

• 研究论文 •

## 液相 $\text{OH}^\bullet$ , $\text{NO}_3^\bullet$ 和 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 与二甲基硫反应机理

房豪杰 郑璐 张仁熙 侯惠奇\*

(复旦大学环境科学研究所 上海 200433)

**摘要** 利用激光闪光光解技术研究了液相二甲基硫(DMS)与  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  和  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  自由基的微观反应机理. 实验结果表明: 在 pH 5~9 时,  $\text{OH}^\bullet$  氧化 DMS 生成  $\text{DMSOH}^\bullet$ ,  $\text{DMSOH}^\bullet$  会与 DMS 反应生成  $(\text{DMS})_2^+$ ; 而  $\text{NO}_3^\bullet$  和  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  会直接氧化 DMS 生成  $\text{DMS}^+$ , 生成的  $\text{DMS}^+$  会与 DMS 反应生成  $(\text{DMS})_2^+$ .  $(\text{DMS})_2^+$  与氧气的反应很慢, 它的衰减受 pH 影响较大.

**关键词** 激光闪光光解; 液相; 二甲基硫

## Reaction Mechanism of $\text{OH}^\bullet$ , $\text{NO}_3^\bullet$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ with Dimethylsulfide in Liquid Phase

FANG, Hao-Jie ZHENG, Lu ZHANG, Ren-Xi HOU, Hui-Qi\*

(Environmental Science Institute, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The laser flash photolysis technique was employed to study the reactions of dimethylsulfide (DMS) with  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  radicals in solution. During pH 5~9,  $\text{OH}^\bullet$  reacted with DMS to form  $\text{DMSOH}^\bullet$  radical, which then reacted with another DMS molecule to form  $(\text{DMS})_2^+$ , however, the oxidation by  $\text{NO}_3^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  radicals proceeded via one-electron oxidation to form  $\text{DMS}^+$ , which could also react with another DMS molecule to form  $(\text{DMS})_2^+$ . The decay of  $(\text{DMS})_2^+$  ion was greatly influenced by the pH and its reaction with oxygen was immeasurably slow.

**Keywords** laser flash photolysis; liquid phase; dimethylsulfide

大气中的二甲基硫(dimethyl sulfide, DMS)会被氧化形成甲磺酸和二氧化硫, 这个过程不仅对酸雨有较大贡献<sup>[1]</sup>, 而且它们被氧化形成的硫酸盐气溶胶是海洋大气中云凝结核(cloud condensation nuclei, CCN)的主要来源. 大气中的 DMS 主要来源于海洋排放, 因此, 研究海洋中 DMS 的迁移转化变得尤为重要. DMS 在海洋中主要通过三个途径发生转化: 微生物降解、光化学氧化和海空扩散, Kieber 等<sup>[2]</sup>的研究表明, 在海洋表层水体中(0~60 m), DMS 光化学氧化的量约占转化总量的 7%~40%. 近年来, 随着水体污染的加剧, 在近岸海水中, 光化学氧化逐渐成为 DMS 迁移转化的优势途径. 在海洋光化学反应中, 自由基起了重大的作用, 因此, 研究自由基与 DMS 反应对于定量评价水相光化学氧化对

DMS 转化的贡献是必不可少的.

气相中自由基与 DMS 反应的研究较深入, 但水相中相关研究甚少. 水相  $\text{OH}^\bullet$  与 DMS 反应机理的研究已有报道<sup>[3,4]</sup>;  $\text{NO}_3^\bullet$  与 DMS 反应机理的研究报道很少<sup>[5]</sup>; 而  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  与 DMS 反应至今未见相关报道. 因此, 本研究选取  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  和  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  三种自由基, 利用激光闪光光解技术, 研究它们与 DMS 的微观反应机理, 具有一定的环境意义.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验装置

激光闪光光解瞬态吸收装置: 由 Quanta Ray LAB-

\* E-mail: hjfang@fudan.edu.cn

Received June 15, 2005; revised September 20, 2005; accepted November 16, 2005.

国家自然科学基金(No. 20507004)资助项目.

150-10 型 Nd-YAG 激光器、LKS. 60/S 纳秒级吸收光谱仪和 500 MHz、两通道的 54820A 储存示波器组成, 其中探测光源为 OSRAM XBO 150W/CR-OFR 氙灯. 本实验激发光源为 266 nm (半宽度为 4~5 ns, 重复频率 10 Hz), 所用激光能量为 10~20 mJ/pulse, 光斑的半径为 0.6 cm. 实验装置详见参考文献[6,7].

## 1.2 试剂

DMS (Sigma-Aldrich 公司, GC); 高纯氧气和高纯氮气(英国比欧西气体公司, 纯度 99.999%); 配制溶液所用水为三次重蒸水, 乙腈为国产色谱纯. 其余试剂均为国产分析纯, 使用前未进一步纯化. 溶液 pH 值通过分析纯高氯酸和氢氧化钠调节, 所有溶液均在实验前几分钟配制. 若无特别说明, 实验温度为 294 K.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水相 OH<sup>•</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 DMS 反应的研究

#### 2.1.1 水相 OH<sup>•</sup> 与 DMS 的反应

DMS 不吸收波长大于 230 nm 的紫外光<sup>[8]</sup>, 因此 266 nm 激光不能直接光解 DMS.

本研究中 OH<sup>•</sup> 自由基通过 266 nm 激光光解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生. 图 1 是氮气饱和的 DMS 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合水溶液 (pH=8.0, [DMS]=1.8×10<sup>-3</sup> mol/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.01 mol/L) 266 nm 光解得到的瞬态吸收光谱. 图 2 是 340 和 480 nm 瞬态吸收随时间变化的曲线.

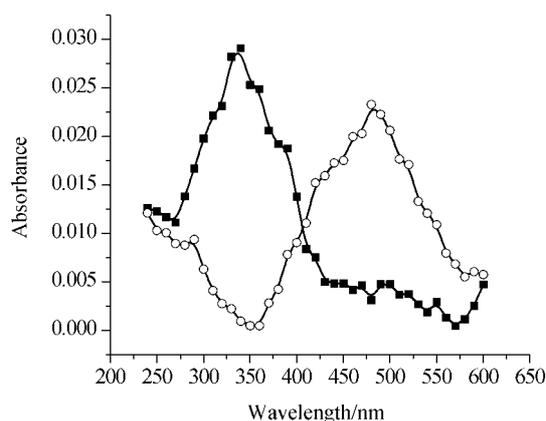


图 1 pH 8.0, 氮气饱和时, 水相 DMS 与 OH<sup>•</sup> 反应瞬态物种吸收光谱

Figure 1 Absorption spectra of transients from the reaction of DMS with OH<sup>•</sup> at pH 8.0

■—1.1×10<sup>-7</sup> s; ○—1.7×10<sup>-6</sup> s

如图 1 所示, 初级反应生成的瞬态物种在 340 nm 处有特征吸收峰, 该物种应为 DMSOH<sup>•</sup>, 反应如下:

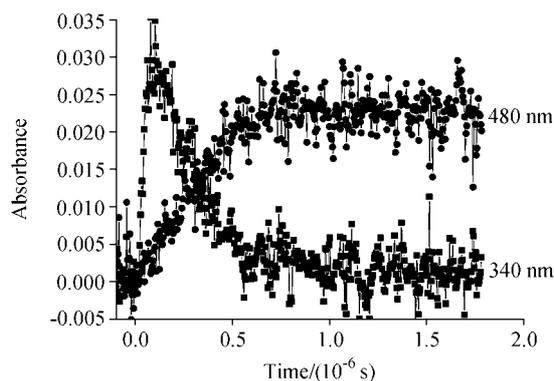


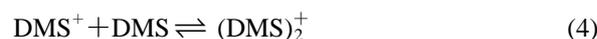
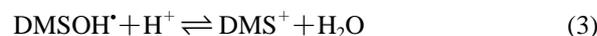
图 2 pH 8.0, DMS 与 OH<sup>•</sup> 反应瞬态吸收随时间变化曲线  
Figure 2 Time profiles at 340 nm and 480 nm of the reaction of DMS with OH<sup>•</sup> at pH 8.0

该反应二级速率常数为  $(2.7 \pm 0.1) \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 比 Bonifacic 等<sup>[3]</sup>报道的  $1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  稍大.

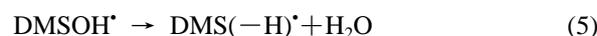
随着 DMSOH<sup>•</sup> 的衰减, 体系中生成的新的物种有两个吸收带, 分别为 240~350 nm 和 350~600 nm, 后者应为  $(\text{DMS})_2^{\dagger}$ <sup>[4]</sup>, 通过如下反应生成:



当体系中 DMS 浓度低时, 在中性或酸性水溶液中  $(\text{DMS})_2^{\dagger}$  还会通过如下两步反应生成:



而对于 240~350 nm 处的瞬态吸收物种, Bonifacic 等<sup>[3]</sup>认为它是 DMSOH<sup>•</sup> 脱水生成的  $\text{DMS}(-\text{H})^{\bullet}$  自由基, 即:



$\text{DMS}(-\text{H})^{\bullet}$  会与溶剂水作用生成 DMSO. 此外, 实验中发现,  $(\text{DMS})_2^{\dagger}$  的衰减速率与 pH 相关, 而未观察到明显的  $(\text{DMS})_2^{\dagger}$  与氧气的反应, 本文将在 2.2 节深入讨论.

#### 2.1.2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 DMS 反应的研究

气相中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 DMS 反应报道较多<sup>[9~11]</sup>, 液相 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化 DMS 研究较少<sup>[5]</sup>. 气相中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化 DMS 主要通过夺氢或者与 DMS 生成加合物  $\text{DMSNO}_3$  的途径进行, 而在液相中该反应机理尚不明确. 本文采用激光闪光光解  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  产生 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对该反应进行了研究.

关于  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  光解产生 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的反应见参考文献[12]. 图 3 是 266 nm 光解氮气饱和的 DMS 与  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  乙腈溶液 (pH=6.0, [DMS]=6.4×10<sup>-5</sup>

mol/L, [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]=1.0×10<sup>-3</sup> mol/L)得到的瞬态吸收光谱. 图中 a, b 分别对应的是激光脉冲后瞬间和 1.2 μs 所记录的瞬态物种的吸收光谱.

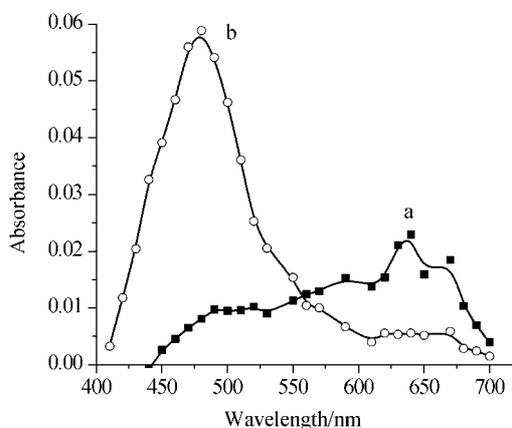
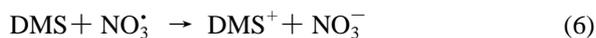


图3 pH 6.0, 氮气饱和时, DMS 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应瞬态物种吸收光谱

Figure 3 Absorption spectra of transients from the reaction of DMS with NO<sub>3</sub><sup>-</sup> at pH 6.0

(a) Shortly after the laser pulse; (b) 1.2 μs

根据参考文献[12], a 物种为激光脉冲产生的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的瞬态吸收光谱, 因此 b 是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 DMS 反应生成的产物的瞬态吸收光谱, 而它与 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的瞬态吸收光谱非常吻合, 应该也是 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 据此判断 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 会直接夺 DMS 电子发生如下反应:



DMS<sup>+</sup>会通过与 DMS 分子反应生成 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup>. 通过瞬态吸收光谱分析, 可知 DMS<sup>+</sup>在 200~1000 nm 的紫外-可见光区无吸收. 对 640 nm 处的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的衰减进行拟合, 得到反应(6)速率常数为 (1.6±0.1)×10<sup>10</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 比 Akiho 等<sup>[5]</sup>报道的大.

### 2.1.3 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 DMS 反应的研究

本研究中, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 自由基通过 266 nm 激光光解 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 产生. 在中性水溶液中, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 会吸收 266 nm 光子发生解离:



调节溶液 pH=6.0, [DMS]=3.6×10<sup>-4</sup> mol/L, [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]=1.0×10<sup>-3</sup> mol/L, 进行 266 nm 激光闪光光解研究, 得到如图 4 所示的瞬态吸收光谱. 由于水相中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的氧化还原电位<sup>[13]</sup>高于 DMS<sup>+</sup>/DMS 的氧化还原电位<sup>[4]</sup>, 因此它应该能直接夺 DMS 电子, 生成 DMS<sup>+</sup>, 并最终生成 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 而图 4 中得到的瞬态物种

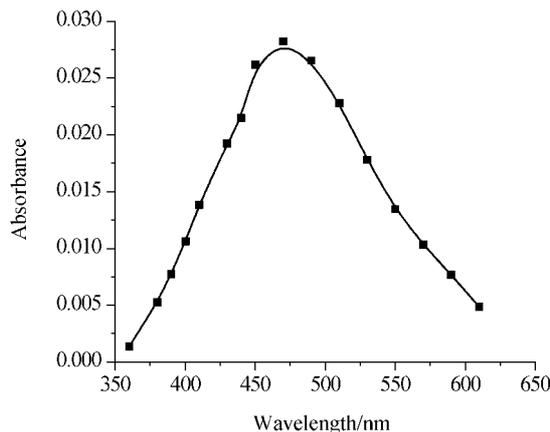
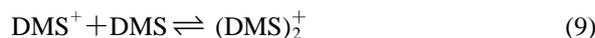


图4 pH 6.0, 氮气饱和时, DMS 与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 反应瞬态物种吸收光谱

Figure 4 Absorption spectrum of transients from the reaction of DMS with SO<sub>4</sub><sup>-</sup> at pH 6.0

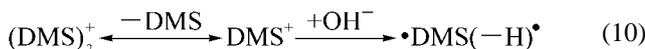
吸收光谱的确与 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的吸收相吻合, 因此水相中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 氧化 DMS 发生如下反应:



反应(8)速率常数为 (2.6±0.2)×10<sup>10</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

### 2.2 液相 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的归趋: O<sub>2</sub> 和 pH 的影响

DMS 与 OH<sup>•</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 反应均会生成 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 如 2.1.1 节所述, (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的衰减受 pH 影响较大, pH 越高, 衰减越快, 因此判断 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的衰减通过以下途径进行:



根据 Bonifacic 等<sup>[3]</sup>的分析, DMS(-H)<sup>•</sup> 自由基也可以通过 DMSOH<sup>•</sup> 脱水直接生成, 其特征吸收峰为 280 nm, 而我们在图 1 中 240~350 nm 处有对应的瞬态吸收, 因此该途径是合理的.

已有研究表明, 气相中有氧气存在时, DMS 与 OH<sup>•</sup> 反应生成的 DMSOH<sup>•</sup> 会与氧气发生如下反应<sup>[14]</sup>:



氧气在 DMS 氧化中起了重要的作用, 那么水相中 O<sub>2</sub> 对 DMS 的氧化有多大影响呢? 为此, 本文对氧气饱和的 DMS 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液 (pH=8.0, [DMS]=1.8×10<sup>-3</sup> mol/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.01 mol/L) 进行了 266 nm 激光光解研究. 结果发现, 氧气饱和时得到的瞬态吸收光谱与氮气饱和时基本一致, 并无新的物种生成, 且 (DMS)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的衰

减速率不受氧气影响,说明水相中氧气对 DMS 的氧化影响不大,这与气相中的反应明显不同.

### 3 结论

通过对三种氧化性自由基与 DMS 反应的对比研究,发现在 pH 6~9 的液相中, DMS 都会被氧化生成  $\text{DMS}^+$  和  $(\text{DMS})_2^+$ ,  $\text{DMS}^+$  会与水反应并最终生成 DMSO, 氧气的参与并不能促进该反应进行. 水相自由基与 DMS 的反应不仅对海洋水体中 DMS 的迁移转化有重要的影响,对于大气中的 DMS 而言,由于大气中云、雾、雨滴以及霾等液相的广泛存在,它的去除机理和反应速率应该会有明显不同.

### References

- 1 Nguyen, B. C.; Mihalopoulos, N.; Potaud, J. P.; Gaudry, A.; Gallet, L.; Keene, W. C.; Galloway, J. N. *J. Atmos. Chem.* **1992**, *15*(1), 39.
- 2 Kieber, D. J.; Jiao, J. F.; Kiene, R. P.; Bates, T. S. *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*(C2), 3715.
- 3 Bonifacic, M.; Moeckel, H.; Bahnemann, D.; Asmus, K. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2: Phys. Org. Chem.* **1975**, 675.
- 4 Merenyi, G.; Lind, J.; Engman, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8875.
- 5 Akiho, S.; Ito, O.; Iino, M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 667.
- 6 Fang, H.-J.; Ouyang, B.; Zhu, C.-Z.; Dong, W.-B.; Zhang, R.-X.; Pan, X.-X.; Hou, H.-Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*(10), 1893 (in Chinese).  
(房豪杰, 欧阳彬, 朱承驻, 董文博, 张仁熙, 潘循哲, 侯惠奇, 高等学校化学学报, **2004**, *25*(10), 1893.)
- 7 Zhu, C.-Z.; Ouyang, B.; Fang, H.-J.; Dong, W.-B.; Zheng, Z.-J.; Zhao, Q.-X.; Hou, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(12), 1115 (in Chinese).  
(朱承驻, 欧阳彬, 房豪杰, 董文博, 郑志坚, 赵庆祥, 侯惠奇, 化学学报, **2004**, *62*(12), 1115.)
- 8 Adewuyi, Y. G.; Carmichael, G. R. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 1017.
- 9 Butkovskaya, N. I.; Lebras, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(10), 2582.
- 10 Jensen, N. R.; Hjorth, L.; Louse, C.; Skov, H.; Restelli, G. *Atmos. Environ. A* **1991**, *25*(9), 1897.
- 11 Wallington, T. J.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(21), 5393.
- 12 Dong, W.-B.; Zhu, C.-Z.; Fang, H.-J.; Ouyang, B.; Zhang, R.-X.; Hou, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 2147 (in Chinese).  
(董文博, 朱承驻, 房豪杰, 欧阳彬, 张仁熙, 侯惠奇, 化学学报, **2005**, *63*, 2147.)
- 13 Stanbury, D. M. *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 69.
- 14 Mckee, M. L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6819.

(A0506154 LU, Y. J.; DONG, H. Z.)