

OH 自由基与溴乙烷反应动力学和大气中存留寿命*

钟晋贤 张德强 牟玉静

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 溴代烷烃是破坏臭氧层的重要物质. 用放电流动-共振荧光技术, 测定 OH 自由基与 C_2H_5Br 在 297—369K 温度范围内的反应速率常数, 求得阿仑尼乌斯公式. 并根据对流层的平均温度 227K 下求得 OH 自由基与溴乙烷反应速率常数(K) 值, 算出其在对流层的寿命为 0.168a, 这将提供这类化合物使用与否的重要科学根据.

关键词 OH 自由基, C_2H_5Br , 反应动力学, 放电流动共振荧光, 存留寿命.

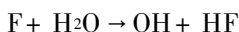
含溴化合物存在着破坏臭氧的 $Br-BrO$ 循环链, 溴原子破坏臭氧的效率要比氯原子高 50 倍^[1], 尽管溴化物在大气中浓度低, 但在臭氧损耗中也占了相当比重的贡献. 据估计, 南极臭氧洞的出现, 溴原子起的作用约占 30%, 在低纬度地区占比例可能更大.

溴乙烷, 主要用作汽油防爆剂, 其次制造农药、阻燃剂, 染料照相器材等, 研究这类化合物在大气中与 OH 自由基反应动力学是国际上热门课题. 本文采用放电流动-共振荧光技术, 测量其与 OH 自由基反应速率常数, 并计算其在大气中的寿命.

1 实验

1.1 仪器装置

流动放电-共振荧光技术测量 OH 自由基与溴乙烷反应速率常数的仪器装置参看文献[2]. 用长 1m, 内径 27mm 玻璃管作反应管, 6mm 直径的玻璃管作为通反应物的内管, 管内壁涂石蜡, 使其与器壁反应常数 $K_w < 18s^{-1}$, 溴乙烷由 Ar 从内管带入, OH 自由基由(1)式的快速反应产生:



$$K = 1.16 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

氟原子通过 CF_4 微波放电(2450MHZ, 30W)产生. 在流通管中, 遇上由 Ar 气载带的水汽进入

流动管的下游, 在实验中 H_2O 浓度为 $5 \times 10^{14} \text{ mol/cm}^3$, 在 10cm 内所有的 F 原子与 H_2O 反应生成 OH 自由基. 通过调节 CF_4 的量能达到控制 OH 浓度.

共振荧光技术用来测定 OH 自由基, 它由共振灯, 检测室, 单涉仪, 光电倍增管, 电子放大器和记录仪组成, 检测波长为 309.6nm. 反应管的温度用电加热带加热, 变压器控制. 温度测量用可移动的半导体点温度计.

1.2 反应载气和试剂

实验中总的压力为 13–39Pa, 流速为 600–1200cm/s.

高纯氦, 纯度大于 99.999%, 由北京普莱克斯实用气体有限公司生产. CF_4 纯度大于 99.9%, 天津第三核能研究院生产. H_2 纯度大于 99.999%, 北京分析仪器厂生产. C_2H_5Br , 分析纯, 北京化学试剂公司生产. C_2H_5Br 在使用前用冷冻法进一步提纯.

2 计算及实验结果

2.1 反应历程和动力学方程

大量研究^[3]证明, 含氢的卤代烷烃 RH 与 OH 自由基的反应为抽氢反应:

* 国家自然科学基金项目(49392703)
收稿日期: 1996-11-11

$$\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
这是二级反应, 根据质量作用定律, 反应速率方程为:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = K_2[\text{OH}][\text{RH}] \quad (3)$$

在实验中, OH 自由基浓度为 10^{11} mol/cm^3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 浓度为 10^{14} mol/cm^3 , $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$ 远大于 $[\text{OH}]$, 则二级反应可视为准一级反应, 动力学方程写成:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = K_2[\text{OH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = K_1[\text{OH}] \quad (4)$$

方程(4), K_2 是二级反应速率常数, K_1 是一级反应常数, 它们的关系为:

$$K_1 = K_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] \quad (5)$$

将(4)式积分为

$$\ln[\text{OH}] = -K_1t + C \quad (6)$$

式中, t 为反应时间, C 为积分常数。

根据 Kaufman^[4]等人的实验结果, OH 自由基的浓度正比于 OH 自由基共振荧光强度, 即

$$[\text{OH}] \propto I$$

(6)式可写成

$$\ln I = -K_1t + C_1 \quad (7)$$

反应时间 t 是由 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 从内小管进入到流动管处到检测窗中心线的距离 X 决定的。

$$dt = dX/v \quad (8)$$

所以有

$$\ln I = -\frac{K_1}{v} \cdot X + C_1 \quad (9)$$

式中, v 为反应管内气体流速, 实验中可测出。

2.2 反应速率常数及阿伦尼乌斯方程

用作图可求出反应速率常数, 根据(9) 式在 T 为 347K 下 $\ln I$ 和 X 作图(图 1), 应得一条直线, 其斜率为 $-K_1/v$ 。

根据(5) 式 $T = 347\text{K}$ 时, K_1 对 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$ 作图(图 2), 得到一条直线, 从中可求出二级反应速率常数 K_2 , 通过作图法, 对不同温度下求出的 K_2 列在表 1。

反应速率常数与温度关系, 可由阿伦尼乌斯公式表示:

$$K_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

表 1 OH 自由基与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 反应速率常数

T/K	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] \times 10^{13} / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	K_1 / s^{-1}	$K_2 \times 10^{-11} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
297.5	1.75	1.50	2.86
	2.23	17.3	
	3.69	20.1	
	3.85	22.1	
	5.50	26.7	
	5.87	26.90	
	8.84	29.80	
314.5	3.97	22.4	3.34
	5.54	24.7	
	7.85	30.1	
	11.10	50.5	
	16.88	62.3	
329.5	6.57	30.7	4.42
	8.63	39.9	
	11.10	51.3	
	14.06	64.3	
	19.14	86.1	
347	7.33	35.7	5.75
	14.0	70.1	
	16.6	85.3	
	11.6	108.4	
	25.0	140.3	
369	2.64	23.1	6.91
	5.07	40.2	
	9.08	69.7	
	12.58	90.6	
	17.09	123.7	

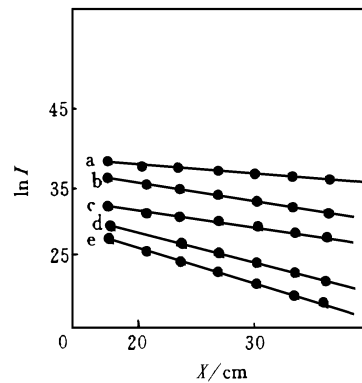


图 1 在 347K 下 OH 衰变曲线
a. 7.33 b. 16.6 c. 21.6 d. 25.0 e. 29.4
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = 10^{13} \text{ mol/cm}^3$

从(11)式可以看出, $\ln K_2$ 与 $1/T$ 之间存在着线性关系, $\ln K_2$ 对 $1/T$ 作图得一条直线, 其斜率为 $-\frac{E_a}{R}$, 截距为 $\ln A$ 。图 3 是 $\ln K_2$ 对 $1/T$ 所作的图, 从图 3 求出截距和斜率, 最后求出在不同

温度下阿仑尼乌斯方程为:

$$K_2 = (3.45 \pm 0.68) \times 10^{-11} \exp \left[- \frac{1435 \pm 69}{T} \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

这结果与 Xing Shibei 的结果^[5] $K_2 = (2.345 \pm 0.462) \times 10^{-11} \exp((-2558.2 \pm 124.1)/RT)$ 非常一致.

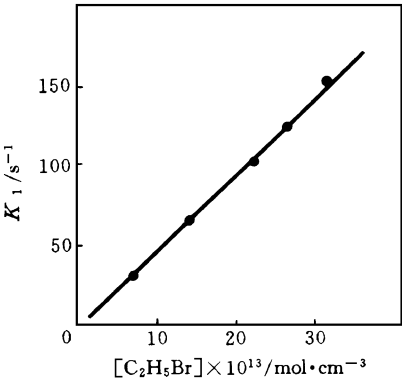


图2 在 347K 下 K_1 对 $[C_2H_5Br]$ 作图曲线

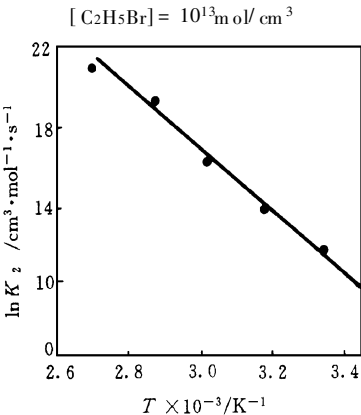


图3 $\ln K_2$ 对 $1/T$ 作图曲线

2.3 C₂H₅Br 大气中的寿命

一般痕量气体进入大气后, 有 3 种消除方式: 与 OH 自由基反应; 与 OD 的反应; 被紫外光解. 实际上, 与 OH 自由基反应, 要比后面 2 种要快得多, 所以与 OH 自由基反应所决定的寿命 τ_{OH} 可近似代替它的大气寿命. 由于大气中 OH 自由基浓度相当稳定, 因而 C₂H₅Br 与 OH 的反应, 可视为准一级反应, C₂H₅Br 的寿命可表示为:

$$\tau = \frac{1}{K_2[OH]} \tag{12}$$

式中 $[OH]$ 的值取^[6] $(9.7 \pm 0.6) \times 10^5 \text{mol/cm}^3$,

K_2 值取 $T = 227K$ (大气对流层典型平均温度) 的反应速率常数, 可由方程 (12) 得到, 从而求出 C₂H₅Br 大气中的寿命为 0.168a 这结果比文献 [5] 结果 89d 要小, 这是因为本研究采用 Primn 等人^[6] 最新测定 OH 浓度, 他测定的浓度要比过去高 25%, 所以寿命变小.

3 讨论

用放电的流动-共振荧光技术测定速率常数, 对测量的结果影响来自下面 2 个方面.

(1) 副反应和次级反应影响, 在流动管中, 反应非常复杂, 存在着许多副反应和次级反应, 一定的实验条件可使副反应和次级反应消除, 实验中, 通过调节 CF₄ 的量, 从而控制 OH 自由基浓度在 $10^{11} - 10^{12} \text{mol/cm}^2$ 之间, C₂H₅Br 浓度在 $10^{14} - 10^{15} \text{mol/cm}^3$ 之间, 主反应的速度远大于其它反应的速度, 可减少测量结果影响.

(2) 反应管吸附作用影响, 在实验中, 改变反应距离 X 时, 由于吸附和脱吸难以很快达到平衡, X 从大到小和从小到大在同一反应距离上将得到不同的 OH 自由基信号, 为了克服这一影响, 在每次实验上, 笔者都对 X 距离的改变从相反方向做 2-3 次平均结果, 可消除这一影响.

4 小结

用放电流动-共振荧光技术测定 OH 自由基与 C₂H₅Br 在 297-369K 温度范围内的反应速率常数, 求得其阿仑尼乌斯方程为: $K_2 = (3.45 \pm 0.68) \times 10^{-11} \exp \left[- \frac{1435 \pm 69}{T} \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, C₂H₅Br 在大气中的寿命为 0.168a.

参 考 文 献

1 Salanitch et al. . Geophys. Res. lett. , 1990, **17**: 561
2 Mu Yujing et al. . J. Environ. Science, 1993, **5**(4): 481
3 Atkin R. Chem. Rev. , 1986, **85**: 69
4 Kaufman F et al. . J. Chem. Phys. , 1977, **66**: 4989
5 Xing Shibei et al. . Intern. J. Chem. Kinetics, 1992, **24**: 1
6 Prinn R G et al. . Science, 1995, **269**: 187

at Mt. Emei. Zhu Xiaofan, Lu Hong, Jing Yan (Dept. of Environ. Sci. & Engineering of Sichuan Union. University, Chengdu 610065): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 25—28
With simulated acid rain, the experiment on leaching of Al in soil at Mt. Emei was done and the amount of Al leached and Ca/Al ration in soil were examined. The aim is to inquire into the relationship between active Al, Ca/Al ration and the growth of Fir Forest at Mt. Emei. The results showed that the phenomenon of Al activation at Mt. Emei is evident, especially in the decline districts of Fir Forest, the Ca/Al ration in soil is much less than 1. Thus, Al poisoning is one of the important factors which resulted in the decline of Fir Forest at Mt. Emei.

Key words: acid precipitation, Al, soil, fir forest, Mt. Emei.

Kinetics of Reaction of OH Radical with C₂H₂Br and the Residual Lifetime in the Atmosphere. Zhong Jinxian and Zhang Deqiang et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 29—31

Brominated alkanes are a destructive substances for the ozone layer. The kinetics of reaction of OH radical with C₂H₂Br were studied. The reaction velocity rate constants were measured by the discharge flow-resonance fluorescence technique over the temperature range of 297—369K and the Arrhenius equation was derived. The atmospheric lifetime of C₂H₂Br has been estimated to be 0.168 year due to the Arrhenius equation at condition that the average temperature of atmospheric convection layer is 277K.

Key words: hydroxyl radical, C₂H₂Br, discharge flow resonance fluorescence, atmospheric lifetime.

A Primary Study on the Acid-volatile-sulfide (AVS) in Le An River Sediment and the Effect of Oxygen on the Release of Heavy Metals

in the Sediment. Xianghua Wen (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Herbert E. Allen (Civil Engineering Department, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 32—34

This research did aeration experiments and the measurement of acid-volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for a set of sediment samples in Le An River to determine the metal release potential. It was found that AVS in Le An River sediment is low and there would be the risk of second pollution in the way of mobilization of sediment bound metals to the overlying water. It is most likely that the iron and manganese oxide are important metal binding components in Le An River sediment.

Key words: sediment, metal release, acid-volatile-sulfide, aeration.

Chemical Oxidation of J-Acid and Tobias Acid Dye Intermediate Waste Liquor. Jiang Zhan-peng, Zhu Wanpeng, Yang Zhihua et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 35—37

After recovering the useful substances from the waste liquor of two kinds of naphthalene series sulfonic acid dye intermediates, J-acid and Tobias acid, it is necessary to have a final treatment of the effluent, remained liquor, according to the National Standard of Industry Wastewater Discharge. The salt recovery-coagulation and sedimentation-chemical oxidation process was carried out for treating the remained liquor (COD_{Cr} 1000mg/L, salt concentration 150—300g/L) in the paper. Fenton reagent (combination of H₂O₂ and Fe²⁺) was used for the chemical oxidation and the optimum parameters of the process had been obtained. The dosages of hydrogen peroxide (containing 30% of H₂O₂) and FeSO₄ · 7H₂O are 4L and 1.35kg per m³ of the remained liquor,