

文章编号: 1001 - 9014 (2010) 02 - 0114 - 05

异戊二烯及其光氧化产物的 傅里叶变换红外光谱研究

刘宪云, 张为俊*, 黄明强, 王振亚

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 利用傅里叶变换红外吸收光谱, 测量得到了异戊二烯单体分子的光谱信息, 采用 Gaussian 03 程序, 通过密度泛函方法计算得到异戊二烯的红外光谱, 理论结果与实验结果符合较好. 利用自制的烟雾腔模拟研究 ·OH 自由基启动的异戊二烯光氧化过程, 使用傅里叶变换红外光谱仪, 测定光氧化产物的分子官能团, 定性分析产物组分. 结果表明产物中含有羰基化合物、C-O 键化合物、醛、酮、羧酸及硝酸类有机化合物.

关键词: 傅里叶变换红外吸收光谱; 异戊二烯; 烟雾腔; 生物源挥发性有机污染物

中图分类号: O644 文献标识码: A

FTIR SPECTRA OF ISOPRENE AND ITS PHOTOXIDATION PRODUCTS

LU Xian-Yun, ZHANG Wei-Jun, HUANG Ming-Qiang, WANG Zhen-Ya
(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: FTIR spectra were used to measure the spectral information of isoprene. The infrared spectra were calculated by using Gaussian 03 program under density functional theory (DFT). The experimental results agree well with the theoretical values. The OH-initiated photooxidation process of isoprene was conducted by using a smog chamber system made by ourselves. The photooxidation products were detected by using FTIR method to study the functional groups and qualitatively analyze the chemical components. The results show that the photooxidation products contain carbonyl group, C-O bond compounds, aldehyde, ketone, carboxyl acid, and nitric acid compounds.

Key words: Fourier transform infrared absorption spectra; isoprene; smog chamber; biogenic volatile organic compounds (BVOCs)

引言

异戊二烯是重要的生物源挥发性有机化合物 (Biogenic volatile organic compounds, BVOCs) 之一, 在大气中的排放量估计为 500 Tg/year, 仅次于甲烷. 由于异戊二烯所含不饱和键的高反应活性^[1], 它们在大气中易发生光氧化反应, 在浓密的植被上空易形成蓝色烟雾, 因此引起人们的广泛关注. 研究发现, 异戊二烯有潜在的致癌性, 过量排放会造成环境污染^[2]. 在某些气候条件下, 森林释放的异戊二烯及其次生光化学反应生成物对附近的动植物会产生危害, 对全球变化和环境污染都有较大的影响. 有人

认为, 大气污染 80% 来源于植物释放的碳氢化合物^[3], 因此, 开展异戊二烯光谱学方面的研究十分必要.

傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 是一种可靠的测量技术, 可以直接测量某一特定体积内的样品的组分和平均浓度. 分析过程不会破坏分子的内部结构信息, 检测快速、方便、花费相对低廉. 利用该技术, 人们已经研究了 24 种芳香烃碳氢化合物气相吸收截面^[4]以及半萜烯化合物的光氧化过程产生的气溶胶傅里叶变换红外光谱^[5]. 近年来, 研究人员一方面用理论研究的方法预测了 ·OH 启动的异戊二烯的光氧化反应产物, 另一方面也用各种不同的

收稿日期: 2008 - 09 - 10, 修回日期: 2009 - 04 - 27

基金项目: 中科院创新基金 (KJ CX2 - YW - N24) 资助

作者简介: 刘宪云 (1977-), 女, 山东临沂人, 博士, 主要从事环境光谱学方面的研究

* 通讯作者: E-mail: wjzhang@aoim.ac.cn

Received date: 2008 - 09 - 10, revised date: 2009 - 04 - 27

探测方法来分析异戊二烯的光氧化反应产物。国内有人研究了臭氧过量条件下异戊二烯氧化生成羰基化合物的产率^[6],然而羟基启动的异戊二烯光氧化产物则鲜见报道。

通过对异戊二烯单体分子 FTIR 的光谱分析及理论计算,研究了异戊二烯分子振动能级;利用自制的烟雾室来研究 OH 启动的异戊二烯的光氧化反应;用二氯甲烷捕获异戊二烯光氧化气相产物;用 FTIR 技术直接探测异戊二烯的光氧化反应的产物,鉴别分析产物的结构组成或确定其化学基团,为测定异戊二烯光氧化产物的分子官能团、定性分析产物组分提供基础。

1 实验部分

1.1 药品

试剂:异戊二烯(99%)、分析纯,购自美国 Alfa Aesar 公司,实验前未对它们进一步提纯;NO 购自南京特种气体厂;亚硝酸甲酯通过将硫酸滴加到亚硝酸钠的甲醇溶液中制备得到。

1.2 实验装置及实验方法

异戊二烯光氧化实验是在自制的烟雾箱内进行的,实验装置详细介绍见参考文献[7, 8]。简言之,实验装置包括三个主要部分:进样系统、模拟反应系统即烟雾腔系统和产物检测系统。首先将经过活性炭、硅胶和 DFU (Balston, USA) 三种过滤器的清洁空气注入烟雾腔,根据样品配制要求,用微量样品注射器将样品直接注射到烟雾腔内;在配气台内配制亚硝酸甲酯和 NO,用清洁的空气将它们吹入烟雾腔内,继续往烟雾腔内注入清洁空气至一个大气压;打开黑光灯光照,在波长大于 300 nm 的光源照射下,亚硝酸甲酯光解产生羟基自由基^[9];使异戊二烯在 OH 自由基的启动下发生光氧化反应 1h 然后,用 5L/min 的小型抽气泵将反应后的气体抽至装有二氯甲烷的玻璃洗瓶,抽气过程中用 Balston DFU Grade BX 型过滤器过滤掉直径大于 0.01 μm 的气溶胶颗粒(过滤效率为 99.99%),过滤后气体粒子浓度为 1pt/cm³,实验流程图如图 1 所示。最后将二氯甲烷捕获气相产物进行傅里叶变换红外光谱分析。

FTIR 光谱仪的实验条件:红外光谱测量使用美国尼高力仪器公司(Nicolet Instrument Co. U. S. A.)生产的 MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪。仪器可以测量的光谱范围为 4000 ~ 400cm⁻¹,最高分辨率达到 0.1 cm⁻¹,波数精度为 0.01cm⁻¹,扫描

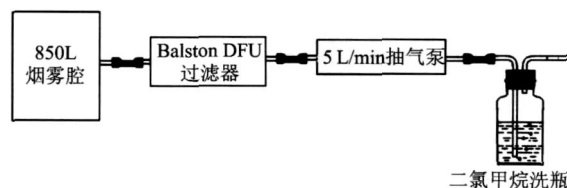


图 1 异戊二烯烟雾腔实验流程图

Fig 1 Schematic diagram of isoprene smog chamber experiment

速度为 0.1581 ~ 3.1647cm/s

2 理论计算方法

采用 Gaussian-03 程序^[10]进行了量化计算,工作平台为 PC-Pentium IV 个人计算机。使用密度泛函方法^[11~13]对异戊二烯分子的构型在 B3LYP/6-31G(d)理论水平上进行几何优化,并在优化构型基础上进行了频率计算。

3 结果与讨论

3.1 异戊二烯单体分子的 FTIR 光谱实验和理论研究

图 2 为异戊二烯分子的 FTIR 图中 3086cm⁻¹ 为异戊二烯末端 =CH₂ 伸缩振动吸收;同时我们也看到了 990 cm⁻¹ 处对应的很强的 CH 面外变形振动;在稍高于 3000cm⁻¹ 的 3008 cm⁻¹ 处有吸收;同时对应在 2250 ~ 1450cm⁻¹ 频区,有 1813cm⁻¹、1789cm⁻¹、1640cm⁻¹、1598cm⁻¹、1462cm⁻¹ 等吸收峰,分析为不饱和和碳碳键的伸缩振动吸收特征峰;1640cm⁻¹ 处的较弱的吸收为 C=C 伸缩振动吸收;1375cm⁻¹ 的吸收峰为甲基 C-H 对称弯曲振动,验证了异戊二烯中所含甲基。图 2 所示的结果与数据库^[14]中给出的异戊二烯的 FTIR 吸收光谱符合得很好。

图 3 是使用密度泛函方法 B3LYP/6-31G(d) 基组计算得到的异戊二烯分子的红外光谱(已进行频率校正),计算共得到 33 个振动频率。与图 2 比较可以看到计算得到的吸收峰位与实验值有所偏移,这可能是由于使用的计算方法及基组的精度引起的,总的看来理论计算结果与实验值符合得较好。

3.2 异戊二烯光氧化气相产物的 FTIR 实验研究

图 4 为亚硝酸甲酯/异戊二烯/NO/空气混合体系在四只黑光灯照射下反应 1h 后产物的 FTIR 吸收谱,从图中可以看出光氧化产物的 FTIR 吸收谱没有异戊二烯单体的吸收峰,我们可得出结论:反应 1h 后,异戊二烯已经消耗完。亚硝酸甲酯/异戊二烯/NO 空气的混合体系的光氧化产物的 FTIR 在

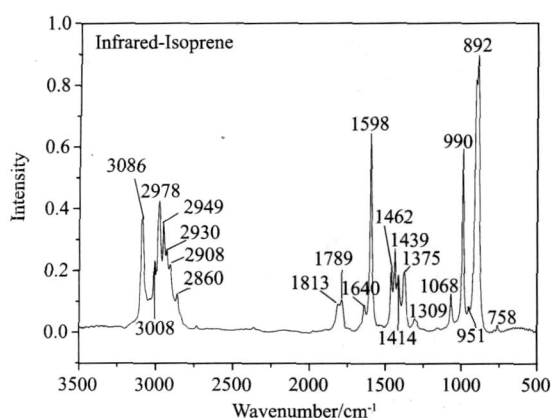


图2 异戊二烯分子的 FTIR 吸收光谱
Fig.2 FTIR absorption spectrum of isoprene

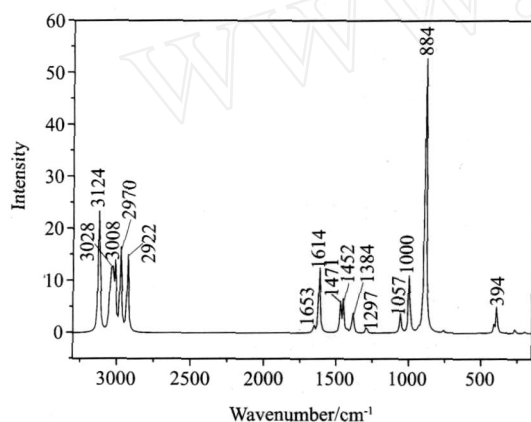


图3 B3LYP/6-31G(d)计算得到的异戊二烯分子的红外光谱
Fig.3 Infrared absorption spectrum of isoprene calculated at B3LYP/6-31G(d) level of theory

3200 ~ 2900 cm^{-1} 范围内有较弱吸收,为 O-H的振动吸收带,是 OH与分子内的 C=O、NO₂等形成的分子内氢键;在 2290 ~ 2390 cm^{-1} 处的吸收峰为 CO₂的特征吸收峰;在 1440 ~ 1320 cm^{-1} 处的较宽的吸收为羟基(C-O-H)的弯曲振动;在 563 cm^{-1} 处也得到了 -OH的面外弯曲振动,这证明反应产物中羰基官能团的存在;在 3000 cm^{-1} 以上及低于 3000 cm^{-1} 附近都有吸收,证明化合物为不饱和的碳氢化合物;在 1650 ~ 1600 cm^{-1} 处有吸收,这说明光氧化产物中有不饱和酮(-C=C-C=O)存在^[15];在 1300 ~ 1050 cm^{-1} 范围内有较强的吸收,为 C-O键的伸缩振动^[16],由于酯、芳香醚、苯酚及乙烯醚的共振,使峰强度增强。

Ruppert^[16]等人使用 FTIR 光谱仪测量烟雾腔内羟基自由基(紫外光解 H₂O₂产生)与异戊二烯的光照反应产物,得到异戊二烯光氧化产物有异丁醛、

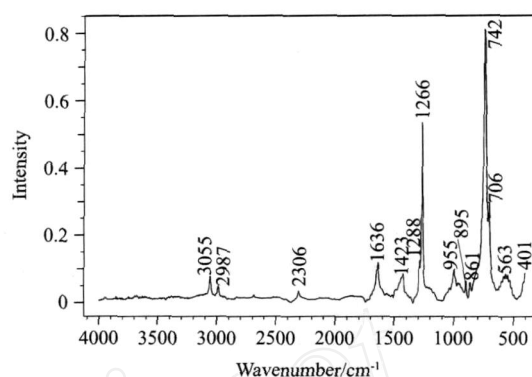


图4 亚硝酸甲酯/异戊二烯/NO空气的混合体系在四只黑光灯照射1小时后的产物的 FTIR吸收谱
Fig.4 FTIR absorption spectrum of CH₃ONO/isoprene/NO/air mixtures reaction products after 1 hour of black lamps irradiation

甲基乙炔酮和甲醛等.这与我们的实验结果一致。

4 结论

利用傅里叶变换红外光谱技术及密度泛函方法分析了异戊二烯单体的傅里叶变换红外光谱,结果表明实验和理论计算结果符合得较好.利用傅里叶变换红外光谱技术测量并分析了羟基启动的异戊二烯光氧化反应产物的化学组分,得到羰基(-C=O)、羟基(-OH)、C-O键、C=C键、N-O键和 C-H键等重要官能团信息.对光氧化产物的分析结果表明:亚硝酸甲酯/异戊二烯/NO空气的混合体系,在光照 1h后异戊二烯已经消耗尽,产物中含有较高浓度的连接不饱和键的羰基化合物、含 C-O键的化合物、醛、酮、羧酸和硝酸类有机化合物.并对这些产物的可能反应来源进行了解释。

REFERENCES

- [1] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, *et al* A global model of natural volatile organic compound emissions[J]. *J. Geophys Res*, 1995, **100** (D5): 8873—8892
- [2] Sanadze G A. Biogenic isoprene (A Review) [J]. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2004, **51** (6): 729—741.
- [3] Isebrands J G, Guenther A B, Harley P, *et al* Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin[J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**: 2527—2536
- [4] Eitzkom T, Klotz B, Sorensen S, *et al* Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges[J]. *Atmos Environ*, 1999, **33** (4): 525—540.
- [5] Dekemenjian M, Allen D T, Atkinson R, *et al* FTIR analysis of aerosol formed in the ozone oxidation of sesquiterpenes[J]. *Aerosol science and technology*, 1999, **30** (4): 349—363.

(下转 127页)

间谱图不仅可明显看到边长 0.3m 隐身目标和直径 0.5m 金属圆筒,且连铁塔的边长 2m 顶端以及升高支架都可见。

4 结论

针对毫米波热辐射信号能量弱的特点,建立了低信噪比阵列误差模型,并利用该模型提出了一种校正算法,可以在低信噪比情况下准确求得通道幅相误差。最后通过实验对比了传统校正算法和本文提出的校正算法的校正效果,实验结果表明经过传统校正算法校正后的空间谱图不能够重现光学场景图的内容,但是经过本文提出的校正算法校正后的空间谱图却可以清晰地看到光学场景图中的典型目标,充分验证了本文所建立的阵列误差模型及提出的校正算法的正确性和有效性。另外,对于低信噪比的非热辐射信号(有源信号),所建立的低信噪比阵列误差模型和提出的校正算法也是适用的。

REFERENCES

- [1] WANG Yong-Liang, CHEN Hui, PENG Ying-Ning, *et al* The theory and calculation of Spatial Spectrum estimation [M]. Beijing: Tsinghua university press (王永良,陈辉,彭应宁等.空间谱估计理论与算法.北京:清华大学出版社), 2004, 430—431.
- [2] Weiss A J, Friedlander B. Effects of modeling errors on the resolution threshold of the MUSIC algorithm [J]. *IEEE Trans on Signal Processing*, 1994, **42**(6): 1519—1526.
- [3] Li F, Vaccaro R J. Sensitivity analysis of DOA estimation algorithms to sensor errors [J]. *IEEE Trans on Aerospace and Electronic Systems*, 1992, **28**(3): 708—717.
- [4] Swindlehurst A L, Kailath T. A performance analysis of subspace-based methods in the presence of model errors, part I: the MUSIC algorithm [J]. *IEEE Trans on Signal Processing*, 1992, **40**(7): 1758—1774.
- [5] ZHOU Qing-Hui, JING Xue-Ming, XUE Zong-Ze. Calibration of channel mismatch in super-resolution direction finding [J]. *Radar Science and Technology* (周庆辉,靳学明,许宗泽.超分辨测向中通道间不一致的校正.雷达科学与技术), 2006, **4**(5): 280—283.
- [6] Hung E K L. Matrix-construction calibration method for antenna arrays [J]. *IEEE Trans on Aerospace and Electronic Systems*, 2000, **36**(3): 819—828.
- [7] Zhang M, Zhu Z D. DOA estimation with sensor gain, phase and position perturbations [C]. Proceedings of the IEEE National Aerospace and Electronics Conference, NAECO, 1993, **1**: 67—69.
- [8] Fistas N, Manikas A. A new general global array calibration method [C]. Proceedings of IEEE ICASSP '94, 1994, **4**: 73—76.
- [9] LI Yue-Hua, LI Xing-Guo, NING Jun, *et al* Error correction of quadrature coherent I/Q channels of step frequency high resolution MMW radar based on SVD of matrix [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李跃华,李兴国,宁军,等.基于矩阵奇异值分解的频率步进高分辨率毫米波雷达 I/Q 通道误差校正.红外与毫米波学报), 1998, **17**(4): 247—254.
- [10] Sun Ji-Guang. The analysis of Matrix perturbation [M]. Beijing: science press (孙继广.矩阵扰动分析.北京:科学出版社), 2001, 195—262.
- [11] Schmidt R O. Multiple emitter location and signal parameter estimation [J]. *IEEE Trans on Antennas and Propagation*, 1986, **AP-34**(3): 276—280.
- [6] CHEN Zhong-Ming, SHI Fei, ZHU Li-Hua. Yields of carbonyl products from the gas-phase oxidation of isoprene with excess ozone [J]. *Environmental Chemistry* (陈忠明,史飞,朱李华.臭氧过量条件下异戊二烯氧化生成羰基化合物的产率.环境化学), 2005, **24**(5): 516—519.
- [7] Hao L Q, Wang Z Y, Huang M Q, *et al* Size distribution of the secondary organic aerosol particles from the photooxidation of toluene [J]. *J. Environ Sci*, 2005, **17**(6): 912—916.
- [8] Liu X Y, Zhang W J, Huang M Q, *et al* Effect of illumination intensity and light application time on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of pinene [J]. *J. Environ Sci*, 2009, **21**(4): 447—451.
- [9] Atkinson R, Carter W P L, Winer A M, *et al* An experimental protocol for the determination of OH radical rate constants with organics using methyl nitrite photolysis as an OH radical source [J]. *J. Air Pollution Control Association*, 1981, **31**(10): 1090—1092.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al* Gaussian 03, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. Q.
- [11] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys Rev B*, 1964, **136**(3B): 864—871.
- [12] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys Rev A*, 1965, **140**(4A): 1133—1138.
- [13] Parr R G, Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules* [M]. Oxford University: Oxford, 1989, 1—212.
- [14] At the Essential FTIR website: Essential FTIR Free File Viewer Mode, <http://www.essentialftir.com/>.
- [15] LU Yong-Quan, DENG Zhen-Hua. *Practical Infrared spectrometry analysis* [M]. Beijing: Electronic industry Press (卢涌泉,邓振华.实用红外光谱解析.北京:电子工业出版社), 1989, 20—35.
- [16] Ruppert L, Becker K H. A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C₅-unsaturated diols [J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**(10): 1529—1542.

(上接 116页)