

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

乙苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学成分及反应机理分析

黄明强 郝立庆 周留柱 顾学军 王振亚 方黎 张为俊*

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要 在自制的烟雾腔内, 研究羟基自由基(OH·)启动的乙苯的光氧化反应和一系列后续反应, 产生了二次有机气溶胶. 采用空气动力学直径粒谱分析仪分析了气溶胶粒子的尺寸分布; 并用自制的气溶胶飞行时间质谱仪快速、实时地测量了单个二次有机气溶胶粒子的分子组分. 初步探讨了这些组分的可能反应机理.

关键词: 乙苯, 二次有机气溶胶, 烟雾腔, 激光解吸附电离, 反应机理

中图分类号: O644.7

Chemical Composition and Reaction Mechanisms for Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of Ethylbenzene

HUANG, Ming-Qiang HAO, Li-Qing ZHOU, Liu-Zhu GU, Xue-Jun

WANG, Zhen-Ya FANG, Li ZHANG, Wei-Jun*

(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract A laboratory study was carried out to investigate the secondary organic aerosol (SOA) products from photooxidation of the aromatic hydrocarbon ethylbenzene. The experiments were conducted by irradiating ethylbenzene/CH₃ONO/NO_x mixtures in a home-made smog chamber. Size distribution of the secondary organic aerosol particles was detected with an aerodynamic particle sizer spectrometer. The aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOFMS) was used to measure the chemical composition of individual secondary organic aerosol particle in real time. According to a large number of single aerosol mass spectra, the chemical composition of SOA was obtained statistically. The possible reaction mechanisms leading to these products were also discussed.

Keywords: Ethylbenzene, Secondary organic aerosol, Smog chamber, Laser desorption/ ionization, Reaction mechanisms

大气气溶胶是指悬浮于大气中的固体和液体微粒, 它可以分为有机气溶胶和无机气溶胶^[1]. 二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)是有机气溶胶的一种, 它是大气中的挥发性有机物经过光化学反应形成的^[2]. 由于 SOA 能够散射太阳的光辐射, 导致气候变化^[3], 大气能见度降低^[4], 危害人类身体健康^[5], 因此, 大气中SOA的形成引起了人们的极大兴趣. 从陆地植被源排放的萜烯和从人为源排放的

芳香物等化合物可能是形成 SOA 的主要来源, 这些分子很容易受到羟基自由基(OH·), 臭氧(O₃)和硝基自由基(NO₃)等反应活性物种的攻击, 产生大量含氧和含氮的难挥发性和半挥发性的有机物, 这些化合物通过自身凝结或通过气体相/微粒相均分过程后形成二次有机气溶胶^[6].

挥发性芳香物是都市大气的重要组分, 它们约占挥发性有机物的 44%. 其中苯、甲苯、乙苯、二甲

Received: November 24, 2005; Revised: January 17, 2006. *Correspondent, E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn; Tel: 0551-5591551.

国家自然科学基金(20477043)和中国科学院创新基金项目(KJCX2-SW-H08)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

苯和三甲苯约占挥发性芳香物的 60%~75%, 它们都已经被鉴定为 SOA 的前体物^[6]. 北京地区近年来, 乙苯有时在大气中的含量会超过甲苯成为大气中含量最高的有机污染物^[7]. 在过去的二十年中, 人们利用烟雾腔进行了多次 OH 自由基启动的芳香烃化合物的大气光氧化反应研究^[6,8-10], 并进行了产物的检测工作. 但是乙苯的大气光氧化反应及产物的检测研究较少. Forstner 等人^[11]在烟雾腔中进行了包括乙苯在内的烷基苯-NO_x 系统产生 SOA 的实验, 并报道了 SOA 的组分构成. 他们采用过滤器收集二次有机气溶胶粒子, 用化学提取方法制备样品, 再采用气相色谱/质谱(GC/MS)分析二次有机气溶胶粒子的化学成分. 但是这种方法也存在一些缺陷, 即在样品收集过程中会引起二次反应或者半挥发性有机化合物的损失; 在样品的化学提取和衍生过程中, 消耗时间过长; 不能实时测量气溶胶粒子的尺度和化学组分.

过去的十年中, 已经发展了多种实时单个粒子质谱技术, 为我们提供了研究气溶胶颗粒物质的新机会^[12]. 其中气溶胶飞行时间质谱仪(aerosol time of flight mass spectrometer, ATOFMS)能够用于实时检测单个气溶胶粒子的化学组分^[13-15], 其原理是当单个气溶胶粒子进入质谱仪的电离区后, 用一束高功率的紫外激光对其进行解吸附, 使得粘附于气溶胶粒子表面的化学物质脱附成分子, 然后分子再吸收该紫外激光电离成为离子, 产生的离子用质谱仪进行分析. 它能够克服采用 GC/MS 方法遇到的困难. 因此, 在本实验中, 采用烟雾腔系统, 利用亚硝酸甲酯光解产生羟基自由基, 启动乙苯的光氧化反应, 模拟大气中二次有机气溶胶的形成过程. 采用空气动力学直径粒谱分析仪探测产生的二次有机气溶胶的粒径分布, 用自制的气溶胶飞行时间质谱仪对单个气溶胶粒子进行激光解吸附电离飞行时间质谱研究. 采用 ATOFMS 分析二次有机气溶胶粒子, 不需要制备样品, 能够直接、实时和快速测量气溶胶粒子, 得到气溶胶粒子的各种化学成分. 在此以前的测试方法并不具备这些优点.

1 实验部分

1.1 药品

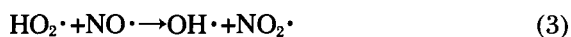
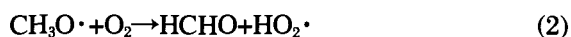
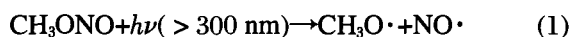
乙苯(>99%)购于德国 Sigma-Aldrich 试剂公司, NO(99.9%)购于南京特种气体厂. 亚硝酸甲酯是将硫酸滴加到亚硝酸钠的甲醇溶液中制得的. 它们的反应产物依次通过饱和的 NaOH 溶液, CaCl₂ 的干

燥管, 分别除去产物中痕量的硫酸蒸气、甲醇和水分. 生成的亚硝酸甲酯净化后, 用 196 K 的液氮冷却保存.

1.2 烟雾腔实验

乙苯的光氧化反应在自制的烟雾腔内进行, 详细的实验装置已在文献[20]进行了叙述, 这里只作简单介绍. 装置由烟雾腔和配气管道组成. 烟雾腔用石英管制成, 容积为 23.3 L, 表面积与体积之比为 22.4 m⁻¹. 石英管的外边装有 16 只黑光灯, 每只功率为 20 W, 它所产生的辐射波长的范围为 300~420 nm. 配气管道的体积为 0.84 L, 上面安装一个精密压力计, 指示范围为 10~5000 Pa, 能够准确显示气体的压强.

空气经过三种过滤器: 活性炭、硅胶和 DFU (Balston, USA), 依次除去空气中含有的碳氢化合物、水分和悬浮颗粒物后变为洁净的空气. 在每次实验前, 首先用洁净的空气吹扫烟雾腔 20 min, 然后采用机械泵抽真空至 0.1 Pa 左右. 根据样品配制要求, 用微量样品注射器将乙苯直接注射到烟雾腔内. 根据配气装置的压力指示和反应物的浓度比, 将亚硝酸甲酯和 NO 注入配气管道. 最后, 再用干净的空气将它们吹入烟雾腔内. 继续往烟雾腔内注入干净空气至一个大气压, 打开黑光灯, 开始光照反应. 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(OH·)^[21], 反应过程如下:



1.3 产物表征

实验中, 将亚硝酸甲酯(0.1%)、乙苯(0.05%)、NO(0.05%)和空气的混合物注入烟雾腔中, 用四只 20 W 的黑光灯照射 1.5 h. 然后, 分别将 TSI 3321 空气动力学直径粒谱分析仪(aerodynamic particle sizer spectrometer, APS)和 ATOFMS 的进样管道依次与烟雾腔连接, 测量和分析由乙苯光氧化反应产生的二次有机气溶胶粒子.

TSI 3321 APS(TSI Corporation, USA)检测的空气动力学粒径大小范围是 0.5~20 μm, 在直径为 1.0 μm 的分辨率为 0.02 μm, 直径为 10 μm 时则为 0.03 μm. 采样流速是 1.0 L·min⁻¹, 采样时间为 20 s, 它能够直接测量产生的 SOA 微粒的数目和粒径分布.

ATOFMS 由气溶胶进样系统、直线式飞行时间质谱仪系统、四倍频的 Nd:YAG 激光系统以及数据

采集和处理系统等组成^[2]. 在烟雾腔中产生二次有机气溶胶粒子, 通过进样喷嘴后发生超声绝热膨胀, 粒子逐级通过两个 skimmer 形成准直的气溶胶粒子束, 进入飞行时间质谱仪的真空腔中, 在这里与解吸附电离激光(采用 Nd:YAG 激光器的四倍频 266 nm 激光, 功率密度在 $10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的量级)相遇, 激光先对气溶胶粒子进行解吸附并将解吸附产生的物质分子电离, 产生的离子在飞行时间质谱仪的 1 m 长的自由飞行区内飞行后, 到达位于飞行管末端的微通道板(MCP)探测器, 得到的信号经信号接收系统输入计算机, 最终在计算机上得到激光电离产生的全部离子的质谱图, 由质谱图上的离子谱峰就可以获得有关 SOA 粒子化学成分的信息.

2 结果和讨论

2.1 SOA 粒子的粒径分布

图 1 给出了 TSI 3321 APS 测量的由乙苯光氧化产生的气溶胶粒子的粒径分布图. 它是大量单个二次有机气溶胶粒子粒径的统计分布图. 可以看出, 在该实验条件下, 乙苯光氧化产生的气溶胶粒子的最大粒径为 $3.0 \mu\text{m}$, 而大部分气溶胶粒子的粒径分布在 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 之间, 这些粒子可直达肺泡内, 对人体造成严重的危害^[5].

2.2 SOA 单粒子的激光解吸附电离质谱

图2给出了采用 ATOFMS 测量得到的两个二次有机气溶胶粒子的激光解吸附飞行时间质谱图 (laser desorption/ionization time-of-flight mass spectra, LDI-TOFMS). 可以看到, 每一个气溶胶粒子对应于一个质谱图, 每一个质谱都含有不同的质量/电

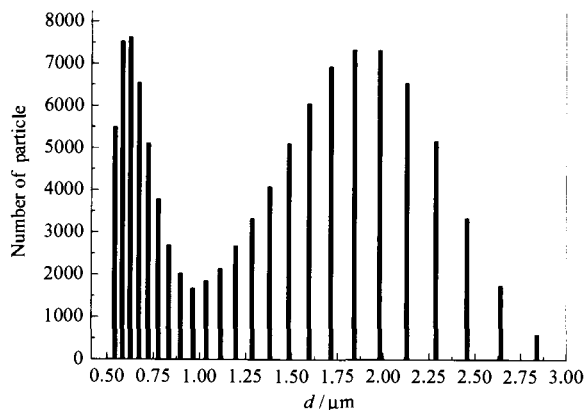


图 1 采用 TSI 3321 APS 检测到的 SOA 粒子的粒径分布
Fig.1 Size distribution of SOA particles detected by TSI 3321 APS

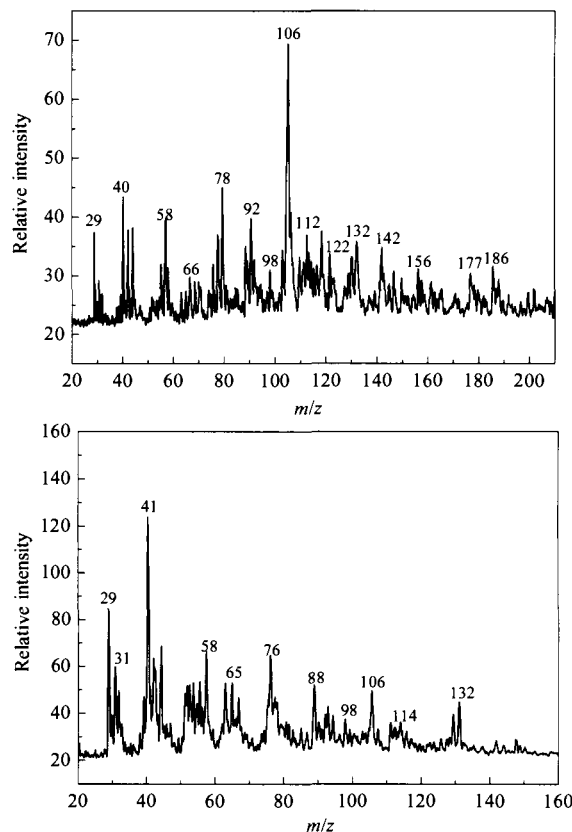


图 2 SOA 单个粒子的激光解吸附飞行时间质谱图
Fig.2 LDI-TOF MS of single particle of SOA (two times)

荷比(m/z), 每个 m/z 又可能对应于不同的化学物质.

2.3 产物的化学成分

用 ATOFMS 测量空气中的气溶胶粒子的化学组分时, 它们的 m/z 的误差可以为 ± 0.5 ^[23-24]. 根据图 2 以及其他大量的单个气溶胶粒子的质谱数据, 可以总结分析出有机气溶胶粒子的化学组分. 表 1 列出了部分分析得到的产物的质荷比、名称和分子结构. 图2中还有 $m/z=76, 88, 90, 118, 130, 132, 156, 160, 177$ 和 183 分子的质谱峰, 表示了一些未能推测的化合物. 这些分子是根据乙苯光氧化可能的反应通道和一些文献结果进行分析得到的部分氧化产物. 这些化学成分又可以分为芳香环保留产物 (如苯甲醛、苯乙酮和苯甲酸), 非芳香环保留产物 (如呋喃和 2, 5-呋喃二酮), 以及环断裂的含羰基产物 (如乙二醛、2-丁烯二醛和 2-乙基-2-丁烯二醛). 在实验中, 所探测到的大部分化学成分与参考文献[15]相同, 然而, 也有一些不同的化学成分, 如乙二醛, 呋喃, 苯甲酸, 2-羟基-5-氧代-3-庚烯醛, 2-乙基-2-羟基-3-氧代-1, 4-丁二醛, 5-羟基-4, 6-二氧代-2-辛烯醛和 5-羟基-4, 6-二氧代-2-辛烯酸, 之所以产生这种结果, 是因为

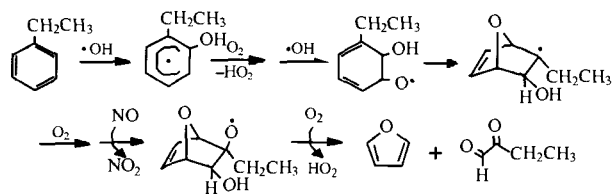


图4 形成呋喃的可能反应路径

Fig.4 Suggested reaction pathway leading to furan

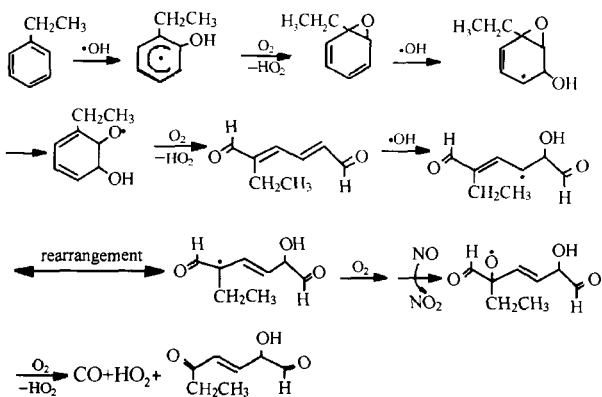


图5 形成2-羟基-5-氧代-3-庚烯醛的可能反应路径

Fig.5 Possible reaction pathway leading to 2-hydroxy-5-oxo-3-heptenal

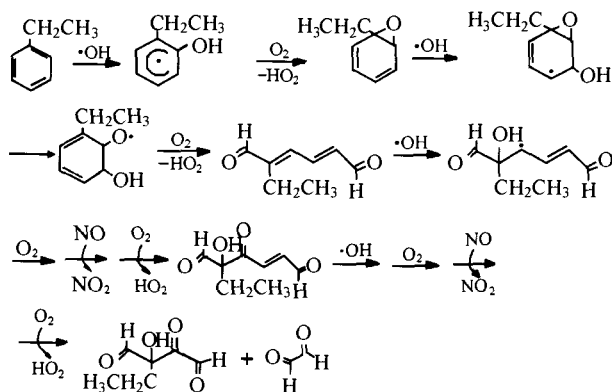


图6 形成2-乙基-2-羟基-3-氧代-1,4-丁二醛和乙二醛的可能反应路径

Fig.6 Possible reaction pathway leading to 2-ethyl-2-hydroxy-3-oxo-1,4-butandial and glyoxal

此外,间-OH-乙苯同O₂、NO经过加合、环化和裂解反应形成2-乙基-2-丁烯二醛^[15],2-乙基-2-丁烯二醛在光照下发生异构化,在OH自由基的作用下,环化形成3-乙基-2,5-呋喃二酮^[15]。而邻-OH-乙苯同O₂、NO经过加合,环化,和裂解反应则形成2-丁烯二醛^[15],2-丁烯二醛在OH自由基的作用下,环化形成2,5-呋喃二酮^[15]。类似于邻-OH-甲苯^[6],邻-OH-乙苯也可能发生复杂的环裂解反应,形成环裂解产物2-羟基-5-氧代-3-庚烯醛,2-乙基-2-羟基-3-氧代-1,4-

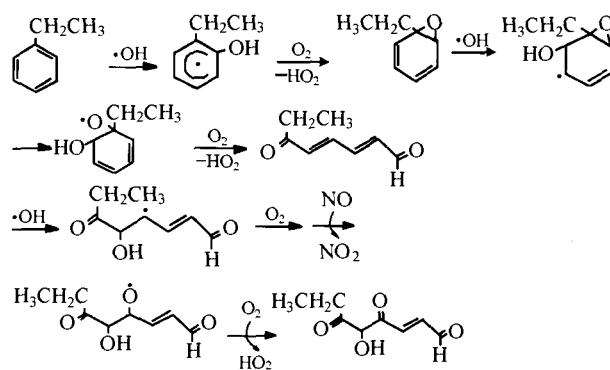


图7 形成5-羟基-4,6-二氧代-2-辛烯醛的可能反应路径

Fig.7 Possible reaction pathway leading to 5-hydroxy-4,6-dioxo-2-octenal

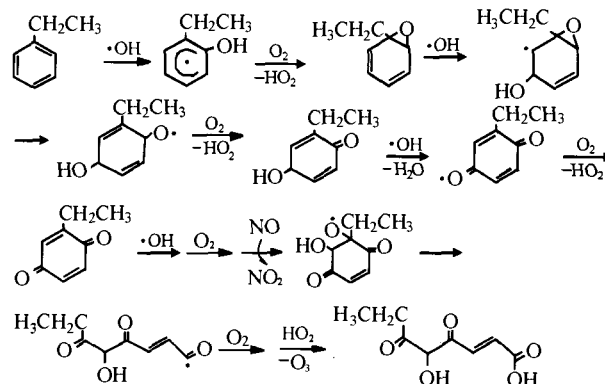


图8 形成5-羟基-4,6-二氧代-2-辛烯酸的可能反应路径

Fig.8 Possible reaction pathway leading to 5-hydroxy-4,6-dioxo-2-octenoic acid

丁二醛,5-羟基-4,6-二氧代-2-辛烯醛和5-羟基-4,6-二氧代-2-辛烯酸,可能的反应路径如图5~图8所示。

3 结论

采用烟雾腔模拟研究了大气中乙苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学过程,采用TSI 3321 APS测量气溶胶粒子的粒径分布,用气溶胶飞行时间质谱仪,快速、实时地测量了单个二次有机气溶胶粒子的分子组分,得到了它们的激光解吸附电离飞行时间质谱。通过化学分析,得到醛、酮和羧酸等重要的乙苯光氧化产物,并初步讨论乙苯光氧化反应的机理。

References

- 1 Wang, M. X. Atmospheric chemistry. Beijing: Weather Press, 1999: 166 [王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1999: 166]
- 2 Hurley, M. D.; Sokolov, O.; Wallington, T. J.; Takekawa, H.;

- Karasawa, M.; Klotz, B.; Barnes, I.; Becker, K. H. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, **35**: 1358
- 3 Pilinis, C.; Pandis, S. N.; Seinfeld, J. H. *J. Geophys. Res.*, **1995**, **100**(D9): 18739
- 4 Eldering, A.; Larson, S. M.; Hall, J. R.; Hussey, K. J.; Cass, G. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, **27**: 626
- 5 Schwartz, J.; Dockery, D. W.; Neas, L. M. *J. Air. Waste Manage. Assoc.*, **1996**, **46**: 927
- 6 Jang, M.; Kames, R. M. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, **35**: 3626
- 7 Wang, Y. S.; Zhou, L.; Wang, M. X.; Zheng, X. H.; Zhang, R. J. *Chinese J. Climatic and Environmental Research*, **2000**, **1**: 13
[王跃思, 周立, 王明星, 郑循华, 张仁健. 气候与环境研究 (*Qihou Yu Huanjing Yanjiu*), **2000**, **1**: 13]
- 8 Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F.; Collins, D.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, **30**: 2580
- 9 Edney, E. O.; Driscoll, D. J.; Speer, R. E.; Weathers, W. S.; Kleindienst, T. E.; Li, W.; Smith, D. F. *Atmos. Environ.*, **2000**, **34**: 3907
- 10 Takekawa, H.; Minoura, H.; Yamazaki, S. *Atmos. Environ.*, **2003**, **37**: 3413
- 11 Yu, J. Z.; Jeffries, H. E.; Sexton, K. G. *Atmos. Environ.*, **1997**, **31**: 2261
- 12 Yu, J. Z.; Jeffries, H. E. *Atmos. Environ.*, **1997**, **31**: 2281
- 13 Smith, D. F.; McIver, C. D.; Kleindienst, T. E. *J. Atmos. Chem.*, **1998**, **31**: 349
- 14 Smith, D. F.; Kleindienst, T. E.; McIver, C. D. *J. Atmos. Chem.*, **1998**, **34**: 339
- 15 Forstner, H. J. L.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, **31**: 1345
- 16 Oh, S.; Andino, J. M. *Atmos. Environ.*, **2000**, **34**: 2901
- 17 Suess, D. T.; Prather, K. A. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**: 3007
- 18 Prather, K. A.; Nordmeyer, T.; Salt, K. *Anal. Chem.*, **1994**, **66**: 1403
- 19 Nordmeyer, T.; Prather, K. A. *Anal. Chem.*, **1994**, **66**: 3540
- 20 Hao, L. Q.; Wang, Z. Y.; Huang, M. Q.; Pei, S. X.; Yang, Y.; Zhang, W. J. *J. Environ. Sci. China*, **2005**, **17**(6): 912
- 21 Atkinson, R.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. *J. Air Pollution Control Association*, **1981**, **31**: 1090
- 22 Xia, Z. H.; Fang, L.; Zheng, H. Y.; Kong, X. H.; Zhou, L. Z.; Gu, X. J.; Zhu, Y.; Zhang, W. J. *Chinese J. Analytical Chemistry*, **2004**, **32**(7): 973 [夏柱红, 方黎, 郑海洋, 孔祥和, 周留柱, 顾学军, 朱元, 张为俊. 分析化学(*Fenxi Huaxue*), **2004**, **32**(7): 973]
- 23 Liu, D. Y.; Wenzel, R. J.; Prather, K. A. *J. Geophys. Res.*, **2003**, **108**(D7, SOS14): 1
- 24 Wenzel, R. J.; Liu, D. Y.; Edgerton, E. S.; Prather, K. A. *J. Geophys. Res.*, **2003**, **108**(D7, SOS15): 1
- 25 <http://webbook.nist.gov/chemistry/mw-ser.html>