

文章编号: 1672-8785(2018)08-0040-06

羟基启动苯液相光氧化产物的 傅里叶变换红外光谱研究

冯状状¹ 黄明强^{1*} 徐 俊¹ 蔡顺有¹

赵卫雄² 胡长进² 张为俊²

(1. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 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 230032)

摘 要: 苯是大气中常见的挥发性有机化合物, 它能溶于大气水滴、云雾等水相中, 与水相中的过氧化氢在太阳光的照射下会发生液相光氧化反应。利用自制的液相反应装置研究了羟基启动苯液相光氧化反应, 利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪测量了液相反应产物的分子官能团, 定性分析了产物的化学组分。实验结果表明, 在没有过氧化氢存在时, 在光照 3 h 后, 苯溶液的红外谱图中含有苯环 C-H 和 C=C 双键伸缩振动吸收峰官能团, 溶液中仅存在苯有机物, 没有新产物产生。苯和过氧化氢的混合溶液在紫外光照 3 h 后, 反应产物溶液的红外谱图除了含有苯环 C-H 和 C=C 双键伸缩振动吸收峰外, 还含有 O-H 和 C-O-C 键的伸缩振动吸收峰, 表明羟基启动苯液相光氧化反应形成了酚类化合物和芳香醚产物。这为研究苯液相光氧化机理提供了实验依据。

关键词: 红外光谱; 苯; 羟基; 液相反应

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.08.08

Study of Fourier Transform Infrared Spectra of OH-Initiated Benzene Aqueous Photooxidation Products

FENG Zhuang-zhuang¹, HUANG Ming-qiang^{1*}, XU Jun¹, CAI Shun-you¹,

ZHAO Wei-xiong², HU Chang-jin², ZHANG Wei-jun²

(1. College of Chemistry and the 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 230032, China)

Abstract: Benzene is a volatile organic compound commonly found in the atmosphere. It may dissolve in water droplets, clouds and other aqueous phases. Under the irradiation of sunlight, it can undergo photooxidation reaction with the hydrogen peroxide in the aqueous phase. OH-initiated aqueous photooxidation of benzene is studied by a home-made aqueous reaction apparatus. The molecular functional groups of aqueous reaction

收稿日期: 2018-05-28

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: 冯状状(1993-), 男, 河南周口人, 硕士生, 主要从事大气化学研究。

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

products are measured by a Fourier transform attenuated total reflectance infrared spectrometer. The chemical components of the products are analyzed qualitatively. The experimental results show that in the absence of hydrogen peroxide, the infrared spectrum of the benzene solution after 3 hours of irradiation contains the stretching vibration absorption peaks of C-H and C=C of benzene ring. There are only benzene organic compounds in the solution, and no new product is produced. When the mixed solution of benzene and hydrogen peroxide is irradiated with ultraviolet light for 3 hours, the infrared spectrum of the reaction product solution not only has the stretching vibration absorption peaks of C-H and C=C of benzene ring, but also contains the stretching vibration absorption peaks of O-H and C-O-C bonds. These results show that OH-initiated aqueous photooxidation of benzene can form phenolic compounds and aromatic ether products. This provides experimental evidence for the study of aqueous photooxidation mechanism of benzene.

Key words: infrared spectrum; benzene; hydroxyl radical; aqueous reaction

0 引言

汽车尾气、日用化学剂、家用电器等排放的苯、甲苯等苯系物是大气中常见的挥发性有机化合物^[1]。苯系物的沸点低, 挥发性大, 在空气中容易扩散, 会引起各种疾病, 危害人类的身体健康^[2-4]。此外, 大气中的苯系物会与 OH 自由基等氧化剂发生光化学反应, 形成二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA) 粒子^[5]。苯系物等挥发性有机化合物能溶于水滴、云雾、液相气溶胶等水相中, 与水相中的过氧化氢在太阳光的照射下会发生液相光氧化反应, 产生具有低挥发性和难挥发性的产物; 在水分蒸发后, 这些产物被保留在颗粒相中, 形成 SOA 粒子^[6]。这些水相的 SOA 粒子能够吸收、散射太阳光, 导致气候变化, 使得大气的可见度降低^[7]; 还会深入到人或动物的支气管和肺部, 诱发多种肺病^[8]。因此, 水相 SOA 的形成引起了许多学者的研究兴趣。

人们利用各种液相反应装置开展有机污染物的液相光氧化反应研究, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 或高效液相色谱/质谱仪 (High Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, HPLC/MS) 测量液相反应产物^[9]。FTIR 一般采用液膜法测量液相样品, 耗时长, 操作繁琐。美国赛默飞世尔科技公司基于光内反射原理制作的傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (Fourier Transform Attenuated Total

Reflection Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR), 是在常规 FTIR 上配置了衰减全反射附件 (Attenuated Total Reflection, ATR), 能够直接用于测量液相样品。在用 ATR 附件测量待测液的红外光谱时, 入射的红外光除了一部分被全反射外, 还有一部分光透过了待测液表面, 到达待测液体内部一定深度后再返回液体表面。在这过程中, 待测液对入射光有选择性的吸收, 使得反射光的强度降低, 产生了与投射吸收相类似的光谱图, 从而能得到待测液化学成分的结构信息。

与常规的透射式 FTIR 相比, ATR-FTIR 具有以下突出特点: (1) 制样便捷, 不破坏样品, 测定时能保持样品的原样。(2) 对样品的形状、大小没有要求。(3) 利用计算机进行选点、定位, 测量结果更准确。(4) 测量液体样品时, 只需 1 滴样品即可。ATR-FTIR 作为红外光谱法中重要的实验方法之一, 避免了传统透射法测量的不足, 简化了制样和处理过程^[10-13]。使用 ATR-FTIR 具有不需样品前处理、操作方便、无损、便捷等特点, 因此近年来该分析技术得到了普遍应用^[12-13]。

苯是最简单的苯系物, 人们利用烟雾腔系统已经详细研究了 OH 自由基启动苯发生大气光化学反应形成 SOA 粒子的化学组分和反应机理^[14-15], 然而苯的液相光氧化反应鲜见报道。最近, 本课题组利用 ATR-FTIR 成功测量了在无氨和有氨的情况下羟基启动甲苯光氧化产物的分子官能团, 分析得到了甲基酚、

醛、酮、羧酸有机物和咪唑类产物^[16]。在此基础上,本文利用自制的液相反应装置研究羟基启动苯的液相光氧化反应,利用 ATR-FTIR 测量液相产物,定性分析产物的化学组分,为研究苯液相光氧化机理提供实验依据。

1 药品与装置

1.1 药品

试剂苯(99.5%)和分析纯购于广东省汕头市达濠精细化学品有限公司,过氧化氢(30%)和分析纯购于广东省汕头市西陇科学股份有限公司。

1.2 实验装置

苯光氧化实验在自制的液相反应器内进行,实验装置如图 1 所示。该实验装置主要由液相反应器、磁力搅拌器、紫外灯组成。在每次实验前,用约 1 L 去离子水清洗液相反应器 3 次。清洗干净后,先加入反应液,然后用去离子水把紫外灯洗净,放入液相反应器中;打开磁力搅拌器,5 min 后,从取样口取 5 mL 溶液,用于测量傅里叶变换衰减全反射红外光谱。打开紫外灯开始光照,过氧化氢在波长为 254 nm 的紫外光照射下产生羟基自由基^[17]。苯在羟基启动下发生光氧化反应,照射 3 h 后关闭紫外灯,从取样口取 5 mL 反应液,用于测量傅里叶变换衰减全反射红外光谱。



图 1 苯与过氧化氢光氧化实验装置图

采用图 2 所示的傅里叶变换衰减全反射红外分光光度计测量液相样品的红外光谱。该仪器由美国赛默飞世尔科技公司生产,型号为 NICOLET iS 10,扫描速度为 0.4747 cm/s,最高分辨率可达 0.1 cm⁻¹,光谱范围为 400~4000 cm⁻¹,波数精度为 0.01 cm⁻¹,信噪比为 50000:1。干涉仪由非立体角镜电磁驱动,具有 13 万次连续动态调整功能;采用美国原厂生产的智能型单次反射采样附件,适用于难溶、微量、颜色深的、强吸收的固体、液体或胶状样品;其带有晶体压力保护装置,保证晶体与样品紧密接触,得到最佳谱图效果。红外软件采用基于目标的用户操作界面领先技术,除包括各种常规红外操作处理应用及仪器认证测试系统功能外,具有独到的多组分搜索、混合物组分识别、ATR 多模式校正、高精确物质鉴别等先进功能。



图 2 傅里叶变换衰减全反射红外分光光度计

2 实验方法

为了比较、验证苯的液相光氧化反应与羟基启动苯的液相光氧化反应之间的区别,分别在无过氧化氢和有过氧化氢的条件下利用紫外灯光照苯溶液或者过氧化氢和苯的混合溶液进行光氧化反应。首先依次配好 2 mM 苯溶液,2 mM 苯和 10 mM 过氧化氢的混合溶液。在清洗 3 次液相反应器后,向液相反应器内加入 1 L 2 mM 苯溶液或 1 L 2 mM 苯和 10 mM 过氧化氢的混合溶液。打开磁力搅拌器,5 min 后待溶液混合均匀,移取 5 mL 反应液,测量其傅里叶变换衰减全反射红外光谱。然后打开液相反应器内的紫外灯,光照反应 3 h。待溶

液在紫外光照下反应 3 h 后, 停止紫外光照, 然后移取 5 mL 反应后的溶液, 测量其傅里叶变换衰减全反射红外光谱。

3 结果与讨论

3.1 苯溶液紫外光照实验

在无过氧化氢存在时, 紫外光照前后苯溶液的红外光谱基本一致。光照 3 h 后溶液的红外光谱如图 3 所示。该红外光谱图在 3035 cm^{-1} 和 1452 cm^{-1} 处存在苯环上碳氢单键和碳碳双键的伸缩振动吸收峰^[18]。这表明, 在没有过氧化氢存在下, 光照 3 h 后, 溶液中仅存在苯有机物, 没有新物质产生。

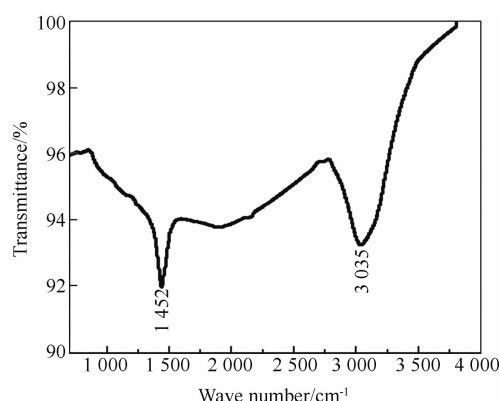


图 3 紫外光照 3 h 后苯溶液的红外光谱图

3.2 羟基启动苯液相光氧化反应实验

当溶液中有过氧化氢存在时, 打开紫外灯光照后, 过氧化氢在紫外光的照射下光解产生羟基自由基。该自由基启动苯发生液相氧化反应, 光照 3 h 后, 测得反应后溶液的红外谱图如图 4 所示。除了在 2975 cm^{-1} 和 1407 cm^{-1} 处存在苯环上碳氢单键和碳碳双键的伸缩振动吸收峰外, 在 3656 cm^{-1} 处出现了对应于酚类化合物的游离羟基的伸缩振动吸收峰^[18]。游离羟基的存在表明反应产物含有酚类化合物。此外, 反应后溶液的红外谱图在 $850\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了多个新的吸收峰, 对应于醚中 C-O-C 键的伸缩振动^[18]。这可能是形成的酚类化合物继续与羟基反应, 产生了芳香醚产物。过氧化氢光解产生的羟基自由基具有较强的反应活性, 如图 5 所示。羟基自由基与苯主要发

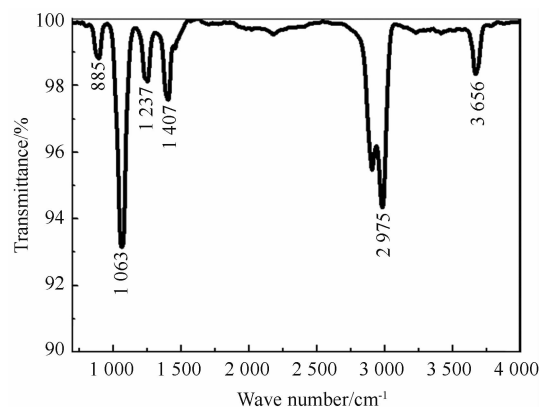


图 4 紫外光照 3 h 后苯和过氧化氢混合溶液的红外光谱图

生加合反应, 羟基自由基添加到苯环上, 形成苯酚。苯酚可以与羟基自由基进一步发生后续加合反应, 羟基自由基可以添加到苯环羟基的对位、邻位或间位上, 产生对-二酚、邻-二酚和间-二酚产物^[19]。此外, 羟基自由基也可以提取苯酚羟基上的氢原子, 形成酚氧自由基。图 5 中, 酚氧自由基氧原子含有未成对的 p 电子, 具有较强的反应活性, 可以亲核进攻苯酚分子的苯环, 形成 4-羟基-二苯基醚。Sun 等人使用高分辨率质谱仪研究苯酚等酚类化合物的液相光氧化反应, 测量得到 4-羟基-二苯基醚等芳香醚产物^[20]。本实验的傅里叶变换衰减全反射红外吸收光谱证实反应产物存在苯环和 C-O-C 键, 可以判断羟基启动苯液相光氧化反应后的溶液中存在芳香醚。因此, 苯酚、二酚和 4-羟基-二苯基醚等芳香醚是羟基自由基启动苯液相光氧化反应的主要产物。这些产物具有较低的挥发性, 在水分蒸发后, 这些产物保留在颗粒相中, 形成 SOA 粒子。

4 结论

利用自制的液相反应装置研究了羟基启动苯液相光氧化反应, 利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱技术测量了液相产物。分析表明, 在没有过氧化氢存在时, 光照后的苯溶液红外谱图含有苯环 C-H 和 C=C 双键伸缩振动吸收峰官能团, 没有新物质产生。在羟基启动苯液相光氧化反应的溶液红外谱图中, 除含有苯

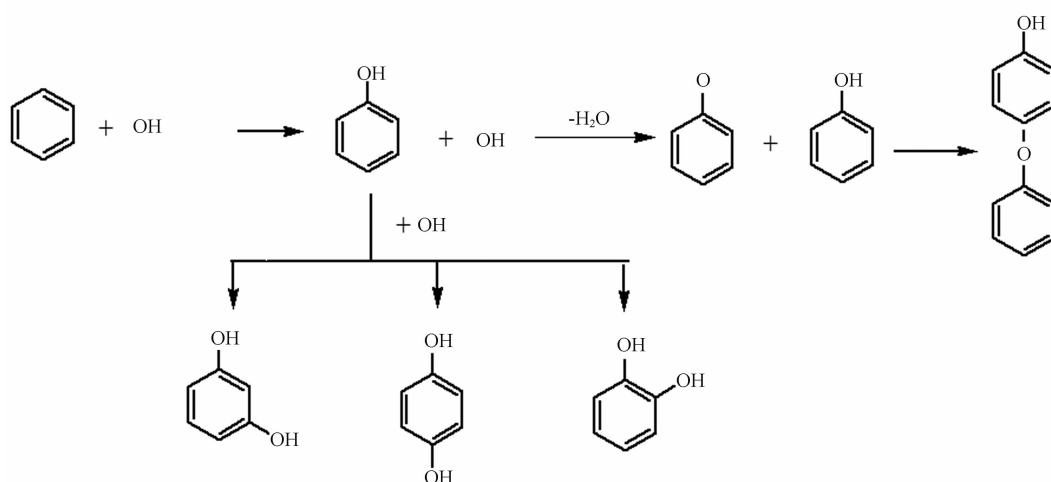


图5 羟基自由基启动苯液相光氧化反应形成苯酚、二酚和4-羟基-二苯基醚的反应机理

环 C-H 和 C=C 双键伸缩振动吸收峰外, 还含有 O-H 和 C-O-C 键的伸缩振动吸收峰, 其对应于酚类化合物和芳香醚产物。羟基自由基与苯主要发生加合反应, 形成苯酚产物, 苯酚与羟基自由基继续反应, 形成二酚和 4-羟基-二苯基醚等芳香醚产物。

参考文献

- [1] 刘刚廷. 某市乡镇制鞋业苯、汽油职业危害因素健康影响调查 [J]. *大家健康(学术版)*, 2014, **8** (15): 37-38.
- [2] 沈卫林. 苯的污染控制理论与技术 [J]. *科技风*, 2017, **5**: 141-142.
- [3] 王晨, 武珊珊, 张岩, 等. 某芳烃装置职业暴露苯致癌风险评估 [J]. *安全、健康和环境*, 2016, **16**(4): 22-25.
- [4] 俞发荣, 李登楼, 谢明仁. 苯污染对人类健康影响研究进展 [J]. *生态科学*, 2016, **35**(2): 195-199.
- [5] Peng J, Hu M, Du Z, et al. Gasoline Aromatics: a Critical Determinant of Urban Secondary Organic Aerosol Formation [J]. *Atmospheric Chemical and Physics*, 2017, **17**(17): 10743-10752.
- [6] Ervens B, Turpin B J, Weber R J. Secondary Organic Aerosol Formation in Cloud Droplets and Aqueous Particles (aqSOA): a Review of Laboratory, Field and Model Studies [J]. *Atmospheric Chemical & Physics Discussions*, 2011, **11**(21): 22301-22383.

22301-22383.

- [7] Baltensperger U. Aerosols in Clearer Focus [J]. *Science*, 2010, **329**(5998): 1474-1475.
- [8] Zhang Z H, Khlystov A, Norford L K, et al. Characterization of Traffic-related Ambient Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in an Asian City: Environmental and Health Implications [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **161**: 132-143.
- [9] Chang J L, Thompson J E. Characterization of Colored Products Formed During Irradiation of Aqueous Solutions Containing H₂O₂ and Phenolic Compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(4): 541-551.
- [10] Santos C, Fraga M E, Kozakiweicz Z, et al. Fourier Transform Infrared as a Powerful Technique for the Identification and Characterization of Filamentous Fungi and Yeasts [J]. *Research In Microbiology*, 2010, **161**(2): 168-175.
- [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] 姚尧, 王琪, 荆小莉, 等. 猪肋软骨和肋骨的 ATR-FTIR 光谱变化与死亡时间的关系 [J]. *法医学杂志*, 2016, **32**(01): 21-25.
- [13] 张方坤, 刘涛, 关润铎. 基于溶液温度差谱分析的 ATR-FTIR 原位测量方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(10): 3011-3015.
- [14] Wang L M, Wu R R, Xu C. Atmospheric Oxidation of Benzene by Hydroxyl Radicals [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**: 22301-22383.

- tion Mechanism of Benzene, Fates of Alkoxy Radical Intermediates and Revised Mechanism [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117** (51): 14163–14168.
- [15] Huang M Q, Lin Y H, Huang X Y, et al. Chemical Analysis of Aged Benzene Secondary Organic Aerosol Using Aerosol Laser Time-of-flight Mass Spectrometer [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2014, **71**(3): 213–224.
- [16] 徐俊, 黄明强, 蔡顺有, 等. 利用傅里叶变换红外光谱测量甲苯光氧化产物 [J]. *红外*, 2017, **38**(12): 32–37.
- [17] Ao X L, Liu W J. Degradation of Sulfamethoxazole by Medium Pressure UV and Oxidants: Peroxymonosulfate, Persulfate, and Hydrogen Peroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 629–637.
- [18] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 (第 1 版) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [19] Zazo J A, Casas J A, Mohedano A F, Gilarranz M A, et al. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (23): 9295–9302.
- [20] Sun Y L, Zhang Q, Anastasio C, et al. Insights into Secondary Organic Aerosol Formed via Aqueous-phase Reactions of Phenolic Compounds Based on High Resolution Mass Spectrometry [J]. *Atmospheric Chemical & Physics*, 2010, **10** (2): 4809–4822.