中国科学 B辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 6 期: 538 ~ 544
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

过氧自由基化学放大测定方法中的水效应: 实验测定及其化学机制

齐斌*, 刘潞, 晁余涛, 王竹青, 杨红艳

陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062

* 联系人, E-mail: b.qi@163.com

收稿日期: 2007-06-21; 接受日期: 2007-08-02

摘要 在室温(298±2)K、大气压 (1×10^5Pa)下, 分别测定了 HO_2 及 HO_2+OH 混合自由基在化学放大过程中的水效应, 发现水效应不随自由基的类型有显著变化. 在此基础上, 采用密度泛函理论在 CCSD(T)/6-311G(2d, 2p)//B3LYP/6-311G(2d, 2P)水平上研究了 HO_2 自由基-水加合物 $HO_2\cdot H_2O$ 与 NO 的反应. 计算结果表明 $HO_2\cdot H_2O$ 与 NO 主反应通道为 $HO_2\cdot H_2O + NO \rightarrow HNO_3 + H_2O$ (R4a). 应用 Polyrate 程序计算了(R4a)的速率常数. 在 200~2000 K 温度范围内, 拟合得到该反应速率常数的三参数 Arrenhnius 方程为: $k = 5.49\times10^7\ T^{1.03}\ \exp(-14798/T)$. 将理论计算结果用于模式计算中模拟得到的水效应曲线与实验测定曲线一致, 表明(R4a)可能是形成水效应的主要原因.

关键词
过氧自由基
化学放大
水效应
机制
密度泛函理论

过氧自由基化学放大测定方法(Peroxy Radical Measurement by Chemical Amplification, PERCA)灵敏度高, 响应快, 能实时、在线、连续地测定大气过氧自由基, 同时体积小, 质量轻, 因而被广泛应用于大气外场观测 [1,2]. PERCA测定过氧自由基的原理是在过量NO和CO存在下, 通过链反应将NO催化氧化为大量的NO_2[3]. 以HO_2 自由基为例, 化学放大过程如下:

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \quad (R1)$$

$$OH + CO \rightarrow H + CO_2 \quad (R2)$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \quad (R3)$$

通过测定链反应长度即链长(CL)及化学放大生成的 NO_2 的浓度, 即可以计算出自由基的浓度: $[HO_2]=[NO_2]/CL$. 通常气体样品中还存在除化学放大外其他来源的 NO_2. 这部分 NO_2 需要从测定结果中扣除. 这可以通过调制技术完成, 即周期性地将 CO 加入位置从化学放大器的入口移到出口处, 使化学放大不断处于开启和闭合状态 [4], 自由基浓度则正比于NO_2浓度的差值: $[HO_2]=([NO_2]amp-[NO_2]bas)/CL$. 有机过氧自由基$RO_2$在同样条件下如能快速转变为$HO_2$的话也可以被测定. 链长通过测定已知浓度的过氧自由基而得到. 链长的大小取决于链传递与链终止反应的相对速率, 通常在 50~300 之间.

近来有报道PERCA存在严重的水效应现象, 即水存在下CL会显著降低 [5,6]. 造成链长降低可能的原因包括: (a) 链传递速率下降, (b) 链终止速率增加; (c) 自由基壁损耗加重 [5]. 实验发现(b)和(c)无法解释水效应现象 [5]. Mihele等 [5]认为HO_2 和 H_2O快速反应形成的自由基-水加合物$HO_2\cdot H_2O$与NO反应生成了HNO_3 或HOONO等分子产物可能是形成水效应的主要原因:

$$HO_2\cdot H_2O + NO \rightarrow HNO_3 + H_2O \quad (R4a)$$

$$\rightarrow HOONO + H_2O \qquad (R4b)$$

然而, 至今没有(R4)的动力学数据, 因此上述假设一直没有得到证实. 本文对水效应现象重新进行了实验测定. 另外, 采用理论方法对(R4)的直接反应动力学进行了研究. 在此基础上, 进一步通过模式计算模拟水效应现象, 以对上述假设进行评估.

1 实验部分

1.1 水效应的测定

自由基通过管式流动技术动态发生. 图 1 是实验装置示意图. 在 184.9 nm波段处光解空气中的水蒸气产生等量的HO_2和OH[7]:

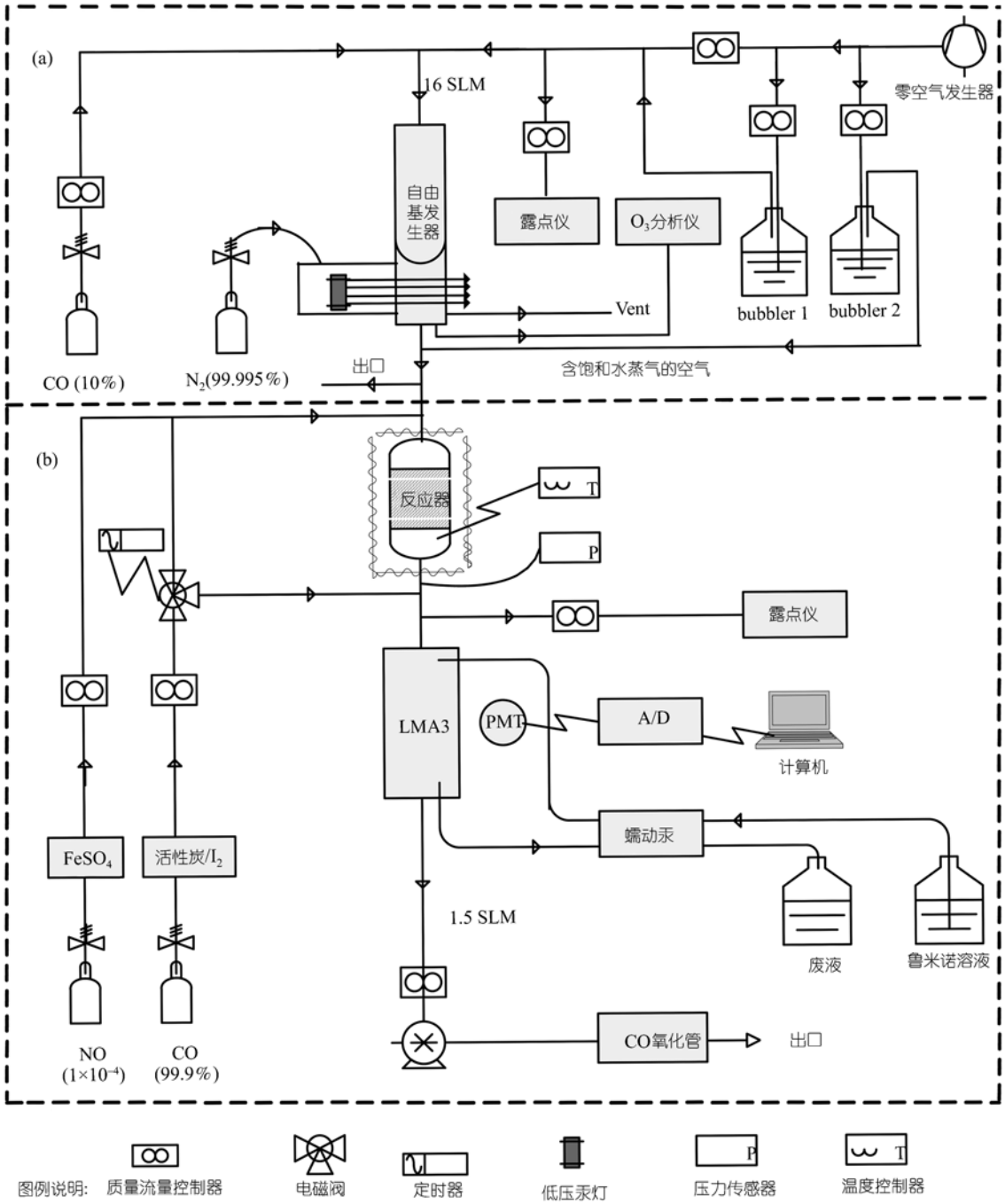

图 1　PERCA 水效应实验测定装置示意图

(a) 自由基发生器; (b) PERCA 系统

$$H_2O + h\nu(\lambda = 184.9\ \text{nm}) + O_2 + M \rightarrow HO_2 + OH + M \quad (R5)$$

如在光解池中加入足量的 CO(~1×10^{-4}, 体积比浓度, 下同), 则 OH 被快速转变为 HO_2. 这时自由基发生器只产生 $HO_2\cdot O_2$ 在这一波段处也发生光解:

$$O_2 + h\nu(\lambda = 184.9\ \text{nm}) + O_2 + M \rightarrow 2O_3 + M \quad (R6)$$

因此自由基发生器内同时有O_3 产生. 生成的O_3 用于定量产生的自由基. 当气流处于层流状态时, 在光解区域产生的HO_2浓度通过(F1)式确定 [7]:

$$[HO_2] = \frac{\phi_{HO_2}\sigma_{H_2O}}{\phi_{O_3}\ \sigma_{O_2}}\frac{[H_2O]}{[O_2]}[O_3]. \quad F(1)$$

F(1)式中ϕ_{HO_2} 和ϕ_{O_3} 分别是HO_2 和O_3 的量子产率, 均为 2(当CO存在时). σ_{H_2O}和σ_{O_2} 分别是H_2O和O_2 在 184.9 nm波段处的光吸收截面, 数值为 7.1×10^{-20}[8]和 $1.2\times10^{-20}\text{cm}^{-2}$[9].

光解在一石英管中(ϕ 2.6 mm×50 cm)进行. 光源是笔形低压Hg灯(penray lamp, UVE-5P, Sen Lights Corporation). 调节O_3 在管中心与管内平均浓度的比值为 1∶2, 则气体流动处于层流状态 [7]. 水经Bubbler加入到自由基发生器中. 改变通过Bubbler气体的流速可调节产生的自由基的浓度. 本实验发生的自由基浓度为 2×10^{-11}. 发生的自由基通过Teflon管(ϕ 0.159 cm×11.0 cm)进入PERCA进行测定.

自由基在被测定前, 样品需先与被水蒸气饱和了的湿空气混合以改变样品的湿度. 由于混入了湿空气, 自由基浓度被稀释, 需要另外测定同一条件下加入等量干空气时反应的链长. 水效应通过干湿两种条件下分别测得的链长 CLw 和 CLd 的比γ(γ = CLw/CLd 下同)表示. 化学放大在一 Pyrex 玻璃管(ϕ 2 mm×16 cm)中进行. 管内 NO 和 CO 的浓度分别为 3.0×10^{-6} 和 10%. CO 通过电磁阀(AV-4345-11, Electric Inc) 周期性地加入到反应器的入口和出口处. 电磁阀切换频率(1 min^{-1})用一时间继电器(FT-011, Fine Inc.)进行控制. NO_2 采用鲁米诺化学发光仪(LMA-3, Unisearch Associates Inc.) 进行测定. LMA-3 内置一抽气泵, 以 1.5 L/min 的流速将气体样品抽入化学发光反应器内. 鲁米诺溶液(Luminol II, Unisearch Associates Inc.)通过蠕动泵(SJ-1220, ATTO Corporation)以 0.05 mL/min的流速输送到同一反应器中. 每次实验前需对 LMA-3 进行校正. 标准 NO_2 气体用 O_3 气相滴定过量 NO 的方法产生. 标准 O_3 气体来自 O_3 校正仪(TECO, Model 49PS). 水蒸气浓度采用冷镜式露点仪(Yokogawa Electric Works, Model 2586)测定. 臭氧浓度通过臭氧分析仪(TECO, Model 49C)测定. 所有气体的流速均采用质量流量控制器(SEC-B40, STEC Inc.) 控制.

1.2 理论计算

在B3LYP/6-311G(2d, 2p)水平下, 优化了(R4)路径上反应物、中间体(IM)、过渡态(TS)和产物的几何构型. IM和TS的真实性经振动分析及内禀反应坐标(IRC)计算进行了确认. 驻点能(SPE)进一步在CCSD(T)水平上进行了计算, 并进行了零点能(ZPE)校正. 计算采用的程序是Gaussian98[10]. 在IRC及SPE计算的基础上, 应用Polyrate Version 8.2[11]程序计算了(R4)主反应通道的速率常数.

1.3 模式计算

描述无水条件下自由基化学放大过程的化学模式已有文献报道 [4]. 本文在文献工作基础上加入了(R4a) 用以模拟水效应过程. 除(R4a)外, 模式中其他反应的速率常数均来自文献[4]. 模式计算的初始条件与实验相同. 反应物初始浓度分别为: $[HO_2] = 2\times10^{-11}$, $[NO] = 3\times10^{-6}$, [CO]=10%和$[O_3] = 1.6\times10^{-9}$. $HO_2\cdot H_2O$的初始浓度通过式$[HO_2\cdot H_2O] = K_c[HO_2][H_2O]$计算, 式中$K_c$表示反应$HO_2 + H_2O \rightarrow HO_2\cdot H_2O$的平衡常数, 其数值来自文献[12]. 计算中温度和压力分别设定为 298 K和 1×10^5 Pa. 模式计算采用VBA与Matlab混合技术编写的程序进行. 该程序还可以进行误差分析. 误差分析采用蒙特卡罗算法估计从输入变量误差到计算结果的传递.

2 结果与讨论

2.1 水效应的测定

图 2 是在室温(298±2) K 及大气压(1×10^5 Pa)下得

到的PERCA水效应曲线. 实验结果表明, γ 随水浓度呈指数衰减. 这与文献[5,6]报道的结果一致. 以往水效应研究中没有考虑自由基从自由基发生器到自由基测定之间输运过程中可能的损耗. 为此, 本文另外测定了HO_2与OH混合自由基的水效应. 因为PERC A测定HO_2和OH的灵敏度相同[4], 但OH的壁反应速率常数显著小于HO_2[5]. 然而, 从图 2 可以看出, 水效应随自由基的类型无显著变化, 表明自由基在输运过程中的损耗可以忽略.

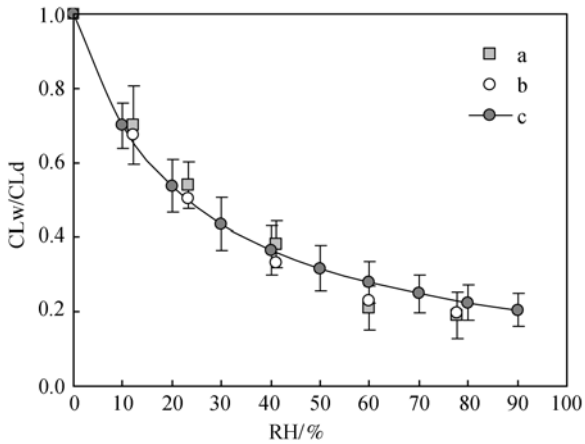

图 2　在室温(298±2) K 及大气压(1×10^5 Pa)下得到的 PERCA 水效应曲线

a: 采用 HO_2 测得的水效应曲线; b: 采用 HO_2+OH 测得的水效应曲线; c: 模式计算得到的水效应曲线. $[HO_2]=2\times10^{-11}$, $[HO_2]+[OH]=2\times10^{-11}$

2.2　理论计算

图 3 是 B3LYP/6-311G(d, p)水平下优化得到的(R4)反应路径上各驻点的几何构型. 各驻点对应物种的总能量及经零点振动能校正后的相对能量列在表 1. 图 4 是反应势能剖面示意图. 从图 4 可以看出反应存在多个中间体和反应通道. 中间体IM1, IM1′, IM2, IM2′, IM3, IM3′和IM4 分别经过相应的过渡态到达产物HNO_3+H_2O. 通道IM1→TS1→HNO_3+H_2O的势垒最低, 为 125.1 kJ/mol. 对比反应HO_2+NO→ HNO_3的势垒 163.0 kJ/mol[13], 可以看出水的存在起到了降低反应势垒的作用. 中间体 IM5, IM6 和 IM7 分别经过相应的过渡态到达产物 HOONO+H_2O, 其最低反应通道是 IM6→TS6→HOONO+H_2O, 反应势垒为 169.7 kJ/mol, 是次要反应通道.

在能量及反应势能面计算的基础上, 根据传统过渡态理论(TST)和变分过渡态理论(CVT), 分别计算了主反应通道在 200~2000 K 温度范围内的速率常数 k^{TST} 和 k^{CVT}, 并应用小曲率隧道效应模型(SCT)对 k^{CVT} 进行了校正, 得到了经小曲率隧道效应校正后的速率常数 $k^{CVT/SCT}$, 结果见图 4. 由图 4 可以看出 k^{TST} 和 k^{CVT} 在计算温度范围内无显著差异, 表明在这一温度范围内变分作用对速率常数的影响不大. k^{CVT} 与 $k^{CVT/SCT}$ 在低温段明显不同, 但当温度大于 1000K 时, 两曲线几乎重合, 说明在低温区速率常数须经量子力学隧道效应校正. 在 200~2000 K 温度范围内, 拟合得到 $k^{CVT/SCT}$ 的三参数 Arrhenius 方程为: $k^{CVT/SCT}=5.49\times10^7T^{1.03}\exp(-14798/T)$.

2.3　水效应的数值模拟

模式计算得到的水效应曲线也列在图 2 中. 模式计算结果中的误差线来自(R4a)速率常数的计算误差(假定为 20%). 可以看出在误差范围内, 模拟和实验测定得到的水效应曲线基本一致, 表明文献[4]提出的水效应的假设可以解释水效应现象.

3　结论

测定了 HO_2 及 HO_2+OH 混合自由基化学放大过程中的水效应, 没有发现水效应随自由基的类型有显著变化, 表明自由基在采样过程中的损耗可以忽略. $HO_2.H_2O$ 与 NO 反应主要生成分子产物 HNO_3+H_2O, 导致链传递速率降低. 在 200~2000 K 温度范围内, 拟合得到经小曲率隧道效应模型校正后的三参数 Arrhenius 方程为: $k^{CVT/SCT}=5.49\times10^7T^{1.03}\exp(-14798/T)$. 模式计算得到的水效应曲线与实验测定的基本一致, 表明(R4a)可能是产生水效应的主要原因.

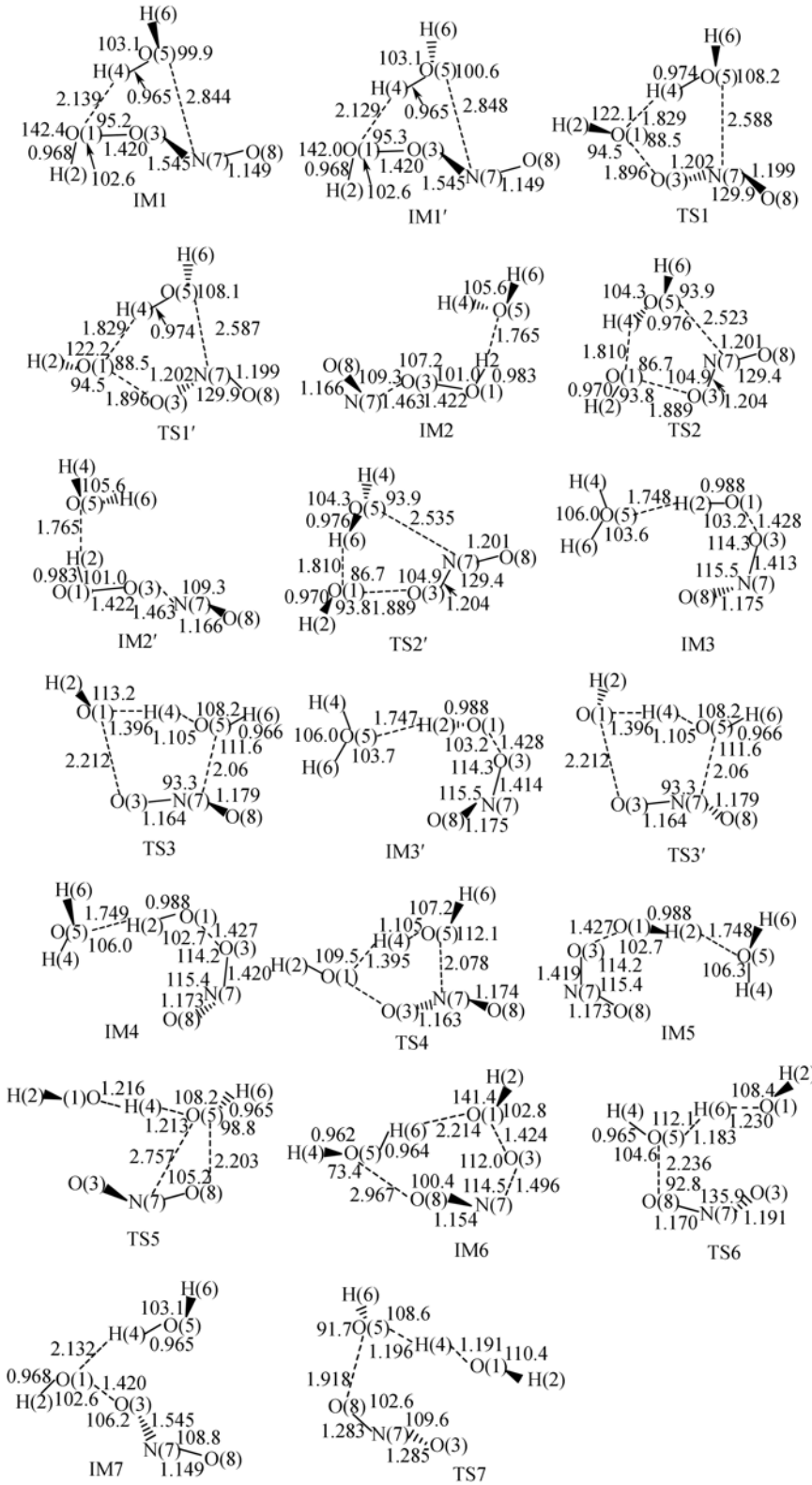

图 3　B3LYP/6-311G(d, p)水平下优化得到的各驻点的几何构型及其参数

键长单位: 0.1 nm, 键角单位: (°)

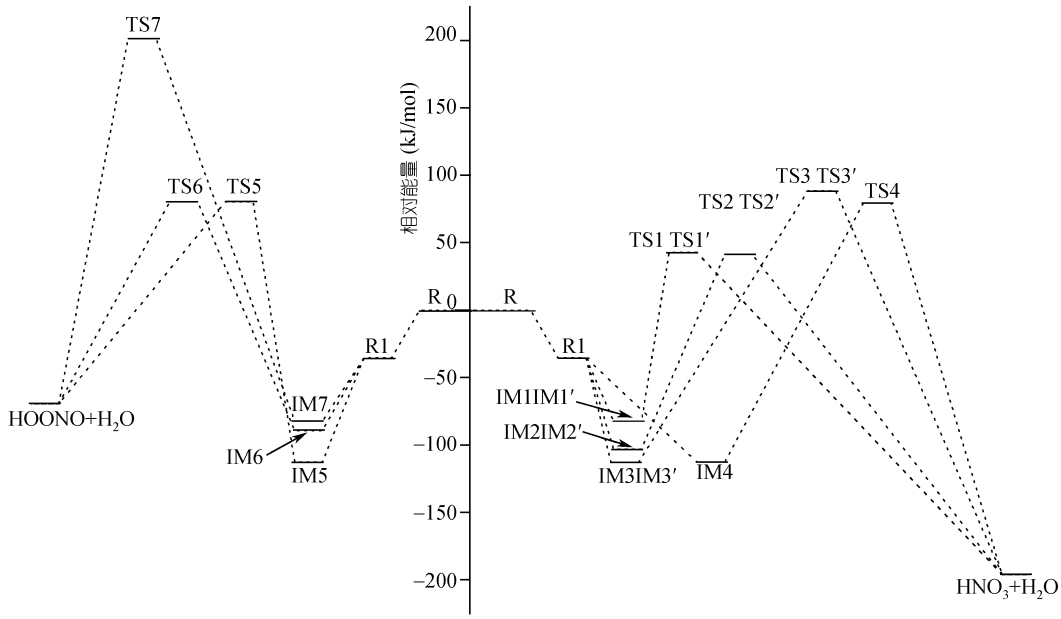

图 4　CCSD(T)//B3LYP/6-311G(d, p) 水平下计算得到的反应 $HO_2.H_2O$+NO 的势能面

表 1　不同理论水平下计算得到的 $HO_2 \cdot H_2O$+NO 反应路径上各驻点总能量及零点能 (hatree/particle)

Species	B3LYP	ZPE	CCSD(T)	CCSD(T)+ZPE
HO_2+NO+H_2O	−357.284577	0.039981	−356.530771	−356.490790
$H_2O \cdot HO_2$+NO	−357.300779	0.044769	−356.549015	−356.504246
IM1	−357.318949	0.046972	−356.569120	−356.522148
IM'	−357.318931	0.046992	−356.569112	−356.522120
TS1	−357.263994	0.045767	−356.520280	−356.474513
TS1'	−357.263992	0.045769	−356.520291	−356.474522
IM2	−357.328076	0.047643	−356.577620	−356.529977
IM2'	−357.328081	0.047638	−356.577620	−356.529982
TS2	−357.266461	0.046118	−356.521163	−356.475045
TS2'	−357.266462	0.046118	−356.521165	−356.475047
IM3	−357.332750	0.047849	−356.581590	−356.533741
IM3'	−357.332761	0.047839	−356.581599	−356.533760
TS3	−357.269248	0.044586	−356.501643	−356.457057
TS3'	−357.269246	0.044588	−356.501675	−356.457087
IM4	−357.332647	0.047880	−356.581576	−356.533696
TS4	−357.273942	0.044908	−356.505364	−356.460456
IM5	−357.332655	0.047871	−356.581572	−356.533701
TS5	−357.275966	0.042762	−356.502938	−356.460176
IM6	−357.321596	0.046511	−356.571299	−356.524788
TS6	−353.272382	0.042384	−356.502533	−356.460149
IM7	−357.318943	0.046980	−356.569114	−356.522134
TS7	−357.219471	0.042802	−356.456780	−356.413978
HNO_3+H_2O	−357.367040	0.047781	−356.613181	−356.565400
HOONO+H_2O	−357.313930	0.044395	−356.561632	−356.517237

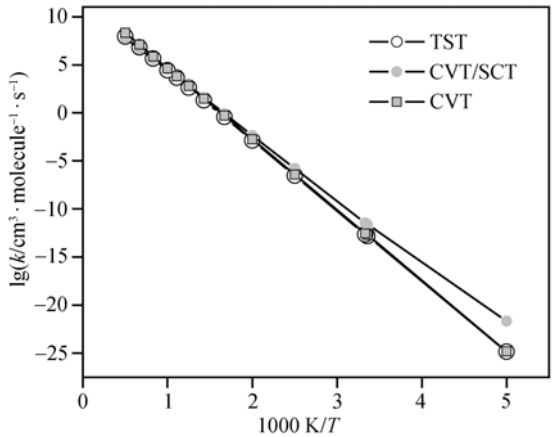

图 5　200~2000 K 温度范围内(R4a)主反应通道速率常数随温度的变化

致谢　作者感谢明尼苏达大学化学系与超级计算机研究所提供的 Polyrate 程序.

参考文献

1 Fleming Z L, Monks P S, Rickard A R, Heard D E, Bloss W J, Seakins P W, Still T J, Sommariva R, Pilling M J, Morgan R, Green T J, Brough N, Mills G P, Penkett S A, Lewis A C, Lee J D, Saiz-Lopez A, Plane J M C. Peroxy radical chemistry and the control of ozone photochemistry at Mace Head, Ireland during the summer of 2002. Atmos Chem Phys, 2006, 6: 2193—2214

2 Qi B, Takami A, Hatakeyama S. Peroxy radical concentrations measured at a forest canopy in Nikko, Japan, in Summer 2002. J Atmos Chem, 2005, 52: 63—79 [DOI]

3 Cantrell C A, Stedman D H. A possible technique for the measurement of atmospheric peroxy radicals. Geophys Res Lett, 1982, 9: 846—849

4 Hastie D R, Weissenmayer M, Burrows J P, Harris G W. Calibrated chemical amplifier for atmospheric RO_x measurements. Anal Chem, 1991, 63: 2048—2057[DOI]

5 Mihele C M, Hastie D R. The sensitivity of the radical amplifier to ambient water vapour. Geophys Res Lett, 1998, 25(11): 1911—1913[DOI]

6 Reichert L, Andres Hernandez M D, Stobener D, Burkert J, Burrows J P. Investigation of the effect of water complexes in the determination of peroxy radical ambient concentrations: Implications for the atmosphere. J Geophys Res, 2003, 108: 4017—4032 [DOI]

7 Schultz M, Heitlinger M, Mihelcic D, Volz-Thomas A. Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H_2O and O_2 photolysis at 185 nm. J Geophys Res, 1995, 100: 18811—18816[DOI]

8 Cantrell C A, Zimmer A, Tyndall G S. Absorption cross-sections for water vapor from 183 nm to 193 nm. Geophys Res Lett, 1997, 24: 2195—2198[DOI]

9 Hofzumahaus A, Brauers T, Aschmutat U, Brandenburger U, Dorn H P, Hausmann M, Hesling F, Holland F, Plass-Dulmer C, Sedlacek M, Weber M, Ehhalt D H. Reply. J Geophys Res, 1997, 24: 3039—3040

10 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V, G, Montgomery Jr J A, Stratmann R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas Ö, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Salvador P, Dannenberg J J, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A G, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komáromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Andres J L, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople J A. Gaussian 98, revision A.9: Gaussian, Inc [CP]. Pittsburgh, PA, 1998

11 Chuang Y Y, Corchado J C, Fast P L, Villà J, Hu W P, Liu Y P, Lynch G C, Jackels C F, Nguyen K A, Gu M Z, Rossi I, Coitiño E L, Clayton S, Melissas V S. Polyrate-version 8.2, Minneapolis [CP]. University of Minnesota, 1999

12 Aloisio S, Francisco J S. Experimental Evidence for the Existence of the HO_2-H_2O Complex. J Phys Chem A, 2000, 104: 6597—6601 [DOI]

13 Sumath R, Peyerimhoff S D. An abinito molecular orbital study of the potential energy surface of the HO_2+NO reaction. J Chem Phys, 1997, 107: 1972—1879