在 H_2O_2 存在下 CH_3Br 和 $CHBr_3$ 光解特性*

钟晋贤 张德强 陈大舟

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085) (中国标准物质研究中心, 北京 100013)

摘要 模拟大气条件, 研究了 $CH_3Br + H_2O_2$, $CHBr_3 + H_2O_2$ 两个体系的光解特性. 这些体系在 253.7nm 的紫外光照射下 H_2O_2 产生了 OH 自由基, OH 自由基与 CH_3Br 和 $CHBr_3$ 反应, 在 20m 的长光程气体池中用 FTIR 测量这些反应产物, 发现在 $CH_3Br + H_2O_2$ 体系其光化学反应产物为 CO, CO_2, CH_2O 和 H_2O, 对 $CHBr_3 + H_2O_2$ 其光化学反应产物为 CO, CO_2, $COBr_2$ 和 H_2O, 解释了可能发生的光化学反应.

关键词 光解, OH 自由基, 溴代烷烃.

大气中的溴代烷烃来自海洋生物的释放和人为的排放, 我国每年生产溴代烷烃几千 t, 作为农药及仓库的熏蒸剂直接排放到大气中. 科学家已证实, 溴原子破坏臭氧的能力要比氯原子大 100 倍[1-6], 所以它更容易参与破坏臭氧的循环反应. 为此环境工作者为了弄清破坏臭氧层的原因和南极臭氧洞的生成, 除了对氮氧化物、氟氯碳化合物研究外, 有必要对溴代烷烃类化合物进行研究, 模拟对流层的条件, 研究溴代烷烃与 OH 自由基或氧在紫外线的辐照下发生的反应及其产物. 笔者已报道过关于溴代烷烃在 H_2O_2 和氧气存在时光氧化反应的特征[7]. 本文研究溴代烷烃在仅有 H_2O_2 存在时的光解特性.

1 实验部分

1.1 化学试剂

CH_3Br: 分析纯, 纯度> 98% (江苏激素所生产);

$CHBr_3$: 分析纯, 纯度> 98% (北京通县化工厂生产);

H_2O_2: 分析纯, 浓度, 30% (天津东方化工厂生产).

1.2 气体配制和光照实验

实验中气体配制参见文献[7], 光照实验参看文献[8], 辐照时间为 1h.

1.3 FTIR 测定光化学反应产物

将 20m 长的长光程池抽空到 13Pa 以下, 把辐照后的样品移入其中, 用 Nicolet 60 S αβ 富里叶红外光谱仪测定光解产物. 检测器是 MCT-B 型, 波数范围 6000- 400cm^{-1}, 分辨率为 2cm^{-1}, 每次记录的图谱是 64 次扫描累加而成.

2 结果和讨论

2.1 $CH_3Br + H_2O_2$ 体系

图 1 是 30μl CH_3Br + 50μl H_2O_2 光照 1h 用 FTIR 测的红外光谱, 图 2 是图 1 的红外光谱减去未经光照的相同体系的红外光谱图. 图 2 表明, 吸收峰 2300- 2390, 1343 和 667cm^{-1} 是 CO_2 的吸收峰, 2080 - 2150, 2150 - 2220cm^{-1}是 CO 的吸收峰, 1720- 1760, 2800- 2900cm^{-1} 是 CH_2O 峰, 1400 - 1800, 3600 - 3800cm^{-1}锯齿形峰是 H_2O 的吸收峰. 因此经光照后形成的化合物有 CO_2, CO, CH_2O 和 H_2O, 从这些产物, 推出可能发生如下的几种反应. 首先 H_2O_2 在 253.7nm 的紫外光作用下按下式光解[8]:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH$$

活泼的 OH 自由基可与 CH_3Br 发生下面的反应[9]:

$$CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$$

---

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-06-18

基,而这些自由基再与 O_2 反应.从反应产率分析,对 CH_3Br+O_2 和 $CHBr_3+O_2$ 体系总的变化率分别为 15.7% 和 21%.对同类的溴代烷烃在有过氧化氢存在或有氧存在下的光解其变化率有差别,前者快 1 倍多.

表 1 6 个体系主要产物及其产率/%

体系	产物				总产率
	CO	CO_2	CH_2O	$COBr_2$	
$CH_3Br+H_2O_2$	2.9	8.9	9.9		21.7
$CH_3Br+H_2O_2+O_2$[7]	4.5	8.2	14		26.7
CH_3Br+O_2[7]	3.1	3.1	9.5		15.7
$CHBr_3+H_2O_2$	6.6	16.5		23	43
$CHBr_3+H_2O_2+O_2$[7]	16.7	33.3			50
$CHBr_3+O_2$[7]	14	7			21

3 小结

CH_3Br 在 H_2O_2 存在下的光解产物为 CO、CO_2、CH_2O 和 H_2O. $CHBr_3$ 在 H_2O_2 存在下的光解产物为 CO_2、$COBr_2$、CO 和 H_2O,在这些体系中若有氧存在,能加速 $CHBr_3$ 或 CH_3Br 的光解.

参 考 文 献

1 James B B et al.. J. Geophys. Res., 1991. **96**(D3): 5025
2 Worfsy S S et al.. Geophys. Res. Lett., 1975, **2**: 215
3 Yung Y L et al.. J. Atmos. Scp., 1980, **37**: 339
4 Mcelroy M B et al.. Geophys. Res. Lett., 1986, **13**: 1296
5 Solomon S. Nature, 1990, 347: 347
6 World Meteorelogical Organization, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, Geneva, 1989
7 钟晋贤等. 环境科学, 1995, **16**(6): 4
8 钟晋贤, 杨文襄, 牟玉静等. 环境科学, 1994, **15**(5): 27
9 Volman D H. Advance in Photochemistry, 1963, **1**: 43
10 Zhengyu Z et al.. Geophy. Res. Lett., 1992, **12**(24): 2413

欢迎购阅《环境影响评价专辑》

由国家环保局环境工程评估中心组编的《环境影响评价专辑》已经以《环境科学》1996 年增刊出版,该专辑共 128 页 20 万字,内容包括可持续发展的战略性环评、环评有效性探讨、区域环评、建设项目环评、生态环评、风险评估、费用效益分析以及完善环评制度的科学探讨和国内外经验介绍等.本专辑从即日起在评估中心和《环境科学》编辑部同时发售,欢迎环保界同仁和对环境影响评价感兴趣的读者购阅本专辑,并欢迎提出您宝贵的意见以利于改进工作.

购书办法: 邮购或上门购买

定价: 15 元/册(包括邮费)

购书地址与联系人: (1) 北京市 2871 信箱,《环境科学》编辑部 万维纲

邮政编码: 100085,

电 话: 62925511-2138

(2) 北京市安外大羊坊 8 号国家环保局环境工程评估中心,路振山

邮政编码: 100012,

电 话: 64232255-268 或 278

$$CH_2Br + OH \rightarrow CH_2BrOH$$
$$CH_2BrOH + OH \rightarrow CH_2BrO + H_2O$$
$$CH_2BrO + OH \rightarrow CH_2O + HOBr$$

CH_2BrO 也可能进一步脱氢产生如下的反应:

$$CH_2BrO + OH \rightarrow H_2O + CHBrO$$

而 $CHBrO$ 可能分解成 CO 和 HBr, 另也可能与 OH 自由基进一步的抽氢作如下的反应:

$$CHBrO + OH \rightarrow H_2O + COBr$$
$$COBr + OH \rightarrow CBrOOH$$
$$CBrOOH \rightarrow CO_2 + HBr$$

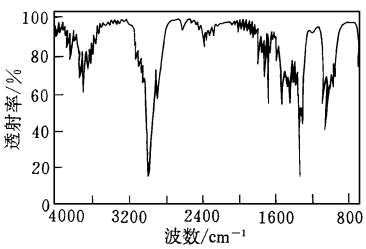

图 1 $CH_3Br + H_2O_2$ 光照 1h 红外光谱

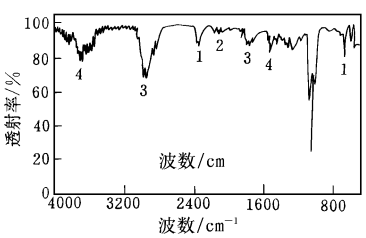

图 2 $CH_3Br + H_2O_2$ 光照 1h 产物红外光谱
1. CO_2 2. CO 3. CH_2O 4. H_2O

这一结果与 $CH_3Br + H_2O_2 + O_2$ 体系比较, 产物都是 CH_2O, CO_2, CO 和 H_2O. 但反应机理不同, 当 CH_3Br 被 OH 自由基氧化成 CH_2Br 后, 有氧存在时能与氧反应, 并仅需一个 OH 自由基就能生成 CH_2O、CO_2 和 CO, 但若体系中没有氧存在时, 由 CH_2Br 生成 CH_2O、CO_2 和 CO, 要 4 个 OH 自由基才能生成, 所以氧也能代替 OH 自由基的氧化作用.

2.2 $CHBr_3 + H_2O_2$ 体系

图 3 是 30μl $CHBr_3$ + 50μl H_2O_2 光照 1h FT IR 红外光谱图. 从图 3 可见, 2300– 2390、1343 和 667cm^{-1}是 CO_2 的吸收峰, 2080–2150, 2150– 2220cm^{-1}是 CO 的吸收峰, 1760–1795, 1090– 1110cm^{-1}是 $COBr_2$ 的吸收峰, 1400– 1800, 3600– 3800cm^{-1}是 H_2O 的吸收峰, 此体系光化学产物为 CO_2、$COBr_2$、CO 和 H_2O, 这些产物可能发生的反应为:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH$$
$$CHBr_3 + OH \rightarrow CBr_3 + H_2O$$
$$CBr_3 + OH \rightarrow CBr_3OH$$
$$CBr_3OH + OH \rightarrow CBr_3O + H_2O$$
$$CBr_3O + OH \rightarrow COBr_2 + HOBr$$
$$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$$
$$COBr_2 + OH \rightarrow CBr_2OOH \rightarrow CBrO + HOBr$$
$$CBrO + OH \rightarrow CBrOOH \rightarrow CO_2 + HBr$$

反应中 $COBr_2$ 与 CO 和 Br_2 处于动态平衡, 而 $COBr_2$ 又能与 OH 进一步作用生成 CO_2 和 HBr, 所以产物中测出了 CO_2、CO 和 $COBr_2$ 是合理的.

这一结果与 $CHBr_3 + H_2O_2 + O_2$ 体系比较, 由于氧的存在, 由 CBr_3 氧化成 CO_2 仅需 3 个 OH 自由基, 但在没有氧气存在时, 需要 5 个 OH 自由基.

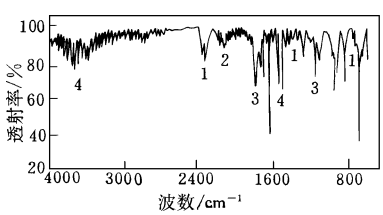

图 3 $CHBr_3 + H_2O_2$ 光照 1h 红外光谱
1. CO_2 2. CO 3. $COBr_2$ 4. H_2O

由表 1 列出了 CH_3Br 和 $CHBr_3$ 光解氧化或由 OH 自由基引发氧化 6 个反应体系生成的产物及其产率, 从表 1 可以看出, CH_3Br 与 OH 自由基反应或与 O_2 反应, 其主要产物都为 CO、CO_2 和 CH_2O, 对 $CHBr_3$ 与 OH 自由基或与 O_2 起反应, 其产物为 CO、CO_2. 从这些产物的产率来分析, 由 OH 自由基引发氧化溴代烷烃比溴代烷烃光解再与氧的反应要快, 对 $CH_3Br + H_2O_2 + O_2$ 和 $CHBr_3 + H_2O_2 + O_2$ 体系, 总的变化率分别为 26.7% 和 50%[7], 没有氧存在时, 总的变化率分别为 21.7% 和 43%. 但在没有 H_2O_2 存在时, 光照首先使溴代烷中 C – Br 键断裂, 生成 $CH_3\cdot$ 或 $CHBr_2\cdot$ 和 $Br\cdot$