

臭氧过量条件下异戊二烯氧化生成羰基化合物的产率*

陈 忠 明^{**} 史 飞 朱 李 华

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

摘 要 利用长光路傅立叶变换红外光谱 (LP-FTIR) 原位跟踪的方法, 模拟研究了异戊二烯与过量臭氧氧化反应产生羰基化合物的过程. 在反应温度 $(294 \pm 2) \text{K}$, 压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 空气, O_3 过量的条件下, 异戊二烯很快反应完全, 反应中生成的羰基产物主要包括甲基丙烯醛 (MACR)、甲基乙烯基酮 (MVK)、丙酮醛 (MG) 和甲醛 (HCHO); 产物中还包括甲酸 (HCOOH)、一氧化碳和二氧化碳. 由于 MACR 和 MVK 继续与 O_3 反应直至完全, 它们的产率随时间而变化, 反应过程中观测到的最大产率分别为 0.33 ± 0.02 和 0.21 ± 0.02 . 而 MG, HCHO, HCOOH, CO 和 CO_2 不与 O_3 发生反应, 最终产率分别为 0.48 ± 0.03 , 0.87 ± 0.03 , 0.49 ± 0.03 , 0.60 ± 0.03 和 0.65 ± 0.10 . 异戊二烯臭氧氧化对大气羰基化合物特别是甲醛和丙酮醛具有重要贡献.

关键词 羰基化合物, 异戊二烯, 臭氧, 产率.

大气中的异戊二烯 (ISO) 来自于植被的排放, 它是自然界中排放量最大的一种天然挥发性有机化合物 (VOC), 约占全球天然排放 VOC 的一半^[1, 2], 因此在对流层大气化学过程中具有非常重要的作用. 臭氧氧化反应是异戊二烯在大气中的一个重要反应, 以前对该反应产物产率的研究主要集中在甲基丙烯醛 (MACR) 和甲基乙烯基酮 (MVK)^[3-8], 并且为了便于得到这两种产物的产率, 在反应中使异戊二烯过量, 而且反应一般在干燥条件下进行. 然而在通常情况下, 大气中臭氧浓度高于异戊二烯浓度, 即臭氧在反应中处于过量状态, 另外, 大气中还存在水汽. 因此, 异戊二烯氧化对大气羰基化合物的贡献目前还不是很清楚.

本文在臭氧过量及水汽存在的实际大气条件下, 研究异戊二烯大气臭氧氧化反应生成羰基化合物的种类与产率, 以了解该反应对大气羰基化合物的贡献.

1 实验部分

1.1 试剂

异戊二烯, 99%, Fluka; 甲基乙烯基酮, 95%, Avocado; 甲基丙烯醛, 95%, Sigma; 丙酮醛, 40% 水溶液, 分析纯, Avocado; 甲酸 ($> 88.0\%$), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 丙醛, 97%, ACROS;

CO (1.04%) 和 CO_2 (2.01%) 标准气体, 国家标准物质中心; 高纯氮, 99.999%, 北京普莱克斯实用气体有限公司; 高纯氧, 99.999%, 北京分析仪器厂.

1.2 实验装置

模拟实验在 28.5L 石英玻璃气体反应池 (Infrared Analysis Inc, USA) 中进行, 反应池配有傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪 (Nexus model Thermo Nicolet, USA), 数字温度计, 压力计和真空系统; 反应池内装有怀特 (White) 反射镜系统, 光路长可调, 最大光路长 $105 \text{m}^{[9, 10]}$. 本实验采用的光路长为 29.4m, FTIR 光谱仪采用的分辨率为 1cm^{-1} , MCT 检测器 (液氮冷却), 扫描波数范围 $4000\text{--}500 \text{cm}^{-1}$, 扫描次数为 32.

1.3 实验步骤

2004 年 11 月 29 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20107001), 教育部优秀青年教师资助计划, 国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410802) 资助. ** 联系人, Email: zmcher@pku.edu.cn, Tel: 010-62759071.

以微量注射器往抽成真空的反应池中分别注射液态异戊二烯和 H_2O 待它们完全气化后, 再从进气口通入预先准备好的 O_3 , 立即补充 O_2 和 N_2 至压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 使气体池内 O_2 和 N_2 压力比分别为 20% 和 80%. 反应池中异戊二烯初始浓度约为 40×10^{-6} (V/V, 体积比), H_2O 浓度约为 2400×10^{-6} (V/V), 使 O_3 在反应中过量. 反应在 $294 \pm 2 \text{ K}$ 的黑暗条件下进行. FTIR 光谱仪跟踪反应进程, 扫描图谱.

2 结果与讨论

2.1 产物分析

图 1 为反应过程的红外光谱图. 为了尽量消除水汽对光谱的影响, 在光谱扫描时采用了与反应体系相同浓度的水汽作背景. 反应起始时 (1 min) (图 1a), 异戊二烯和 O_3 的吸收峰很明显, 异戊二烯主要有 $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$, $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 两个吸收带以及 991.7 cm^{-1} , 905.9 cm^{-1} 和 893.4 cm^{-1} 等几个主要吸收峰; O_3 有两个双峰, 分别在 $2340\text{--}2390 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1040\text{--}1070 \text{ cm}^{-1}$. 反应进行到 5 min (图 1b), 异戊二烯已消失, O_3 浓度降低约三分之一, 可以明显看出产物的生成. 反应进行到 67 min (图 1c), O_3 浓度约降低到起始的一半.

对光谱进行差示分析, 发现生成的羰基化合物主要包括甲基丙烯醛 (MACR)、甲基乙烯基酮 (MVK)、丙酮醛 (MG)、甲醛 (HCHO) 和甲酸 (HCOOH). 在反应初期, 可以辨认出分别在 933.9 cm^{-1} 和 951.7 cm^{-1} 处的 MACR 和 MVK 特征吸收峰, 约 67 min 后, 它们基本消失, 表明这两种 C_4 羰基化合物基本被 O_3 反应. 在 $1670\text{--}1850 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收带为反应产生的各种羰基化合物 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰叠加的结果. 其它化合物的主要特征吸收峰分别为: MG 在 $2680\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ 和 1183.6 cm^{-1} 附近; HCHO 在 $2680\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$; HCOOH 在 1105 cm^{-1} 附近; CO 位于 $2050\text{--}2290 \text{ cm}^{-1}$; CO_2 位于 $2290\text{--}2390 \text{ cm}^{-1}$.

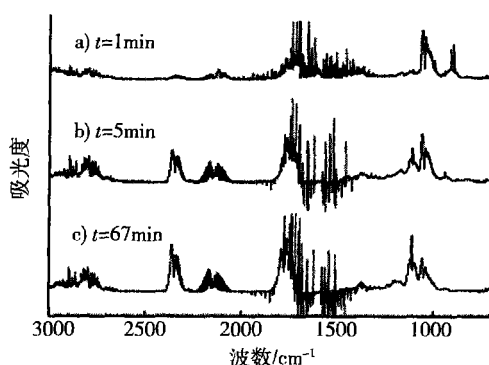


图 1 异戊二烯与 O_3 气相反应的红外光谱图

Fig 1 IR absorbance spectra of isoprene reaction with O_3

为了计算反应物和产物的浓度, 选用的定量峰如下: 异戊二烯 893.4 cm^{-1} , O_3 1053.4 cm^{-1} , MACR 933.9 cm^{-1} , MVK 951.7 cm^{-1} , MG 1183.6 cm^{-1} , HCHO 2780.9 cm^{-1} , HCOOH 1105.0 cm^{-1} , CO 2176.3 cm^{-1} , CO_2 2361.5 cm^{-1} . 其中异戊二烯, MACR, MVK, MG, HCOOH, CO 和 CO_2 由工作曲线定量; 而 HCHO 和 O_3 根据文献报道的吸光系数定量^[11, 12].

由于丙酮醛具有聚合性, 难以得到纯的气态丙酮醛样品来进行定量. 为了得到丙酮醛的吸光系数, 假定结构类似的丙醛和丙酮醛的醛基 CHO 的 C-H 伸缩振动峰吸光系数相同. 丙酮醛在吸收峰 2834.4 cm^{-1} 的吸光系数可以用相应的丙醛在吸收峰 2813.6 cm^{-1} 的吸光系数来代替, 先作丙醛工作曲线得到其吸光系数, 用该吸光系数乘以丙酮醛的 1183.6 cm^{-1} 峰与 2834.4 cm^{-1} 峰的比值换算得到丙酮醛在 1183.6 cm^{-1} 的吸光系数.

2.2 产率

图 2 为反应体系中反应物和产物随时间变化的动力学曲线, 其中反应物为消耗浓度, 产物为生成浓度. 从图 2 可以看出, 异戊二烯和 O_3 反应很快, 5m in 时异戊二烯已反应完全, MACR 和 MVK 的浓度在 5m in 左右达到峰值后逐渐下降, 70m in 后整个反应基本停止, 随后各种产物浓度变化很小. 单独进行的实验发现, C_3 羰基化合物 MG 和 HCHO 是 MACR 及 MVK 的臭氧氧化反应的主要羰基产物, 而且它们与 O_3 没有明显的反应. 从动力学曲线可以看出, 尽管体系中有过量的 O_3 , 但 MG, HCHO, HCOOH 及 CO 并不与 O_3 反应.

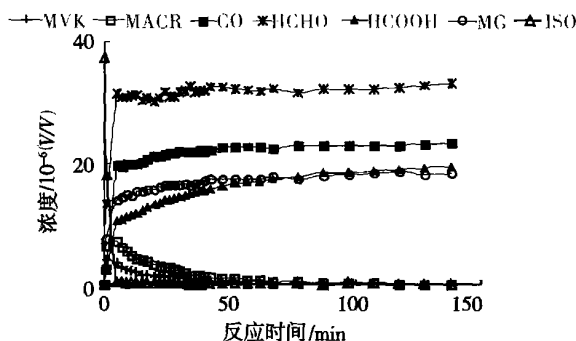


图 2 水汽存在下异戊二烯与过量 O_3 气相反应动力学曲线

Fig 2 The dynamic curve of isoprene oxidation with excess ozone in the presence of water vapor

通过多次重复实验, 得到各产物的摩尔产率列于表 1 中, 误差为标准偏差 2σ . 产率计算为反应体系中产物浓度与异戊二烯消耗浓度之比, 即它们的摩尔比 Δ 产物 / Δ 异戊二烯. 由于实验室环境空气中的 CO_2 对 FTIR 光谱仪有一定影响, CO_2 的浓度测定误差较大.

表 1 反应生成的羰基化合物及其它产物产率

Table 1 Yields of carbonyls and other products

化合物	MVK	MACR	MG	HCHO	HCOOH	CO	CO_2
摩尔产率	$0.21 \pm 0.02^*$	$0.33 \pm 0.02^*$	0.48 ± 0.03	0.87 ± 0.03	0.49 ± 0.03	0.60 ± 0.03	0.65 ± 0.10

* 观测到的最大产率.

3 结论

异戊二烯与 O_3 反应产生的羰基化合物主要包括甲基丙烯醛、甲基乙基酮、丙酮醛和甲醛, 产物中还有甲酸、一氧化碳和二氧化碳. 在 O_3 过量的情况下, 甲基丙烯醛和甲基乙基酮将继续与 O_3 发生反应, 转化为丙酮醛和甲醛等化合物, 因此, 它们对异戊二烯转化量的产率随时间而变化, 反应中观测到的最大产率分别为 0.33 ± 0.02 和 0.21 ± 0.02 . 随着甲基丙烯醛和甲基乙基酮反应的完成, 丙酮醛、甲醛、甲酸和一氧化碳的浓度不再变化, 此时它们对异戊二烯消耗量的产率分别为 0.48 ± 0.03 , 0.87 ± 0.03 , 0.49 ± 0.03 和 0.60 ± 0.03 . 由于红外光谱仪受实验室环境空气的影响, 二氧化碳产率误差较大, 为 0.65 ± 0.10 . 根据以上产率结果可以认为, 异戊二烯臭氧氧化反应对大气羰基化合物特别是甲醛和丙酮醛具有重要贡献; 而甲基丙烯醛和甲基乙基酮是反应过程中的中间产物, 将进一步发生臭氧氧化反应生成丙酮醛和甲醛.

参 考 文 献

- [1] Fehsenfeld F, Calvert J, Fall R et al, Emissions of Volatile Organic Compounds from Vegetation and the Implications for Atmospheric Chemistry *Global Biogeochemical Cycles*, 1992, **6** (4): 389-430
- [2] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D et al, A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions *J. Geophys Res*, 1995, **100** (D5): 8873-8892
- [3] Kanans R M, Gery M W, Jeffries H E et al, Ozone-Isoprene Reactions Product Formation and Aerosol Potential *Intern. J. Chem. Kinet.*, 1982, **14** (9): 955-975
- [4] Paulson S E, Flagan R C, Seinfeld J H, Atmospheric Photooxidation of Isoprene Part II The Ozone-Isoprene Reaction *Intern. J. Chem. Kinet.*, 1992, **24** (1): 103-125
- [5] Grosjean D, Williams H E L, Grosjean E, Atmospheric Chemistry of Isoprene and Its Carbonyl Products *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27** (5): 830-840
- [6] Aschman S M and Atkinson R, Formation Yields of Methyl Vinyl Ketone and Methacrolein from the Gas-Phase Reaction of O_3 with Isoprene *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28** (8): 1539-1542
- [7] Yu J, Jeffries H E, LeLacheur R M, Identifying Airborne Carbonyl Compounds in Isoprene Atmospheric Photooxidation Products by Their PFBHA Oximes Using Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** (8): 1923-1932
- [8] Sauer F, Schfer C, Neeb P, et al, Formation of Hydrogen Peroxide in the Ozonolysis of Isoprene and Simple Alkenes under Humid Conditions *Atmos. Environ.*, 1999, **33** (2): 229-241
- [9] 陈忠明, 张远航, 唐孝炎等, 长光路 FTIR 研究 HCFC22 大气光化学反应. 环境化学, 1997, **16** (3): 252-257
- [10] 刘兆荣, 陈忠明, 王雪松, LP-FTIR 跟踪 β -蒎烯与 OH 自由基相反应的初步研究. 环境化学, 2000, **19** (3): 270-276
- [11] Pitts Jr J N, McAfee J M, Long W D et al, Long-Path Infrared Spectroscopic Investigation at Ambient Concentrations of the Zeigler-Natta Buffered Potassium Iodide Method for Determination of Ozone *Environ. Sci. Technol.*, 1976, **10** (8): 787-793
- [12] Akimoto H, Bandow H, Sakamaki F, et al, Photooxidation of the Propylene- NO_x -Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry *Environ. Sci. Technol.*, 1980, **14** (2): 172-178

YIELDS OF CARBONYL PRODUCTS FROM THE GAS-PHASE OXIDATION OF ISOPRENE WITH EXCESS OZONE

CHEN Zhongming SHI Fei ZHU Lihua

(The State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control

College of Environmental Sciences Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT

The experimental simulation of carbonyl products formation in the atmospheric gas-phase reaction of isoprene with excess ozone in the presence of water vapor was carried out at $294 \pm 2\text{K}$ temperature and 1.01×10^5 Pa total air pressure, using the long path Fourier transformation infrared (Long Path FTIR) spectrometry. The results indicated isoprene was soon consumed under the condition of excess ozone. During the reaction, the major carbonyl products formed were methyl vinyl ketone (MVK), methacrolein (MACR), methylglyoxal (MG), and formaldehyde (HCHO). Formic acid (HCOOH), CO and CO_2 were also among the products. MACR and MVK continued to react with ozone to form MG and other products and disappeared finally under the experimental conditions, so their yields relative to isoprene conversion were variable along the reaction time, with the maximum yields observed as 0.33 ± 0.02 for MACR and 0.21 ± 0.02 for MVK, respectively. MG, HCHO, HCOOH, CO and CO_2 are inactive to ozone, and their final yields relative to isoprene conversion were 0.48 ± 0.03 , 0.87 ± 0.03 , 0.49 ± 0.03 , 0.60 ± 0.03 and 0.65 ± 0.10 , respectively. The ozonolysis of isoprene has a significant contribution to atmospheric carbonyls, especially to formaldehyde and methylglyoxal.

Keywords carbonyl compounds, isoprene, ozone, yield