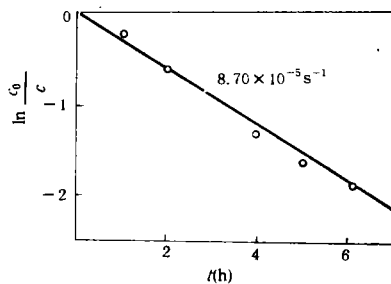


图 3  $\ln \frac{c_0}{c} - t$  图

### 2.3 DMS+ $\text{H}_2\text{O}_2$ 光化学反应

在装有 50mbar 的 DMS 样品池中,用微量注射器注入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,在辐照箱中进行照射,照射 10h 后,将样品转移到已抽空的长光池中,用富里叶红外光谱仪测量其产物的红外光谱,图 4 是少量(10 $\mu\text{l}$ ) $\text{H}_2\text{O}_2$  光照产物谱图,峰 825, 979, 1203, 1334 和 1405 $\text{cm}^{-1}$  是与  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  的吸收峰吻合,峰 950, 1303, 1429 和 1531 $\text{cm}^{-1}$  是与

$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  的吸收峰相吻合,但图 4 中并未发现

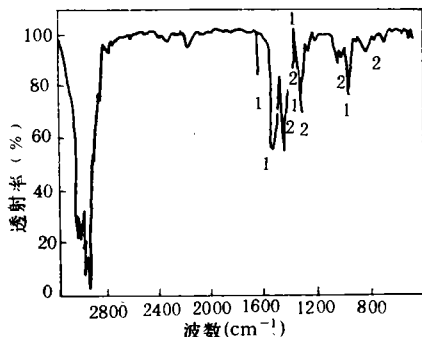


图 4  $\text{DMS} + \text{H}_2\text{O}_2$  (少量) 光照 10h 红外光谱

1.  $\text{DMS}$  2.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

$\text{CH}_2\text{O}$  的吸收峰。

图 5 是在 50mbar  $\text{DMS}$  反应池中,加入足够量 (50 $\mu\text{l}$ ) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  光照产物谱图。从图 5 可以看出,除了有 825, 979, 1203, 1334 和 1405 $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  吸收峰外,也发现了 1743, 1753 和 1763 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰,表明产物中有  $\text{CH}_2\text{O}$  生成。

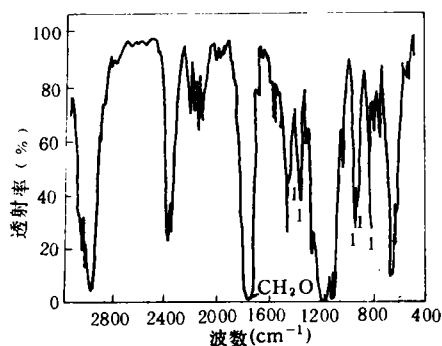
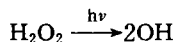


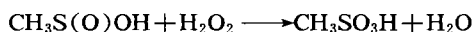
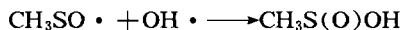
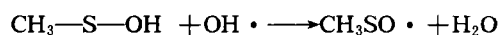
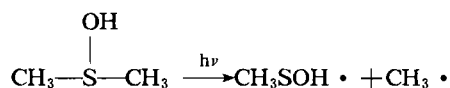
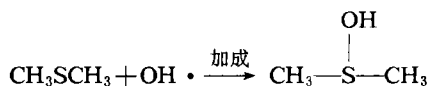
图 5  $\text{DMS} + \text{H}_2\text{O}_2$  (足够量) 光照 10h 红外光谱

1.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

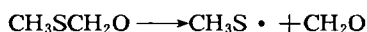
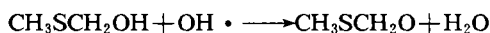
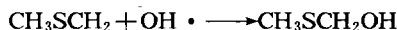
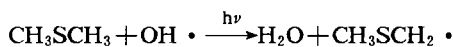
由此可知,在有足够的  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时,  $\text{DMS}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  可能发生如下的几种反应。首先  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 253.7nm 的紫外光作用下按下式光解<sup>[6]</sup>:



活泼的  $\text{OH}$  自由基,可与  $\text{DMS}$  发生下面反应:



另外,  $\text{OH}$  自由基又能与  $\text{DMS}$  发生下列反应:



这些反应比较复杂,有光解,加成和自由基反应等导致最后生成比较稳定的  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  和  $\text{CH}_2\text{O}$ ,所以在图 5 的产物谱图中具有它们的吸收峰。没有足够量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,未能将  $\text{DMS}$  氧化成  $\text{CH}_2\text{O}$ ,产物中只测出  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  和  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ 。

## 2.4 $\text{DMS} + \text{NO}$ 光化学反应

用配气装置,首先将 5mbar  $\text{NO}$  装入样品池中,然后再装入 50mbar 的  $\text{DMS}$ ,样品在辐照箱中照 6h,再将样品转移到长光池中,用富里叶红外吸收光谱仪测量其产物,图 6 是其红外吸收光谱图。

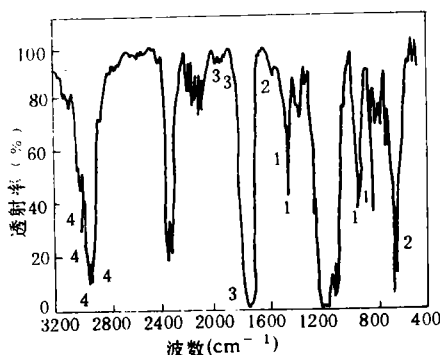
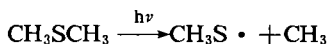
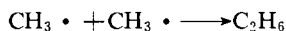
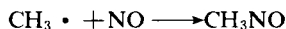
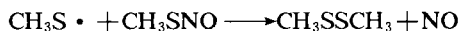
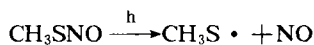
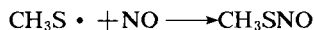


图 6  $\text{DMS} + \text{NO}$  光照 6h 红外光谱

1.  $\text{DMS}$  2.  $\text{CH}_3\text{SNO}$  3.  $\text{NO}$  4.  $\text{C}_2\text{H}_6$

从图 6 可知,其中 950, 1303, 1429, 1531 和 1535 $\text{cm}^{-1}$  的峰与  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  的峰相吻合,这表明产物中有  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ; 2890, 2930, 2950—3040 $\text{cm}^{-1}$  吸收峰与  $\text{C}_2\text{H}_6$  吸收峰相吻合,这表明产物中有  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 1800, 1900 和 1950 $\text{cm}^{-1}$  吸收峰与  $\text{NO}$  峰相吻合,表明产物中还有  $\text{NO}$ ; 648 和 1536 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰与  $\text{CH}_3\text{SNO}$  吸收峰相吻合,表明产物中有  $\text{CH}_3\text{SNO}$  生成。从这些化合物,可知其光解机理为:





由于 NO 是贫氧化合物, 不能将 DMS 氧化成  $\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。

## 参考文献

- 1 Brutseert W and Jirke G H. Gas Trasfer at Water surfaces. Reidel Dordrecht.. 1984; 549
- 2 Andreae M O, Ferek R J et al. . J. Geophys. Res. . 1985 **90**: 12891
- 3 Andreae M D and Barnard W R. Marine Chemistry.. 1984, **14**: 267
- 4 Charlson R J and Lovelock J E et al. . Nature. . 1987, **326**: 655
- 5 Volman D H. Advances in photochemistry Vol. 1, New York: Interscience, 1963; 43

## 1991—1993 年美国《化学文摘》(CA)千名表中的中国科技期刊

据美国《化学文摘资料来源索引》(Chemical Abstracts Service Source Indes)的统计资料, 1991—1993 年(各年度按从上年 7 月至本年 6 月统计, 如 1993 年是指 1992 年 7 月至 1993 年 6 月), 我国科技期刊有 62 种入进 CA 千名表。其名称与名次见下表。

| 期刊名称          | CA 千名表中的名次 |      |      | 期刊名称            | CA 千名表中的名次 |      |      |
|---------------|------------|------|------|-----------------|------------|------|------|
|               | 1993       | 1992 | 1991 |                 | 1993       | 1992 | 1991 |
| 高等学校化学学报      | 94         | 167  | 238  | 有机化学            | 808        | 784  | 613  |
| 分析化学          | 134        | 152  | 182  | 材料保护            | 814        | 853  |      |
| 中国化学快报(英文版)   | 238        | 174  |      | 天然气化工           | 831        |      |      |
| 科学通报(英文版)     | 243        | 360  | 315  | 光谱学与光谱分析        | 840        | 716  | 747  |
| 金属学报          | 380        | 519  | 489  | 钢铁              | 850        |      | 902  |
| 化学学报          | 386        | 361  | 297  | 中国医院药学杂志        | 869        |      |      |
| 中国医药工业杂志      | 452        | 478  | 405  | 化学世界            | 878        | 510  | 615  |
| 药学报           | 456        | 517  | 501  | 合成橡胶工业          | 891        |      |      |
| 色谱            | 469        | 852  | 500  | 环境科学            | 899        |      | 912  |
| 应用化学          | 472        | 595  | 451  | 高校化学研究(英文版)     | 924        |      |      |
| 物理学报          | 502        | 455  | 417  | 中国化学会会志(台湾)     | 929        | 931  |      |
| 光学学报          | 560        | 796  |      | 无机化学学报          | 937        | 735  | 827  |
| 化学通报          | 607        | 551  | 434  | 植物学报            | 938        |      | 925  |
| 物理化学学报        | 639        | 583  | 519  | 半导体学报           | 973        | 959  | 817  |
| 化学试剂          | 653        | 654  | 678  | 中国抗生素杂志         |            | 299  |      |
| 中国激光          | 656        | 963  | 795  | 中国金属科学技术杂志(英文版) |            | 473  |      |
| 生物化学杂志        | 666        | 705  |      | 石油化工            |            | 576  | 714  |
| 中国物理快报(英文版)   | 668        | 795  | 836  | 化学与粘合           |            | 732  |      |
| 分析试验室         | 672        | 617  | 469  | 化工学报            |            | 752  |      |
| 中草药           | 679        |      | 966  | 天然产物研究与开发       |            | 755  |      |
| 冶金分析          | 689        | 783  | 402  | 上海环境科学          |            | 760  | 730  |
| 理化检验—化学分册     | 709        | 468  | 199  | 华东化工学院学报        |            | 764  | 979  |
| 核技术           | 711        | 831  | 759  | 大学化学            |            | 877  |      |
| 北京医科大学学报      | 720        |      |      | 分析测试通报          |            | 909  | 717  |
| 中国药理学报        | 727        | 721  | 595  | 生物化学与生物物理学报     |            | 914  | 924  |
| 高分子材料科学与工程    | 729        | 529  | 732  | 高分子学报           |            |      | 475  |
| 金属热处理         | 745        | 740  | 829  | 岩矿测试            |            |      | 574  |
| 中国药学杂志        | 757        |      | 773  | 生物化学杂志          |            |      | 764  |
| 高能物理与核物理      | 781        | 682  | 837  | 化学(台湾)          |            |      | 882  |
| 中国科学 B 辑(英文版) | 793        | 954  | 869  | 催化学报            |            |      | 909  |
| 兰州大学学报(自然科学版) | 804        |      |      | 环境化学            |            |      | 947  |

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 19—22

A typical region with various types of topography extended from the Taihang Mountains to the ancient course of the Yellow River was selected to study the relationship between the contents of the available species of six trace elements in soil, which were essential for plants to grow, and the topographical changes. The results show that the level of water soluble boron species in soil was increasing with the topography dropping; the level of easily reducible manganese species changed in consistence with the topography; the level of molybdenum species was the lowest in mountainous areas and lowlands; the level of zinc was generally lower in most areas; and the level of copper was middle or higher in all the soils of various topographies. The results obtained provide a scientific basis for the application of trace elements fertilizers to soil and the studies to find the causes for abundance or deficiency of various elements in different topographies.

**Key words:** topography, trace elements, soil.

**Study on the Methane Emission from Spring Rice Fields in Beijing.** Zhang Jianbo et al. (Center for Environ. Sciences, Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 23—26

The emission of methane ( $\text{CH}_4$ ) from spring rice fields under different field managements was measured in Beijing in 1991. Under the traditional practice of local agricultural management, the  $\text{CH}_4$  emission flux was found to have a mean value of  $8.7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . The seasonal variation in  $\text{CH}_4$  emission was observed with the peak values occurred in the tillering and flowering phases. The redox potential in soil was found to be correlated with  $\text{CH}_4$  emission. The organic manures applied in field resulted in an increased  $\text{CH}_4$  emission. Intermittent irrigation on a scientific basis to have an alternating dry and flooded paddy may be an effective way to increase rice yield and to reduce  $\text{CH}_4$  emission. Direct dry-sowing technology may largely out down  $\text{CH}_4$  emission but may reduce rice yield that needs to be further studied.

**Key words:** methane emission, rice field, emission flux, field management.

**Study on the Photolysis of Dimethyl Sulfide and the Rate Constant of Forming Dimethyl Disulfide.** Zhong Jinxian, Yang Wenxiang et al. (Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 27—30

Dimethyl sulfide (DMS) was irradiated with a low pressure mercury lamp and then the photolytic products were detected with a Fourier transform infrared spectroscope in a long path cell of 20m at different times. The results show that dimethyl sulfide was photolyzed to form dimethyl disulfide and ethane by following a first order reaction, with a

rate constant of  $8.70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  for the formation of dimethyl disulfide. A system of  $\text{DMS} + \text{H}_2\text{O}_2$  and a system of  $\text{DMS} + \text{NO}$  were also studied by using the same method. It was found that in the presence of sufficient  $\text{H}_2\text{O}_2$ , DMS was photolyzed to form  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ . In the case of  $\text{DMS} + \text{NO}$ , the photolytic products were  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{CH}_3\text{SNO}$ .

**Key words:** dimethyl sulfide, photolysis, rate constant of reaction.

**Pilot Study on the Industrialized Production of chrome Pig Iron Smelted from a Sintered Chrome Slag Ore.** Liu Dayin and Zhou Caixin et al. (Dept. of Environ. Eng., Huangshi College 435000); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 31—34

A pilot study on the industrialized production of chrome pig iron was carried out in a small-sized blast furnace of  $30 \text{ m}^3$  by using a sintered ore of chrome slag as flux.  $\text{Cr}(\text{VI})$  in chrome slag was reduced at a rate of near 100% and more than 94% of total chromium were reduced metallizationally. The consumption of slag per tonne of product iron was 2.298t on average with the maximum of 2.785t. For smelting a chrome pig iron containing more than 10% Cr, it was necessary to simultaneously add chromite in order to increase the level of chromium. By keeping the furnace temperature at over 1480K, controlling the alkalinity at a lower level and adding the subsidiary burden to reduce the melting point of furnace slag, the mobility of furnace slag was significantly improved that resulted in the successful separation of iron from slag. The secondary pollution during the pilot study was monitored and it was found that it was necessary to control the dispersion of blast furnace gas in order to reduce the deposition of dust from the production process.

**Key words:** chrome slag, use of waste as a resource, blast furnace, iron smelting, chrome pig iron.

**Study on the Application of Activated Coal Ashes in Rubber Products.** Lu Yaojiao, Zhang Jishuang et al. (Dept. of Environ. Eng., Hunan University, Changsha 410082); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 35—39

A study was carried out on the application of many kinds of activated pulverized coal ashes to replace activated calcium carbonate, light calcium carbonate or medium- super carbon black as fillers or reinforcers in rubber products. The results show that better activating agents are one of key factors to obtain the activated pulverized coal ashes of high quality, and the particle sizes and surface properties of the coal ashes are the major factors affecting the mechanical performances of composite materials. The use of both better activators and dry grinding activation processes can incorporate the above factors to obtain more preferable activated coal ashes, allowing them to be well compatible with organic components, which are coupled with its