

长光路 FTIR 研究 OH 发生体系中的 OH 浓度*

任信荣 刘兆荣 Matthias Otting 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重点联合实验室大气环境模拟分室, 北京 100871)

摘要 利用长光路 FTIR 测定甲苯、三甲苯等芳香烃化合物在烟雾箱中光化学反应衰减, 确定了 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 、 $\text{HONO-H}_2\text{O-Air}$ 和 $\text{CH}_3\text{ONO-NO-Air}$ 3 种体系在黑光灯照射下的 OH 浓度, 结果表明三者 OH 浓度范围分别为: $\sim 10^5 \sim 10^6$ 、 $\sim 10^7$ 、 $\sim 10^7 \sim 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$, 并进一步讨论了反应前体物对生成 OH 浓度的影响。

关键词 OH 自由基, LP-FTIR, 烟雾箱, 测量, 大气化学。

The Study of OH Concentration in OH Generating Systems Using Long Path FTIR*

Ren Xinrong Liu Zhaorong Matthias Otting Shao Kesheng Tang Xiaoyan

(The LAES of National Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control,

Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The concentration of hydroxyl radical in three different OH generating systems was measured from the decay of some aromatic hydrocarbons such as toluene and mesitylene using long path FTIR. These three systems were $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$, $\text{HONO-H}_2\text{O-Air}$ and $\text{CH}_3\text{ONO-NO-Air}$, irradiated by four black lamps. Under the experimental conditions employed, the ranges of OH concentration were $\sim 10^5 \sim 10^6$, $\sim 10^7$ and $\sim 10^7 \sim 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$, respectively. The factors influencing the concentration of the generated OH were discussed.

Keywords hydroxyl radical, LP-FTIR, smog chamber, measurement, atmospheric chemistry.

对实际大气 OH 自由基浓度的测量已有不少研究^[1-3], 而在实验室模拟体系中, 已进行的由 OH 引发的反应研究大多只关注反应速率的大小, 而对体系中 OH 浓度测量和研究却鲜见报道. 本文研究了适用于模拟烟雾箱 OH 测定的 3 种 OH 发生体系, 即 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系、 $\text{HONO-H}_2\text{O-Air}$ 体系和 $\text{CH}_3\text{ONO-NO-Air}$ 体系, 并利用长光路傅立叶红外光谱仪(LP-FTIR)测定指示物甲苯等的衰减, 确定了 3 种体系中 OH 浓度, 并进一步讨论了影响 OH 浓度的因素。

1 原理

OH 自由基与甲苯、1, 3, 5-三甲基苯(以下简称三甲苯)等芳香烃化合物的反应在化学动力学上表现为二级反应, 其反应速率方程可表

$$\text{示为: } d[\text{HC}_i]/dt = -k_i \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{HC}_i]$$

其中 $[\text{HC}_i]$ 为碳氢化合物浓度, k_i 为反应速率常数. 假设体系中 $[\text{HC}_i] \gg [\text{OH}]$, 且 $[\text{OH}]$ 近似为常数, 则上式可转化为:

$$\ln[\text{HC}_i]_t = \ln[\text{HC}_i]_0 - k_i \cdot [\text{OH}] \cdot t$$

其中 $[\text{HC}_i]_t$ 为 t 时间 HC_i 的浓度, $[\text{HC}_i]_0$ 为反应 0 时刻 HC_i 的浓度. 用实验方法测出 HC_i 的衰减, 利用 $\ln[\text{HC}_i]_t$ 对时间 t 作图拟合成直线, 由直线斜率(等于 $-k_i \cdot [\text{OH}]$)可计算得到体系中 OH 的浓度. 实验中已知 OH 与甲苯、三甲苯的反应速率常数分别为 $k_{\text{OH+ 甲苯}} = 6.47 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{OH+ 三甲苯}} = 5.74 \times 10^{-11}$

* 国家自然科学基金资助项目, 批准号: 29577268 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, numbered 29577268)

作者简介: 任信荣(1973~), 男, 博士生, 主要从事大气环境化学研究

收稿日期: 1999-01-27

$\text{cm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1[4]} (296\text{K})$.

2 实验部分

2.1 实验试剂

NaNO_2 : 西安化学试剂厂, 分析纯, 99%; CH_3OH : 北京化工厂, 分析纯, 99.5%; 甲苯: 北京化工厂, 分析纯, 99.5%; 1, 3, 5-三甲苯: 日本东京化工, 分析纯, 97%; 高纯 N_2 : 北京普莱克斯实用气体有限公司, 纯度 99.999%, 高纯 O_2 : 北京分析仪器厂, 纯度 99.999%.

2.2 实验装置

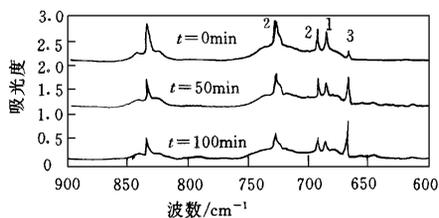
本实验装置为一套长光路气体模拟反应池-傅立叶变换红外光谱仪系统(LP-FTIR), 反应在体积为 28.5L 圆柱形石英气体池(小型模拟反应器)里进行, 池体内径 15.4cm, 池长 153.2cm, 池内装有怀特反射镜系统, 使红外光进行多次反射, 使用光程长为 83.1m, 光谱仪的分辨率为 1cm^{-1} , 波数范围 $4000 \sim 500\text{cm}^{-1}$, 扫描累加数为 64 次, 使用 MCT 检测器, 池外壁周围配 4 支 40 瓦黑光灯(GE40BL)作光源, 并配有反光罩以增加光照效率, 用冷风法以恒定反应温度^[5].

2.3 实验方法

(1) 气体制备 NO 参照文献[4]利用饱和 NaNO_2 溶液和 3mol/L H_2SO_4 (含 FeSO_4) 反应制得. NO_2 用计量 NO 与过量纯 O_2 反应制得. HONO 通过向用冰水浴冷却的稀 NaNO_2 溶液中滴加浓 H_2SO_4 制得, 并同时以 200ml/min 流速的 N_2 向溶液中鼓泡, 将生成的 HONO 吹出直接导入气体反应池^[7]. CH_3ONO 用饱和 NaNO_2 的甲醇溶液和 50% H_2SO_4 反应制得而收集于液氮冷阱中, 并用真空蒸馏提纯(bulb to bulb)^[8]. 由于 CH_3ONO 在常温下不稳定, 使用时需临时制备, 并保存于液氮冷阱中.

(2) 实验条件 用高纯氮将反应池洗 3 次, 注入与反应体系相同计量的 H_2O , 并充入 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/4$, 下同), 扫红外背景谱, 再洗净抽真空备用. 将反应物注入反应池, 其中液体样品由进样口注入气体流动管后

再用高纯氮将其吹入反应池, 最后向反应池充 O_2/N_2 至 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$, 在打开黑光灯前扫谱(所得的反应体系谱图已差减含 H_2O 干扰峰的背景谱), 作为反应时间 $t = 0\text{min}$ 时的反应物浓度, 然后打开 4 支黑光灯进行光照实验. 对于 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系, 每 10min 扫 1 次 IR 谱, 反应时间为 120 ~ 180min; 对于 $\text{HONO-H}_2\text{O-Air}$ 和 $\text{CH}_3\text{ONO-NO-Air}$ 体系, 每 2min 扫 1 次 IR 谱, 反应时间为 20 ~ 30min. 反应温度控制在 $296 \pm 2\text{K}$. 实验中选择反应物的特征 IR 吸收峰位置分别为: 甲苯: 729cm^{-1} , 1, 3, 5-三甲苯: 837cm^{-1} , 并且在 $1000 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围内没有其他干扰峰(见图 1).



1. 三甲苯 2. 甲苯 3. CO_2

图 1 甲苯、三甲苯反应的红外光谱图

3 结果与讨论

3.1 壁效应、暗反应和光解反应

壁效应: 向反应器中加入计量的甲苯、三甲苯, 充入 O_2/N_2 至 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$, 不开黑光灯, 扫谱测定甲苯、三甲苯的浓度随时间的变化.

光解反应: 向反应器中加入计量的甲苯、三甲苯, 充入 O_2/N_2 至 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$, 打开黑光灯, 扫谱测定甲苯、三甲苯的浓度随时间的变化.

暗反应: 向反应器中加入计量的甲苯、三甲苯, 同时加入 OH 发生体系的反应物(以 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系为例), 充入 O_2/N_2 至 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$, 不开黑光灯, 扫谱测定甲苯、三甲苯的浓度随时间的变化.

从表 1 可以看出, 放置 180min 后, 甲苯、三甲苯的浓度随时间的变化 $< 3\%$, 因此可以认为在壁效应、光解反应和暗反应中甲苯、三甲苯的浓度几乎不变.

表 1 甲苯、三甲苯壁效应、光解反应、暗反应情况 $\times 10^{14}/\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$

放置时间/min	0	30	60	90	120	150	180	
壁效应	[甲苯]	1.97	1.96	1.97	1.99	1.95	2.00	1.94
	[三甲苯]	1.97	1.93	1.95	1.97	1.98	2.01	1.98
光解反应	[甲苯]	1.97	1.95	1.93	1.96	2.01	2.03	1.99
	[三甲苯]	1.97	2.01	1.99	2.01	2.01	2.00	2.02
暗反应	[甲苯]	1.97	1.96	1.97	1.98	1.99	1.98	1.97
	[三甲苯]	1.97	1.95	1.96	1.97	1.99	1.98	1.99

3.2 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系

将计量的 NO_x ($\text{NO}:\text{NO}_2=1:7$, 下同)、 H_2O 、甲苯和三甲苯加入反应器, 充入 O_2/N_2 至 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 待混合均匀后打开黑光灯并开始扫谱. 图 1 中 (a)、(b)、(c) 分别为反应进行到 0min、50min、100min 时典型的红外光谱图, 图中可以明显看出甲苯 (729cm^{-1})、三甲苯 (837cm^{-1}) 的衰减.

根据前面所述原理, 利用碳氢浓度对数 $\ln C_i$ (用 $\ln A_i$ 代替) 对时间 t 作图并拟合成直线, 典型图形如图 2 所示 (以 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系为例). 由图中甲苯、三甲苯对应的斜率分别计算 OH 的浓度为 $[\text{OH}]_{\text{甲苯}} = 4.74 \times 10^6 \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[\text{OH}]_{\text{三甲苯}} = 4.73 \times 10^6 \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-3}$, 两者非常接近. 同时从直线的相关系数 R (分别为 0.919 和 0.998) 来看, 线性较好, 由此可以初步推断反应体系中 OH 浓度近似为常数.

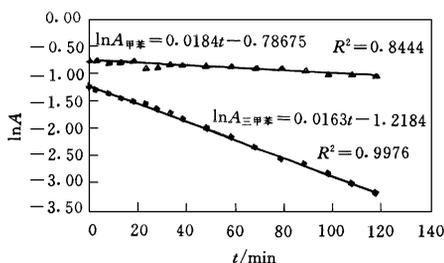


图 2 $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系中甲苯、三甲苯浓度对数与反应时间的关系

进一步的研究表明, $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O-Air}$ 体系中的 OH 浓度还与初始 NO_x 、 H_2O 浓度有关, 表 2 列出了在其他条件不变的情况下 OH 浓度随初始 NO_x 、 H_2O 浓度的变化, 从表 2 中可以看出, 体系中 OH 浓度随着初始 NO_x 、 H_2O 浓度的增大而增加, 这一点与 OH 的产生机理相一致^[9]. 从实验中的红外谱图可以观测到 HONO 的 2 个主要吸收峰 ($\text{cis-HONO}: 853\text{cm}^{-1}$, trans-

$\text{HONO}: 1264\text{cm}^{-1}$), 因此体系中的 OH 自由基主要来自 HONO 的光解, 其次是来自 HO_2 的转化, HO_2 则通过体系中生成的 H 原子或 HCO 自由基与 O_2 反应生成.

由于 H_2O 有较宽的红外吸收峰而对实验的测定产生干扰, 因此对 H_2O 浓度的影响只研究了相对湿度约为 36% 以下的情况.

表 2 不同初始 NO_x 、 H_2O 浓度条件下

OH 浓度变化¹⁾/ $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$

编号	[NO_x] $\times 10^{14}$	[H_2O] $\times 10^{16}$	[三甲苯] $\times 10^{14}$	$\text{O}_2 \times 10^{18}$	$\text{N}_2 \times 10^{19}$	[OH] $\times 10^6$
1	0.61	5.01	3.94	5.0	2.0	0.65
2	6.1	5.01	3.94	5.0	2.0	2.13
3	30.5	5.01	3.94	5.0	2.0	6.10
4	6.1	0.501	3.94	5.0	2.0	1.54
5	6.1	0.050	3.94	5.0	2.0	0.61
6	6.1	25.0	1.97	4.9	2.0	4.73

1) 编号 6 使用甲苯作为反应物

3.3 $\text{HONO-H}_2\text{O-Air}$ 体系

将 NaNO_2 稀溶液与浓 H_2SO_4 反应产生的 HONO 用 N_2 吹入反应池, 同时用微量进样器把计量的甲苯注入反应池 (由于该体系中 OH 浓度较高, 只用甲苯作反应物), 加 O_2/N_2 至 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 待混合均匀后打开黑光灯并开始扫谱, 根据 HONO 光解程度控制反应时间为 30min. 实验结果如表 3 所示.

表 3 不同 HONO 初始浓度下

OH 浓度¹⁾/ $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$

编号	[HONO] $\times 10^{14}$	[H_2O] $\times 10^{17}$	[甲苯] $\times 10^{14}$	$\text{O}_2 \times 10^{18}$	$\text{N}_2 \times 10^{19}$	[OH] $\times 10^7$
1	4.04	2.53	3.94	4.9	2.0	2.85
2	9.45	2.53	3.94	4.9	2.0	5.72
3	17.7	2.53	3.94	4.9	2.0	9.32

1) 由于 HONO 没有标准物质, 其浓度是从吸光度、吸光系数和光程长计算而得

从表 3 的结果可以看出, OH 浓度主要受 HONO 的初始浓度影响, HONO 的初始浓度与生成的 OH 浓度有很好的正相关关系 ($R =$

0.998). 这是因为在 HONO-H₂O-Air 体系中有较高的 HONO 存在, OH 的生成主要来自 HONO 的光解反应. 由于可以忽略体系中其他氧化剂(如 O₃、NO₃ 等)的影响^[9], 甲苯的衰减主要是与 OH 反应引起的. 同时光照强度也是影响 OH 浓度的一个重要因素.

3.4 CHONO-NO-Air 体系

将新制备的 CH₃ONO 气化后用气密性注射器将计量的 CH₃ONO 气体注入抽成真空的反应池内, 同时加入计量的 NO 和甲苯, 加 N₂/O₂ 至 1.01325 × 10⁵ Pa, 待混合均匀后打开黑光灯并扫谱, 根据 CH₃ONO 光解衰减速度控制反应时间约为 20min, 实验结果如表 4 所示.

表 4 不同 CH₃ONO 初始浓度下

OH 浓度/molecules · cm⁻³

编号	[CH ₃ ONO] × 10 ¹⁴	[NO] × 10 ¹⁴	[甲苯] × 10 ¹⁴	O ₂ × 10 ¹⁸	N ₂ × 10 ¹⁹	[OH] × 10 ⁷
1	8.8	8.8	5.91	5.0	2.0	3.58
2	52.8	52.8	5.91	5.0	2.0	6.32
3	88.0	88.0	5.91	5.0	2.0	21.2

CH₃ONO 在波长范围为 340 ~ 410nm^[5] 的黑光灯照射下可连续、均匀地产生 OH 自由基^[10].

体系中加入等浓度的 NO 是为了减少体系中可能生成的 O₃、NO₃ 的影响, 同时也可以起平衡作用使 CH₃ONO 均匀光解. 从上述 OH 产生机理看出, OH 浓度主要受 CH₃ONO 的浓度及光照强度影响, 实验证明, 在较高 CH₃ONO 浓度下可以产生比较高的 OH 浓度. 对第 3 组实验用二甲苯(邻二甲苯和间二甲苯的混合物)代替甲苯扫谱测定其衰减, 利用同样原理测定 OH 的浓度, 结果为: 邻二甲苯, [OH] = 2.16 × 10⁸ 分子 · cm⁻³; 间二甲苯, [OH] = 2.14 × 10⁸ 分子 · cm⁻³. 三者的结果很接近, 说明测量结果是比较可靠的.

4 小结

利用长光路 FTIR 测定部分芳香烃化合物的光化学反应衰减, 确定了 3 种常用的 OH 发生体系中 OH 的浓度. 在 NO_x-H₂O-Air 体系中 OH 的浓度范围为 ~ 10⁵ ~ 10⁶ 分子 · cm⁻³, NOHO-H₂O-Air 体系中 OH 的浓度范围为 ~

10⁷ 分子 · cm⁻³, 而 CH₃ONO-NO-Air 体系中 OH 的浓度范围为 ~ 10⁷ ~ 10⁸ 分子 · cm⁻³. 研究表明, OH 前体物的初始浓度(如 NO_x、HONO、CH₃ONO 等)和光照强度以及反应体系中 H₂O 的浓度是影响 OH 浓度的主要因素, 可利用这些因素控制 OH 自由基的准确定量生成. 这些 OH 发生体系可以作为标准发生体系, 用于激光诱导荧光(LIF)技术实时测定烟雾箱模拟反应体系中 OH 自由基浓度的研究中.

参 考 文 献

- Crosley D R. The measurement of OH and HO₂ in the atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, 1995, **52**(19): 3299 ~ 3314
- Mather J H et al. OH and HO₂ measurements using laser-induced fluorescence. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**(D5): 6427 ~ 6436
- Ehhalt D H, Rohrer F and Wahner A. On the use of hydrocarbons for the determination of tropospheric OH concentrations. *J. Geophys. Res.*, 1998, **103**(D15): 18981 ~ 18997
- Atkinson R and Aschmann S M. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 ± 2K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1989, **21**: 355 ~ 365
- Chen Zhongmin, Zhang Yuanhang, Tang Xiaoyan. The study of tropospheric photochemical reaction of HCFC22 using long path FTIR spectrometry. *Environmental Chemistry*, 1997, **16**(3): 252 ~ 257
- 项斯芬等. 无机化学丛书. 第四卷. 北京: 科学出版社, 1995. 71
- Chan W H et al. Kinetic study of HONO formation and decay reactions in gaseous mixtures of HONO, NO, NO₂, H₂O, and N₂. *Environ. Sci. Technol.*, 1976, **10**(7): 674 ~ 682
- Taylor W D et al. Atmospheric photodissociation life times for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1980, **12**: 231 ~ 240
- Winer Arthur M et al. Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**(14): 1635 ~ 1639
- Paulson S E, Flagan R C and Seinfeld T H. Atmospheric photooxidation of isoprene part I: the hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reaction. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1992, **24**: 79 ~ 101