

文章编号: 1672-8785(2017)12-0032-06

利用傅里叶变换红外光谱测量 甲苯光氧化产物

徐 俊¹ 黄明强^{1*} 蔡顺有¹ 赵卫雄² 胡长进² 张为俊²

(1. 闽南师范大学化学与环境学院, 福建漳州 363000;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学实验室, 安徽合肥 230031)

摘 要: 甲苯是大气中主要的挥发性有机污染物和二次有机气溶胶的前体物。采用自制的烟雾腔模拟装置研究了无氨和有氨时由羟基启动的甲苯光氧化过程, 利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱测量了甲苯光氧化产物的分子官能团, 并对其化学组分进行了定性分析。实验结果表明, 两种情况下的甲苯光氧化产物中都含有苯环、O-H、C=O 和 C-O 等官能团, 并含有较高浓度的甲基酚、醛、酮和羧酸等有机物。而有氨时的甲苯光氧化产物中还含有 C=N、C-N 和 N-H 等官能团, 它们对应于咪唑类含氮有机物的化学键特性。该结果为研究甲苯光氧化反应机理提供了新的实验依据。

关键词: 傅里叶变换衰减全反射红外光谱; 羟基; 氨; 甲苯光氧化产物; 二次有机气溶胶

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2017.12.007

Measurement of Photooxidation Products of Toluene by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

XU Jun¹, HUANG Ming-qiang^{1*}, CAI Shun-you¹, ZHAO Wei-xiong², HU Chang-jin², ZHANG Wei-jun²

(1. College of Chemistry & Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China;

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

Abstract: Toluene is the major volatile contaminant and secondary organic aerosol precursor in atmosphere. A home-made smog chamber is used to study the OH-initiated photooxidation process of toluene in the absence and presence of ammonia. The molecular functional groups of the photooxidation products of toluene are measured by a Fourier transform attenuated total reflection infrared spectrometer. The chemical components of the products are analyzed qualitatively. The experimental results show that there are functional groups such as benzene ring, O-H, C=O and C-O in the photooxidation products of toluene both with and without ammonia and high concentration organic compounds such as cresol, aldehydes and carboxylic acids are contained in the groups. However, in the presence of ammonia, C=N, C-N, N-H and other functional groups corresponding to the imidazole nitrogen-contained organic compounds are also contained in the photooxidation products of toluene. These results provide new experimental basis for the study of the photooxidation mechanism of toluene.

收稿日期: 2017-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41575118;41305109);福建省自然科学基金杰青项目(2015J06009)

作者简介: 徐俊(1993-),男,湖北十堰人,硕士研究生,主要从事大气化学方面的研究。

*** 通讯作者:** E-mail: huangmingqiang@gmail.com

Key words: Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy; hydroxyl; ammonia; toluene photo-oxidation product; secondary organic aerosol

0 引言

来源于工业废弃物、汽车尾气和建筑涂料等人为源排放的甲苯及其苯系物是大气中常见的一类有毒、易挥发的有机污染物^[1-2]。甲苯等苯系物本身对人体有较大毒性,可危害身心健康^[3-4]。同时,大气中的苯系物在紫外光的照射下会诱发出的一系列的光化学过程。其中最重要的化学过程是由羟基启动的苯系物光氧化反应,产生难挥发性和半挥发性有机物。这些化合物通过自身凝结或者通过气相/微粒相均分过程后会形成二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA)^[5-6]。作为城市光化学烟雾的主要成分,SOA 能够散射和吸收太阳光辐射,导致大气能见度降低并危害人类的身体健康^[7-8]。因此,大气中 SOA 的形成引起了人们的极大关注。

人们利用烟雾腔开展关于羟基启动苯系物大气光氧化反应的研究,利用碰撞器或过滤器将 SOA 粒子收集在膜上,然后用化学提取方法制备样品,并采用气相色谱/质谱 (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS) 或傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 获得 SOA 的质谱和光谱信息,进而分析 SOA 的化学组分^[9-10]。传统的 FTIR 技术通常采用液膜法测量液相的 SOA 样品,操作繁琐,消耗时间长。而近几年发展起来的傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR) 技术则为快速测量液相 SOA 样品提供了新的机会。作为一种具有高灵敏度的现代测试技术,ATR-FTIR 在难以制备的样品、无损检测以及表面信息的获取等方面具有独特的优势^[11]。该技术在测量过程中不会破坏分子内部的空间结构及化学特性,因此是一种快速、简单、实用的检测方法^[12-13]。

与常规的透射式 FTIR 光谱相比,ATR-FTIR 光谱增加了一个基于光内反射原理制作的 ATR

附件。其工作路径是当光源发出的光变成干涉光后先经过折射率较大的晶体再投射到折射率较小的待测液体表面上。当入射光源的入射角大于临界角时就会发生全反射,进而被检测器检测到,于是就得到样品的红外光谱图。事实上,来自入射光源的光除了一部分被全反射外,还有一部分会透过待测液体表面,在到达其内部一定深度后再返回液体表面。在这个过程中,待测液体对入射光进行有选择性的吸收,使得反射光的强度减弱,产生与透射吸收相似的光谱图,从而得到待测液体化学成分的结构信息^[14-15]。正是由于 ATR 的独特作用,ATR-FTIR 技术已被广泛应用于环境和化工等各个领域。

农田化肥、畜禽养殖业、生物质燃烧和机动车尾气等排放的氨是大气中常见的碱性污染气体^[16]。前期的烟雾腔实验结果表明,除了能够跟二氧化硫、氮氧化物等酸性物质结合形成无机铵盐之外,氨还能同 α -萜烯臭氧化产生的 SOA 粒子中的羰基化合物发生非均相反应形成含氮有机物,从而改变 SOA 的化学组分和光学特性^[17-18]。然而氨对甲苯光氧化产物的影响则鲜见报道。本文采用自制的烟雾腔模拟装置研究无氨和有氨时由羟基启动的甲苯光氧化过程,利用 ATR-FTIR 光谱测量甲苯光氧化产物的分子官能团,并定性分析产物的化学组分,为研究甲苯光氧化反应机理提供新的实验依据。

1 药品与装置

1.1 药品

实验试剂包括汕头市达濠精细化学品有限公司生产的分析纯级甲苯 (99%)、西陇化工股份有限公司生产的分析纯级氨水 (25% ~ 28%) 和美国 Sigma-Aldrich 试剂公司生产的分析纯级甲醇 (99%)。

1.2 实验装置

我们在自制的烟雾腔内开展甲苯光氧化实验。该实验装置 (见图 1) 主要由清洁空气发生系统、进样系统、聚四氟乙烯烟雾腔系统和产物捕

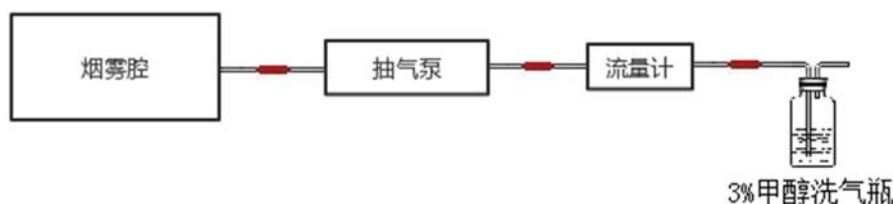


图 1 甲苯-氨光氧化实验的流程示意图

获系统等四部分组成^[19]。由空气压缩机产生的气体依次经过活性炭、硅胶和 DFU (Balston) 三种过滤器, 被先后除去碳氢化合物、水分和悬浮颗粒物, 最终变为清洁空气。在每次实验前, 用约 200 L 清洁空气清洗烟雾腔 3 次。根据实验需要, 用微量样品注射器将一定体积的甲苯和氨水注入到加热至 50 °C 的液体汽化瓶中, 然后将清洁空气吹入烟雾腔中。根据反应物的浓度比, 使用臭氧发生器 (购于青岛欣美净化设备有限公司) 产生适量浓度的臭氧, 将其通过去离子水后充入烟雾腔, 并用清洁空气充至满体积状态。打开紫外灯进行光照。在波长为 254 nm 的紫外光的照射下产生羟基^[20-21]。甲苯在羟基的启动下发生光氧化反应。照射一定时间后, 以 4 L/min 的流速将袋内气体抽至装有 10 mL 甲醇溶液 (3%) 的洗气瓶内。将甲苯的光氧化产物收集在甲醇溶液 (3%) 中, 然后对其进行傅里叶变换红外光谱测量。

在测量红外光谱时, 采用美国赛默飞世尔科技公司生产的 Nicolet iS10 型傅里叶变换衰减全反射红外分光光度计 (OMNI 采样器)。该仪器 (见图 2) 的光谱范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} , 最高分辨率可达 0.1 cm^{-1} , 波数精度为 0.01 cm^{-1} , 扫描速度为 0.4747 cm/s 。

2 实验方法

为了考察氨对甲苯光氧化产物的影响, 分别在无氨和有氨的条件下利用羟基启动甲苯产生光氧化反应。实验一: 在清洗气袋后, 向烟雾腔内充清洁空气并注入 10 ppm 甲苯和 10 ppm 臭氧, 打开 4 支紫外灯进行 2 h 光照反应。然后用 10 mL 甲醇 (3%) 收集反应后的光氧化产物, 得到无氨溶液。实验二: 在清洗气袋后, 向烟雾腔



图 2 傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪

内充清洁空气并注入 10 ppm 甲苯、10 ppm 臭氧和 10 ppm 氨水, 打开 4 支紫外灯进行 2 h 光照反应。然后用 10 mL 甲醇 (3%) 收集光氧化产物, 得到有氨溶液。最后分别测量无氨溶液和有氨溶液时的傅里叶变换衰减全反射红外光谱。

3 结果与讨论

3.1 无氨时甲苯光氧化产物的红外光谱实验

图 3 所示为利用 ATR-FTIR 技术测得的无氨时甲苯光氧化产物的红外光谱。可以看出, 无氨时甲苯光氧化产物在 3256 cm^{-1} 处有一个较强的吸收峰。该吸收峰对应于 O-H 的伸缩振动; 1643 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 伸缩振动的特征吸收峰; 1055 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O 伸缩振动的吸收峰; 而 1421 cm^{-1} 和 664 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应于苯环 C=C 双键的伸缩振动和苯环上 C-H 的面外弯曲振动^[22]。结果表明, 无氨时甲苯光氧化产物中含有苯环、O-H、C=O 和 C-O 等官能团, 并含有较高浓度的甲基酚、醛和羧酸有机物。

Atkinson R 等人^[23]获得的实验结果表明, 羟基与甲苯主要发生羟基自由基的加成反应和氢原子提取反应。如图 4 所示, OH 可夺取甲苯

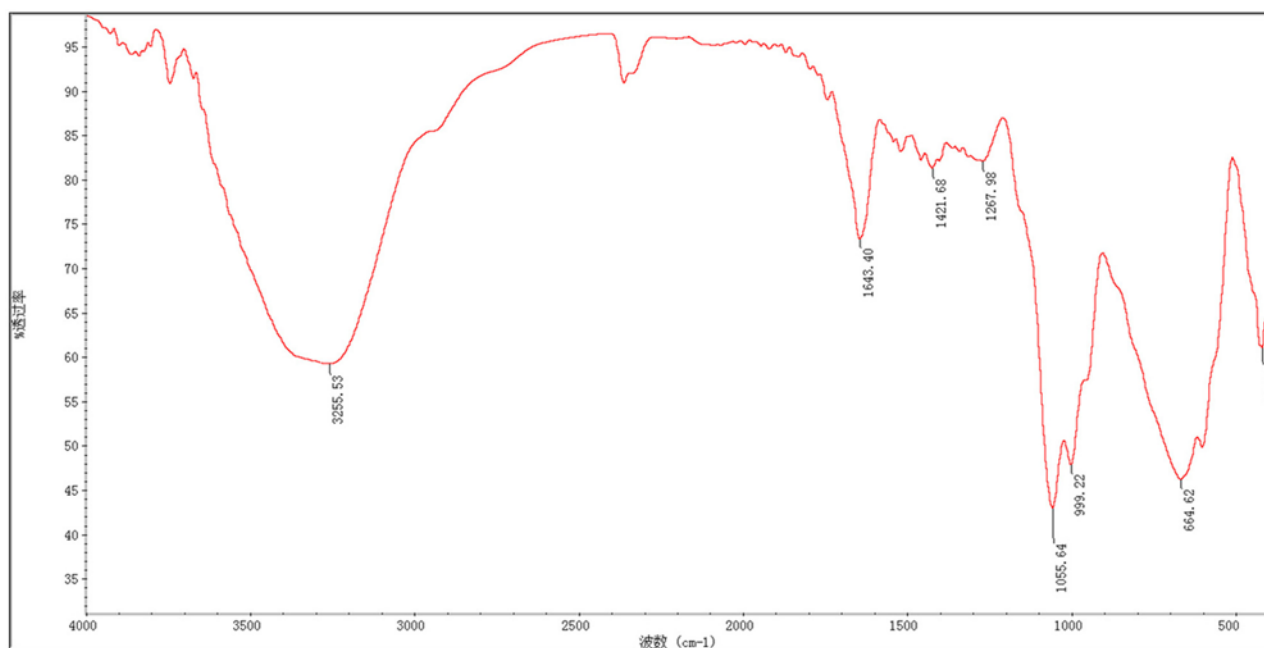


图 3 无氮时甲苯光氧化产物的红外光谱图

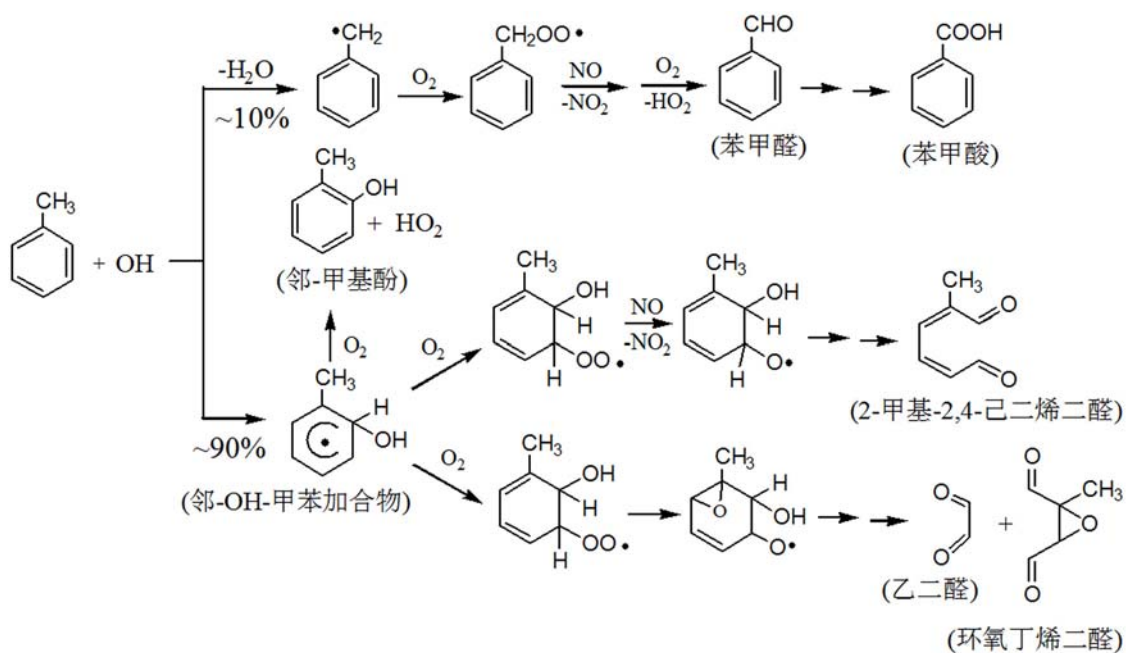


图 4 形成甲基酚、醛和羧酸产物的可能反应机理

甲基上的氢, 形成水和苯甲基自由基 $C_6H_5CH_2\cdot$ 。此反应通道约占总反应的 10%。所形成的苯甲基自由基发生后续反应, 产生苯甲醛和苯甲酸。羟基加成到苯环形成 OH-甲苯加合物是主要的反应路径, 约占总反应的 90%。羟基添加到邻位后形成的邻-OH-甲苯加合物是最稳定的。OH-甲苯加合物可以同 O_2 发生复杂的后继反应。在大

气条件下, 氧气分子提取邻-OH-甲苯-加合物上同羟基相连的碳原子上的氢, 形成邻-甲基酚和 HO_2 自由基; 或者氧气分子添加到邻-OH-甲苯加合物上, 形成甲苯过氧自由基, 发生后续反应后导致苯环裂解, 产生 2-甲基-2,4-己二烯二醛、乙二醛和环氧丁烯二醛等芳香环裂解产物。在前期, 我们利用气溶胶激光飞行时间质谱和真

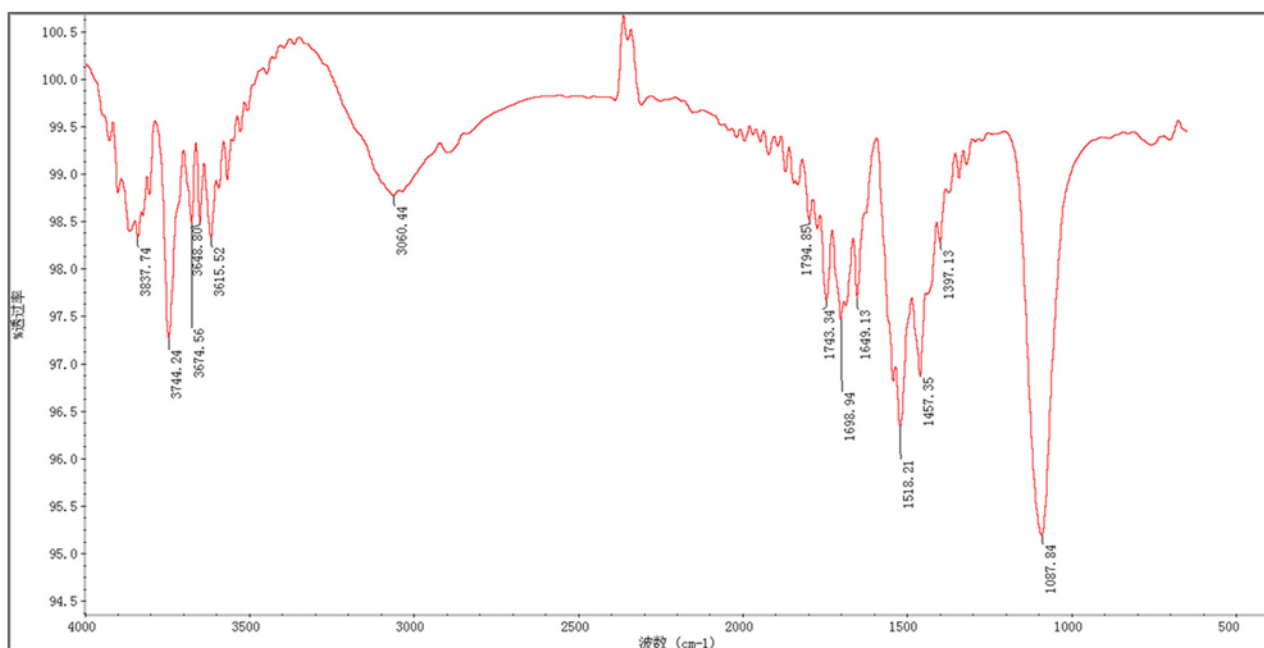


图 5 有氨时甲苯光氧化产物的红外光谱图

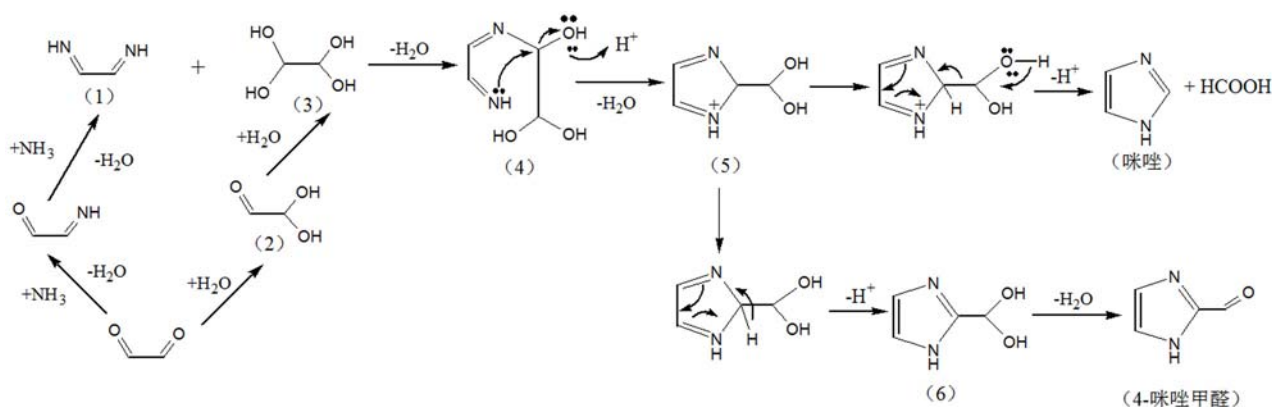


图 6 形成咪唑类产物的可能反应机理

空紫外光电离质谱测得了苯甲醛、苯甲酸和乙二醛等甲苯光氧化产物^[24]。这进一步印证了本文测得的甲苯光氧化产物的红外吸收特征。

3.2 有氨时甲苯光氧化产物的红外光谱实验

图 5 为有氨时由羟基启动的甲苯光氧化产物的红外光谱图。除了在 3600 ~ 4000 cm^{-1} 处有 O-H 的伸缩振动吸收峰之外, 在 3060 cm^{-1} 和 1397 cm^{-1} 处存在苯环上 -C-H 和 -C=C 双键的伸缩振动吸收峰; 在 1600 ~ 1700 cm^{-1} 处有 -C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 1087 cm^{-1} 处存在 C-O 的伸缩振动吸收峰。从图 5 中可以看出, 在 1400 ~ 1800 cm^{-1} 范围内出现了多个新的吸收峰, 说明有新的光氧化产物生成。经分析认为, 1457 cm^{-1}

处的吸收峰对应于 C-N 的伸缩振动, 1518 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N-H 的弯曲振动, 而 1698 ~ 1743 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C=N 的伸缩振动^[24], 说明形成了咪唑含氮有机物。

前期的烟雾腔实验结果表明, 乙二醛是产率最大的醛类产品。氨能同 SOA 粒子中的乙二醛发生非均相反应, 形成咪唑类含氮有机物(其可能反应机理见图 6)。NH₃ 会亲核进攻乙二醛羰基上的氧原子, 脱水后形成二亚胺 (1); 同时凝结的乙二醛在酸催化下依次发生水合反应, 形成二醇产物 (2) 和四醇产物 (3)。二亚胺中 N 上的氢会同 (3) 的 OH 发生脱水反应, 形成不稳定的 (4); N 上的孤对电子会亲核进攻乙二醛四

醇上的碳原子, 发生脱水反应后形成 (5); (5) 发生电子重排和断裂后形成甲酸和咪唑。此外, (5) 也会发生图 6 所示的电子重排, 形成 (6); (6) 脱水形成 4-咪唑甲醛^[25]。Liu Y 等人^[26] 使用 FTIR 光谱仪和气溶胶质谱仪测量了有氨时间二甲苯的光氧化产物, 得到了咪唑、4-咪唑甲醛等含氮有机物。这与我们获得的实验结果基本一致。

4 结束语

利用 ATR-FTIR 技术测量了无氨和有氨时由羟基启动的甲苯光氧化产物的化学组分。结果表明, 两种情况下的甲苯光氧化产物都含有苯环、O-H、C=O 和 C-O 等官能团, 并含有较高浓度的甲基酚、醛、酮和羧酸有机物。而在有氨时的甲苯光氧化产物中新探测到了 C=N、C-N 和 N-H 等官能团, 它们对应于咪唑类新氧化产物。另外, 本文还讨论了形成这些甲苯光氧化产物的可能反应来源, 为研究甲苯光氧化反应机理以及大气氨的沉降提供了新的实验依据。

参考文献

- [1] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [2] 吴莉萍, 周志恩, 翟崇治, 等. 重庆市代表性城区冬季和夏季苯系物来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2014, **30**(5): 26-30.
- [3] 孙毓国. 室内污染物苯系物危害现状及防治对策 [J]. *北方环境*, 2012, **27**(5): 234-236.
- [4] Richer C L, Chakrabarti S, Senecal Quevillon M, et al. Cytogenetic Effects of Low-level Exposure to Toluene, Xylene, and Their Mixture on Human Blood Lymphocytes [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1993, **64**: 581-585.
- [5] 曹军骥, 李建军. 二次有机气溶胶的形成及其毒理效应 [J]. *地球环境学报*, 2016, **7**(5): 431-441.
- [6] 谢绍东, 田晓雪. 挥发性和半挥发性有机物向二次有机气溶胶转化的机制 [J]. *化学进展*, 2010, **22**(4): 727-733.
- [7] Liu X G, Li J, Qu Y, et al. Formation and Evolution Mechanism of Regional Haze: A Case Study in the Megacity Bering, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**: 4501-4514.
- [8] Thurston G D, Ahn J, Cromar K R, et al. Ambient Particulate Matter Air Pollution Exposure and Mortality in the NIH-AARP Diet and Health Cohort [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2016, **124**(4): 484-490.
- [9] Jang M, Kamens R M. Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(18): 3626-3639.
- [10] Ziemann P J, Atkinson R. Kinetics, Products, and Mechanisms of Secondary Organic Aerosol Formation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**: 6582-6605.
- [11] 黄红英, 尹齐和. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法 (ATR-FTIR) 的原理与应用进展 [J]. *中山大学研究生学刊 (自然科学、医学版)*, 2011, **32**(1): 20-31.
- [12] Coury C, Dillner A M. ATR-FTIR Characterization of Organic Functional Groups and Inorganic Ions in Ambient Aerosols at a Rural Site [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(4): 940-948.
- [13] 李霏, 宋文军, 魏纪平, 等. 利用衰减全反射傅里叶红外光谱 (ATR-FTIR) 技术快速筛选可降解苯酚菌株 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35**(5): 1222-1227.
- [14] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 (第一版) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [15] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [16] Sun K, Tao L, Miller D J, et al. Vehicle Emissions as an Important Urban Ammonia Source in the United States and China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**: 2472-2481.
- [17] Flores J M, Washenfelder R A, Adler G, et al. Complex Refractive Indices in the Near-ultraviolet Spectral Region of Biogenic Secondary Organic Aerosol Aged with Ammonia [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**: 10629-10642.
- [18] Babar Z B, Park J H, Lim H J. Influence of NH₃ on Secondary Organic Aerosols from the Ozonolysis and Photooxidation of α -Pinene in a Flow Reactor [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **164**: 71-84.
- [19] 刘宪云, 张为俊, 黄明强, 等. 异戊二烯及其光氧化产物的傅里叶变换红外光谱研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2010, **29**(2): 114-116.
- [20] Jacob D J. Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 2131-2159.

(下转第 42 页)