

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.034

## 显微拉曼光谱在有机酸与大气单颗粒 非均相反应研究中的应用\*

吴玲燕 佟胜睿 葛茂发\*\*

(中国科学院化学研究所,北京分子科学国家实验室,北京,100190)

**摘 要** 建立了使用显微拉曼光谱仪原位在线研究大气单颗粒表面非均相反应的方法,并将其初步用于研究不同温度下 HCOOH 与 CaCO<sub>3</sub> 的非均相反应. 实验结果表明,显微拉曼光谱仪可以同时观察到反应过程中的反应产物、产物分布以及颗粒形貌变化等信息. 通过对比常温 and 低温下的拉曼谱图,发现温度对非均相反应具有重要影响,获取了低温下甲酸气体向结晶态甲酸转变的过程.

**关键词** 非均相反应, 显微拉曼光谱, 有机酸.

有机酸是大气中重要的含氧挥发性有机化合物(OVOCs)<sup>[1]</sup>,是大气中非甲烷类碳氢化合物的重要组成部分(25%). 在一些地区,大气中用酸的浓度甚至会超过 HNO<sub>3</sub> 和 HCl<sup>[2]</sup>. 虽然酸性比无机酸弱,但有机酸对酸雨的形成同样具有重要的贡献. 有机酸在城市和工业污染地区对降水酸度的影响可达 45% 左右,在非工业区和远离人类活动地区对降水酸度的贡献高达 64%<sup>[3-4]</sup>. 因此,有机酸在过去的十年里引起广泛重视. 但是,大气中有机酸的源和汇还不是很清楚,通过模式计算得到的有机酸气相浓度与实际观测结果相差较大<sup>[5]</sup>. 因此,研究有机酸的损耗过程对于控制这些物质的气相浓度尤为重要.

据估计全球每年有大约 1000—3000 Tg 的矿尘颗粒物进入大气中,其主要来源于沙漠或干旱地区,中等大小的矿尘颗粒物在大气中的寿命为几周,越来越多的研究表明矿尘气溶胶对地球化学具有深远的影响. 大气模式研究表明矿尘气溶胶通过与大气中痕量气体相互作用会对对流层化学产生重要影响<sup>[6]</sup>. 目前,越来越多的实验室研究初步定量了这些非均相反应并表明这些反应对大气化学具有重要作用<sup>[7-8]</sup>.

目前,大气颗粒物非均相反应研究通常采用的实验方法是测定气体的净损失和颗粒物表面形成的转化产物<sup>[9-10]</sup>. 由于细颗粒物表面的化学反应与其大小、形状及表面物质的组成密切相关,为了在分子水平了解多相化学反应过程以及将实验室测量数据与实际大气结合起来,细颗粒物表面的分析表征非常重要. 目前,使用的仪器装置包括傅立叶变换红外光谱法、努森池-四极杆质谱法和漫反射傅立叶转换红外光谱法、飞行时间质谱仪等<sup>[11]</sup>. 2005 年 Al-Hosney 等<sup>[12]</sup> 使用 FT-IR 技术检测到甲酸在 CaCO<sub>3</sub> 表面发生吸附生成甲酸钙. 2007 年 Usher 等<sup>[13]</sup> 从另外一个角度研究了甲酸在 CaCO<sub>3</sub> 表面的吸附,他们利用 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)证明了反应产物是甲酸钙,用 AFM(Atomic force microscopy)观测了反应前后 CaCO<sub>3</sub> 晶体结构变化. 而以上研究中使用的样品为堆积态颗粒物. 由于大气颗粒物在实际大气环境中是以互不接触的悬浮形式存在,而堆积态样品中颗粒物之间互相紧密接触,与实际大气条件下差别很大<sup>[14]</sup>. 而且目前大部分实验室研究侧重于室温下模拟,忽略了对流层中温度变化的因素. 这使得实验室研究结果与外场观测结果存在差异.

本研究通过将颗粒物分散在不锈钢基质上,建立了使用显微拉曼光谱原位在线研究大气单颗粒表面非均相反应的方法,并将其初步用于研究不同温度下 HCOOH 与 CaCO<sub>3</sub> 的非均相反应. CaCO<sub>3</sub> 是大气矿物气溶胶的典型代表,而且它是建筑物的重要组成部分,在实际生活中无处不在<sup>[15]</sup>. 本研究将显微拉曼光谱用于研究 HCOOH 与单颗粒 CaCO<sub>3</sub> 的非均相反应,结果显示显微拉曼光谱在研究大气单颗粒非均相反应中表面产物和表面形貌变化方面具有重要的应用价值.

2013 年 2 月 26 日收稿.

\* 国家青年科学基金(41105085)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:010-62554518; E-mail: gemaofa@iccas.ac.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和配气系统

实验装置如图 1 所示,主要由配气系统、拉曼反应池和显微拉曼光谱仪 3 部分组成. 其中配气系统由 3 路组成:第 1 路为稀释到一定浓度的有机酸气体;第 2 路为氧气;第 3 路为氮气. 所有的气体在进入反应池之前都相互混合,产生一个总流量为标准状态下  $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的模拟空气( $21\% \text{ O}_2$ 和 $79\% \text{ N}_2$ ),然后通过反应池中的样品表面.

拉曼反应池使用的是 Linkam THMS600 冷热台. 其宽泛的温度范围( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ )和升温速率( $0.1$ 到 $150 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),以及高精度(全程 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ )和高稳定( $<0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ ),使其在各行业得到广泛的应用. 其中的关键组件热台由银质加热块、测温元件以及密闭腔室组成. 样品放置在不锈钢片上,不锈钢片放置在高度抛光的银质加热元件上. 银质加热元件保证了极佳的热传递和温度测量. 精度高于 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 的铂电阻传感器提供了非常精确和稳定的温度信号. 样品腔室是气密的,反应气体通过一个气体阀进入之后从另一个气体阀出来,实现常压下非均相反应.

显微拉曼光谱仪为法国 HORIBA Jobin Yvon S. A. S. 公司生产的 LabRAM Aramis 拉曼光谱仪. 使用  $532 \text{ nm}$  的激光器(Laser Quantum)作为激发源,其输出功率约为  $50 \text{ mW}$ . 激发光通过 50 倍(Olympus NA 0.5)长工作距离物镜和反应器上方的玻璃窗片后聚焦到颗粒样品上,并通过物镜收集后向散射的拉曼信号. 后拉曼散射光进入光谱仪进行分光并使用电荷耦合器件(CCD)检测器进行检测. 光谱仪配备  $600$ 、 $1200$ 、 $1800 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$ 和 $2400 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的光栅. 本实验采用  $600 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的光栅,典型的光谱范围为  $100$ — $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

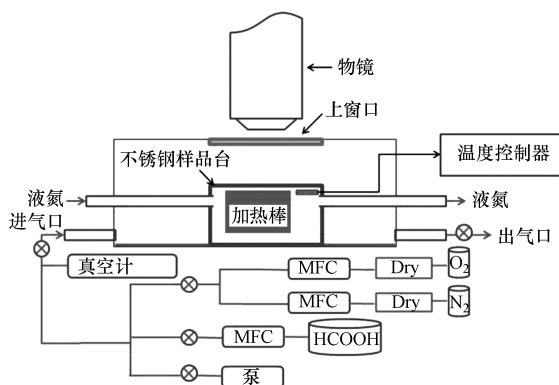


图 1 拉曼光谱仪以及气路系统的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus and gas supply

### 1.2 实验方法

$\text{CaCO}_3$  ( $>99.5\%$ , Alfa Aesar) 粉末样品使用玛瑙研钵研磨,与水混合形成悬浊液. 超声约  $10 \text{ min}$  后,将悬浊液均匀滴在不锈钢基座上放入反应池中. 将样品加热到  $573 \text{ K}$  并用干燥的模拟空气吹扫  $3 \text{ h}$ . 这种处理过程会给反应提供一个稳定的环境,并除去表面吸附的杂质. 处理后将温度降到设定温度后,通入反应气体. 实验中用到的气态甲酸( $(1.23 \pm 0.02) \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ )是通过将甲酸( $>97\%$ , Alfa Aesar)用  $\text{N}_2$  ( $>99.999\%$ , 北京泰龙电子有限公司)稀释到一个玻璃瓶中并用压力传感器(MKS 627B,  $0$ — $133.3 \text{ kPa}$ )监视瓶中压力获得. 反应过程中使用拉曼光谱在线检测颗粒物成分的变化,每隔一定时间取谱,同时使用显微镜和仪器自带的摄像头进行显微图像观察. 反应过程中保持温度恒定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 常温下反应产物表征

图 2 为单颗粒  $\text{CaCO}_3$  与甲酸反应前后的典型拉曼光谱. 图 2 中  $281$ 、 $712$ 、 $1086$ 、 $1436$ 、 $1749 \text{ cm}^{-1}$  都为

$\text{CaCO}_3$  的特征拉曼峰<sup>[16]</sup>, 其中  $1086\text{ cm}^{-1}$  处强峰为碳酸根的对称伸缩振动  $\nu_1$ <sup>[17-18]</sup>. 当  $\text{CaCO}_3$  与甲酸反应 200 min 后, 对应的  $\text{CaCO}_3$  的特征拉曼峰减弱, 说明反应后部分  $\text{CaCO}_3$  消耗. 与此同时,  $789$ 、 $1387$  和  $2879\text{ cm}^{-1}$  处出现 3 个新峰. 根据文献报道<sup>[19-20]</sup>, 这 3 个新峰都归属于表面甲酸盐. 其中  $789\text{ cm}^{-1}$  对应的是甲酸盐的  $\delta(\text{OCO})$ ,  $1387\text{ cm}^{-1}$  对应的是甲酸盐的  $\nu_s(\text{OCO})$ , 而  $2879\text{ cm}^{-1}$  则归属于  $\nu(\text{CH})$ <sup>[20]</sup>. 通过反应前后拉曼谱图对比, 发现单颗粒  $\text{CaCO}_3$  与甲酸反应后, 生成部分甲酸盐产物. 此结果与前人用 X 射线光电子能谱研究得到的结果一致<sup>[13]</sup>.

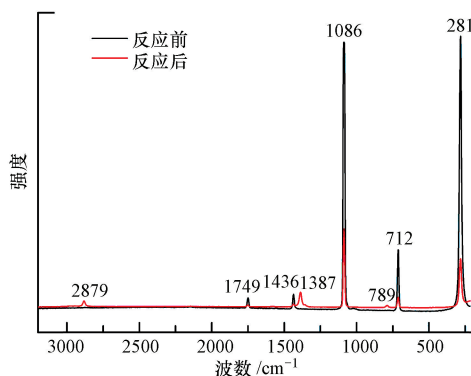


图 2 常温下, 单颗粒  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{HCOOH}$  反应前后的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of a  $\text{CaCO}_3$  particle before and after the reaction with  $\text{HCOOH}$  at room temperature

## 2.2 常温下单颗粒物显微形貌

图 3a、图 3b 为常温下, 单颗粒  $\text{CaCO}_3$  与甲酸反应前后的显微形貌变化. 由图 3 可见, 反应前后的  $\text{CaCO}_3$  颗粒都呈现不规则的几何外形, 形貌上变化不明显. 为研究反应前后颗粒物不同位点的组成, 使用 Duo scan mapping 的方法研究反应前后颗粒物不同位置的组成变化. 对比反应前 (图 3c) 和反应后 (图 3d) 的 mapping 图发现, 反应后部分  $\text{CaCO}_3$  区域被甲酸盐覆盖, 而且呈现颗粒物边缘转化率更高的情况. 这说明常温下, 单颗粒  $\text{CaCO}_3$  与干燥的甲酸气体反应后形貌基本不变, 但是表面组成会改变.

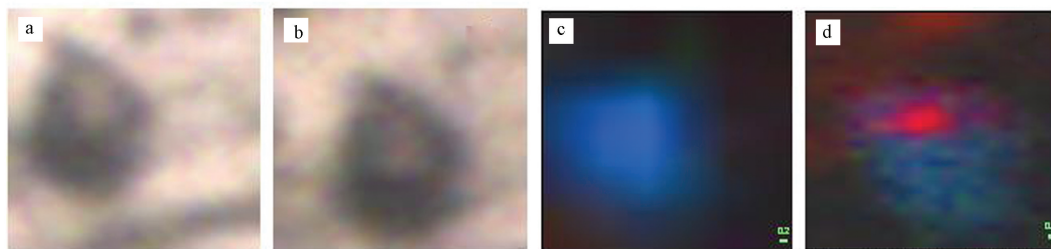


图 3 常温下,  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{HCOOH}$  反应前 (a, c) 后 (b, d) 的显微形貌变化 (放大 50 倍) 及 mapping 图

蓝色表示  $\text{CO}_3^{2-}$ , 红色表示  $\text{HCOO}^-$

Fig. 3 Microscopic image of a  $\text{CaCO}_3$  particle (magnified 50 times) before (a, c) and after (b, d) the reaction with  $\text{HCOOH}$  at room temperature

## 2.3 低温下单颗粒物表面产物表征

目前大部分实验室研究都侧重于室温下研究, 但是实际对流层温度随着海拔增加而降低, 最低温度可达到  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . 为了更贴近实际大气环境, 选择在  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  下研究了此非均相反应. 图 4 为  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  下,  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{HCOOH}$  反应前后的拉曼光谱. 发现在低温下的拉曼谱图与常温下反应后的拉曼谱图有差别, 出现了 5 个新峰 ( $1239$ 、 $1254$ 、 $1387$ 、 $1621$  和  $2961\text{ cm}^{-1}$ ). 查阅文献可知<sup>[21]</sup>,  $2961\text{ cm}^{-1}$  对应的是甲酸的  $\nu(\text{CH})$ ,  $1254$  和  $1239\text{ cm}^{-1}$  对应的是  $\nu(\text{C}-\text{O})$  的两个分裂峰,  $1621\text{ cm}^{-1}$  则归属于结晶态甲酸的  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . 通过此拉曼谱图可以初步判断低温下,  $\text{HCOOH}$  与  $\text{CaCO}_3$  接触后有部分结晶态甲酸生成. 这个结果与红外光谱做的低温实验结果相符<sup>[22]</sup>.  $1387\text{ cm}^{-1}$  的出现说明表面有部分甲酸盐生成.

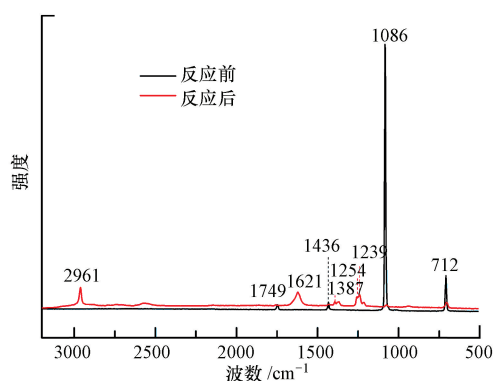


图4 低温下,  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{HCOOH}$  反应前后的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of a  $\text{CaCO}_3$  particle before and after the reaction with  $\text{HCOOH}$  at  $-30\text{ }^\circ\text{C}$

#### 2.4 低温下单颗粒物显微形貌表征

图 5a、b 为  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  下, 单颗粒  $\text{CaCO}_3$  与甲酸前后的显微形貌变化. 发现反应后颗粒物自身形貌变化不大, 但是表面有部分结晶状物形成. 这说明气态甲酸在低温下发生了相态的变化, 由气态向固态转变. 根据反应前后 (图 5c、d) 的 mapping 图, 发现反应前颗粒物成分都为  $\text{CaCO}_3$ . 而与甲酸反应后, 颗粒物表面被甲酸盐以及结晶态甲酸的混合物所覆盖, 呈现与常温不同的现象. 这也进一步证明温度效应是非均相反应中不可忽视的一个重要因素.

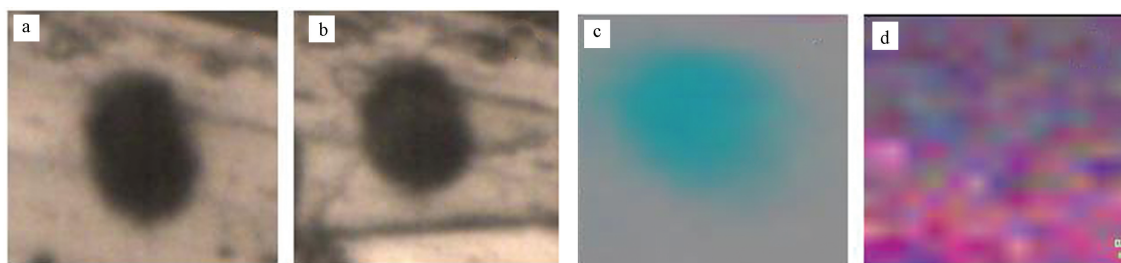


图5  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{HCOOH}$  反应前 (a, c), 与反应后 (b, c) 的显微形貌变化 (放大 50 倍) 及的 mapping 图

蓝色表示  $\text{CO}_3^{2-}$ , 红色表示结晶态  $\text{HCOOH}$  和  $\text{HCOO}^-$

Fig. 5 Microscopic image of a  $\text{CaCO}_3$  particle (magnified 50 times) before (a, c) and after (b, d) the reaction with  $\text{HCOOH}$  at  $-30\text{ }^\circ\text{C}$

### 3 结论

将能准确控制温度的流动反应拉曼池与显微拉曼光谱仪相结合, 将其应用于大气单颗粒非均相反应的原位研究. 实验结果表明, 分散于不锈钢基质上的单颗粒, 受基质干扰小, 可以获取非均相反应前后的拉曼谱图, 适用于研究常压下不同温度下反应产物的测定. 通过反应前后拉曼谱图的对比, 可以认为常温下反应后表面生成甲酸盐, 而低温下甲酸发生相态变化, 部分结晶态甲酸形成. 同时使用显微镜和仪器自带的摄像头进行显微图像观察, 观测到反应前后颗粒物形貌变化. 结合拉曼光谱的 Duo scan mapping 功能, 检测了颗粒物表面成分分布情况. 这些信息的获取对大气非均相反应研究具有重要意义.

#### 参 考 文 献

- [1] Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C, et al. Atmospheric geochemistry of formic and acetic-acids at a mid-latitude temperate site[J]. J Geophys Res-Atmos, 1988, 93 (D2): 1638-1652
- [2] Nolte C G, Fraser M P, Cass G R. Gas phase  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  organic acids concentrations in the Los Angeles atmosphere[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33 (4): 540-545
- [3] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of north-America[J]. Atmos Environ, 1984, 18 (11): 2491-2497



- [ 4 ] Keene W C, Galloway J N, Holden J D. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world[J]. *J Geophys Res-Oceans and Atmospheres*, 1983, 88 (NC9): 5122-5130
- [ 5 ] Von Kuhlmann R, Lawrence M G, Crutzen P J, et al. A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model evaluation of ozone-related species[J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2003, 108 (D23): 1701-1722
- [ 6 ] Zhuang H, Chan C K, Fang M, et al. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles[J]. *Atmos Environ*, 1999, 33 (26): 4223-4233
- [ 7 ] Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Reactions on mineral dust[J]. *Chem Rev*, 2003, 103 (12): 4883-4939
- [ 8 ] 马金珠, 刘永春, 马庆鑫, 等. 大气非均相反应及其环境效应[J]. *环境化学*, 2011, 30 (1): 97-119
- [ 9 ] 丁杰, 朱彤. 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究[J]. *科学通报*, 2003, 48 (19): 2005-2013
- [ 10 ] 李宏军, 朱彤, 李雷, 等. 大气化学非均相反应摄取系数的测定[J]. *环境化学*, 2006, 25 (3): 266-272
- [ 11 ] Hatch C D, Grassian V H. 10th Anniversary Review: Applications of analytical techniques in laboratory studies of the chemical and climatic impacts of mineral dust aerosol in the Earth's atmosphere[J]. *J Environ Monit*, 2008, 10 (8): 919-934
- [ 12 ] Al-Hosney H A, Carlos-Cuellar S, Baltrusaitis J, et al. Heterogeneous uptake and reactivity of formic acid on calcium carbonate particles: A Knudsen cell reactor, FTIR and SEM study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7 (20): 3587-3595
- [ 13 ] Usher C R, Baltrusaitis J, Grassian V H. Spatially resolved product formation in the reaction of formic acid with calcium carbonate ( $10(1)$  over-bar4): The role of step density and adsorbed water-assisted ion mobility[J]. *Langmuir*, 2007, 23 (13): 7039-7045
- [ 14 ] Zhao D F, Zhu T, Chen Q, et al. Raman micro-spectrometry as a technique for investigating heterogeneous reactions on individual atmospheric particle[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, 40 (12): 1741-1748
- [ 15 ] Wu L Y, Tong S R, Wang W G, et al. Effects of temperature on the heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on calcium carbonate[J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11 (13): 6593-6605
- [ 16 ] Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*[M]. New York, USA: John Wiley&Sons, 1997
- [ 17 ] Liu Y J, Zhu T, Zhao D F, et al. Investigation of the hygroscopic properties of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and internally mixed  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCO}_3$  particles by micro-Raman spectrometry[J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8 (23): 7205-7215
- [ 18 ] Zhao D F, Zhu T, Chen Q, et al. Raman micro-spectrometry as a technique for investigating heterogeneous reactions on individual atmospheric particles[J]. *Science China-Chemistry*, 2011, 54 (1): 154-160
- [ 19 ] Spinner E. Vibration-spectral studies of carboxylate ions. 3. sodium formate  $\text{HCO}_2\text{Na}$  and  $\text{DCO}_2\text{Na}$ -raman-spectral depolarisation ratios in aqueous solution and band splitting in solid-state infrared spectrum[J]. *Chem Soc B-Phys Org*, 1967, (9): 879-885
- [ 20 ] Pohl M, Pieck A, Hanewinkel C, et al. Raman study of formic acid and surface formate adsorbed on cold-deposited copper films[J]. *J Raman Spectrosc*, 1996, 27 (11): 805-809
- [ 21 ] Olbert-Majkut A, Ahokas J, Lundell J, et al. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices [J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 468 (4/6): 176-183
- [ 22 ] Wu L Y, Tong S R, Hou S Q, et al. Influence of temperature on the heterogeneous reaction of formic acid on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116 (42): 10390-10396

## Heterogeneous reactions of HCOOH on individual atmospheric particle by Raman micro-spectrometry

WU Lingyan    TONG Shengrui    GE Maofa\*

(Beijing National Laboratory for Molecular Science (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China)

### ABSTRACT

A Raman micro-spectrometry method was developed to investigate heterogeneous reactions on individual particles. And the method was applied to the reaction of HCOOH on the surface of individual  $\text{CaCO}_3$  particles in the present study. The experimental results show that Raman micro-spectrometry can obtain information of chemical composition, product distribution and microscopic morphology at the same time. Through comparing the Raman spectra at room temperature and low temperature, it is found that temperature play an important role in the heterogeneous reactions. Moreover, gaseous HCOOH was observed to transform to crystalline HCOOH. The results may be useful to understand the heterogeneous reactions in the atmospheric environment.

**Keywords:** heterogeneous reaction, Raman micro-spectrometry, organic acid.