

文章编号: 1002-1582(2008)04-0544-03

用激光解吸附电离法对三甲苯生成二次有机气溶粒子的分析*

赵文武, 黄明强, 郝立庆, 郭晓勇, 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: 利用实验室烟雾腔, 在不同的实验条件下研究了由羟基启动的三甲苯光氧化反应所产生的二次有机气溶胶, 采用激光解吸附技术和气溶胶飞行时间质谱仪测量了产物的化学组分和粒子的粒径分布。结果表明: 随着反应物三甲苯浓度的增加, 所生成的二次有机气溶胶粒子数量增多; 随着反应时间的延长, 生成的粒子数目也增加, 但是反应到一段时间后, 检测到的粒子数目几乎保持不变; 光照强度的增加有利于二次有机气溶胶的生成; 通过对产物的化学成分分析, 说明了在二次有机光氧化产物中粒子相产物主要是芳香的环保产物、非芳香环保产物和环断裂产物。

关键词: 光化学; 三甲苯; 光氧化; 二次有机气溶胶(SOA); 激光解吸附电离

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A

Analysis of secondary organic photooxidation products of trimethylbenzene using laser desorption/ionization method

ZHAO Wen-wu, HUANG Ming-qiang, HAO Li-qing, GUO Xiao-yong

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, China)

Abstract: The secondary organic aerosol(SOA) products from photooxidation of the aromatic hydrocarbon trimethylbenzene(TMB) are investigated. The experiments are conducted in a home-made smog chamber with several conditions. The size and molecular composition of individual secondary organic aerosol(SOA) can be detected using laser desorption/ionization technique and a home-made aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOFMS). The number of SOA particles increases with increasing the concentration of TMB. As the prolong of reaction time, the sum of SOA particles is also increased. After a certain reaction time, concentration of SOA particles will keep constant. Increasing illumination power of black lamps can significantly induce a higher concentration of SOA particle. The number of SOA particles will also be increased with increasing concentration of methyl nitrate. Lower NO_x levels generate considerably more organic aerosol mass than do experiments with higher NO_x levels. These compounds can be structurally categorized into three classes: aromatic ring retaining products, nonaromatic ring reserved products and ring-opening products.

Key words: photochemistry; trimethylbenzene; photooxidation; secondary organic aerosol; laser desorption/ionization

1 引 言

气溶胶是悬浮在大气中的固体和液体颗粒, 它来源于直接排放到大气中的一次粒子物质和由挥发性有机化合物二次反应后生成的二次粒子物质。二次有机气溶胶是气溶胶的一种, 它是由挥发性的有机化合物通过 OH 自由基启动的光氧化反应过程、酸催化的粒子相反应以及半挥发性有机化合物在气态和粒子态之间进行分配生成的, 属于二次粒子物

质^[1,2]。在城市大气中, 芳香烃化合物占整个城市大气挥发性有机化合物的 44%, 苯、甲苯、乙苯、二甲苯和 1,2,4-三甲苯(TMB)又占此类化合物的 60%~75%, 这些物质对大气中二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)的形成起着主要作用^[3]。由于二次有机气溶胶的质量可以达到大气气溶胶质量的 50%^[4], 它对气候的变化, 大气能见度的降低以及人们的身心健康都有极大的影响。

* 收稿日期: 2007-06-24 E-mail: wwzhao@aiofm.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477043)

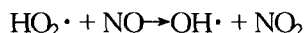
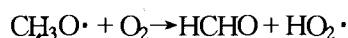
作者简介: 赵文武(1978-), 男, 山东省人, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事环境光谱学方面的研究。

本文介绍了一种激光质谱检测技术,即将激光解吸附电离技术与飞行时间质谱技术相结合,把粒子的质量分辨方法引入到光谱学中所构成的激光质谱检测技术。

以自制的烟雾腔为工具,利用黑光灯发出的紫外光模拟太阳光,以 $\text{CH}_3\text{ONO}/\text{OH}/\text{三甲苯}/\text{空气}$ 混合体系作为评价体系,研究了不同的实验条件对二次有机气溶胶形成的影响,并利用激光解吸附电离法分析了二次有机光氧化产物的化学组分。

2 实验方法

三甲苯的光氧化反应在自制的 23.3L 烟雾腔内完成^[2],它的腔体为石英玻璃,表面积体积比为 22.4m^{-1} 。烟雾腔外围装有 16 只功率为 20W 的黑光灯,灯的辐射波长范围为 300~420nm。实验开始前,首先用洁净的空气通入到烟雾腔内 20min,充分清洗,用机械泵(2XZ-4 型旋片式,40L/min)抽真空至 10^{-1}Pa 左右;然后把三甲苯、亚硝酸甲酯和 NO 注入烟雾腔内,在波长大于 300nm 的光源照射下,亚硝酸甲酯发生光解产生持续、稳定的羟基自由基($\text{OH}\cdot$)^[5,6]。其反应式如下:



在所有样品进样结束后,继续在烟雾腔内注入清洁空气至一个大气压,打开 4 只黑光灯,光照反应间隔为 10min,羟基自由基会启动三甲苯发生光氧化生成二次有机气溶胶。实验环境条件为:湿度为 50%~70%,温度控制在 $298 \pm 2\text{K}$ 之间。

反应结束后的产物通过气溶胶飞行时间质谱仪来分析单粒子的粒径、化学组分和粒径分布。ATOFMS(Aerosol time-of-flight mass spectrometer)采用两种不同的飞行时间技术,一种用于测量粒子的粒径,另一种用于测量组成粒子的化学成分。ATOFMS 由气溶胶进样系统、气溶胶粒子粒径测量系统、时标电路、直线式飞行时间质谱仪系统、四倍频的 Dd: YAG 激光系统以及数据采集和处理系统等组成^[7]。

3 结果与讨论

3.1 三甲苯浓度对 SOA 形成的影响

实验中,将亚硝酸甲酯和 NO 的进样浓度分别保持为 40×10^{-6} 和 4×10^{-6} ,光照反应时间为 10min。实验时的三甲苯浓度分别为 $0, 2.5 \times 10^{-6}, 12.5 \times 10^{-6}, 25 \times 10^{-6}$ 和 50×10^{-6} 。从图 1 可以看

出,随着三甲苯浓度的增加,所生成的 SOA 粒子的数量也明显增长。

3.2 光照反应时间对 SOA 的影响

实验中,保持三甲苯、亚硝酸甲酯和 NO 的浓度不变,分别为 $12.5 \times 10^{-6}, 40 \times 10^{-6}$ 和 4×10^{-6} ,通过延长反应时间来研究 SOA 生成数量的变化(图 2)。在反应的前 30min 内,生成的粒子数目急剧增长,随着光照时间的延长,产生的 SOA 粒子增加缓慢,但在反应到 70min 后,检测到的粒子数目约在 2550 个/min。

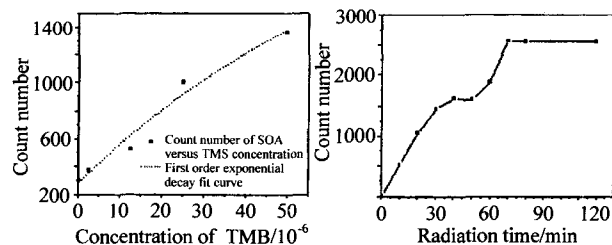


Fig. 1 Number of SOA as a function of TMB concentration

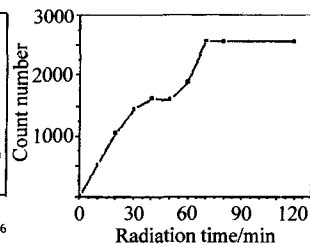


Fig. 2 Number of SOA as a function of the radiation time

3.3 光照强度对 SOA 形成的影响

在三甲苯起始浓度为 12.5×10^{-6} ,亚硝酸甲酯浓度为 40×10^{-6} 和 NO 浓度为 4×10^{-6} ,反应时间为 10min 的条件下,可通过改变黑光灯数量(光照强度)来考察它们对 SOA 产额的影响。分别用 2, 4, 6, 8, 10 和 12 灯进行实验,其结果如图 3 所示。随着开启黑光灯数量的增加,所生成的 SOA 粒子数量也明显增加。该实验说明在光照强度增加的情况下,将会极大的促进二次有机气溶胶粒子的产生,这对实际大气气溶胶的防治具有积极意义。

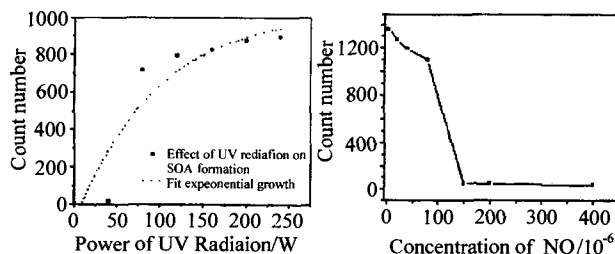


Fig. 3 Number of SOA as a function of the intensity of radiation

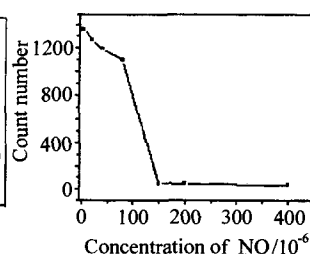


Fig. 4 Number of SOA as a function of NO concentration

3.4 NO 浓度对 SOA 形成的影响

氮氧化物作为参加光化学反应后续反应的参加者,它的浓度也会影响二次有机气溶胶的产生。保持三甲苯和亚硝酸甲酯浓度分别为 12.5×10^{-6} 和 40×10^{-6} ,光照反应时间为 10min,改变 NO 的浓度,考察对 SOA 影响的规律,其结果如图 4 所示。随着 NO 浓度的增加,所生成的 SOA 粒子数目减

少,当浓度高于一定值时,所生成的粒子数目基本保持不变,此后,NO 的浓度对 SOA 的生成基本没有影响。

3.5 对气溶胶飞行时间质谱的实时分析

图 5 和图 6 分别给出了由 ATOFMS 测量的和由三甲苯光氧化产生的气溶胶粒子的粒径分布图和单粒子的质谱图。可以看出,由三甲苯光氧化产生的气溶胶粒子的最小粒径为 $0.27\mu\text{m}$,最大粒径为 $2.5\mu\text{m}$,而大部分气溶胶粒子的粒径分布在 $0.37\sim 0.95\mu\text{m}$ 之间。根据图 6 以及其它大量的单个气溶胶粒子的质谱图,可以分析出有机气溶胶粒子的化学成分。这些不同的 m/z 物质都对应着不同的化合物分子。其中 $m/z = 46$ ^[8] 为蚁酸, $m/z = 66$ 为 C_5H_6 碳氢化合物的碎片分子, $m/z = 74$ ^[9] 为乙醛酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) 或羟基丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), $m/z = 84$ ^[9] 为 1,4-二氧化-2-丁烯 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$), $m/z = 108$ ^[10] 为环氧羰基化合物 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$), $m/z = 120$ 为母体分子三甲苯, $m/z = 135$ ^[11] 为二甲基苯醛, $m/z = 150$ ^[8] 为 3,5-二甲基苯甲酸 ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$), $m/z = 165$ ^[10] 为 2-硝基-1,3,5-三甲基苯 ($\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$), $m/z = 211$ ^[10] 为 2-羟基-3,5-二甲基-4 硝基苯酸 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$)。这些产物从结构上可分为芳香环保留产物、非芳香环保留产物和环断裂产物。

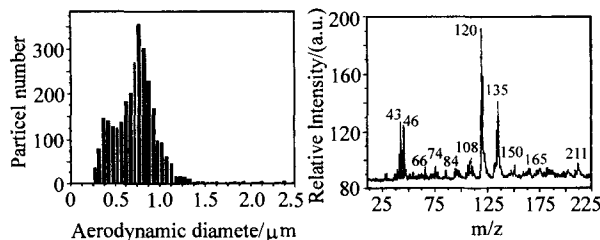


Fig. 5 Size distribution of SOA particles detected by ATOFMS

Fig. 6 LDI-TOF MS of single particle of SOA

4 结 论

采用烟雾腔模拟研究了大气中三甲苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学过程,采用实时测量气溶胶粒子直径和化学成分的气溶胶飞行时间质谱仪测

量了二次有机气溶胶粒子的直径分布和分子成分。通过化学分析,得到了醛、酮和羧酸等重要的三甲苯光氧化产物,为讨论三甲苯光氧化反应的机理提供了新的信息。

参考文献:

- [1] 王振亚,郝立庆,等. 二次有机气溶胶形成的重要化学过程[J], 化学进展,2005,17(4):732—739.
- [2] 王振亚,郝立庆,等. 用气溶胶飞行时间质谱实时探测甲苯光氧化产生的单个二次有机气溶胶粒子[J]. 中国科学 B 辑,2006,36(1):58—63.
- [3] Hao L Q, Wang Z Y, et al. Characterization of products from photooxidation of toluene[J]. Environ Sci, 2006,18(5):903—909.
- [4] Kleindienst T E, Smith D F, et al. Secondary organic and aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry sunmicron ammonium sulfate aerosol[J]. Atmos Environ, 1996,33(22):3669—3681.
- [5] Kleindienst T E, Conner T S, Mciver C D, et al. Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM_{2.5}[J]. Atmos Chem, 2004,47:79—100.
- [6] Atkinson R, Carter W, Winer A, 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]. Air Pollution Control Association, 1981,31:1090—1092.
- [7] 郭晓勇,方黎,赵文武,等. 用激光解吸附电离法对碱金属气溶胶粒子研究[J]. 光学技术,2006,32.
- [8] Fisseha R, Dommien J, Sax M, et al. Primary Product Distributions Identification of Organic acids in SOA and the corresponding Gas Phase from Chamber Experiments[J]. Anal Chem, 2004, 76: 6535—6540.
- [9] Jang M S, 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] Jianzhen Yu, Harvey E. Jeffries, and Kenneth G. Sexton, Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes. II. Evidence of formation of epoxide intermediates[J]. Atmos Environ, 1997, 31: 2281—2287.
- [11] Dwane P, Josef D, Markus K. Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene NO_x-H₂O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics[J]. Environ Sci Technol,2005,39: 2668.

(上接第 543 页)

- [5] 颜廷进,李群,杨平平,等. 蛋白质电泳技术的改良及其应用效果[J]. 山东农业科学, 1998, 5: 19—21.
- [6] 颜启传,等. 杂交玉米丹玉 13 号及其亲本自交系的同工酶鉴定[J]. 浙江农业大学学报, 1993, 3: 72—75.
- [7] 赵久然,郭景伦,孔艳芳,等. 利用 RAPD 技术鉴别玉米自交系[J]. 玉米科学, 1998, 4: 6—9.

- [8] 陶刚,刘作易,朱英,等. 利用 RAPD 分子标记对优良玉米种质的遗传分析和鉴定[J]. 西南农业学报, 2004, 17(6): 681—684.
- [9] 李晓辉,李新海,李文华,等. SSR 标记技术在玉米杂交种纯度鉴定中的应用[J]. 作物学报, 2003, 29(1): 63—68.
- [10] 高文伟,李晓辉,李新海. 玉米单粒和单叶片 DNA 快速提取及 SSR 标记分析[J]. 玉米科学, 2004, 12(2): 111—113.