

# 异戊二烯与 O<sub>3</sub> 的大气化学反应研究\*

李 爽 陈忠明 邵可声 唐孝炎

(北京大学环境科学中心 环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100871)

**摘要** 研究室温下石英玻璃反应器中异戊二烯与 O<sub>3</sub> 的暗反应. 长光路 FTIR 法得到的实验结果表明, 在本模拟反应条件下异戊二烯-O<sub>3</sub> 反应体系中, 主要产物甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮和 HCHO 的产率分别为 37.4%、20.2% 和 55.1%. 通过红外谱图的分析可确定反应中的其它产物为 HC<sub>2</sub>OOH、CO 和 CO<sub>2</sub> 等. 对异戊二烯与 O<sub>3</sub> 的反应机理进行了探讨.

**关键词** 异戊二烯, O<sub>3</sub>, LP-FTIR 法, 大气化学反应, 甲基丙烯醛, 甲基乙烯基酮, HCHO.

对于异戊二烯与 O<sub>3</sub> 反应的动力学和机理在国外已有较为详尽的研究<sup>[1-5]</sup>. 在已经进行的实验室模拟大气条件下异戊二烯和 O<sub>3</sub> 反应对大气环境中甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮的贡献研究中<sup>[1-3]</sup>, 分析方法多采用 GC-FID 法. 在我国, 对于异戊二烯与 O<sub>3</sub> 的大气化学反应的研究尚未见报道. 本文利用北京大学环境科学中心的长光路 FTIR 系统, 对室温下异戊二烯与 O<sub>3</sub> 的气相反应进行了研究, 得出了主要产物甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮和 HCHO 的定量结果, 为进一步研究异戊二烯的大气化学反应提供了一定依据.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

异戊二烯, 瑞士 FLUKA 公司试剂, 纯度 99%;

甲基丙烯醛, 美国 SIGMA 公司试剂, 纯度 99%;

甲基乙烯基酮, 美国 ACROS 公司试剂, 纯度 95%;

### 1.2 实验设备

实验中所使用的长光路气体反应池为美国 Infrared Analysis Inc. 公司产品, Q-6-54X2-BA-AU 型. 池体为石英质, 可透紫外光. 池体内直径 15.4cm, 池长 153.2cm, 容积为 28.5L.

池内装有怀特反射系统, 能使红外光进行多次反射. 镜面镀银外加特种陶瓷保护膜, 反射效率 > 99%. 配备的 He-Ne 激光器可配合调节旋钮调光路长, 最短光路为 8m, 最长光路可达 105m. 反应池的红外窗口为不受空气中水分影响的 ZnSe 片. 通过安装于光谱仪样品室内的六镜反射镜系统, 红外光进入反应池, 经多次反射后从反应池进入光谱仪内样品室旁的 MCT 检测器.

### 1.3 气体配制

异戊二烯气体由标准气体发生装置(北京市劳动保护科学研究所)配制, 稀释气体采用高纯 N<sub>2</sub>, 配气袋体积 6L, 配气袋中气体浓度约为  $2.5 \times 10^{17} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 异戊二烯和 O<sub>3</sub> 在反应器中壁效应实验

反应器中异戊二烯的初始浓度为  $3.12 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 在反应器中 18h 后基本无损耗; O<sub>3</sub> 的初始浓度为  $4.12 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 在反应器中 8h 后浓度稍有降低. 经计算, 异戊二烯和 O<sub>3</sub> 通过壁效应而损失的速率分别为  $5.06 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $1.23 \times 10^8 \text{ mol} \cdot$

\* 国家自然科学基金重大项目(编号: 49392703)  
收稿日期: 1997-03-24

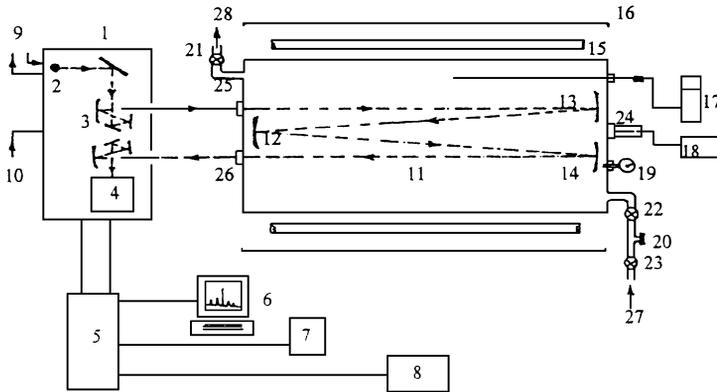


图1 北京大学环境科学中心长光路 FTIR 系统

1. FTIR 光谱仪 2. 红外光源 3. 六镜转向镜 4. MCT 检测器 5. 计算机 6. 显示器 7. 打印机 8. 绘图仪 9. 循环冷却水  
10. 压缩空气 11. 气体反应池 12、13、14. 反射镜 15. 光照灯管 16. 不锈钢镜面罩 17. 数字温度计 18. He-Ne 激光器  
19. 真空压力计 20. 进样头(硅胶垫密封) 21、22、23. 无油真空阀 24、25、26. ZnSe 红外窗口 27. N<sub>2</sub>或 O<sub>2</sub>入口 28. 抽真空

$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . 而在异戊二烯与 O<sub>3</sub> 反应实验中, 通过反应动力学计算及实验观测结果, 在本实验条件下, 异戊二烯降解的半衰期仅为几 min. 因此可认为异戊二烯的降解完全来自与 O<sub>3</sub> 的化学反应.

## 2.2 异戊二烯与 O<sub>3</sub> 反应体系中主要产物的产率

反应器内异戊二烯和 O<sub>3</sub> 的初始浓度分别为  $5.54 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $2.15 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 用 LP-FTIR 系统实时监测反应器内反应物和产物的浓度变化. 实验中的光程长为 83.1 m, 采用分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 64 次, 波长范围  $500\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

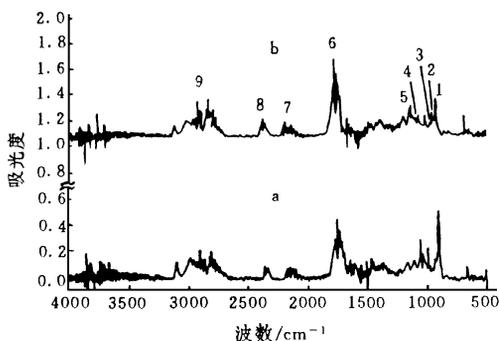


图2 异戊二烯-O<sub>3</sub> 反应体系的 FTIR 谱图

1. 异戊二烯 2. 甲基丙烯醛 3. 甲基乙烯基酮  
4. O<sub>3</sub> 5. HCOOH 6. 羰基化合物 7. CO 8. CO<sub>2</sub>  
9. HCHO

图2a 和图2b 分别为反应进行到 3.3 min 和 30.3 min 的红外光谱图. 由异戊二烯和 O<sub>3</sub> 的红外光谱可知, 异戊二烯的红外吸收峰主要出现在  $906.1$ 、 $893.4$  和  $991.7 \text{ cm}^{-1}$ , O<sub>3</sub> 的吸收峰在  $1055 \text{ cm}^{-1}$  附近. 除了异戊二烯和 O<sub>3</sub> 的这几个吸收峰外, 其余的皆为产物的吸收峰. 反应的 2 个主要产物, 甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮的特征吸收峰分别位于  $933.8 \text{ cm}^{-1}$  和  $951.8 \text{ cm}^{-1}$  另外, 甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮分别在  $1680\text{—}1780 \text{ cm}^{-1}$  和  $1670\text{—}1760 \text{ cm}^{-1}$  处有很强的吸收, 但图2中  $1670\text{—}1850 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收不仅包括甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮这 2 种羰基化合物, 其它的羰基化合物在此区域也有强吸收, 在这些产物中还包括甲醛及一些难定性的羰基化合物. 在  $1120\text{—}1500 \text{ cm}^{-1}$  之间, 有一些中等强度的吸收峰, 也是甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮和其它一些羰基化合物谱峰相叠加的结果. HCHO 的吸收峰出现在  $1720\text{—}1760 \text{ cm}^{-1}$  和  $2680\text{—}2900 \text{ cm}^{-1}$ , 选择  $2781.2 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为定量吸收峰. 另外, HCOOH 在  $1105.2 \text{ cm}^{-1}$  处有强的吸收峰; CO 的吸收峰位于  $2050\text{—}2230 \text{ cm}^{-1}$ ; CO<sub>2</sub> 在  $2290\text{—}2390 \text{ cm}^{-1}$  以及  $668.1 \text{ cm}^{-1}$  处有吸收峰. 异戊二烯与 O<sub>3</sub> 反应中异戊二烯的浓度及甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮和 HCHO 的浓度随时间变化曲线见图3.

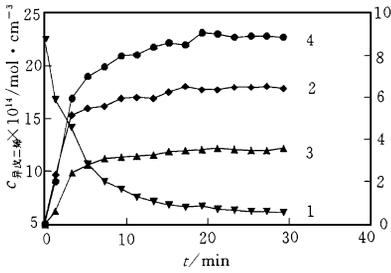


图3 异戊二烯和主要产物浓度随时间变化曲线  
(产物浓度用右侧坐标轴表示)

1. 异戊二烯 2. 甲基丙烯醛 3. 甲基乙炔基酮 4. HCHO

异戊二烯- $O_3$ 反应是二级动力学反应, 异戊二烯的浓度开始衰减很快. 从红外谱图上可见, 随着异戊二烯的消耗, 甲基丙烯醛、甲基乙炔基酮、HCHO 以及 HCOOH、CO、 $CO_2$  等其它产物的浓度逐渐升高(图2). 其中, 甲基丙烯醛、甲基乙炔基酮和 HCHO 是反应中最主要的3个产物, 因此对其进行了重点分析. 由于反应体系中异戊二烯与  $O_3$  反应有 OH 自由基生成<sup>[3]</sup>, OH 自由基与甲基丙烯醛和甲基乙炔基酮的反应速率常数分别为  $3.4 \times 10^{-11}$  和  $1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[6]</sup>, 同 OH 自由基与异戊二烯的反应速率常数相差分别仅为3倍和5倍, 因此在反应体系中甲基丙烯醛和甲基乙炔基酮要通过与 OH 自由基反应而损失. 其它产物如 HCHO、CO 等也要受反应中生成的 OH 自由基影响. 另外, 由于甲基丙烯醛和甲基乙炔基酮与  $O_3$  反应的速率常数分别为  $1.08 \times 10^{-18}$  和  $4.06 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 它们也会通过与  $O_3$  的反应而损失. 因此, 本实验所得到的产率为实验中的表观产率. 以甲基丙烯醛、甲基乙炔基酮和 HCHO 的生成浓度对异戊二烯的消耗浓度作图, 可以得到反应中甲基丙烯醛、甲基乙炔基酮

和 HCHO 的产率, 见图4. 由回归分析的结果, 计算所得反应中甲基丙烯醛、甲基乙炔基酮和 HCHO 的产率分别为 37.4%、20.2% 和 55.1%. Niki 等人<sup>[2]</sup>曾利用 LP-FTIR 法得到异戊二烯- $O_3$  反应体系中甲基丙烯醛和甲基乙炔基酮的产率分别为  $> 33\%$  和  $> 13\%$ . 而 Paulson 等人<sup>[3]</sup>和 Kamens 等人<sup>[1]</sup>采用 GC-FID 法得到甲基丙烯醛的产率分别为 37% 和 41%, 甲基乙炔基酮的产率分别为 17% 和 18%. 可见, 甲基丙烯醛的产率与本实验的结果非常接近, 而甲基乙炔基酮的产率虽低于本实验结果, 但相差并不大. 而且, 本实验的反应条件与这2个研究组基本相同. 因此可认为, 在本实验条件下用笔者的 LP-FTIR 系统模拟异戊二烯- $O_3$  的大气化学反应与用大型烟雾箱模拟实验得到了一致的结果. 反应(温度:  $293 \pm 1\text{K}$ , 压力:  $9.33 \times 10^4 \text{Pa}$ ) 中主要产物的产率分别为: 甲基丙烯醛 37.4%, 甲基乙炔基酮 20.2%, HCHO 55.1%.

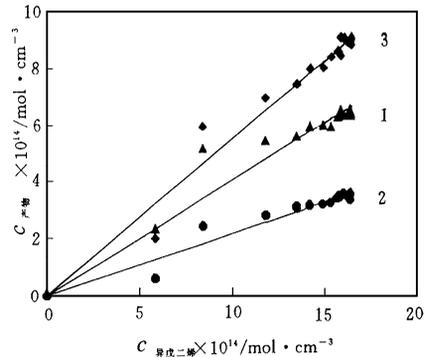
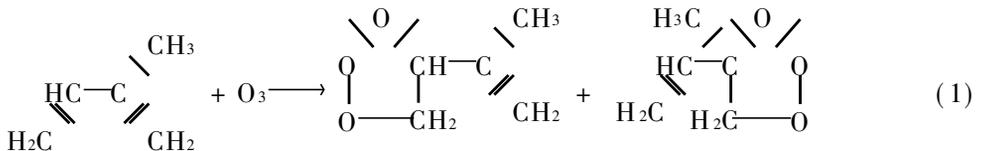


图4 主要产物的产率

1. 甲基丙烯醛 2. 甲基乙炔基酮 3. HCHO

### 2.3 异戊二烯与 $O_3$ 反应的机理探讨

由反应方程式(1)~(6), 可以简略地描述异戊二烯与  $O_3$  反应的机理.



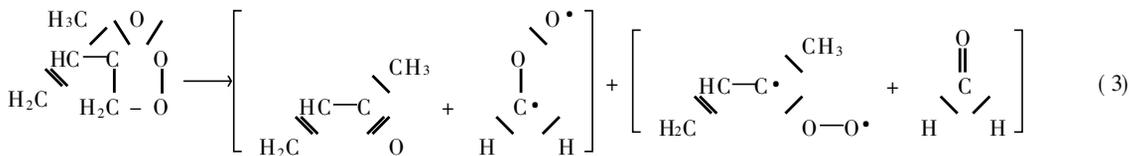
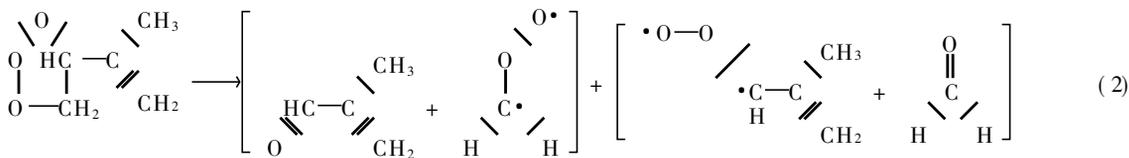
异戊二烯与  $O_3$  的反应首先是  $O_3$  在异戊二烯双键上的加成反应, 生成一个五元环氧化合物. 生成的环氧化合物分解使  $\text{C}=\text{C}$  键和任

意一个  $\text{O}-\text{O}$  键断裂, 生成稳定的醛和酮, 外加一个高能 Criegee 双自由基.

从甲基丙烯醛和甲基乙炔基酮的产率可以

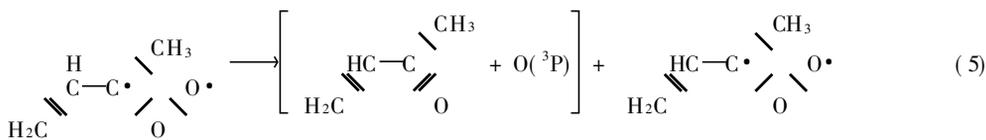
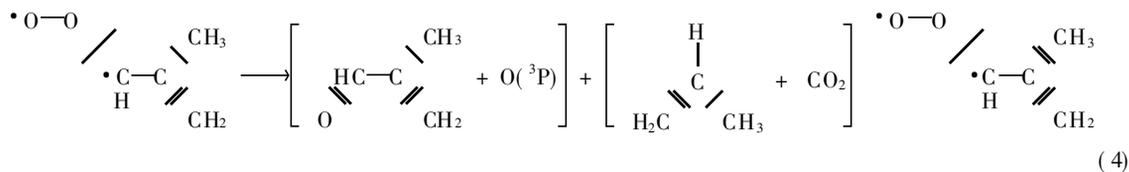
推断, 由于立体化学的影响, 有取代基的双键的空间位阻要大于无取代基的双键,  $O_3$  的进攻主要发生在未被取代的双键上. 为方便起见, 暂且

将  $O_3$  在异戊二烯未被取代双键上的加成产物称为臭氧化物1, 将  $O_3$  在取代双键上的加成产物称为臭氧化物2.



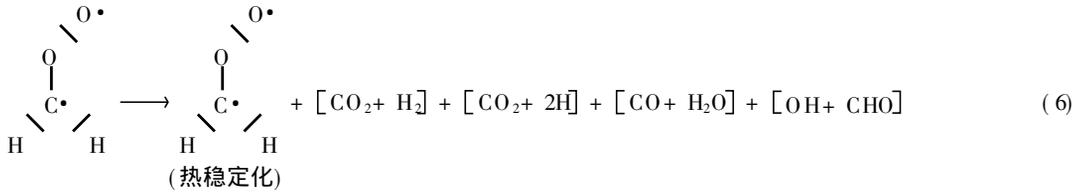
这些臭氧化物一般认为生成等量的  $C_1$  和  $C_4$  双自由基. 然而, 较大的 Criegee 双自由基更稳定一些, 因此, 在方程式 (2) 中, 生成  $OOCH - C(CH_3) = CH_2$  双自由基和  $HCHO$  的产率要大于生成甲基丙烯醛和  $H_2COO$  双自由基的

产率; 在方程式 (3) 中, 生成  $H_2C = CH - (CH_3)COO$  双自由基和  $HCHO$  的产率要大于生成甲基乙烯基酮和  $H_2COO$  双自由基的产率. 即臭氧化物可能会大部分降解而生成较大的 Criegee 双自由基和甲醛.



综合反应方程式 (2) — (5) 可知, 异戊二烯- $O_3$  反应体系中甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮分别有 2 个不同的来源, 一个是来自臭氧化物的直接分解, 另一个是来自 Criegee 双自由基的分解. 由于  $O_3$  在异戊二烯分子上加成得到的 2 个臭氧化物的产率不同, 臭氧化物 1 要明显高于臭氧化物 2, 因此由臭氧化物 1 分解而生成甲基丙烯醛的产率要高于由臭氧化物 2 分解而生成的甲基乙烯基酮. 另外, 由臭氧化物 1 分解而生成的  $OOCH - C(CH_3) = CH_2$  双自由基的产率也要高于由臭氧化物 2 分解而生成的

$H_2C = CH - (CH_3)COO$  双自由基, 这样, 来自  $OOCH - C(CH_3) = CH_2$  双自由基分解生成甲基丙烯醛的产率也要高于来自  $H_2C = CH - (CH_3)COO$  双自由基分解而生成的甲基乙烯基酮. 这 2 个途径综合作用的结果, 可能就是在实验中所观测到的甲基丙烯醛的产率高于甲基乙烯基酮的原因.  $HCHO$  的来源主要是来自臭氧化物的降解, 在反应方程式 (2) 和 (3) 中, 由于 2 个大分子 Criegee 双自由基的稳定性都高于  $H_2COO$  双自由基,  $HCHO$  的产率要高于甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮的产率.



反应中生成的 Criegee 双自由基的降解都有几个不同的途径. 除了进一步分解为其它产物外, 还有一部分要发生热稳定化, 即方程式 (4) — (6) 中产物部分中的双自由基. 另外, 还会有一定量的  $\text{O}(^3\text{P})$  生成.

### 3 结 论

(1) 异戊二烯- $\text{O}_3$ 暗反应体系中, 异戊二烯和  $\text{O}_3$ 的降解是二者之间化学反应的结果, 通过壁效应而损失的部分在本实验条件下可以忽略.

(2) 甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮和 HCHO 是反应中最主要的 3 个产物, 产率分别为 37.4%、20.2% 和 55.1%. 其它产物为 HCOOH、CO、 $\text{CO}_2$  以及一些结构难确定的羰基

化合物.

(3) 通过对反应机理的探讨, 可以合理地解释 2 个主要反应产物甲基丙烯醛和甲基乙烯基酮的生成过程及产率差异. 而对反应中 OH 自由基及  $\text{O}(^3\text{P})$  化学的影响仍需要进一步研究.

### 参 考 文 献

- 1 Kamens R M et al. · Int. J. Chem. Kinet., 1982, **14**:955
- 2 Niki H et al. · Environ. Sci. Technol., 1983, **17**(7): 312A
- 3 Paulson S E et al. · Int. J. Chem. Kinet., 1992, **24**: 103
- 4 Paulson S E et al. · J. Geophys. Res., 1992, **97**(D18): 20703
- 5 Atkinson R et al. · Atmos. Environ., 1982, **16**(5): 1017
- 6 Miyoshi A et al. · J. Geophys. Res., 1994, **99**(D9): 18779

## • 环境信息 •

### 被引次数最多的 50 种中国科技期刊

名次	被引刊名	1989—1995年 被引次数	历年被引 总次数	名次	被引刊名	1989—1995年 被引次数	历年被引 总次数
1	分析化学	1497	2110	26	物理化学学报	258	307
2	科学通报	1227	1865	27	中华肿瘤杂志	253	452
3	高等学校化学学报	932	1165	28	光谱学与光谱分析	248	292
4	中国科学 B	636	950	28	中国农业科学	248	546
5	分析试验室	540	703	30	地球物理学报	247	466
6	植物学报	520	1034	31	中华妇产科杂志	243	366
7	化学学报	436	787	32	生物化学与生物物理进展	236	445
8	理化检验化学分册	429	590	33	高分子材料科学与工程	232	253
9	物理学报	408	638	33	植物生理学报	232	577
10	植物生理学通讯	372	807	33	作物学报	232	446
11	冶金分析	364	438	36	岩矿测试	228	272
12	光学学报	362	480	37	金属学报	226	377
13	中华医学杂志	356	779	37	中西医结合杂志	226	553
14	中华内科杂志	347	647	39	应用化学	224	276
15	中国科学 A	344	550	39	中华骨科杂志	224	411
16	中华外科杂志	319	672	41	中国病理生理杂志	223	256
17	中华血液学杂志	315	479	42	上海免疫学杂志	220	356
18	中国中药杂志	313	315	43	生物化学与生物物理学报	219	367
19	药学报	304	635	44	中华病理学杂志	218	330
20	中国免疫学杂志	295	396	45	自动化学报	217	281
21	化学通报	283	463	46	药物分析杂志	216	328
22	中草药	281	549	47	食品科学	215	304
23	化学试剂	274	421	48	中国地方病学杂志	214	311
24	环境科学	263	415	49	电子学报	212	286
25	中华心血管病杂志	260	387	49	高分子学报	212	247

**Impacts of Temperature on N<sub>2</sub>O Production and Emission.**

Zheng Xunhua, Wang Mingxing et al. (Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 1—5

N<sub>2</sub>O emission fluxes from a rice-wheat rotation ecosystem of the Taihu Region in South-east China and temperature of air and soil were simultaneously measured with an automated system to understand the effects of temperature on N<sub>2</sub>O emission. The principle of this automated system for N<sub>2</sub>O emission measurement was based on static chamber techniques and gas chromatography with an electronic capture detector. Additionally, some simulated experiments were also undertaken in laboratory to study temperature impacts on N<sub>2</sub>O production. Based on the results from this experimental study, conclusions as following could be drawn. N<sub>2</sub>O emission flux from fields with suitable moisture is exponentially correlated to top soil temperature. The occurring frequency of significant N<sub>2</sub>O emission in a rice-wheat rotation cycle versus top soil temperature is in normal distribution, with 67% of the total N<sub>2</sub>O amount emitted within 15—25 °C. Temperature is rather a key factor regulating N<sub>2</sub>O emission from wheat fields. However, no significant relationship between temperature and seasonal variation of N<sub>2</sub>O emission from rice field was found. Although the diurnal maximum of N<sub>2</sub>O emission from rice fields which occurs simultaneously with diurnal temperature peak appears about 3 hours earlier than that from wheat fields, the diurnal variation patterns from both rice and wheat fields are the same.

**Key words:** N<sub>2</sub>O emission, temperature, N<sub>2</sub>O production, rice-wheat ecosystem, emission fluxes, farmland.

**Calculation of Critical Loads for Acid Deposition with Steady-state Acidification Model.**

Xie Shaocong, Hao Jiming, Zhou Zhongping (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 6—9

A steady-state soil chemistry model was used to calculate the critical loads of acid deposition for schist red earth and surface water in Liuzhou Area. A complete and systematic approach to collect, measure and estimate the parameters required by the model was established, and some empiric formulas to calculate total deposition from wet deposition for coniferous ecosystems in this area were acquired.

The results indicate that schist red earth in this area have reached a steady-state with the acid deposition, whose critical loads of acidity, potential acidity and sulfur deposition are 1.96, 1.88 and 1.1keq·hm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> (1.8 g Sm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>) respectively, and those of surface water 0.88, 0.80 and 0.61 keq·hm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> (1.0g Sm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>) respectively.

**Key words:** steady-state acidification model, critical load, red earth, acid deposition, schist red earth, surface water, empiric formula.

**Study of Atmospheric Reaction between Isoprene and O<sub>3</sub>.**

Li Shuang, Chen Zhongming, Shao Kesheng, Tang Xiaoyan (The State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 10—14

The reaction of isoprene-O<sub>3</sub> in the dark was studied by means of the Long Path Fourier Transform Infrared (LP-FTIR) method. Experiments were carried out in the evacuable quartz reactor with the volume of 28.5L under the room temperature. The experiment results indicated that the major products in the isoprene-O<sub>3</sub> reaction system are methacrolein, methyl vinyl ketone and HCHO, with a yield of 37.4%, 20.2% and 55.1%, respectively. Other products identified in the FTIR spectrum are HCOOH, CO and CO<sub>2</sub>, etc. The reaction mechanism for the ozone oxidation of isoprene is briefly discussed.

**Key words:** isoprene, O<sub>3</sub>, LP-FTIR, atmospheric reaction.

**N<sub>2</sub>O Exchanges between Atmosphere and Territory from Forest and Grassland.**

Liu Ye, Mu Yujing, Zhong Jinxian, Yang Wenxiang (Research Center for Eco-Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 15—18

Nitrous oxide(N<sub>2</sub>O) is not only a major greenhouse gas in the atmosphere, but also an important matter that can cause ozone depletion. The emission sources of N<sub>2</sub>O are consisted by a large number uncertain minor sources. Besides agricultural soils, grassland and forest soils are also the major natural source of N<sub>2</sub>O emissions. In this paper, a completed method to determine the N<sub>2</sub>O emission flux from forest and grassland soil by a closed chamber installation was set up, and the N<sub>2</sub>O emission at the natural environment was measured in