

一种可能形成 POPs 途径的初探-气相苯的氯化反应

白云鹏^{a,c} 石磊^b 刘淑莹^{a*} 周慧^a 崔勳^a 邢俊鹏^a 杨向光^a

(^a中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022;

^b吉林大学公共卫生学院 长春;^c中国科学院研究生院 北京)

摘要 用串联质谱碰撞室模拟大气环境研究了持久性有机污染物 (POPs) 形成过程, 实验发现, 经离子-分子反应可以生成氯苯类化合物。以中性苯与酰氯为反应物在离子源进行反应, 在苯含量为 4×10^{-3} Pa、酰氯含量为 4×10^{-4} Pa 时, 氯苯的生成量为 5×10^{-8} Pa, 远远高于背底浓度 5×10^{-9} Pa。对氯苯类化合物的形成, 大气环境明显优于质谱环境, 实验结果表明, 在大气中经离子-分子反应形成 POPs 是可能的。

关键词 POPs, 氯苯, 气相离子-分子反应, 大气污染

中图分类号: O644

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)08-0931-04

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90764

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, 简称 POPs), 一般是指有毒性、生物蓄积性和半挥发性、难降解、可发生长距离迁移并能在环境中持久存在的天然或人工合成的有机污染物^[1]。很多 POPs 是致癌、致畸和致突变的化合物, 对人类和动物均有较高的毒性, 其中多氯联苯 (PCBs) 是国际上最初规定的 12 类持久性有机污染物中的一类。由于 POPs 的半挥发性、难分解性以及可长途迁移性, 导致 POPs 在全球范围内的污染传播, 表现出所谓的“全球蒸馏效应”和“冷浓缩效应”。这些特性使 POPs 的影响不仅局限于使用地, 还会随着大气环流影响到全球每一个角落, 尤其是两极地区成为全球 POPs 的汇集地^[2]。一般认为, POPs 的来源主要包括两个方面: 一方面是由于人类的需要, 不断生产的 POPs, 并施用于土壤、作物或其它环境中; 另一方面则是通过金属冶炼、垃圾焚烧以及五氯苯酚和多氯联苯的生产将 POPs 引入环境中^[3]。然而, 随着对地球大气环境的研究, 尤其是对南北极大气化学研究的不断深入^[4-5], 越来越多的研究表明, 含卤素化合物在进入臭氧层前要发生一系列的光化学反应^[6-7]。在这一过程中可能会形成多氯苯类化合物, 然后再重新返回地球表面, 即部分多氯苯类化合物可能是通过大气化学反应形成的, 这可能是 POPs 形成的另一种可能途径。

质谱技术是研究气相离子-分子反应产物和离子单分子分解反应本质的有效手段^[8]。从上世纪 70 年代中叶, 质谱技术开始应用于大气离子化学的研究。虽然大气化学反应是在低温、低压条件下进行的, 但是由于气相离子-分子反应具有反应压力低和活化能小的特点, 使得很多由质谱获得的气相离子-分子反应的动力学数据可以应用于大气化学反应的研究^[9]。刘淑莹等^[10]对简单体系的气相离子-分子缔合反应进行研究后指出速率常数与温度呈负指数关系, 即温度降低反应速率急剧升高。因此, 采用质谱技术作为研究手段获得的相关数据是非常合适与大气化学反应数据相关联的。本文以苯与乙酰氯为初始反应物, 通过在质谱仪离子源中生成氯苯类物质的化学反应数据说明大气中通过离子反应生成多氯化合物的可能性。

1 实验部分

碰撞室反应的质谱实验均在 VG Quattro 型三级串联四极杆质谱仪 (英国 Fisons 公司) 上完成。试剂由隔膜进样口引入离子源。实验条件为: EI/CI 缝 1.35; 源温 100 °C, 电子能量 70 eV; 源压力

2009-11-19 收稿, 2010-04-01 修回

国家“九七三”计划前期研究专项 (2008CB417204); 吉林省科技发展计划项目基金 (20060576) 资助项目

通讯联系人: 刘淑莹, 女, 研究员, 博士生导师; E-mail: mslab@ciac.jl.cn; 研究方向: 有机质谱学

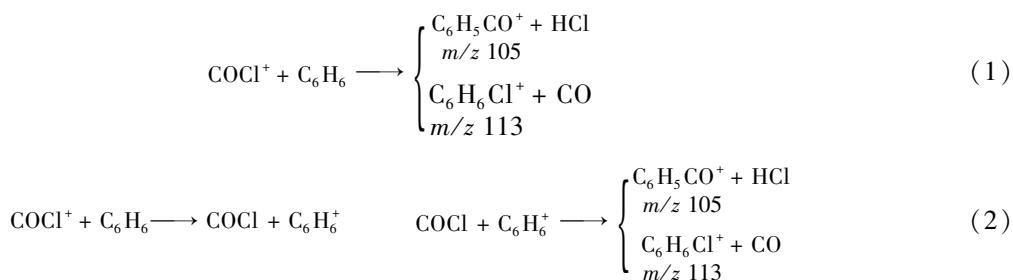
1.2×10^{-2} Pa (电离盒外的真空硅读数)。碰撞室反应的过程为:先在离子源中生成反应试剂离子;然后,由第一个质量分析器 MS1 按设定质荷比选择离子,并使之在碰撞室内与中性分子在较低碰撞能量 (~ 0 eV) 和较高气体压力 (1×10^{-2} Pa) 条件下进行离子-分子反应;最后扫描第二个质量分析器 MS2 获得产物的结构信息。

离子源的质谱实验在 QIC-20 型质谱仪 (英国 Hiden 公司) 完成。进气口压力是 4×10^{-4} Pa, 电子能量为 70 V。实验过程:在室温条件下,将 He 气通入苯中,以鼓泡的方式将苯气体随载气带出;同时,将 N_2 气通入乙酰氯中,也采取鼓泡方式将乙酰氯气体随载气带出;将 2 种载气混合,直接通入质谱仪的离子源中进行反应。

实验中所用的试剂苯、乙酰氯等均是分析纯商品试剂,质谱鉴定表明其纯度已满足本工作要求,不需要进一步纯化。

2 结果与讨论

在乙酰氯 (CH_3COCl) 的电子轰击电离 (EI) 中,选含氯羰基的离子 m/z 63, 结构为 $COCl^+$ 。随后,将苯蒸汽引入碰撞室。在 MS2 中,除观察到电荷交换产物苯分子离子峰 m/z 78, 还观察到加合离子峰 m/z 105 和 113 离子,这与文献^[11-12]观察的相似。但是作者所用的串联三级四级杆质谱仪比文献所用仪器简单得多,其结果如 Scheme 1 所示。其中,式(1)为一种可能的反应通道,即氯羰基离子与苯分子发生加成,然后再消去中性小分子而生成产物离子;式(2)为另一种可能的反应通道,即氯羰基离子先与苯分子发生电荷交换,生成中性氯羰基和苯分子离子,然后中性氯羰基再与苯分子离子发生加成消除反应,最终生成产物离子。



Scheme 1 Two possible routes for the ion/molecule reaction between $^{35}ClCO^+$ and benzene

上述实验表明,氯苯类化合物可以通过串联质谱中的离子-分子反应形成,反应机理基本上概括为通过碳正离子作为中间物对苯进行亲电反应得到^[13-14]。同时,在气相离子-分子反应中会发生中性物种的消除,这一过程一方面从热力学角度,可降低体系的能量,另一方面通过带走离子-分子反应中过多的能量,使产物离子稳定化,这在气相离子-分子反应中是必须的。

目前,对含卤素有机污染物的形成过程以及对大气的污染等问题的研究主要集中在卤素的形成机理以及对臭氧层的影响^[15]。一般认为,含卤素有机物在距离地面 10 km 以上的同温层中的冰或雪的表面发生反应,形成硝酸氯 ($ClNO_3$) 或 HCl,然后通过冰结构上的光化学作用生成破坏臭氧层的原子氯或分子氯。在这一过程中,可能会与苯发生气相离子-分子反应而形成多氯苯类化合物,它们再重新返回地球表面,成为新的 POPs 类物质。因此,将氯源与苯引入质谱的离子源,以观察在该情况下由中性物质反应生成氯苯类物质的情况。为此利用质谱仪 QIC-20 的离子源作为反应场所进行实验。

实验中,为了排除来自本底杂质影响,首先对背底杂质的含量进行了仔细的分析。图 1 为乙酰氯背底中氯苯含量的检测图。其中,图 1a 为 m/z 112 峰强度图,代表含 ^{35}Cl 同位素氯苯的分子离子峰,峰高表示氯苯在离子源中的浓度;图 1b 为 m/z 63 峰强度图,代表乙酰氯的子离子 $COCl^+$,峰高表示乙酰氯在离子源中的浓度。当乙酰氯的浓度达到 3% 时,基本上没有检测到氯苯,即 m/z 112 峰很小。因此,可以认为乙酰氯中没有残留的氯苯 (112)。

图 2 为苯中氯苯的背底浓度测试和苯与乙酰氯反应生成氯苯的质谱图。其中,图 2a 为 m/z 78 峰强

度图,代表苯的分子离子峰,峰高表示苯在离子源中的浓度;图2b为 m/z 63 峰强度图,代表乙酰氯的分子离子峰 COCl^+ ,峰高表示乙酰氯在离子源中的浓度;图2c为 m/z 112 峰强度图,代表含 ^{35}Cl 同位素氯苯的分子离子峰,峰高表示氯苯在离子源中的浓度;图2d为 m/z 114 峰强度图,代表氯苯中 ^{37}Cl 的同位素峰; t_1 为开始向离子源内通入苯的时刻, t_2 为开始向离子源内通入乙酰氯的时刻。从图2可以看到,氯苯在仪器上背底浓度基本上为零,即 t_1 时刻前(图2c)峰很低,可以忽略;当浓度 ~ 0.01 Pa 苯(图2a)被引入后,氯苯的含量(图2c)约为 5×10^{-9} Pa。在此基础上,在 t_2 时刻将乙酰氯(图2b)引入质谱的离子源,此时苯含量为 4×10^{-3} Pa,酰氯含量为 4×10^{-4} Pa,发现氯苯的含量(图2c)从 5×10^{-9} Pa 升至 5×10^{-8} Pa,超过了背底浓度的 10 倍;同时还发现离子峰 112(图2c)的强度是离子峰 114(图2d)的 3 倍,具有明显的氯同位素特征,因此表明在质谱的离子源中苯分子与乙酰氯可以反应生成氯苯。

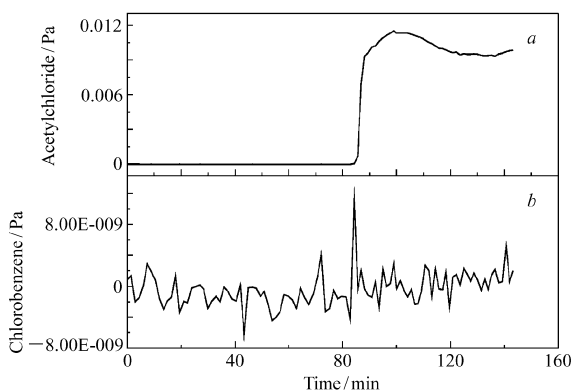


图1 乙酰氯中氯苯含量

Fig. 1 Contents of chlorobenzene in acetyl chloride

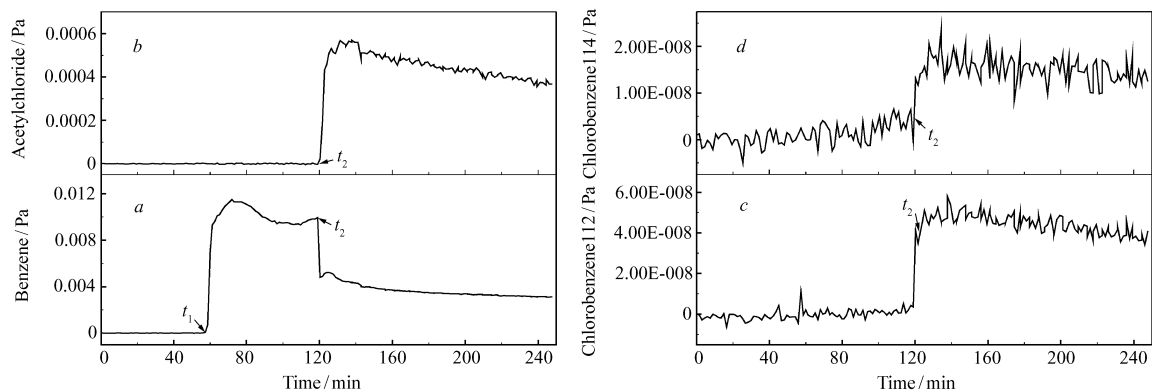
a. m/z 112 for chlorobenzene;b. m/z 63 for acetyl chloride

图2 乙酰氯与苯的离子反应产物的质谱图

Fig. 2 Mass spectrometry of products of an ionic reaction between acetyl chloride and benzene

a. m/z 78 for benzene; b. m/z 63 for acetyl chloride;c. m/z 112 for chlorobenzene(^{35}Cl); d. m/z 114 for chlorobenzene(^{37}Cl)

由此可见,采用电子电离和串联质谱技术,将含氯物种与苯在离子源和串联质谱仪的碰撞室中分别进行反应,得到氯苯类化合物。与质谱相比,大气环境(低温、高压)更有利于离子反应的发生,这也预示着氯苯类化合物在大气层中经气相离子-分子反应形成是可能的,这对探索大气中氯苯类污染物的来源及相互转化的研究具有一定的借鉴作用。

参 考 文 献

- 1 Atlas E, Giam C S. *Science*[J], 1981, **211**:163
- 2 YAO Zi-Wei(姚子伟), JIANG Gui-Bin(江桂斌), CAI Ya-Qi(蔡亚歧). *Chinese Sci Bull(科学通报)*[J], 2002, **47**: 1196
- 3 MU Ji-Ping(穆季平). *Environ Sci Technol(环境科学与技术)*[J], 2006, **29**:140
- 4 Molina M J, Tso T L, Molina L T, Wang F C Y. *Science*[J], 1987, **238**:1253
- 5 WANG Ge-Li(王革丽), YANG Pei-Cai(杨培才). *Chinese J Geophys(地球物理学报)*[J], 2007, **50**:51
- 6 Klán P, Holoubek I. *Chemosphere*[J], 2002, **46**:1201

- 7 YE Zhao-Lian(叶招莲), HE Jin-Cong(何锦丛), HOU Hui-Qi(侯惠奇). *Environ Chem*(环境化学)[J], 2008, **27**:409
- 8 Field F H, Franklin J L, Lampe F W. *J Am Chem Soc*[J], 1957, **79**:2665
- 9 Petrie S, Bohme D K. *Top Curr Chem*[J], 2003, **225**:37
- 10 Liu S Y, Jarrold M F, Bowers M T. *J Phys Chem*[J], 1985, **89**:3127
- 11 Kotiaho T, Shay B J, Cooks R G, Eberlin M N. *J Am Chem Soc*[J], 1993, **115**:1004
- 12 da Rocha L L, Sparrapan R, Eberlin M N. *Int J Mass Spectrom*[J], 2003, **228**:901
- 13 Haney C A, Purrington S T, Carmichael H H, Voyksner R D. *J Org Chem*[J], 1992, **57**:6047
- 14 Fornarini S. *Mass Spectrom Rev*[J], 1996, **15**:365
- 15 ZHAO Xin-Sheng(赵新生). *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2004, **20**:936

A Preliminary Approach to Mimic the Formation of POPs in the Atmosphere: Chlorination of Benzene in the Gas Phase

BAI Yun-Peng^{a,c}, SHI Lei^b, LIU Shu-Ying^{a*}, ZHOU Hui^a,
CUI Meng^a, XING Jun-Peng^a, YANG Xiang-Guang^a

^a*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;*

^b*School of Public Health, Jilin University, Changchun;*

^c*Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing)*

Abstract The process of persistent organic pollutants (POPs) formation was studied by using the collision chamber of tandem mass spectrometer instead of atmospheric environment. It is found that chlorobenzenes can be formed through gas phase ion-molecule reaction in the collision chamber. And the formation of chlorobenzenes in the ion source of the mass spectrometer is also observed. When benzene content is 4×10^{-3} Pa and acetyl chloride content is 4×10^{-4} Pa, the chlorobenzene content reaches 5×10^{-8} Pa, while the background of chlorobenzene is only 5×10^{-9} Pa. So it is possible that the formation of chlorobenzene by gas phase ion-molecule reactions, because chlorobenzene is formed easier in atmosphere than that in the collision chamber.

Keywords POPs, chlorobenzenes, gas phase ion-molecule reactions, atmospheric pollution