

3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的速率常数及其机理研究*

伦小秀^{1, 2} 张晓山¹ 牟玉静¹

(1 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085 2 北京林业大学, 100083)

摘 要 在 (298 ± 3) K 的温度下, 采用相对速率法测得了 3-甲基丁酮与 OH 自由基在气相中的反应速率常数: $k = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 该结果与根据结构活性法估算的结果相一致. 实验中还测定了该反应的主要产物: 丙酮、甲醛和过氧乙酰基硝酸酯 (PAN), 讨论了该气体在 NO_x 存在下与 OH 自由基反应的机理. 根据上述实验结果讨论了 3-甲基丁酮对对流层臭氧浓度的影响: 3-甲基丁酮在对流层中的氧化反应活性不高, 它的主要氧化产物丙酮同样具有低的反应活性. 因此, 3-甲基丁酮对大气中臭氧生成的贡献不是很大.

关键词 3-甲基丁酮, OH 自由基, 相对速率常数, 机理.

在工业生产过程中, 3-甲基丁酮能够通过挥发进入大气中, 而且 3-甲基丁酮也是大气中一些挥发性有机物降解过程的中间产物^[1]. 它在对流层大气光化学反应过程中起到重要的作用. 与其它一些饱和的酮相类似, 对流层大气中的 3-甲基丁酮的汇主要是与 OH 自由基反应以及在大气中的光解过程, 这些过程对于城市污染大气中臭氧的形成以及光化学烟雾污染物质的形成有重要贡献^[2]. 所以, 对该气体与 OH 自由基反应的速率常数以及反应机理的研究, 对于确定该气体在大气中的寿命、估计该气体对城市局地污染的影响有重要意义.

本文利用烟雾箱 (200L 聚四氟乙烯气袋) 进行模拟实验, 测定了 3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的速率常数 (相对法); 研究了该气体与 OH 自由基反应的机理.

1 实验部分

1.1 实验原理

选择一种已知速率常数的有机物, 其与 OH 自由基反应的速率常数和所研究物质与 OH 自由基反应的速率常数要尽可能接近. 烟雾箱内两种物质与 OH 自由基的反应是竞争反应机制. 以 R (参考物) 和 X (被测物) 为例, 它们与自由基的反应可以阐述如下:



则:

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

$$- \frac{d[\text{X}]}{dt} = k_{\text{X}} [\text{OH}] [\text{X}] \quad (4)$$

$$\ln([R]_0 / [R]_t) = k_{\text{R}} \cdot \int [\text{OH}] dt \quad (5)$$

$$\ln([X]_0 / [X]_t) = k_{\text{X}} \cdot \int [\text{OH}] dt \quad (6)$$

由式 (5) 和式 (6) 可以得到:

$$k_{\text{X}}' = k_{\text{X}} / k_{\text{R}} = \ln([X]_0 / [X]_t) / \ln([R]_0 / [R]_t) \quad (7)$$

式中, $[R]_0$, $[X]_0$ 表示光照之前参考物质与被测物质的浓度; $[R]_t$, $[X]_t$ 表示光照一段时间之后参考物质与被测物质的浓度; k_{R} , k_{X} 表示参考物质和被测物质与 OH 自由基反应的二级速率常数; k_{X}' 表

示被测物质和参考物质与 OH 自由基反应的反应速率常数之比. 所以, 被测物质的反应速率常数为:

$$k_x = k_R \cdot k_x' \quad (8)$$

1.2 实验步骤

将 200L 聚四氟乙烯材料的透明气袋 (烟雾箱) 置于一个木箱内. 木箱内壁安装 12 支低压汞灯, 其中 6 支波长为 254nm (Sylvania G 30W), 用于光解 H_2O_2 产生 OH 自由基; 其余 6 支波长为 365nm (Philips TL 20W /05), 用于光解 HONO 产生 OH 自由基. 箱内壁衬有反射铝箔, 可以提高紫外光的利用率, 并防止紫外线泄露和外界光线进入. 箱子底部四周装有直径约 7mm 的管道, 管道上均匀分布小孔, 空气流自小孔中排出, 用于降低箱内温度, 保持正常室温. 实验装置详见参考文献 [3].

(1) 被测气体和参考气体的导入

被测气体和参考气体由配气装置导入. 配气装置由定量瓶、缓冲管、压力表以及真空泵等装置组成. 定量瓶有三个开口, 分别连接纯净空气、气袋和缓冲玻璃管, 玻璃管内的气体压力由压力表测定, 缓冲玻璃管连接真空泵. 实验前, 用空气清洗聚四氟乙烯气袋 2 次, 然后抽空气袋, 向气袋中充入 40L 纯净空气. 将配气部分压力抽空至 0.2 Torr 左右, 关闭定量瓶连接气袋和纯净空气的开口, 将参考气体以一定的压力充满已知体积的定量瓶和缓冲管, 待压力表读数稳定后关闭定量瓶和缓冲管之间的连接. 打开定量瓶连接纯净空气的开口, 使纯净空气以一定的速度 ($10L \cdot min^{-1}$) 冲过定量瓶, 同时打开定量瓶连接气袋的接口, 使空气将参考气体带入气袋, 充入 20L 空气. 用同样的方法将被测气体充入气袋, 并充入 20L 空气.

(2) OH 自由基的来源

OH 自由基来源于 H_2O_2 的光解 (254nm). 用微量进样器将 20—50 μ l 的 H_2O_2 注入与气袋相连接的聚四氟乙烯管, 聚四氟乙烯管用不锈钢三通阀与气袋和检测器相连接, 三通阀的另一开口为进样口. 然后将纯净空气以一定速度冲过聚四氟乙烯管, 将 H_2O_2 带入气袋. 此时, 气袋内气体体积共约 120L. 此时反应物和参考物质的浓度为:

$$[反应物] = (P_{定量瓶} \times V_{定量瓶}) / (P_{气袋} \times V_{气袋}) \quad (9)$$

式中, $P_{定量瓶}$ 为压力表的读数, $V_{定量瓶} = 579ml$, $P_{气袋} = 760 Torr$, $V_{气袋}$ 为充入的空气量.

(3) 气体的检测

充气完成后, 抖动气袋使气体混合均匀. 利用气相色谱-质谱 (GC-MS, FID, Star 3800 Varian, 柱型为 DB-1 (30m \times 0.25mm \times 5 μ m), JW 公司生产) 测定气袋中的参考物质和被测物质的含量, 柱温为 80 $^{\circ}C$, 利用傅立叶红外光谱 (Nicolet Magna-IR 550 光程长 10m, 分辨率 $1cm^{-1}$) 测定物质的含量并检测气袋内物质成分的变化. 将气袋内的混合气体静置 1h, 检测其浓度的稳定性. 然后用紫外光 (254nm) 照射混合气体, 同时在木箱四周的管道内充入空气, 保持箱内温度在室温状态. 此时 H_2O_2 进行光解, 产生 OH 自由基. 被测气体和参考气体与 OH 自由基开始反应, 通过气相色谱和红外光谱可以观察到两种物质浓度的降低, 以及新物质 (产物) 的产生.

2 结果与讨论

2.1 OH 自由基反应的相对速率常数

3-甲基丁酮 (MIPK) 与 OH 自由基反应速率常数的测定在常温 ($298 \pm 3K$) 常压 (760 Torr) 下进行, 参考物质为: 正己烷、甲酸丁酯. 3-甲基丁酮与参考物质的初始浓度为 54—58 $g \cdot m^{-3}$. 被测物质与参考物质以及 H_2O_2 的混合气体在没有光照的条件下, 1h 内用 GC 和 FTIR 测得的浓度是稳定的; 但是被测物质在没有 H_2O_2 的条件下光照 2h, 浓度呈下降趋势, 光解速率每小时约为 6%. 图 1 为 3-甲基丁酮在光照条件下浓度随时间的变化曲线, 以及在有 H_2O_2 存在没有光照条件下的浓度-时间曲线. 同时给出了丙酮在光照和未光照条件下的浓度-时间曲线. 将不同时间下 3-甲基丁酮的浓度和参考物质的浓度按 $\ln([MIPK]_0 / [MIPK]_t) - \ln([Ref]_0 / [Ref]_t)$ 作图, 进行线性回归 (图 2), 其相关系数 (R^2) 均大于 0.99. 实验中采用的参考物质与 OH 自由基反应的速率常数分别是:

$$k_{正己烷} = (5.45 \pm 0.16) \times 10^{-12} cm^3 \cdot molecu l^{-1} \cdot s^{-1} [4]$$

$$k_{\text{甲酸丁酯}} = (3.45 \pm 0.52) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[5]}$$

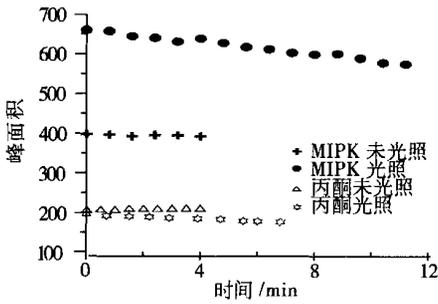


图 1 3-甲基丁酮和丙酮在光照和未光照条件下的浓度-时间变化

Fig 1 Photolysis of methyl isopropyl ketone and acetone with and without irradiation

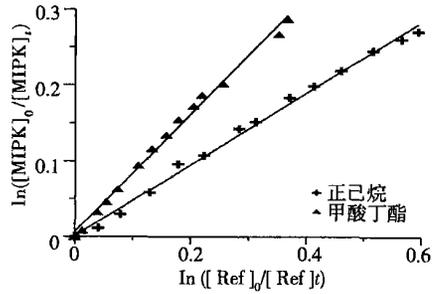


图 2 3-甲基丁酮的 $\ln([MIPK]_0/[MIPK]_t)$ 对 $\ln([Ref]_0/[Ref]_t)$ 线性图

Fig 2 Decays of methyl isopropyl ketone vs reference compounds in the presence of OH

表 1 给出了测定速率常数的实验条件、3-甲基丁酮与参考物质速率常数的比值、以及 3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的速率常数。表中所用的误差是两倍的相对标准偏差。

利用 Kwok 和 Atkinson 的结构活性系数法 (SAR)^[6] 计算该物质与 OH 自由基在 298K 时的反应速率常数。C—H 键上 H 的摘取反应是计算 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}$ 与 OH 自由基反应速率常数的基础。假设连接这三种基团的相邻基团不相同, 那么该基团的反应系数也不同。

在 298K 时, 连接不同基团的 C—H 键与 OH 自由基的反应速率常数分别为: $k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} F(X)$, $k(\text{Y-CH}_2\text{-X}) = k_{\text{sec}} F(X) F(Y)$, $k((\text{Y})(\text{Z})\text{CH(X)}) = k_{\text{tert}} F(X) F(Y) F(Z)$, 其中, k_{prim} , k_{sec} 和 k_{tert} 是每个 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}<$ 基团的基础速率常数, $F(X)$, $F(Y)$, $F(Z)$ 是相邻基团的系数。对于 3-甲基丁酮有相应的系数 (298 K): $k_{\text{prim}} = 0.136 \times 10^{-12}$, $k_{\text{tert}} = 1.94 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $F(-\text{CH}_3) = 1$, $F(\text{C-O}) = 0.75$, $F(>\text{CHC(O)}) = 3.9$ 。3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的速率常数 $k = 2.62 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 该结果与本实验的结果很接近 ($k_{\text{3-甲基丁酮}} = (2.63 \pm 0.35) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。

表 1 3-甲基丁酮的 OH 自由基反应速率常数以及反应浓度

Table 1 Reactant concentrations, ratios ($k_{\text{MIPK}}/k_{\text{Ref}}$) and the obtained rate constants for the reaction of OH with methyl isopropyl ketone at (298 ± 2) K

[MIPK] ($\times 10^{-6}$) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	参考物质	[参考物质] ($\times 10^{-6}$) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$k_{\text{MIPK}}/k_{\text{Ref}}$	$k_{\text{MIPK}}/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2.41	正己烷	2.50	0.47 ± 0.02	$(2.57 \pm 0.18) \times 10^{-12}$
2.50	正己烷	2.50	0.45 ± 0.02	$(2.47 \pm 0.18) \times 10^{-12}$
2.54	甲酸丁酯	2.50	0.77 ± 0.04	$(2.71 \pm 0.18) \times 10^{-12}$
2.59	甲酸丁酯	2.41	0.78 ± 0.03	$(2.75 \pm 0.18) \times 10^{-12}$
平均				$(2.63 \pm 0.35) \times 10^{-12}$

2.2 3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的机理研究

在 200L 聚四氟乙烯气袋中, 利用 H_2O_2 的光解作为 OH 自由基的来源。3-甲基丁酮和 NO 的初始浓度分别为 $(45-204) \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(62-191) \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在没有光照的情况下, 混合气体在气袋中静置 1h, 呈稳定状态。但是, 未加入 H_2O_2 进行光照, 3-甲基丁酮的浓度因为光解而以 6% 的速率递减。GC-FID 和 FTIR 的结果显示, 光解的主要产物是丙酮。在 3-甲基丁酮与 OH 自由基反应过程中, 利用 GC-FID 和 FTIR 检测反应过程中反应物和产物的浓度变化 (峰面积): 对于 3-甲基丁酮取用 $2752-3116 \text{ cm}^{-1}$ 波段; 对于丙酮取用 $1150-1280 \text{ cm}^{-1}$ 波段; 对于甲醛取用 $2638-2900 \text{ cm}^{-1}$ 波段; 对于 PAN 取 $1103-1215 \text{ cm}^{-1}$ 波段。丙酮产率为 $(55 \pm 15)\%$; 甲醛产率为 $(49 \pm 9)\%$; 过氧乙酰基硝酸酯

(PAN) 产率为 $(11 \pm 3)\%$ (图 3). 关于产率的数据都是在校正了 3-甲基丁酮的光解反应以及丙酮和乙醛的光解反应后得到的.

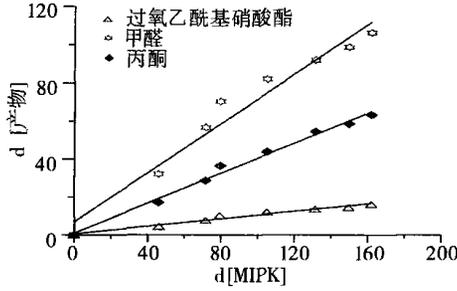


图 3 3-甲基丁酮的 OH 自由基氧化反应中的产物浓度增加-反应物浓度减少

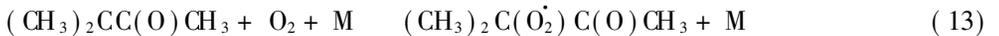
Fig 3 Concentrations of products vs consumption of methyl isopropyl ketone in the OH⁻ initiated oxidation of MIPK in air in the presence of NO_x

从上述实验 3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的产物及其产率可以看出, 该反应主要是 >CH₃基团和 >CH-基团的 H-摘取反应:

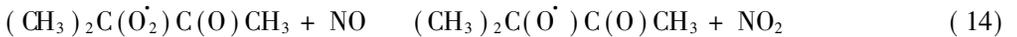


根据 Atkinson 的结构活性理论 (SAR), OH 自由基与 MIPK 的反应主要是 H 原子的摘取反应. 本反应中, >CH-基团上的 H 摘取占 56%, 与 >CH-基团相邻的两个 -CH₃基团上 H 原子的摘取各自占 20%, 其余途径的反应可以视为忽略不计.

实验中检测到的反应产物可以解释为主要是 >CH-基团上的 H 原子摘取反应, 反应的中间产物 $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 迅速与 O₂ 反应生成过氧自由基:



当有 NO_x 存在的时候, 过氧自由基主要是与 NO 反应转化为烷氧自由基:



烷氧自由基 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}^\cdot)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 通过 C-C 键断裂分解生成丙酮 $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$ 或者直接与 O₂ 反应生成 2,3-丁二酮 $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$, 但是该物质在实验过程中没有测到.



生成的 CH₃CO 继续反应:

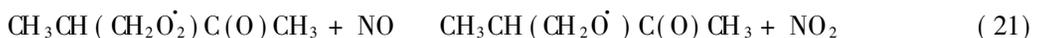


从结构活性理论可以得出: 这一反应途径约占整个反应的 55%, 这与实验中得到的结果相吻合, 说明烷氧自由基 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}^\cdot)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 几乎全部通过 C-C 键断裂分解生成丙酮 $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$.

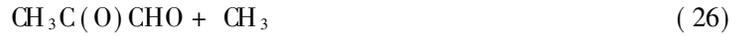
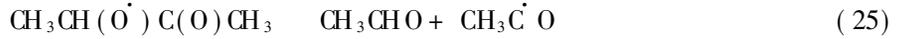
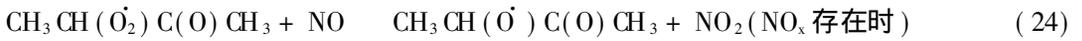
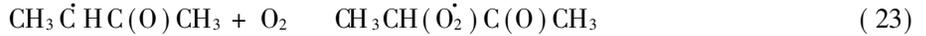
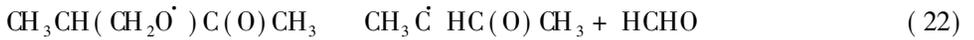
该反应的另一可能途径是与 >CH-基团的相邻的两个 -CH₃基团上的 H 原子的摘取:



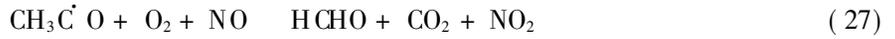
当有 NO_x 存在的时候, 过氧自由基主要是与 NO 反应转化为烷氧自由基:



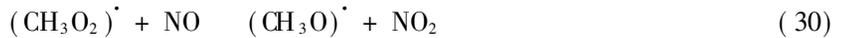
烷氧自由基 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}^\cdot)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 通过 C—C 键断裂分解生成乙醛 (CH_3CHO) 和甲基乙二醛 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}$):



生成的 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ 自由基可以与 NO 和 O_2 反应生成甲醛或者 PAN:



NO_x 存在下, 生成的 C^\cdotH_3 自由基可以与 O_2 反应生成甲醛和 NO_2 :

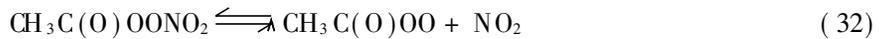


2.3 对于对流层中的臭氧浓度的影响

区域性光化学污染是以高浓度的二次污染物如臭氧 (O_3)、过氧乙酰基硝酸酯 (PAN, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$) 等为主要污染物^[7]。大气中臭氧含量超过一定浓度会危害人体健康, 伤害植物和材料等, 因此臭氧浓度的升高受到了极大关注, 一些相应的控制政策也不断提出^[8]。

对流层臭氧主要是在 NO_x 存在的情况下, 有机物 (VOCs) 的光化学氧化反应过程中产生的^[9]。所以, 对流层大气中臭氧浓度受其前体物 VOCs 及产物的光化学反应活性的影响。不同的有机物, 其结构和反应活性不同, 发生氧化反应的速率、产物不一样, 对臭氧的贡献也不同。

对流层大气中 OH 自由基的浓度在 24h 内的平均值为 $1.0 \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[10]。由此可以计算得到 3-甲基丁酮在大气中的寿命 $\tau = (k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}])^{-1} \approx 4\text{d}$ 说明 3-甲基丁酮在大气对流层中的氧化反应活性不高。它的主要氧化产物丙酮的寿命约是 1 个月, 同样具有低的反应活性^[11]。由此可见, 3-甲基丁酮对大气中臭氧生成的贡献不是很大。另外, 丙酮在大气中停留时间比较长, 能够影响大气中丙酮的浓度。而研究已经证明, 丙酮是高层对流层中 HO_2 自由基的重要来源^[12]。其它的产物如 PAN 在大气中具有可逆的反应, 能够将 NO_x 进行远程输送:



3 结论

采用相对速率法测得了 3-甲基丁酮与 OH 自由基在气相中的反应速率常数: $k = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 并测定了该反应的主要产物: 丙酮、甲醛和过氧乙酰基硝酸酯 (PAN), 产率分别为 (55 ± 15)%, (49 ± 9)% 和 (11 ± 3)%。根据以上结果讨论了 3-甲基丁酮与 OH 自由基反应的机理以及 3-甲基丁酮对对流层臭氧浓度的影响。

参 考 文 献

- [1] Atkinson R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds. 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997, **26**: 215–248
- [2] Le Calvé S, Hittler D, Le Bras G et al., Kinetic Study of the OH Reactions with a Series of Ketones. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 4579–4584
- [3] 吴海, 牟玉静, 张晓山等, 相对速率法测 OH 自由基与几种低碳醇的反应速率常数. 环境科学学报, 2001, **21** (5): 525–529
- [4] Donahue N M, Anderson J G, Demerjian K L, New Rate Constants for 10 OH Alkane Reactions from 300–400 K: an Assessment of Accuracy. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 3121
- [5] Le Calvé S, Le Bras G, Melbuki A, Temperature Dependence for the Rate Coefficients of the Reactions of the OH Radical with a Series of Formates. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 5489–5493

- [6] Kwok E S C, Atkinson R, Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure Relationship: An Update. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**, 1685—1695
- [7] PORG, Ozone in the United Kingdom. The Fourth Report of the UK Photochemical Oxidants Review Group. Department of the Environment, Transport and the Regions, London, 1997
- [8] UNECE, Environmental Conventions. Published by United Nations, 1994
- [9] Leighton P A, Photochemistry of Air Pollution. Academic Press, New York, 1961
- [10] Prinn R G, Weiss R F, Miller B R et al., Atmospheric Trends and Lifetime of Trichloroethane and Global Hydroxyl Radical Concentrations. *Science*, 1995, **269**, 187
- [11] Singh H B, Kanakidou M, Crutzen P J et al., High Concentrations and Photochemical Fate of Oxygenated Hydrocarbons in the Global Troposphere. *Nature*, 1995, **378**, 50—54
- [12] Jaegle L, Jacob D J, Brune W H et al., Chemistry of HO_x Radicals in the Upper Troposphere. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**, 469—489

THE RATE CONSTANT AND MECHANISM FOR THE REACTION OF METHYL ISOPROPYL KETONE WITH OH RADICALS

LUN Xiaoxiu^{1, 2} ZHANG Xiao-shan¹ MOU Yujing¹

(1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

2 Beijing Forestry University, Beijing 100083)

ABSTRACT

The rate constant for the reaction of Methyl Isopropyl Ketone (CH₃)₂CHC(O)CH₃ with OH radicals was determined at (298 ± 3) K using a relative rate method: $k = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and had been found in good agreement with SAR (structure-activity relationship) estimations. The results also showed the formation of the principal products, i.e., acetone, formaldehyde and PAN. The mechanism of this reaction was discussed and their atmospheric implications were also briefly discussed. Results implied that MIPK did not have large ozone potentials in atmosphere.

Keywords methyl isopropyl ketone; OH radical; relative rate constant; mechanism.