

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2013.03.003

OH 自由基启动异戊二烯光氧化反应时间演化特性的研究

潘刚, 胡长进, 王振亚, 程跃, 刘志,
郑晓宏, 顾学军, 赵卫雄, 张为俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 利用烟雾箱反应装置, 开展了 OH 自由基启动的异戊二烯光氧化生成二次有机气溶胶 (SOA) 反应的研究。用质子转移质谱仪 (PTR-MS) 监测反应物异戊二烯浓度、气相产物异丁烯醛和甲基乙烯酮 ($m/z = 70$) 浓度随反应时间的变化; 用扫描电迁移率粒径谱仪 (SMPS) 监测二次有机气溶胶产生和生长过程; 用同步辐射光电离质谱仪 (SRPIMS) 检测不同反应时刻的光氧化气相产物的质谱。实验数据显示随着反应时间的增长, 异戊二烯浓度逐渐减少, 主要气相产物的浓度逐渐增加, SOA 逐渐产生和增长; 当异戊二烯快要消耗完时, SOA 仍然继续增长。它表明由于有机气溶胶粒子的产生, 主要的气相产物表面上发生的后续反应或者非均相反应产物对 SOA 的生长具有促进作用。

关键词: 光谱学; 异戊二烯; OH 自由基; 烟雾箱; 光氧化产物

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-5461(2013)03-0275-05

Investigation of reaction time evolution of OH-initiated isoprene photooxidation experiment

PAN Gang, HU Chang-jin, WANG Zhen-ya, CHENG Yue, LIU Zhi,
ZHENG Xiao-hong, GU Xue-jun, ZHAO Wei-xiong, ZHANG Wei-jun

(Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: OH-initiated photooxidation reaction of isoprene was performed in the home-made smog chamber. Isoprene and important gas phase products (methacrolein and methyl vinyl ketone ($m/z = 70$)) were monitored real time by proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS), and formation and growth of secondary organic aerosol (SOA) were measured by scanning mobility particles sizer (SMPS). Photoionization mass spectroscopy of important gas phase products from this photooxidation of isoprene was obtained using synchrotron radiation photoionization mass spectrometry (SRPIMS). It is shown that with increase of reaction time, isoprene concentration reduced gradually, and SOA began to form and grow. When isoprene was depleted nearly, the mass concentration of SOA was still kept to grow, which indicated that heterogeneous reaction of the main gas phase products occurred on the surface of particles should be responsible for the growth of SOA.

基金项目: 国家自然科学基金 (10979061, 40975080)、安徽省自然科学基金 (1208085MD59)、中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KJJCX2-YW-N24)、中科院安徽光学精密机械研究所所长基金 (YO3AG31147) 资助

作者简介: 潘刚 (1982-), 安徽马鞍山人, 博士生, 主要从事大气光化学和二次有机气溶胶研究。E-mail: pangang@aiofm.ac.cn

导师简介: 张为俊 (1962-), 安徽巢湖人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境微量污染物检测方法 & 污染机理研究。

E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2012-05-02; **修改日期:** 2012-06-07

Key words: spectroscopy; isoprene; OH free radical; smog chamber; photooxidation products

1 引言

大气中的挥发性有机物 (Volatile organic compounds, VOCs) 与氧化剂 (如 O_3 、 OH 、 NO_3 等自由基) 的氧化反应将生成气相污染物、初始的有机气溶胶粒子和二次有机气溶胶粒子^[1]。气溶胶粒子危害性很大, 它们影响着气候变化, 降低大气能见度, 严重影响人类健康。然而, 由于对其形成源及反应机理的认识还存在着很大的不确定性, 影响着人们对其环境效应及气候效应的正确评估^[2]。

在全球范围内, 生物源挥发性有机物约占总挥发性有机物的 90%^[3], 异戊二烯又占生物源挥发性有机物的 44% 左右。因此, 异戊二烯光氧化气相产物和二次有机气溶胶 (SOA) 粒子产物受到人们的广泛关注。早期的研究认为异戊二烯并不是 SOA 的前体物^[4]。最近几年里, 部分学者通过野外观测和实验室研究表明异戊二烯氧化反应可形成二次有机气溶胶^[5~7]。Claeys 等^[5]对亚马逊雨林的大气气溶胶进行研究, 首次确认异戊二烯氧化反应对大气有机气溶胶具有贡献。近期模拟研究结果也表明^[6~8], 异戊二烯的氧化反应可以形成 SOA。然而有关光照时间对异戊二烯光氧化反应及 SOA 形成的影响却较少受到关注。

基于此, 本论文利用自制的实验室烟雾箱系统开展了模拟大气中异戊二烯光氧化形成 SOA 的研究。通过对反应前体物异戊二烯的消耗和产生的 SOA 粒子的实时探测, 探讨了不同的光照时间对异戊二烯光氧化产生 SOA 的影响。

2 实验部分

OH 自由基启动的异戊二烯光氧化实验是在自制的烟雾箱系统上进行的, 该系统的详细介绍参见 Pan 和 Liu 等的论文^[9,10]。简言之, 整个装置包括三个主要部分 (如图 1 所示): 样品进样系统、模拟反应箱系

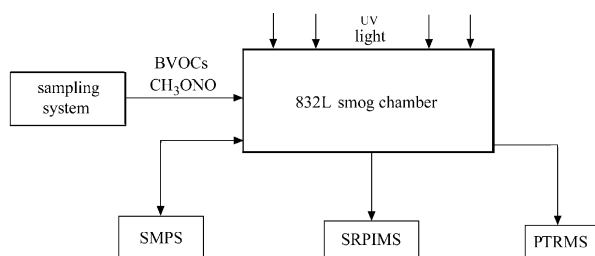
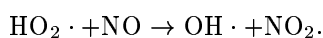
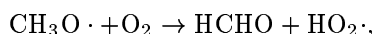
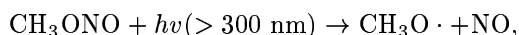


Fig.1 Schematic of the smog chamber system

统、产物检测系统。

样品进样系统主要是往烟雾箱中定量配入反应物。在每次实验开始之前, 先用零空气冲洗箱体 4~6 次以消除背景的干扰, 直到箱内颗粒物数密度小于 20 个/cm³, 质量浓度小于 0.01 μg/m³。为了减小前体物在箱体内部的凝结与吸附, 一般在加入样品前, 先向烟雾箱中加入 1/2~2/3 体积的零空气。然后用微升进样器将一定量的异戊二烯注入到加热到 50°C

的温控气化器中, 并用 4 L/min 的零空气将其带入到烟雾箱中, 用时约 20 min, 然后继续向烟雾箱内充零空气。充气到总体积的 90% 后, 利用配气台向烟雾箱内配入一定量的亚硝酸甲酯 (CH_3ONO)。OH 自由基的产生由自制的 CH_3ONO 光解获得, CH_3ONO 的详细制备过程见 Hao 的论文^[11]。亚硝酸甲酯在波长范围为 300~410 nm 的黑光灯照射下发生光解反应, 可持续、稳定地生成 OH 自由基, 反应如下:



打开黑灯光照, 即可启动异戊二烯的光氧化反应和后续反应, 此时刻为反应的零时刻。

利用扫描电迁移率粒径谱仪 (SMPS) 和质子转移反应质谱仪 (PTRMS)^[12] 对箱内相关物质的浓度进行实时测量。同时每隔 30 min, 利用同步辐射光电离质谱仪 (SRPIMS)^[9] 对箱内的产物进行在线检测。实验过程一般持续约 2 h 左右。这样, SMPS 可检测出 SOA 粒子的形成及其质量浓度随反应时间的变化情

况, PTRMS 便可测得烟雾箱内的反应物和主要的气相产物的浓度随反应时间的变化关系, SRPIMS 可以探测到不同的反应时刻异戊二烯的光氧化气相产物的光电离质谱。

3 结果与讨论

从图 2 中可以看出, 随着时间的推移, 反应物异戊二烯的浓度逐渐减少。当反应进行到 30 ~ 40 min 时, 分子量为 70 的产物 (异丁烯醛和甲基乙烯酮) 达到最大值, 此后它的浓度开始减小。这是因为异丁烯醛和甲基乙烯酮与 OH 自由基发生进一步光氧化反应生成甲酸、乙酸、丙酮等挥发性极强的气相产物^[13,14]。此外, 异丁烯醛与 OH 自由基发生的光氧化还生成甲醛、乙二醛、乙醇醛、甲基乙二醛、羟基丙酮等水溶性化合物。这些水溶性化合物发生在颗粒相上的非均相反应对异戊二烯光氧化的 SOA 产物的生长起促进作用^[8,14~16], 因此从图中可以看出在异戊二烯将要消耗完时 (浓度低于 1 ppm), SOA 的增长还在继续, 这与诸多文献中的研究结论是一致的^[8,13~18]。

图 3 分别给出了不同光照时间下异戊二烯光氧化气相产物的变化情况。图 3(a) 为光照前异戊二烯光氧化气相产物 SRPIMS 质谱, 图 3(b) 为光照 30 min 后异戊二烯光氧化气相产物 SRPIMS 质谱, 图 3(c) 为光照 60 min 后异戊二烯光氧化气相产物 SRPIMS 质谱, 图 3(d) 为光照 120 min 后异戊二烯光氧化气相产物 SRPIMS 质谱。通过比较我们可以发现, 异戊二烯 / 亚硝酸甲酯气体混合物在光照反应前的质谱峰位于 $m/z = 53, 61, 67$ 和 68 。 $m/z = 61$ 是亚硝酸甲酯电离产生的, $m/z = 68, 67, 53$ 则是异戊二烯分子电离和离解的产物 $C_5H_8^+$, $C_5H_7^+$, $C_4H_5^+$ 离子。这表明异戊二烯 / 亚硝酸甲酯反应体系在此时没有新的产物形成。当光照到 30 min 时, 产生的有机气溶胶粒子生长缓慢, 粒子的质量浓度逐渐增长, 此时, 气相产物生成的量最大, 种类也最为丰富。对于这些产物的确认可参考 Pan 的论文^[9]。这些气相产物的组分为甲醛 ($m/z = 30$), 乙醛 ($m/z = 46$), 甲酸 ($m/z = 46$), 丙酮 ($m/z = 58$), 乙二醛 ($m/z = 58$), 丙醛 ($m/z = 60$), 乙酸 ($m/z = 60$), 乙醇醛 ($m/z = 60$), 异丁烯醛 ($m/z = 70$), 甲基乙烯酮 ($m/z = 70$), 甲基乙二醛 ($m/z = 72$), 乙醇酸 ($m/z = 76$), 3- 甲基咪喃 ($m/z = 82$) 和丙酮酸 ($m/z = 88$) 等。当光照到 60 min 时, 产生的有机气溶胶粒子的质量浓度达到最大值, 某些气相产物由于发生进一步的光氧化反应或非均相反应进入颗粒相导致其浓度逐渐减少, 如甲醛、丙酮、乙二醛、乙酸、异丁烯醛、基乙烯酮、甲基乙二醛、乙醇酸和 3- 甲基咪喃。当光照到 120 min 时, 除了甲酸这样挥发性极强的气相产物, 其余的气相产物都基本消失, 说明这些气相产物发生了非均相反应进入了颗粒相。有文献报道甲基乙烯酮与 OH 自由基继续反应生成乙醇醛和甲基乙二醛^[17], 其中乙醇醛占到甲基乙烯酮氧化产物的 70%^[18]。本研究也观测到随着异丁烯醛和甲基乙烯酮的降低, 有大量乙醇醛生成, 因此在光照 120 min 时, $m/z = 60$ 的质谱峰在减小后又大大增强。对于 $m/z = 76$ 的质谱峰在光照 120 min 时又增强的原因是乙二醛的后续光氧化反应生成大量的乙醇酸。

将上述实验结果与已有的文献研究结果结合起来, 便可探讨异戊二烯光氧化生成 SOA 的形成机理。异戊二烯光氧化的第一代气相产物主要为异丁烯醛和甲基乙烯酮, 二者均参与后续的光氧化反应, 但由于甲基乙烯酮的后续光氧化反应产物为甲酸、乙酸、丙酮等挥发性极强的气相产物^[13,14], 而且甲基乙烯酮与羟基的反应速率又远远低于异丁烯醛^[19], 因此一般认为甲基乙烯酮对 SOA 的生长基本上没有贡献^[6]。异

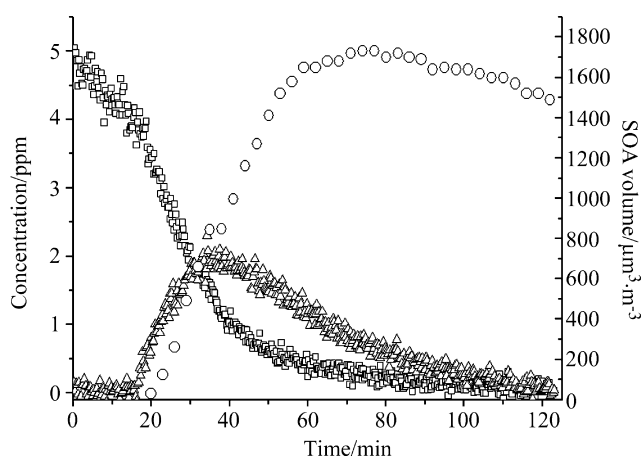


Fig.2 Reaction profile of OH-initiated isoprene photooxidation experiment (□ decay of the precursor isoprene, Δ production of the m/z 70 gaseous reaction product, ○ growth of the aerosol particles)

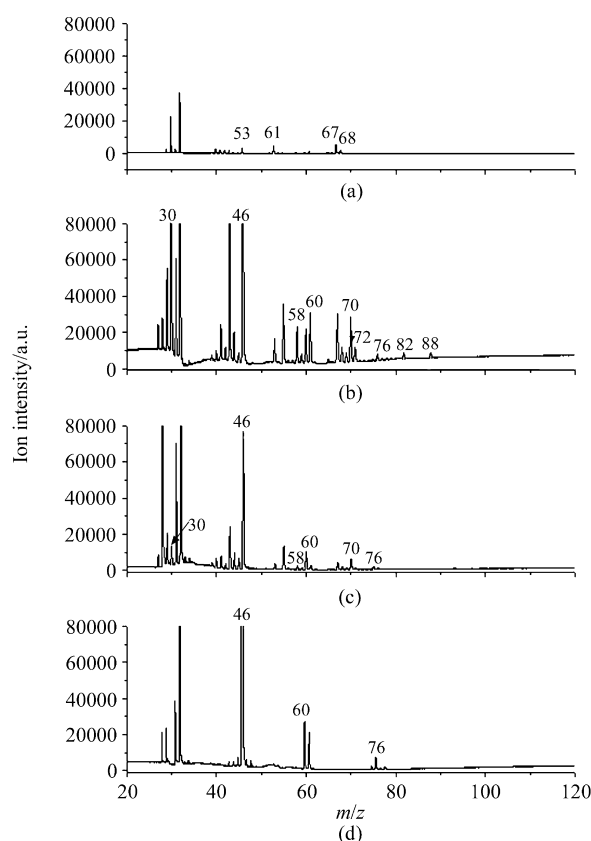


Fig.3 Mass spectra of gaseous products after different reaction time (T_r) of photooxidation of isoprene
(a) $T_r = 0$, (b) $T_r = 30$ min, (c) $T_r = 60$ min, (d) $T_r = 120$ min

丁烯醛的后续光氧化反应可生成甲醛、乙二醛、乙醇醛、甲基乙二醛、羟基丙酮等第二代水溶性光氧化产物^[13]。这些水溶性产物与羟基进一步发生反应,生成丙酮酸、乙醛酸、草酸等第三代光氧化产物^[20]。此外,异戊二烯光氧化反应还生成 2-甲基丁四醇^[5],此产物主要存在于颗粒相,作为 SOA 的凝结核,其余各产物可附着在其上发生非均相反应。具体过程为:异丁烯醛吸附在 2-甲基丁四醇上生成 2-甲基甘油酸^[20]。由于该反应不可逆,产生蒸气压很低的极性羟基化产物,便于异戊二烯的第二代、第三代光氧化产物继续吸附在上面发生非均相反应,最终导致 SOA 迅速增长。另外,2-甲基甘油酸和 2-甲基丁四醇还发生多级自身和相互缩合反应形成二聚体、三聚体、四聚体等高聚化合物,形成更大的“凝结核”^[20],从而更有利于 SOA 的生成。

4 结 论

我们利用实验室烟雾箱模拟系统,研究了 OH 自由基启动的异戊二烯光氧化生成气相产物和二次有机气溶胶 (SOA) 与反应时间的关系。研究表明当光照射到 30 min 时,产生的有机气溶胶粒子生长缓慢,粒子的质量浓度逐渐增长,此时,气相产物生成的量最大,种类也最为丰富;当光照到 60 min 时,产生的有机气溶胶粒子的质量浓度达到最大值,而某些气相产物由于发生进一步的光氧化反应或非均相反应进入颗粒相而使它们的浓度减少。最后,在实验结果和现有文献结果的基础上,扼要讨论了该反应的气相产物和粒子相产物的形成机理。

致谢: 本文中质子转移质谱仪的相关实验感谢中科院安徽光学精密机械研究所危险感知实验室的沈成银老师的帮助;同步辐射光电质谱仪的相关实验感谢中国科学技术大学同步辐射原子分子实验站陈军同学的帮助。

参考文献:

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* [M]. 2nd edition, New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [2] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9(14): 5155-5236.
- [3] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100(D5): 8873-8892.
- [4] Biesenthal T A, Wu Q, Shepson P B, *et al.* A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the Lower Fraser Valley, BC [J]. *Atmos. Environ.*, 1997, 98: 2049-2058.
- [5] Claeys M, Graham B, *et al.* Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. *Science*, 2004, 303: 1173-1176.
- [6] Surratt J D, Murphy S M, Kroll J H, *et al.* Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene [J]. *J. Phys. Chem.*, 2006, 110: 9665-9674.
- [7] Ng N L, Kroll J H, Keywood M D, *et al.* Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 2283-2297.
- [8] Kroll J H, Ng N L, Murphy S M, *et al.* Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 1869-1877.
- [9] Pan G, Hu C J, Wang Z Y, *et al.* Direct detection of isoprene photooxidation products by using synchrotron radiation photoionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2012, 26(2): 189-194.
- [10] Liu X Y, Zhang W J, Huang M Q, *et al.* Effect of illumination intensity and light application time on secondary organic aerosol formation from the photooxidation of α -pinene [J]. *J. Environ. Sci-China.*, 2009, 21(4): 447-451.
- [11] Hao L Q, Wang Z Y, Huang M Q, *et al.* Size distribution of the secondary organic aerosol particles from the photooxidation of toluene [J]. *J. Environ. Sci.*, 2005, 17(6): 912-916.
- [12] Li Jianquan, Shen Chengyin, Wang Hongmei, *et al.* Development and validation of proton transfer reaction mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2008, 36: 132-136 (in Chinese).
- [13] Paulot F, Crounse J D, Kjaergaard H G, *et al.* Isoprene photooxidation: New insights into the production of acids and organic nitrates [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9: 1479-1501.
- [14] Nguyen T B, Roach P J, Laskin J, *et al.* Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 708(11): 6931-6944.
- [15] Annmarie G C, Barbara J T, Ho-Jin L, *et al.* Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33: 8272-8276.
- [16] Healy R M, Wenger J C, Metzger A, *et al.* Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8: 3215-3230.
- [17] Jenkin M E, Boyd A A, Lesclaux R. Peroxy radical kinetics resulting from the OH-initiated oxidation of 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and isoprene [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1998, 29: 267-298.
- [18] Perria M J, Seitzinger S, Turpin B J. Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments [J]. *Atmos. Environ.*, 2009, 43: 1487-1497.
- [19] Tuazon E C, Atkinson R. A product study of the gas phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NO_x [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, 22: 1221-1236.
- [20] Carlton A G, Wiedinmyer C, *et al.* A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9: 4987-5005.