

甲基丙烯基醛和甲基乙烯基酮水相臭氧氧化反应

朱李华, 陈忠明*

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

摘要: 利用实验室模拟的方法研究了甲基丙烯基醛(MAC)和甲基乙烯基酮(MVK)在大气水相中的臭氧氧化反应, 测定了 25.0 °C ± 0.1 °C 温度和 1.0 × 10⁵ Pa 空气压力条件下生成过氧化物和二次羰基物的种类和产率. 结果表明, MAC 水相臭氧氧化生成 2 种羰基物(甲醛和丙酮醛)和 2 种过氧化物, 即过氧化氢(H₂O₂)和羟甲基过氧化氢(HOCH₂OOH, HMHP), 它们的产率(%)分别为 49.9 ± 2.9, 26.6 ± 3.9, 4.6 ± 0.4 和 10.0 ± 0.8; 同 MAC 类似, MVK 水相臭氧氧化也生成甲醛、丙酮醛、H₂O₂ 和 HMHP, 它们的产率(%)分别为 40.8 ± 2.2, 40.7 ± 3.5, 6.8 ± 0.5 和 10.4 ± 0.8. 对 MAC 和 MVK 水相臭氧氧化反应机理进行了推测, 解释了各产物的生成.

关键词: 甲基丙烯基醛; 甲基乙烯基酮; 臭氧氧化; 水相反应; 过氧化物; 羰基物

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0083-04

Ozonolysis of Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone in Aqueous Solutions

ZHU Li-hua, CHEN Zhong-ming

(The State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The experimental simulation was employed to study the aqueous-phase ozonolysis reactions of methacrolein (MAC) and methyl vinyl ketone (MVK) in the atmosphere, at the 25.0 °C ± 0.1 °C temperature and 1.0 × 10⁵ Pa pressure of air. In both MAC and MVK ozonolysis reactions in water, formaldehyde, methylglyoxal, hydrogen peroxides (H₂O₂) and hydroxymethyl hydroperoxides (HMHP) were found; and their yields (%) were determined: 49.9 ± 2.9, 26.6 ± 3.9, 4.6 ± 0.4 and 10.0 ± 0.8 respectively for MAC; 40.8 ± 2.2, 40.7 ± 3.5, 6.8 ± 0.5 and 10.4 ± 0.8 respectively for MVK. Finally, the reaction mechanisms are deduced to explain the formation of products observed.

Key words: methacrolein; methyl vinyl ketone; ozonolysis; aqueous phase reaction; peroxides; carbonyl compounds

异戊二烯是大气天然源碳氢化合物中排放量最大的物种, 主要来自于植被排放^[1-3], 它对大气化学过程具有重要的影响. 一方面, 异戊二烯本身消耗 OH 自由基和 O₃ 等氧化剂, 是光氧化剂的汇机制; 另一方面, 它的氧化降解产物, 如过氧化物和小分子羰基物又是氧化剂的来源. 显然, 异戊二烯对低层大气光氧化剂的平衡以及其它物质的转化都有着重要作用. 异戊二烯降解需要先生成 2 个主要羰基中间产物即甲基丙烯基醛(MAC)和甲基乙烯基酮(MVK), 然后再进行下一步的反应^[4-8]. 显然, 研究 MAC 和 MVK 的大气反应机制, 对于深入理解异戊二烯的大气化学具有重要意义. 目前, 环境大气中 MAC 和 MVK 的监测已有报道^[9-13], 对于它们的大气化学反应也开展了一些研究^[14-17], 但主要集中在气相反应方面, 而对大气水相(云、雾和湿气溶胶表面水层等为大气物质的转化提供了丰富的水相介质)反应的研究开展得较少^[16,17], 特别是它们的水相臭氧氧化反应对于小分子二次羰基物和过氧化物的贡献率还没有报道. 本文利用实验室模拟的方法,

研究甲基丙烯基醛和甲基乙烯基酮在大气水相中臭氧氧化反应生成过氧化物和二次羰基物的种类和产率.

1 实验部分

1.1 实验装置

自制的水相反应器如图 1 所示, 整个装置用石英玻璃制成, 反应器容积为 2.6 L, 配有相应的配气系统和真空系统, 通过循环水系统控制反应体系的温度. 高纯氧在紫外灯照射下生成臭氧, 再与高纯氮混合, 得到含臭氧的模拟空气(20% O₂, 80% N₂). 含臭氧的模拟空气从进气口进入反应器, 通过多孔烧结石英玻璃砂片扩散进入水相, 利用镀有聚四氟乙烯的搅拌子使液体流动来加速混合, 尾气由出气口排出, 进入气体样品采集装置.

收稿日期: 2004-06-08; 修订日期: 2004-09-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(20107001); 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410802); 教育部优秀青年教师资助计划项目

作者简介: 朱李华(1977-), 男, 硕士研究生.

* 联系人 E-mail: zmcchen@pku.edu.cn, 电话: 010-62759071

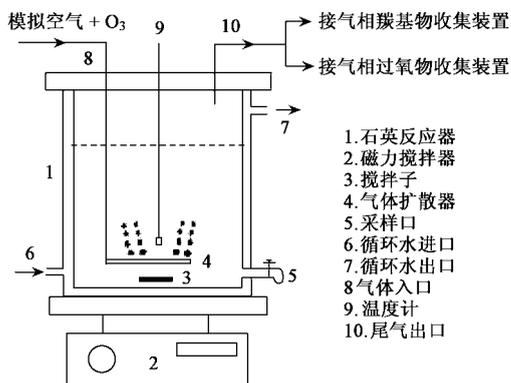


图 1 水相反应装置

Fig.1 The apparatus for aqueous phase reactions

1.2 实验方法

用循环水将反应温度控制在 $25.0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 整个装置处于黑暗条件下. 每次实验中先向反应器中加入三蒸水, 将含 O_3 的模拟空气持续通入石英反应器, 使水中臭氧达到饱和后, 加入反应物储备液. 反应器中反应物起始浓度约为 $130 \text{ } \mu\text{mol/L}$. 在预定的时间进行样品收集, 气体采样分成 2 个支路, 分别利用 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的乙腈溶液吸收法^[18]和 Horibe 冷阱 ($-90 \text{ }^\circ\text{C}$) 法采集气相羰基物和过氧化物. 水相样品的采集是直接 from 采样口放出, 收集 2 份平行样, 一份加入 H_3PO_4 溶液 ($\text{pH} = 2.5$), 用于测定过氧化物; 另一份加入 DNPH 溶液作为衍生剂, 用于测定羰基物.

本研究使用的甲基丙烯醛纯度大于 95% (Sigma), 甲基乙烯基酮纯度大于 95% (Avocado).

1.3 分析方法

利用高效液相色谱 (HPLC) 柱后衍生荧光法来分析过氧化物^[19]. 用 HPLC 测定羰基物的 DNPH 衍生物, 进样体积为 $20 \text{ } \mu\text{L}$, 色谱条件为: HP 1050 液相色谱仪; 紫外检测器, 选用波长为 360 nm ; 淋洗液为水: 甲醇 = 35: 65; 流速为 1.2 mL/min ; 色谱柱为 $5 \text{ } \mu\text{m}$, $4.6 \times 250 \text{ mm}$ 的 Agilent C_{18} 反相柱.

2 结果与讨论

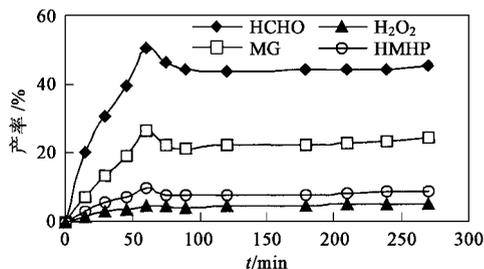
2.1 甲基丙烯醛水相臭氧化

在甲基丙烯醛-臭氧反应体系中, 水相样品观测到甲醛、丙酮醛 (CH_3COCHO , MG)、过氧化氢 (H_2O_2) 和羟甲基过氧化氢 (HOCH_2OOH , HMHP) 的生成; 在气相样品中未观测到明显的羰基物, 据本实验的采样条件和检测限进行估算, 大于 95% 的甲基丙烯醛, 97% 以上的甲醛和丙酮醛留在水相中. 在采集的气相样品中, 观测到的过氧化物除 H_2O_2

和 HMHP 外, 还有甲基过氧化氢 (CH_3OOH , MHP) 和乙基过氧化氢 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, EHP). Gãb 等^[20]在研究异戊二烯臭氧化反应中发现: MHP 和 EHP 只在气相反应中生成, 而在水相反应中不会生成; 史飞^[21]也在甲基丙烯醛气相臭氧化体系中观测到了 MHP 和 EHP, 因此认为 MHP 和 EHP 是由进入气相的甲基丙烯醛 (低于总量的 5%) 与 O_3 反应生成. 基于水相样品中没有检测到 MHP 和 EHP 的结果, 可知它们几乎全留在气相中, 由气流带出.

生成物产率计算为 $[\text{C}(\text{产物})_t - \text{C}(\text{产物})_0] / [\text{C}(\text{MAC})_0 - \text{C}(\text{MAC})_t]$. 在计算 H_2O_2 和 HMHP 的水相生成产率时, 应考虑气相生成后的溶解量和水相生成后的逸出量对产率的影响. 一方面, 进入气相的 MAC 低于总量的 5%, 而气相反应中 H_2O_2 和 HMHP 的总产率低于 10%^[21], 再结合水相中过氧化物的测定量, 估算出气相反应生成的 H_2O_2 和 HMHP 即使全部溶解进入水相, 它们的量也低于水相量的 3%, 因此可以不考虑气相反应生成过氧化物对水相结果的影响; 另一方面, 全部气相样品测定的过氧化物总量低于水相中过氧化物总量的 5%, 因此可以认为水相反应生成的过氧化物几乎全部留在水相中. 从以上分析可以看出, 气相进入和水相逸出的量都较小, 因此把水相中观测到的过氧化物浓度作为 MAC 水相臭氧化反应的生成浓度, 并用来计算产率.

图 2 为 MAC- O_3 水相反应体系中各产物的产率随时间变化情况. 从图 2 可以看出, 在反应开始后 1 h 内各产物产率迅速升高, 然后缓慢地略有下降, 最后趋于稳定. 反应起始阶段产率较低的原因可能是含有 C=C 双键的物质发生臭氧化反应时, O_3 会首先在 C=C 双键上加成得到五元环状臭氧化合物 (Molozonide), 再分解为羰基物和相应的双自由基^[22], 见图 3.

图 2 MAC- O_3 反应体系中各产物的产率随时间的变化Fig.2 Yields of products formed in MAC- O_3 reaction system as a function of reaction time

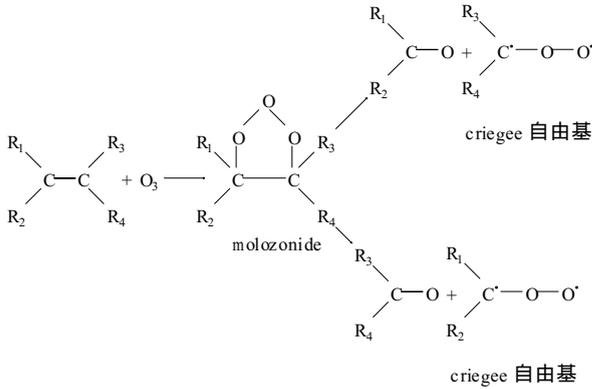


图 3 烯烃与臭氧反应的机制

Fig. 3 Mechanism of ozone reaction with unsaturated (olefinic) hydrocarbons

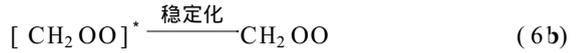
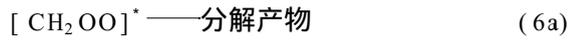
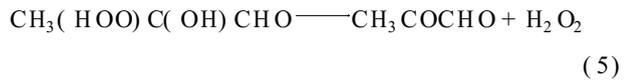
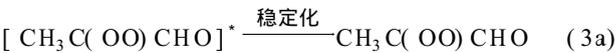
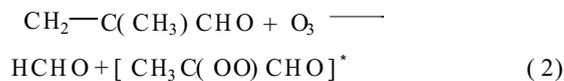
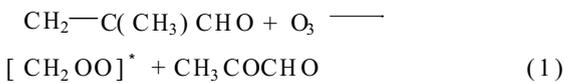
对于 MAC, R₁ ~ R₄ 分别为 CH₃、H、CHO 和 H。生成的五元环状臭氧化合物的分解需要一定时间,使得二次羰基物和过氧化物的生成滞后于 MAC 的消耗。在反应初期, O₃ 经过预先的通入,在水相中达到了饱和,因此 MAC 的量降低较快,由于受中间产物五元环状臭氧化物分解速率的控制,二次羰基物和过氧化物的生成却落后于 MAC 的消耗,因此表观产率较低;反应一段时间后,水相 O₃ 的补充速率跟不上消耗速率,并且 MAC 的浓度也降低,导致 MAC 的消耗有所减缓,而五元环状臭氧化合物的降解逐渐加快,二次羰基物和过氧化物的生成速率相应增加,使测得的表观产率升高。当五元环状臭氧化合物的生成慢于它的消耗时,产率表现为降低,当两者达到平衡时,产率基本保持不变。因此,在计算实际产率时,选择各产物产率的最高值作为实际的产率,结果见表 1。误差为标准偏差 2σ。

表 1 MAC 和 MVK 水相臭氧化反应各产物产率

Table 1 Yields of products formed in the MAC and MVK aqueous phase ozonolysis reactions

反应物	各产物产率 / %			
	H ₂ O ₂	HMHP	HCHO	MG
MAC	4.6 ± 0.4	10.0 ± 0.8	49.9 ± 2.9	26.6 ± 3.9
MVK	6.8 ± 0.5	10.4 ± 0.8	40.8 ± 2.2	40.7 ± 3.5

根据实验的结果,推测 MAC 水相臭氧化反应可能的机理为:



上述机理中, [CH₂OO]^{*} 和 [CH₃C(OO)CHO]^{*} 都为高能双自由基,这 2 个自由基非常不稳定,可以直接降解,或者稳定化后与 H₂O 反应,生成一个复合物,然后再降解为羰基物和过氧化物。这就很好地解释了 H₂O₂、HMHP、HCHO 和丙酮醛的生成。

2.2 甲基乙烯基酮水相臭氧化

在所采集的水相样品中观测到了甲醛、丙酮醛、H₂O₂ 和 HMHP 的生成;而在气相样品中没有观测到明显的羰基物,说明绝大部分羰基物留在水相中,气相样品中的过氧化物除了 H₂O₂ 和 HMHP,还有由气相反应生成的 MHP,但没有观测到 EHP 的生成。图 4 为 MAC-O₃ 反应体系中各产物的产率随时间变化情况。从图 4 中可以看到,各产物产率在反应开始后 1 h 内浓度迅速升高,然后缓慢地有所下降,最后趋于稳定。这一现象与 MAC 水相臭氧化反应的结果类似,笔者认为造成这一变化的原因也与 MAC 反应体系类似。甲基乙烯基酮水相臭氧化反应中各产物的产率列在表 1 中。

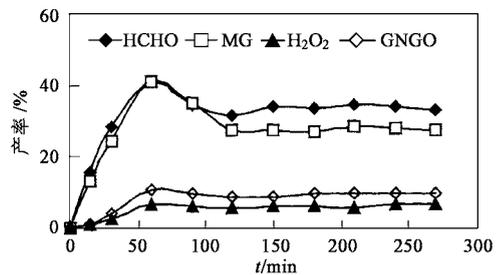
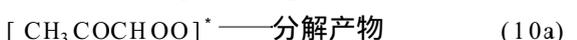
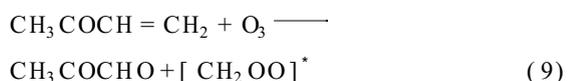
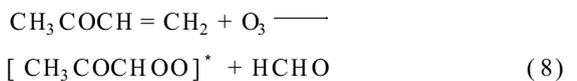
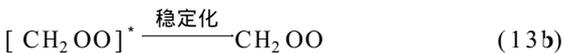
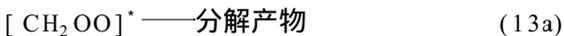
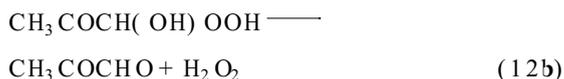
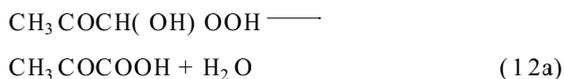


图 4 MVK-O₃ 反应体系中各产物的产率随时间的变化

Fig. 4 Yields of products formed in MVK-O₃ reaction system as a function of reaction time

根据实验的结果,推测 MVK 水相臭氧化反应的可能机理为:





甲基烯基酮与 O₃ 的反应也是 O₃ 在甲基烯基酮分子中 C—C 双键上的加成而生成五元环氧化物,(见图 3,其中 R₁ ~ R₄ 分别对应 H、H、H 和 CH₃CO),通过 2 个分解途径,一个生成 HCHO 和 CH₃COCHO 双自由基,另一个生成 CH₂OO 双自由基和 CH₃COCHO,再经过一系列反应生成 H₂O₂ 和 HMHP.

3 结论

(1) 甲基丙烯基醛水相臭氧化反应中观测到了甲醛、丙酮醛、过氧化氢和羟甲基过氧化氢的生成,它们的产率(%)分别是 49.9 ± 2.9、26.6 ± 3.9、4.6 ± 0.4、10.0 ± 0.8.

(2) 甲基乙烯基酮水相臭氧化反应生成 2 种羰基物和 2 种过氧化物,它们的种类及产率(%)分别为甲醛 40.8 ± 2.2,丙酮醛 40.7 ± 3.5, H₂O₂ 6.8 ± 0.5, HMHP 10.4 ± 0.8.

(3) 推测了反应机理,能够解释所观测到各产物的生成.

参考文献:

[1] Fehsenfeld F C, Calvert J, Fall R. Emission of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry[J]. *Global Biogeochemistry Cycles*, 1992, **6**: 389 ~ 430.

[2] Singh H B, Zimmerman P. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbon. *Gaseous Pollutants Characterization and Cycles*[M]. New York: Wiley, 1992. 117 ~ 235.

[3] Guenther A, Hewitt C, Erickson D. A global model of natural volatile organic compound emissions[J]. *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**: 8873 ~ 8892.

[4] Brewer D A, Ogliaruso M A, Augustsson T R, Levine J S. The oxidation of isoprene in troposphere: mechanism and model calculation[J]. *Atmos. Environ.*, 1984, **12**: 2723 ~ 2744.

[5] Pierotti P A, Wofsy S C, Jacob D, Rasmussen R A. Isoprene and its oxidation products: methacrolein and methyl vinyl ketone [J]. *J. Geophys. Res.*, 1990, **95**: 1871 ~ 1881.

[6] Montzka S A, Trainer M. Measurements of 3- methyl furan, methyl vinyl ketone, and methacrolein at a rural forested site in

the southeastern United States[J]. *J. Geophys. Res.*, 1997, **100**(D6): 20703 ~ 20715.

[7] 李爽, 陈忠明, 刘兆荣, 邵可声, 唐孝炎. NO_x存在下异戊二烯与 OH 自由基大气化学反应[J]. *北京大学学报*, 1999, **35**(4): 529 ~ 534.

[8] 李爽, 陈忠明, 邵可声, 唐孝炎. 异戊二烯与 O₃ 的大气化学反应研究[J]. *环境科学*, 1997, **18**(5): 10 ~ 14.

[9] Stroud C A, Roberts J M, Goldan P D. Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study [J]. *J. Geophys. Res.*, 2001, **106**(D8): 8035 ~ 8046.

[10] Carter W L, Atkinson R. Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO_x [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, **28**: 497 ~ 530.

[11] Biesenthal T A, Paul Shepson B. Observation of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere[J]. *J. Geophys. Res.*, 1997, **24**(11): 1375 ~ 1378.

[12] Apel E C, Riemer D D, Hills A. Measurements and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 Intensive[J]. *J. Geophys. Res.*, 2002, **107**(D3): 101029.

[13] Montzka S A, Trainer M, Angevine W M, Fehsenfeld F C. Measurements of 3- methyl furan, methyl vinyl ketone, and methacrolein at a rural forested site in the southeastern United States[J]. *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**(D6): 20703 ~ 20715.

[14] Grosjean D, Williams II E L, Grosjean E. Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**: 830 ~ 840.

[15] Gierczak T, Burkholdes J B, Talukdar R K, Mellouki A, Barone S B, Ravishankara A R. Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein [J]. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chem.*, 1997, **110**: 1 ~ 10.

[16] Pedersen T, Sehested K. Rate constants and activation energies for ozonolysis of isoprene methacrolein and methyl vinyl ketone in aqueous solution: significance to the in cloud ozonation of isoprene[J]. *Intern. J. Chem. Kinet.*, 2001, **33**(3): 182 ~ 190.

[17] Iraci L T, Baker B M, Tyndall G S, Orlando J J. Measurements of the Henry's law coefficients of 2- methyl-3- buten-2- ol, methacrolein, and methylvinyl ketone [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1999, **33**: 321 ~ 330.

[18] Lipari F, Swarin S J. Determination of formaldehyde and other aldehydes. *J. Chromatography*, 1982, **247**: 297 ~ 306.

[19] 齐斌, 陈忠明, 邵可声, 胡敏, 张远航, 唐孝炎. 甲烷光化学反应体系中有有机过氧化物的产生[J]. *中国科学(B 辑)*, 1998, **28**(4): 303 ~ 308.

[20] C b S, Turner W V, Wofff S. Formation of alkyl and hydroxyalkyl hydroperoxides on ozonolysis in water and in air [J]. *Atmos. Environ.*, 1995, **29**(18): 2401 ~ 2407.

[21] 史飞. 大气过氧化物气相生成与去除反应动力学研究[D]. 北京: 北京大学, 2003.

[22] Varava murthy A, Roberts J M, Newman L. Method for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review[J]. *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**(11): 1965 ~ 1993.