

异戊二烯与 O₃ 反应体系中有有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的产率研究*

李爽 陈忠明 任信荣 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 用双通道 H₂O₂ 分析系统研究了室温条件下异戊二烯与 O₃ 气相暗反应体系中有有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的产率. 3 次实验测得有机氢过氧化物的产率分别为 3.8%、4.3% 和 3.9%, 平均为 4.0%; H₂O₂ 的产率分别为 2.2%、1.6% 和 1.8%, 平均为 1.9%. 探讨了异戊二烯与 O₃ 反应体系中有有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的生成机理.

关键词 异戊二烯, O₃, 双通道 H₂O₂ 分析系统, 有机氢过氧化物, H₂O₂.

已进行的对异戊二烯与 O₃ 反应的研究中^[1-5], 大多数是对甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮和 HCHO 等主要产物的产率分析, 异戊二烯-O₃ 反应对有机氢过氧化物和 H₂O₂ 贡献的报道较少. 本文将长光路 FTIR(LP-FTIR) 系统和双通道 H₂O₂ 分析系统结合, 进一步研究室温条件下异戊二烯与 O₃ 反应体系中的有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的产率. 利用 FTIR 光谱仪, 实时监测长光路石英气体反应池内的模拟大气化学反应; 利用双通道 H₂O₂ 分析系统, 分析反应中生成的有机氢过氧化物和 H₂O₂.

1 实验部分

1.1 实验试剂

H₂O₂, 北京化工厂, 浓度 30%, 优级纯.
对羟基苯乙酸, 美国 EASTMAN KODAK 公司.
过氧化物酶(辣根), 上海丽珠东风生物技术有限公司.
邻苯二甲酸氢钾, 北京化工厂, 分析纯.
磷酸二氢钾, 北京化工厂, 分析纯.

1.2 实验设备

(1) 长光路 FTIR 系统 长光路 FTIR 系统主要由长光路石英气体反应池和 FTIR 光谱仪 2 部分组成^[6]. 反应池容积 28.5L (池体内直径 15.4cm, 池长 153.2cm), 池内装有怀特反射镜系统, 能使红外光进行多次反射. 本实验用光路长为 83.1m, 分辨率为 1cm⁻¹, 扫描次数为 64 次, 波长范围 500—4000cm⁻¹, MCT 检测器.

(2) 双通道 H₂O₂ 分析系统 仪器的基本原理是利用对羟基苯乙酸和过氧化物在过氧化物酶的催化作用下反应生成二聚物, 此二聚物在紫外光的激发下产生荧光, 给出光信号. 通过检测器测定荧光的强度, 可得到有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的浓度.

(3) 高效液相色谱仪(型号: Hewlett Packard-Series 1050) 荧光检测器型号为 Hewlett Packard HP 1046A, 荧光检测的基本原理与 H₂O₂ 分析系统的检测原理完全相同.

2 结果与讨论

2.1 反应中有有机氢过氧化物和 H₂O₂ 产率

有机氢过氧化物和 H₂O₂ 不仅可以作为大气中 OH、HO₂ 和 RO₂ 自由基的源^[7], 而且还可以将大气水相中的 S() 氧化成 S()^[8], 从而对酸雨的形成起到重要作用. 近年来的研究发现, 由烯烃和 O₃ 反应生成的有机氢过氧化物对植物有很大的危害, 甚至要大于 O₃ 的直接作用^[9], 会进一步造成森林退化. 因此, 研究异戊二烯与 O₃ 反应对大气环境中有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的贡献具有重要的意义.

(1) 有机氢过氧化物的高效液相色谱(HPLC)分析 HPLC 分析生成的有机氢过氧化物和 H₂O₂ 的方法见文献[10]. 本实验室限

* 国家自然科学基金重大项目(编号: 49392703)
收稿日期: 1997-05-14

于条件, 采样操作系统还不完善, 不适合直接用 HPLC 对反应中生成的有机氢过氧化物和 H_2O_2 进行定量分析, 只列出定性分析的结果. 用液氮冷阱采样, 将一个气体采样管浸入装液氮的保温杯中, 在采样管和石英气体反应池之间放一个蠕动泵, 将采样管和反应池连接起来. 蠕动泵的转速连续可调. 打开蠕动泵, 反应池内的气体样品在蠕动泵的蠕动下进入采样管, 被液氮冷阱冷却下来. 气体样品的流速为 $100\text{ml}/\text{min}$, 连续采样 2min . 采样结束后, 待采样管冷却至室温, 加入 1ml pH 值为 3.5 的稀 H_3PO_4 , 使采到的有机氢过氧化物和 H_2O_2 完全溶解. 然后用 $100\mu\text{l}$ 的微量进样器取样品溶液 $100\mu\text{l}$, 打开进样阀进样, 色谱的分离柱采用 C-18 反相色谱柱. 流动相为 pH 值 3.5 的稀 H_3PO_4 , 流速为 $0.6\text{ml}/\text{min}$. 缓冲液为 $0.05\text{mol}/\text{L}$ 的磷酸二氢钾溶液. 反应试剂为辣根过氧化物酶 ($10\text{u}/\text{ml}$) 和对羟基苯乙酸的磷酸二氢钾溶液 ($8 \times 10^5\text{mol}/\text{L}$), 流速为 $0.1\text{ml}/\text{min}$. 荧光产生后, 以 $0.16\text{ml}/\text{min}$ 的流速通入 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的 NaOH 溶液, 增加荧光强度. 荧光检测器的激光波长设置为 237nm , 发射波长 405nm . 经荧光检测, 只发现 2 个信号峰. 与标准样品的信号峰比较可得到, 保留时间 4.50min 的信号峰为 H_2O_2 , 而保留时间 5.83min 的信号峰为 CH_3OOH . 这说明, 在本反应条件下, 异戊二烯- O_3 反应产物中的有机氢过氧化物只有 1 种, 即 CH_3OOH . 这样, 完全可以用双通道 H_2O_2 分析系统对反应中生成的 CH_3OOH 和 H_2O_2 作定量分析.

(2) 双通道 H_2O_2 分析系统研究有机氢过氧化物和 H_2O_2 的产率 3 次实验的异戊二烯初始浓度分别为 $5.54 \times 10^{14}\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $3.88 \times 10^{14}\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $2.66 \times 10^{14}\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 反应 30min . 在双通道分析系统^[11]中, B 通道在加入荧光试剂前, 加入过氧化氢酶使 H_2O_2 被选择性分解, 这样 B 通道中产生荧光二聚物的量仅由空气中有机氢过氧化物的浓度决定, 而 A 通道中不加过氧化氢酶, 产生荧光二聚物的量由有机氢过氧化物和 H_2O_2 的总量决定. 将信号 A 和信号 B 作差, 所得值即为 H_2O_2 产生的信

号. 而本实验中 B 通道用对 H_2O_2 破坏效率较高的 MnO_2 反应管代替过氧化氢酶, 分解该通道中的 H_2O_2 , 对于 H_2O_2 的分解效率可达 $80\%—90\%$, 同时 MnO_2 对于有机氢过氧化物的分解近似为零, 这样在 B 通道中检测到的浓度为反应中生成的有机氢过氧化物总量, 而 A 通道中检测到的浓度为反应中生成的 H_2O_2 和有机氢过氧化物之和.

将长光路气体反应池的出气口与 H_2O_2 分析系统的采样口相连, 将反应池内的气体抽出, 连续监测直至检测器的信号降至零点, 可得到 A、B 通道荧光信号随时间变化的 2 条积分曲线, 计算积分结果可分别得出有机氢过氧化物和 H_2O_2 的产率, 列于表 1 中.

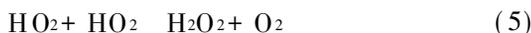
表 1 有机氢过氧化物和 H_2O_2 的产率

实验编号	反应的异戊二烯 / mol	生成的有机氢过氧化物 / mol	生成的 H_2O_2 / mol	有机氢过氧化物的产率 / %	H_2O_2 的产率 / %
1	1.15×10^{19}	4.34×10^{17}	2.54×10^{17}	3.8	2.2
2	8.25×10^{18}	3.54×10^{17}	1.34×10^{17}	4.3	1.6
3	5.49×10^{18}	2.16×10^{17}	9.88×10^{17}	3.9	1.8

由 HPLC 分析的结果, 反应中生成的有机氢过氧化物只有 CH_3OOH , 因此反应中有机氢过氧化物的产率即为 CH_3OOH 的产率.

2.2 异戊二烯与 O_3 反应体系中有机氢过氧化物和 H_2O_2 的生成机理探讨

异戊二烯- O_3 体系中有有机氢过氧化物和 H_2O_2 的生成机理可由下列反应式来描述:



本实验中只检测到了 H_2O_2 和 CH_3OOH , 并未检测到 HOCH_2OOH (HMHP). 而在一些国外研究组的实验结果中^[12], 观察到反应中生成的稳定的有机氢过氧化物主要为 CH_3OOH 和 HOCH_2OOH . 在近期的研究中^[12,13], 都认为

CH₂OO 双自由基与 H₂O 的反应是 HMHP 的主要来源,而且也都认为 H₂O 含量的高低会对 HMHP 的产率有很大的影响。

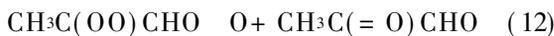
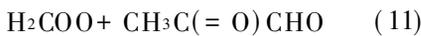
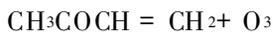
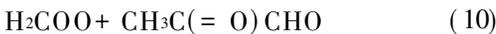
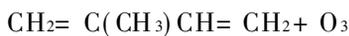
在本实验体系中,由于反应器中由高纯 N₂ 和高纯 O₂ 所充满,水蒸气的含量不会太高,远远达不到饱和浓度,如果按照上述的结论,即使有 HMHP 生成,浓度也会很低.而本实验利用 HPLC 方法对异戊二烯-O₃ 反应体系研究的结果也证明了这一点。

HMHP 的另一个可能来源为 HO₂ 自由基的连续反应,首先与 HCHO 反应,再与生成的加成产物反应^[12]:



由于这些反应的速率较慢,可能仅能代表大气环境中 HMHP 来源的一小部分.但这种说法还存在着争议.由于异戊二烯-O₃ 反应体系中有大量的 HCHO 生成,而 HCHO 的光解又是 HO₂ 自由基的主要来源,因此 HMHP 的来源还并不十分清楚。

反应中 CH₃ 自由基生成的机理比较复杂,要经过多步反应.本文对其生成机理进行简要地推测:



其它实验结果也证明^[11,12],在不含甲基官

能团的烯烃-O₃ 反应体系中,检测不到 MHP,进一步证实了上述的反应途径。

3 结论

在本反应条件下,有机氢过氧化物主要为 CH₃OOH. 3 次实验的产率结果为:有机氢过氧化物 3.8%,4.3%,3.9%,平均为 4.0%; H₂O₂ 2.2%,1.6%,1.8%,平均为 1.9%.虽然在产物中仅占较小部分,但这样的产率可能足以对环境造成不利影响。

参 考 文 献

- 1 Kames R M et al. . Ozone-isoprene reactions: Product formation and aerosol potential. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1982, **14**: 955
- 2 Niki H et al. . Atmospheric ozone-olefin reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**(7): 312A
- 3 Paulson S E et al. . Atmospheric photooxidation of isoprene Part I: The ozone-isoprene reaction. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1992, **24**: 103
- 4 Paulson S E et al. . Development and evaluation of a photooxidation mechanism for isoprene. *J. Geophys. Res.*, 1992, **97**(D18): 20703
- 5 Atkinson R et al. . Rate constants for the gas phase reactions of O₃ with the natural hydrocarbons isoprene and α - and β -pinene. *Atmos. Environ.*, 1982, **16**(5): 1017
- 6 李爽等. 异戊二烯与 O₃ 的大气化学反应研究. *环境科学*, 1997, **18**(5): 10
- 7 Jacob D J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**: 9807
- 8 Daum H et al. . Measurement of the chemical composition of stratiform clouds. *Atmos. Environ.*, 1984, **18**: 2671
- 9 Hewitt N. and Terry G. Understanding ozone plant chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**: 1890
- 10 Hellpointner E and Gab S. Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature.*, 1989, **337**: 631
- 11 Lazrus A L et al. . Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. *Anal. Chem.*, 1986, **58**: 594
- 12 Hatakeyama S et al. . Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reaction of ozone with natural hydrocarbons in air. *Chem. Lett.*, 1993: 1278
- 13 Gab S et al. . Formation of alkyl and hydroxyalkyl hydroperoxides on ozonolysis in water and in air. *Atmos. Environ.*, 1995, **29**: 2401

Zhangzhou.

Keywords: SO₂, washout, stable isotope, model, Mingnan Area, summer.

Study of Organic Hydroperoxides and H₂O₂ Yields in Isoprene and O₃ Reactions.

Li Shuang et al. (The State Key Lab of Environ. Simulation and Pollution Control, Center of Environ. Sci., Peking Univ., Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 16—18

The atmospheric reaction of isoprene with O₃ was simulated under the dark and room temperature in the 28.5L quartz reactor coupled with a Long Path Fourier Transform Infrared Spectrometer, while the Dual Channel H₂O₂ Analytical System was used to determine the production of organic hydroperoxides and H₂O₂. Yields measured respectively in the three repeated experiments are 3.8%, 4.3% and 3.9% for organic hydroperoxides with the average of 4.0%, and 2.2%, 1.6% and 1.8% for H₂O₂ with the average of 1.9%. The formation mechanisms of organic hydroperoxides and H₂O₂ were briefly discussed.

Keywords: isoprene, O₃, Dual Channel H₂O₂ Analytical System, organic hydroperoxides, H₂O₂.

The Atmospheric Diffusion Parameter in Various Terrain in Comparison with Each Other in Shandong Province.

Mao Hengqing (National Meteorological Center, Beijing 100081) *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 19—22

Analysing the experimental result in Shandong province, it is found that the atmospheric diffusion parameters vary obviously with terrain. The diffusion parameters are about as big as that of national standard in the plain and half to one class bigger than it in the mountain areas. In industrial park the cross-wind diffusion parameter is about the same as while the vertical one is one more class bigger than that of national standard. In coastal areas the cross-wind parameter is bigger slightly and the vertical one is smaller slightly than that of national standard. The pollutant diffusion density and the air diffusio-phoretic velocity are related directly to the diffusion parameter.

Keywords: atmospheric diffusion parameter, national standard, air pollutant, cross-wind

diffusion parameter, vertical diffusion parameter.

Cross-flow Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment and Its Biological Behavior.

Xing Chuanhong, Qian Yi (State Key Lab of Environ. Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing, 100084), *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 23—26

It is proven that Crossflow Membrane BioReactor (CMBR) applied to domestic wastewater treatment, under conditions of hydraulic retention time 5h, sludge retention time 15d, membrane surface velocity 4m/s and membrane flux 75, 150L/(m²·h), is technically feasible and reliable during six weeks. Removal rate of COD, NH₃-N, and turbidity of the system are equal to or higher than 97%, 97% and 98%, SS and E. coli., 100%. The effluent quality is always better than the quality standard for reuse issued by the Ministry of Construction in China. An important formula to calculate the sludge concentration for CMBR at steady state is successfully derived from material balance equations. The apparent yield factor Y_g is approximately 0.65mgVSS/mg COD and the decay constant, 0.1d⁻¹. Furthermore, the bio-facies analysis of CMBR is included.

Keywords: crossflow, membrane, bioreactor, biological behavior, domestic wastewater.

Photochemical Treatment of Selected Organic Wastewater.

Zhu Chunmei et al. (State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuse, Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing Univ. 210093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 27—30

The photochemical oxidation treatment for selected organic wastewaters which were hard to degrade and were performed by adding H₂O₂ or some semiconductor powder and bubbling of O₂ or O₃ under sunlight or a middle pressure mercury lamp. The results showed that the removal rates of COD, oil and volatile phenols were 26.4%—60%, 39.8%—97.8% and 86.3%—100% respectively for the wastewaters of oil refinery and coking industry; the removal rates of COD and decoloration rates were 48%—75%, 80%—100% for selected