

碘代异丙烷在黑碳表面的吸附研究^{* 1}

殷 实 王炜罡 葛茂发

中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京, 100080

摘 要

黑碳气溶胶由于其对大气辐射平衡和气候的影响而受到高度重视, 碘化学则是大气化学中十分重要的研究领域。然而对于卤素化合物尤其含碘化合物与黑碳气溶胶表面相互作用的研究还少有报道。文中首次研究了在 298 K 下, 碘氧自由基(IO)重要源之一的碘代异丙烷($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$)在黑碳表面的吸附, 黑碳样品使用 Degussa FW2(一种含有氧化态的无定形黑碳)。实验发现碘代异丙烷与黑碳表面发生相互作用, 使黑碳表面逐渐被钝化, 并且其吸附系数(γ)与暴露时间相关。实验测得初始吸附系数(γ_0)值为 $(9.5 \pm 3.8) \times 10^{-2}$ 。所报道的初始吸附系数 γ_0 可以提供一个上限值, 实验结果表明在真实大气环境下, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳气溶胶表面的非均相消耗可能是十分重要的, 也许会对 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在真实大气中的浓度有一定影响。并且研究结果对进一步研究 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳气溶胶相互作用对大气辐射平衡、黑碳气溶胶非均相化学作用和云雾降水凝结核(CCN)形成的影响均有十分重要的意义, 研究结果也为评估 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与碳质气溶胶非均相相互作用对大气环境的影响和深入的模式研究提供了基本参数。

关键词: 非均相过程, 流动管, 碘代异丙烷, 黑碳, 大气化学。

1 引 言

碳质气溶胶(包括黑碳和有机碳)主要由石油和生物质燃料的不完全燃烧产生, 并且由于其对大气辐射平衡和气候的潜在影响而被人们所重视和研究^[1]。碳质气溶胶也对云雾的形成有重要的影响作用。不同于其他大气气溶胶成分, 黑碳气溶胶具有很强的选择性吸附效率^[2]和高的比表面积, 为非均相反应提供了平台, 通过与大气中重要的痕量气体相互作用, 也对大气的气相化学组成有重要影响作用^[3-5]。尽管在对流层顶平流层底所收集的气溶胶样品中黑碳只占气溶胶质量总量的百分之几, 但是黑碳的表面积却高达总气溶胶表面积的 50%^[6]。所以黑碳表面大气非均相化学过程的研究引起人们的广泛重视。

近期在海洋边界层观测到的碘氧自由基(IO 和 OIO)很好地表明了大气碘化学的重要性^[7-8]。碘通

过对大气臭氧破坏的催化作用而对大气氧化能力产生重要影响。部分氯和溴也通过与无机碘化合物(HOI, IONO₂等)和海盐气溶胶相互作用而进入大气, 同时这些卤素也可以破坏大气中的臭氧, 并且与大部分有机化合物发生反应^[9]。观测到的由海洋和陆地释放出的区域范围性的烷基碘在一定程度上解释了所观测到的高浓度碘氧自由基的成因^[10]。最近在北极地区对流层观测到的高浓度气相 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ (高达 2×10^{-9})^[11-12]也进一步说明了大气中烷基碘类化合物的存在。并且研究还表明了短寿命的碳卤化合物 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 是大气中卤氧自由基(IO)的重要源之一^[13]。同时, 多取代烷基碘, 如: CH_2I_2 ^[14]的观测数据也表明了以前对海洋向大气中排放无机碘的量估计过高。有机碘化合物主要通过光解过程生成反应性的无机碘物种, 其生成碘原子的寿命从 200 s 到 90 h 不等^[15]。大气中的碘主要与臭氧反应生成碘氧自由基 IO, 从而参加臭氧破坏的气相反应循

* 初稿时间: 2007 年 6 月 26 日; 修改稿时间: 2007 年 8 月 28 日。

资助课题: 国家重点基础研究发展计划 973 项目(2006CB403701); 863 项目(2006AA06A301); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX2-YW-205); 国家自然科学基金项目(20577052, 20673123)。

作者简介: 殷实, 主要从事大气化学研究。

通信作者: 葛茂发, 主要从事大气化学研究。E-mail: gemaofa@iccas.ac.cn

环,最近在一些沿海地区对碘氧自由基 IO 的观测^[7,16-17]也进一步说明了海洋大气中活性碘化学的重要性,并且在两极^[18-19]和温带^[7,20]地区,碘氧自由基 IO 也是影响对流层氧化能力的重要大气化学过程。最近,关于 NO、NO₂、HNO₃、O₃ 等重要的无机气相物种与黑碳表面相互作用的工作都相继被报道^[21-24]。然而,关于 IO 自由基重要源之一的烷基碘(i-C₃H₇I)与黑碳表面相互作用的研究尚未有文献报道。

本文主要研究了碘代异丙烷在黑碳表面的吸附。我们选用了商品化的烟道型黑碳样品(Degussa FW2:一种含有氧化态的无定形黑碳)为实验样品。利用流动管结合真空紫外激光单光子电离—飞行时间质谱,测量了 i-C₃H₇I 在黑碳表面的吸附系数以及在 298 K 条件下,吸附系数(γ)随暴露时间的变化。

2 实验部分

实验中所采用的流动管结合真空紫外单光子电离—飞行时间质谱的实验装置如图 1 所示。流动管由水平放置的外部配有温度控制夹套的耐热玻璃管(长 400 mm,直径 20 mm)组成。在一个置于内部的玻璃管(长 300 mm,直径 14.2 mm)内壁上涂覆了颗粒物样品,该内管与其外侧管紧密配合以确保良好的热传导以控制温度,实验过程中温度控制在 298 K。用氦气稀释的反应性气体通过一个前后可移动的移动管引入内管,移动管的前后移动则可实现气体与表面接触时间的改变。反应时间(t)可定义为暴露在 i-C₃H₇I 下样品的长度(l)除以气流在流动管内的平均速度(v): $t=l/v$ 。

118 nm 的真空紫外光(VUV)由 Nd:YAG 激光器产生的紫外波段(UV)355 nm 激光经过体积比

为 1:10 的 Xe/Ar 混和气的配气室的气体室的 3 倍频产生。UV 光经过全反射棱镜反射,利用 $f=15$ cm 的石英透镜聚焦。Xe/Ar 气体室后侧的 MgF₂ 透镜可使产生的 118 nm 激光聚焦在飞行时间质谱的电离点处,同时可使 UV 光对气体样品的多光子电离作用降低到最小。从流动管引出的气体样品利用真空紫外单光子电离—飞行时间质谱检测。实验中 m/z (质荷比)=170 的质谱峰被用来监测 i-C₃H₇I 浓度的变化。

利用微量进样器将 0.6 ml i-C₃H₇I 注入 4 L 的真空配气室内,利用饱和蒸汽压的性质可得到实验所需的 i-C₃H₇I 气体样品。向配气室中充入 He 至 4 个大气压,则可制备得到用 He 稀释的 1% 的 i-C₃H₇I 气体样品。流动管中的 i-C₃H₇I 的分压可通过计算得到。

采用 Cox 等^[25]的方法,利用黑碳(Degussa FW2)的乙醇悬浊液将黑碳涂覆在内管的内壁上,制备了实验中所需的固体样品表面。为避免黑碳中水溶性组分的损失选择了无水乙醇作为溶剂。为了控制不同实验中所涂覆黑碳的质量,不同质量(0.5—1.0 g)黑碳与 10 ml 无水乙醇混合并搅拌均匀。所得到的悬浊液倒入一端用封口胶带封口的内管中,然后另一端同样封口。边振荡边将内管置于水平并同时缓慢匀速旋转,从而得到均一的黑碳悬浊液涂层,然后不停旋转并将内管缓慢竖起以使未涂覆上的多余悬浊液流下,除去下端封口,收集多余悬浊液。真空干燥后在内管两端得到的不均匀的黑碳涂层,可用脱脂棉擦去,以确保用于实验部分黑碳表面的均一性。实验前后利用精密电子天平准确称量内管重量,从而计算得到涂覆黑碳质量。

3 结果与讨论

在 298 K 的条件下,i-C₃H₇I 在黑碳表面的吸附曲线如图 2 所示。一端置于气流下游的移动管被拉出以使反应气体与黑碳表面相接触。同时监测吸附过程中质量数为 170 的质谱峰。S₀ 为 $m/z=170$ 的初始质谱信号,S 为 i-C₃H₇I 暴露于黑碳表面时的质谱信号。由于表面的快速失活对 i-C₃H₇I 初始阶段的快速损耗,可以观察到 i-C₃H₇I 的特征质谱信号强度快速降低,说明 i-C₃H₇I 在黑碳表面发生吸附,并且可观察到 i-C₃H₇I 的损耗速率随暴露时间逐渐降低,说明黑碳表面逐渐被钝化,吸附趋于饱和

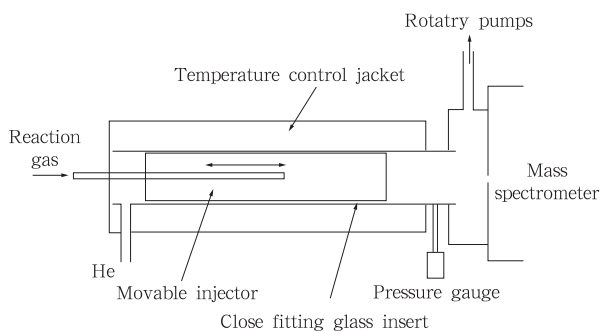


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

达到一个平衡值。 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳表面接触达到平衡后,将移动管推回原位置($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳表面不再接触),可观察到 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 浓度快速增加达到一个最高值后又逐渐恢复至 $[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}]_0$,不过这一部分的强度与吸附部分信号降低的强度相比很小,说明吸附在黑碳表面的 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 有小部分的脱附。

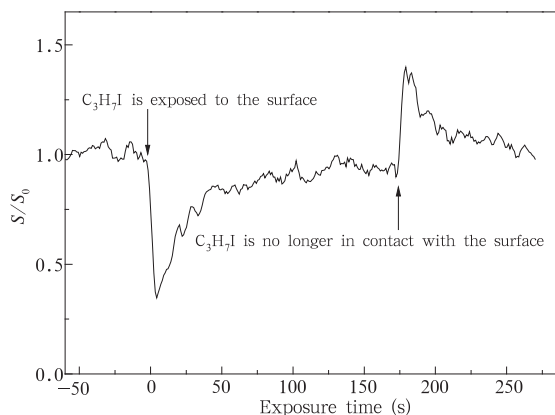


图2 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面吸附随暴露时间的变化曲线
($T=298\text{ K}$, $P(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I})=2.2\times 10^{-3}\text{ Torr}$ ^①, $P_t=2.5\text{ Torr}$
(P_t :总压), FW2 质量= $3.3\text{ mg/cm}\times 12\text{ cm}$)

Fig. 2 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ loss on black carbon surface as a function of exposure time

($T=298\text{ K}$, $P(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I})=2.2\times 10^{-3}\text{ Torr}$, $P_t=2.5\text{ Torr}$
(P_t : total pressure), and mass of FW2 = $3.3\text{ mg/cm}\times 12\text{ cm}$)

值得注意的是在实验中脱附 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 的量要少于吸附 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 的量。这说明 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的吸附包括两个过程:不可逆吸附和少部分可逆吸附。在本实验中,由于脱附量比吸附量要少得多(1个量级左右),所以我们认为可逆吸附部分可以忽略,则 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的吸附系数可由下式计算得到^[26]

$$\gamma = \frac{4k' V}{\omega S} \quad (1)$$

其中 k' (s^{-1}) 为 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 损耗的一级速率常数; ω 为分子平均速度; V 为反应区域的体积; S 为参与反应黑碳的表面积。为了得到吸附系数,实验要确定两个参数:速率常数 k' 和与 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 相互作用的黑碳的表面积 S 。

3.1 k' 的确定

在相同 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 初始浓度的条件下,进行了一

系列暴露于不同的黑碳表面长度(3、6、9、12 和 15 cm)的实验。在不同的黑碳表面长度条件下 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 损耗的动力学结果如图 3 所示,实验的数据点为指数线性相关。由实验结果我们可以得到在给定相互作用时间(即暴露黑碳表面长度)和 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 初始浓度的条件下, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的损耗可作为一级动力学过程来处理,并且速率常数可由下式得到:

$$k' = - \frac{d\ln([i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}])}{dt} \quad (2)$$

其中 t 可由接触表面长度和气流速度决定: $t=l/v$ 。即改变接触表面长度等效于改变相互作用时间(t);并且 S/S_0 可等效于 $[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}]/[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}]_0$ 。所以 k' 可由图 3 中所得直线的斜率计算得到。

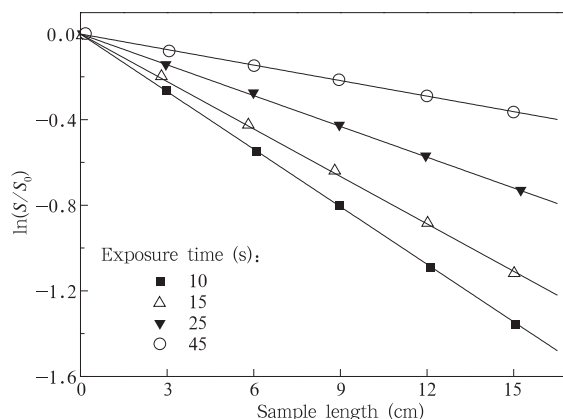


图3 不同暴露时间下黑碳表面 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 损耗的动力学数据

(实验条件为: $T=298\text{ K}$, $P(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I})=2.2\times 10^{-3}\text{ Torr}$,
总压为: $P_t=2.5\text{ Torr}$)

Fig. 3 Kinetics of $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ consumption on black carbon surface at different exposure time
(The solid line is drawn to attract attention)

(The experiment conditions: $T=298\text{ K}$, $P(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I})=2.2\times 10^{-3}\text{ Torr}$, and $P_t=2.5\text{ Torr}$ (P_t : total pressure))

由于在实验过程中,两个过程:扩散过程和气体在黑碳表面吸附的动力学控制过程同时发生,因此由流动管内气体浓度变化的动力学数据得到的气体损耗速率就变得复杂了。为得到动力学控制的一级速率常数,我们采用了动力学反应的加和规则^[27]:

$$\frac{1}{k'_{\text{obs}}} = \frac{1}{k'_{\text{kin}}} + \frac{1}{k'_{\text{dif}}} \quad (3)$$

其中 k'_{obs} (相当于式(2)中的 k') 为实验得到的表观一级速率常数, k'_{kin} 和 k'_{dif} 分别为动力学控制和扩

① 1 Torr=133.32 Pa

散控制的速率常数。

在实验中,气相 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的非均相相互作用过程是利用一组同轴的内管和移动管来研究的。对于这种类型的扩散问题 Gershenzon 等^[28-30] 已经研究过。其中 $1/k'_{\text{kin}}$ 可以用 Bedjanian 等^[24] 所描述方法得到。在气流速度很快($v \rightarrow \infty$)的条件下,同轴的扩散速率常数 k'_{dif} 由下式得到:

$$k'_{\text{dif}} = K^d(q) \frac{D}{R^2} \quad (4)$$

其中 $D(\text{cm}^2/\text{s})$ 为在压力 $P(\text{Torr})$ 下的扩散系数, $K^d(q)$ 为同轴扩散参数,由 $q=r/R$ 决定(r : 移动管内径, R : 内管内径)。在我们的实验条件下, $r=0.185 \text{ cm}$, $R=0.71 \text{ cm}$, $q=0.26$, 则 $K^d(q) \approx 3.0$ ^[29]。因此:

$$k'_{\text{dif}} = \frac{3.0D}{R^2}$$

并且

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k'_{\text{kin}}} + \frac{R^2}{3.0D_0}P \quad (5)$$

其中 $D_0(\text{Torr cm}^2/\text{s})$ ($D_0=D \times P$) 为在 1 Torr 压力下 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在 He 气中的扩散系数, $P(\text{Torr})$ 为流动管内部总压力。

在不同压力(0.5—4.5 Torr)条件下,进行了一系列实验以确定 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面动力学损耗的速率常数。从结果可看出, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 的损耗速率与流动管内总压力相关,随压力增加而降低。298 K 下, $1/k'$ 随压力变化的实验数据如图 4 所示。不同暴露时间下的实验数据点与式(5)相符,有很好的线性关系。由直线的斜率可得 $\alpha=R^2/(3.0D_0)$ 。如下式所示,可以确定校正因子 α ,则可进一步由 k' 得到 k'_{kin} 值:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k'_{\text{kin}}} + \alpha P$$

由直线的截距可得到给定暴露时间下的 $1/k'_{\text{kin}}$ 值。我们注意到,在不同的暴露时间下,3 条直线的斜率值在实验误差允许的范围内相同,这说明校正因子 α 与 k' 值无关。则不同暴露时间下的 k'_{kin} 可由 298 K 下的 k' 得到。实验得到 298 K 下校正因子 α 为 $(1.45 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ s/Torr}$, 由 $\alpha=R^2/(3.0D_0)$ 可得 $D_0=(116 \pm 8.3) \text{ Torr} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$ (2σ 统计不确定性)。由 Maxwell-Gilliland 方程计算得 $D_0(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I-He})=139 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$, 与实验值很接近。

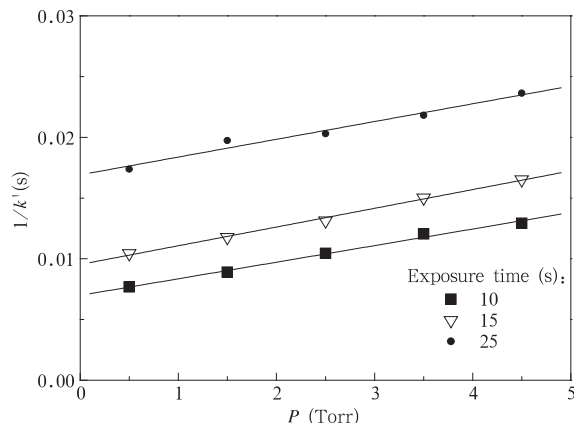


图 4 298 K 下 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳表面相互作用速率常数随压力变化的实验数据

Fig. 4 Rate of $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ reaction with black carbon surface as a function of pressure at 298 K

3.2 S 的确定

为了确定与 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 相互作用的黑碳的表面积,进行了一系列对比实验。测定了内管单位长度上不同黑碳质量情况下,一系列黑碳表面对 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 损耗的速率常数 k' 值。实际上,不同质量的黑碳涂层等同于涂覆黑碳的不同厚度。在 2—8 mg/cm 的质量范围内给定暴露时间下 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的损耗速率常数没有明显变化,这可能是由于 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳表面的相互作用只发生在表面,并不涉及内层,与黑碳质量不相关。所以,几何表面积被采用作为计算吸附系数的参数。

3.3 吸附系数

不同暴露时间下的吸附系数 γ 可由式(1)、(2)、(5)计算得到。如图 5 所示,在一定浓度下,吸附系数的倒数与暴露时间有很好的线性关系:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_0} + Ct \quad (6)$$

其中 γ_0 为初始吸附系数, C 为与 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 浓度相关的黑碳表面的失活系数。由图 5 中直线的斜率可得系数 C , 由截距可得初始吸附系数 γ_0 的值为 $(9.5 \pm 3.8) \times 10^{-2}$ 。包括 k' 、黑碳质量、表面积等实验因素在内的统计和系统误差合计约为 40%。

3.4 讨论

海洋边界层观测实验发现碘化学在大气化学中的重要性,研究还表明碘化学过程也是海洋边界层氯元素的来源之一^[13]。然而极少有关于烷基碘(大气碘原子的重要源之一^[12,31-32]) 在碳质气溶胶表面

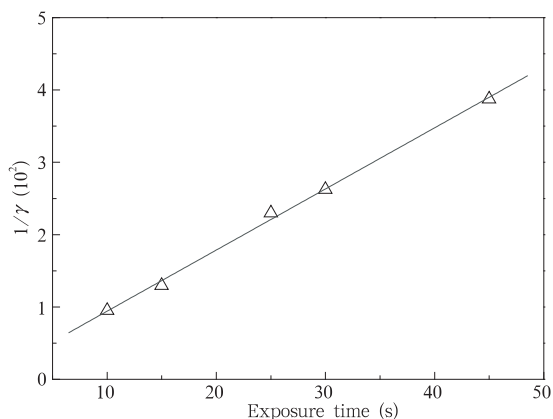


图 5 298 K 下吸附系数倒数随暴露时间的变化

Fig. 5 Reciprocal of the uptake coefficient as a function of exposure time at 298 K

吸附的研究。在本文中,我们研究了有机碘化合物在黑碳表面的吸附作用。尽管我们的研究还不足以清楚地定量描述大气环境条件下 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳表面的相互作用,但所报道的初始吸附系数 γ_0 可以提供一个上限值,这对深入研究烷基碘与碳质气溶胶相互作用以及其对大气辐射平衡、非均相化学作用和云凝结核(CCN)形成的影响都有重要意义。

本文的实验结果为真实大气环境条件 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的直接损耗提供了一个有效的评估参量,同时也为评估 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与碳质气溶胶非均相相互作用对大气环境的影响和深入的模式计算研究提供了基本参数。结合黑碳在对流层顶、平流层底的表面积密度值: $10^{-8}—10^{-9} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ^[6,33], $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳气溶胶表面($\gamma=10^{-2}—10^{-3}$)的吸附寿命可估算为:

$$\tau = \frac{4}{\gamma\omega\sigma}$$

其中 ω 为分子平均速度, σ 为大气中黑碳的表面积密度。估算时分别取 γ 、 ω 、 σ 的最大值 (10^{-2} 、 193 m/s 、 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, $T=298 \text{ K}$), 则在此条件下 τ 的最小值为 24 d, 说明 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ /黑碳表面的相互作用对 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在大气中的损耗过程是有很大影响的。

4 结 论

实验结果表明黑碳表面 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 的吸附是很重要的。然而,还需要对大气中碳质气溶胶的成分及其表面的非均相过程做进一步的深入实验研究,我

们才能够得到更加肯定的结论。总之,本文研究了 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 与黑碳气溶胶在不同条件下的非均相的相互作用。首次报道了 298 K 条件下, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在黑碳表面的初始吸附系数 γ_0 为 $(9.5 \pm 3.8) \times 10^{-2}$ 。研究结果表明 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在碳质气溶胶表面的非均相损耗可能会对 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 在大气中的浓度有一定影响。

参考文献

- [1] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge and New York: Cambridge University Press, 2001
- [2] Horvath H. Atmospheric light-absorption -a review. Atmos Environ, 1993, 27: 293-317
- [3] Bekki S. The possible role of aircraft-generated soot in the middle latitude ozone depletion. J Geophys Res, 1997, 102: 10751-10758
- [4] Hauglustaine D A, Ridley B A, Solomon S, et al. HNO_3/NO_x ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols. Geophys Res Lett, 1996, 23: 2609-2612
- [5] Lary D J, Lee A M, Toumi R, et al. Carbon aerosols and atmospheric photochemistry. J Geophys Res, 1997, 102: 3671-3682
- [6] Blake D F, Kato K. Latitudinal distribution of black carbon soot in the upper troposphere and lower stratosphere. J Geophys Res, 1995, 100: 7195-7202
- [7] Allan B J, McFiggans G, Plane J M C, et al. Observations of iodine monoxide in the remote marine boundary layer. J Geophys Res, 2000, 105: 14363-14369
- [8] Allan B J, Plane J M C, McFiggans G. Observations of OIO in the remote marine boundary layer. Geophys Res Lett, 2001, 28: 1945-1948
- [9] McFiggans G, Cox R A, Mossinger J C, et al. Active chlorine release from marine aerosols: Roles for reactive iodine and nitrogen species. J Geophys Res, 2002, 107: 4271
- [10] Manley S L, Goodwin K, North W J. Laboratory production of bromoform, methylene bromide, and methyl-iodide by macroalgae and distribution in nearshore Southern California waters. Limnol Oceanogr, 1992, 37: 1652-1659
- [11] Schall C, Heumann K G. GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples. Fresenius' J Anal Chem, 1993, 346: 717-722
- [12] Vogt R, Sander R, Von G R, et al. Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine bound-

- ary layer: A model study. *J Atmos Chem*, 1999, 32: 375-395
- [13] Carpenter L J. Iodine in the marine boundary layer. *Chem Rev*, 2003, 103: 4953-4962
- [14] Carpenter L J, Sturges W T, Penkett S A, et al. Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production. *J Geophys Res*, 1999, 104: 1679-1689
- [15] Roehl C M, Burkholder J B, Moortgat G K, et al. Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides. *J Geophys Res*, 1997, 102: 12 819-12 829
- [16] Alicke B, Hebestreit K, Stutz J, et al. Iodine oxide in the marine boundary layer. *Nature*, 1999, 397: 572-573
- [17] Stutz J, Hebestreit K, Alicke B, et al. Chemistry of halogen oxides in the troposphere: Comparison of model calculations with recent field data. *J Atmos Chem*, 1999, 34: 65-85
- [18] Barrie L A, Bottenheim J W, Schnell R C, et al. Ozone destruction and photochemical-reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature*, 1988, 334: 138-141
- [19] Bottenheim J W, Fuentes J D, Tarasick D W, et al. Ozone in the Arctic lower troposphere during winter and spring 2000 (ALERT). *Atmos Environ*, 2002, 36: 2535-2544
- [20] Carpenter L J, Malin G, Liss P S, et al. Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal East Atlantic. *Global Biogeochem Cycles*, 2000, 14: 1191-1204
- [21] Kleffmann J, Wiesen P. Heterogeneous conversion of NO₂ and NO on HNO₃ treated soot surfaces: atmospheric implications. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 77-83
- [22] Lelièvre S. Heterogeneous reaction of NO₂ with hydrocarbon flame soot. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 10807-10817
- [23] Arens F. Heterogeneous reaction of NO₂ on diesel soot particles. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2191-2199
- [24] Lelièvre S, Bedjanian Y, Pouvesle N, et al. Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 1181-1191
- [25] Adams J W, Rodriguez D, Cox R A. The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 2679-2689
- [26] Howard C J. Kinetic measurements using flow tubes. *J Phys Chem*, 1979, 83: 3-9
- [27] Frank-Kamenetskii D A. *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. New York and London: Plenum Press, 1969
- [28] Gershenzon Y M, Grigorieva V M, Zasyplin A Y, et al. 13th International Symposium on Gas Kinetics, Abstracts. University College Dublin, 1994: 420-422
- [29] Gershenzon Y M, Grigorieva V M, Ivanov A V, et al. O₃ and OH sensitivity to heterogeneous sinks of HO_x and CH₃O₂ on aerosol particles. *Faraday Discuss*, 1995, 100: 83-100
- [30] Remorov R S, Grigorieva V M, Ivanov A V, et al. 13th International Symposium on Gas Kinetics, Abstracts. University College Dublin, 1994: 417-419
- [31] Singh H B, Salas L J, Stiles R E. Methyl halides in and over the eastern Pacific. *J Geophys Res*, 1983, 88: 3684-3690
- [32] Yokouchi Y, Mukai H, Yamamoto H, et al. Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific). *J Geophys Res*, 1997, 102: 8805-8809
- [33] Bodhaine B A. Aerosol measurements during the Mauna Loa photochemistry experiment 2. *J Geophys Res*, 1996, 101: 14757-14765

THE UPTAKE OF ISOPROPYL IODIDE ON BLACK CARBON SURFACE

Yin Shi Wang Weigang Ge Maofa

State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Abstract

Carbonaceous aerosols, issued from the incomplete combustion of fossil and biomass fuels (black carbon as well as organic carbon), are now recognized for their potential impact on the radiative budget of the atmosphere and thus on climate. Unlike the other components of atmospheric aerosols, black carbon aerosols have a large optical absorption coefficient. The halogenated compounds are thought to be very important in atmospheric chemistry, and the significance of the iodine chemistry in the atmosphere has been demonstrated by recent observations. However, there are very a few studies on the interactions between black carbon aerosols and halogenated compounds. The uptake of isopropyl iodine (one significant source of iodine to the atmosphere) on black carbon surface was investigated at 298 K for the first time. Degussa FW2 (an amorphous black carbon comprising medium oxides) was used as black carbon sample. Black carbon surface was found to be deactivated in reaction with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, and the uptake coefficient (γ) was dependent on the time of exposure. The value of $(9.5 \pm 3.8) \times 10^{-2}$ was determined for the initial uptake coefficient (γ_0). The experimental data from the present study allow for a rough estimation of the potential importance of the direct $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ loss on black carbon under real atmospheric conditions. And the heterogeneous loss of $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ on carbonaceous aerosols may influence the concentration of $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ in the atmosphere and the interaction between $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and carbonaceous aerosols may play a considerable role in the atmospheric chemistry. The result may be crucial to understand how carbonaceous aerosols interact with the alkyl iodine and influence the atmospheric radiative balance, heterogeneous chemistry and the cloud condensation nuclei (CCN)-forming potential, and suggests that the heterogeneous loss of $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ on carbonaceous aerosols may be important under the atmospheric conditions.

Key words: Heterogeneous process, Flow tube, Isopropyl iodide, Black carbon, Atmospheric chemistry.