

咪唑类物质的气溶胶飞行时间质谱研究

刘海鹏^{1,2}, 顾学军¹, 胡长进¹, 汪程程^{1,2}, 陈 军³, 刘付轶³, 张为俊^{1,4}

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学研究生院, 安徽 合肥 230026;

3. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029;

4. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026)

摘要:使用气溶胶激光飞行时间质谱(AL-TOF MS)和基于同步辐射光源的热解吸/可调谐真空紫外飞行时间光电离气溶胶质谱(TD-VUV-TOF-PIA MS)对7种咪唑类物质(咪唑、咪唑-2-甲醛、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、1-正丁基咪唑)进行分析,获得了每种样品在2种不同电离方式下的指纹图谱。前者主要获得这些样品物质的碎片峰信息,后者则主要获得含有完整母体峰的质谱信息。用上述标准样品的指纹图谱对乙二醛-硫酸铵溶液喷雾产生二次有机气溶胶(SOA)的质谱进行识别。通过咪唑样品的AL-TOF MS特征峰组合,可以解析出乙二醛与硫酸铵经水相反应生成咪唑类物质。由TD-VUV-TOF-PIA MS获得的咪唑样品在不同光子能量下的质谱特征,可以确认上述水相反应生成的咪唑类物质中含有咪唑与咪唑-2-甲醛。这两种方法互为补充,可为准确评估SOA水相形成贡献,以及完善气溶胶模式模拟提供数据支持。

关键词:咪唑;水相气溶胶;气溶胶激光飞行时间质谱(AL-TOF MS);同步辐射

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2020)01-0048-09

doi:10.7538/zpxb.2019.0016

Study on Several Imidazoles by Aerosol Time of Flight Mass Spectrometry

LIU Hai-peng^{1,2}, GU Xue-jun¹, HU Chang-jin¹, WANG Cheng-cheng^{1,2},

CHEN Jun³, LIU Fu-yi³, ZHANG Wei-jun^{1,4}

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China,

Hefei 230029, China; 4. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Secondary organic aerosol (SOA) has an important impact on the atmospheric environment, climate and human health. It has become clear that aqueous chemical processes occurring in cloud droplets and wet atmospheric particles are an important

收稿日期:2019-01-28;修回日期:2019-04-09

基金项目:国家自然科学基金(U1832184,41575126,41375147)资助

作者简介:刘海鹏(1992—),男(汉族),河南人,硕士研究生,环境科学专业。E-mail: lhpeng@mail.ustc.edu.cn

通信作者:顾学军(1967—),男(汉族),安徽人,副研究员,从事大气物理与大气化学研究。E-mail: xjgu@aiofm.ac.cn

网络出版时间:2019-11-11;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20191111.1448.008.html>

source of SOA. Reactions of glyoxal and ammonium sulfate (AS) in bulk solution and aerosol water can irreversibly formation of light absorbing organic nitrogen compounds. The generation of nitrogen-containing organics, for example, imidazoles are of particular interest because this reaction is not photochemically induced and therefore can occur in the dark, has the potential to form light-absorbing “brown carbon” products that can directly impact radiative forcing. However, due to the low yield of imidazoles in the aqueous phase reaction, it is very difficult to identify and analyze the products. Most of the existing results are obtained based on solution systems using off-line methods. The importance of these reactions in the atmosphere, especially the surface of atmospheric aerosols, needs further research. In this study, the mass spectra of seven imidazole samples (imidazole, imidazole-2-carbaldehyde, 2-methylimidazole, 4-methylimidazole, 1-ethylimidazole, 2-ethylimidazole, 1-*n*-butylimidazole) were analyzed by aerosol laser time-of-flight mass spectrometer (AL-TOF MS) and thermal desorption/tunable vacuum ultraviolet time-of-flight photoionization aerosol mass spectrometer (TD-VUV-TOF-PIA MS) based on synchrotron radiation source. A series of solutions of imidazoles were prepared using purified water or ethanol. Each solution was atomized by compressed air using a TSI constant output atomizer, the droplets output from the atomizer were passed through a diffusion dryer, then introduced into the mass spectrometer. AL-TOF MS used a 266 nm pulsed laser as the ionization source, which provided both positive and negative mass spectra, more than 200 particles mass spectra were used to obtain an average MS for each solution. The main advantages of TD-VUV-TOF-PIA MS are its tuneability of synchrotron photoionization photon energy and “soft ionization”, which minimise molecular fragmentation. The energy range used in this research was 8-12 eV. The two complementary techniques had a different ionization mechanism and would favour the formation of different ions. The aim of these works was to identify tracer ions for glyoxal and ammonium sulfate aqueous phase reaction. Fingerprint spectra of each sample in two different ionization modes were obtained. AL-TOF MS mainly obtained the fragment peaks information of these samples, and the other mainly obtained the mass spectrum containing the intact parent peak. The mass spectrum of the above mentioned standard sample was used to identify the secondary organic aerosol sprayed by the glyoxal-ammonium sulfate solution. Through the combination of AL-TOF MS characteristic peaks of the imidazole samples, it can be identified that the imidazoles are formed by the reaction of glyoxal and ammonium sulfate in the aqueous phase aerosol. The mass spectrometric characteristics of the imidazole samples obtained by TD-VUV-TOF-PIAMS under different photon energies confirmed that the imidazole species produced by the above aqueous phase reaction contained imidazole and imidazole-2-formaldehyde.

Key words: imidazole; aqueous phase aerosol; aerosol laser time-of-flight mass spectrometer(AL-TOF MS); synchrotron radiation

水相反应是大气中二次有机气溶胶(SOA)生成的重要途径,通过分析水相反应产物可以更好地理水相反应过程及反应机理^[1-3]。大

气中最具代表性的水相反应模型为硫酸铵-乙二醛水相反应体系。硫酸铵是大气中普遍存在的吸湿性较强的无机盐,每年乙二醛的排放量

约为 45 Tg,在大气中分布广泛,且在水相中有较高的亨利系数,能够通过气-液分配转移到水相中。硫酸铵-乙二醛会在云、雾、水相气溶胶中经过光氧化、酸催化等反应形成有机酸、低聚物、酯和咪唑类物质,水分蒸发后,低挥发性物质保留在颗粒相中形成 SOA。气溶胶水相反应的影响因素较多,包括颗粒的酸碱性、粒径、水溶性气体的混合比、相对湿度、光照条件等,反应过程较复杂。

目前,检测水相反应的粒子相产物的化学组分常采用离线的光谱、质谱、液相色谱-质谱联用技术^[4-8]。Galloway 等^[9]采用光化学烟雾箱系统,模拟了乙二醛与硫酸铵在有、无光照条件下的水相反应过程,并采用高分辨气溶胶质谱技术对产物进行分析。该课题组首次报道了产物中含有 C—N 的吸光物质咪唑-2-甲醛(IC),并发现只有在光照条件下才会生成有机硫化物。Dehaan 等^[10]模拟了乙二醛和甲胺在云滴中的反应,并用电喷雾质谱、核磁共振等方法对反应产生的 SOA 进行分析,发现产生了低聚物和甲基咪唑等物质。Lee 等^[11]模拟了乙二醛分别与含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 及 NH_4Cl 溶液的喷雾产生液滴的快速蒸发过程,上述 3 个反应均产生了含 C—N 的吸光物质,其中硫酸铵溶液中 C—N 产率最大,当向 NH_4NO_3 及 NH_4Cl 溶液中添加 Na_2SO_4 后, C—N 产率明显上升。可见,乙二醛与铵盐反应可产生含 C—N 的吸光物质,而 SO_4^{2-} 能加速此反应进程。Kampf 等^[12]系统地研究了乙二醛与硫酸铵在溶液中的反应,并用高效液相色谱-电喷雾串联质谱(HPLC-ESI-MS/MS)技术对产物进行分析,发现了多种咪唑类物质,首次报道了水相反应产物中有 2,2'-联咪唑生成。虽然双环咪唑的产量比咪唑-2-甲醛低,但其在 280 nm 的摩尔吸光系数很大,被认为是该反应在 280 nm 吸收带的主要贡献者,在大气化学中有着重要意义。Yu 等^[13]利用紫外-可见光谱、电喷雾离子化飞行时间质谱(ESI-TOF MS)和核磁共振谱等技术对乙二醛-硫酸铵液相反应的动力学行为和反应产物进行研究,并认为咪唑符合一级动力学过程,咪唑-2-甲醛为二级动力学过程,该课题组还检测出反应产物中有 N-乙二醛取代的咪唑。Hamilton 等^[14]在

欧洲室外大型光反应烟雾箱(EUPHORE)中模拟了乙二醛-硫酸铵在自然光和无光照条件下的反应,并用多种离线、在线手段对反应产物进行识别,除了咪唑类物质外,他们还发现在光照条件下会产生 1,2,5-恶二唑。

咪唑及其衍生物在紫外-可见波段的吸光特性使这些吸光物质在大气气溶胶中形成后,可以在数小时到数天的时间里改变种子气溶胶的光学性质,对大气“棕碳”有着潜在的重要贡献。该反应可在无光照条件下进行,对夜间化学也具有重要意义。但是由于咪唑类物质在水相反应中的产率很低,给产物识别和机理解析造成很大困难。现有结果大多采用离线方法,基于溶液体系获得的,这些反应在大气中,尤其在大气气溶胶表面的反应过程还需要进一步研究。

与常规的质谱技术(EI、CI、ESI、MALDI 等)相比,气溶胶激光飞行时间质谱(AL-TOF MS)和基于同步辐射光源的热解吸/可调谐真空紫外飞行时间光电离子气溶胶质谱(TD-VUV-TOF-PIA MS)具有可直接对气溶胶相的颗粒样品进行在线质谱分析的优势。AL-TOF MS 采用紫外脉冲激光作为电离源,是一种“硬电离”技术,谱图碎片多,解析困难。但是,AL-TOF MS 可以检测正、负离子,适合分析含氮、氧等杂原子的电负性大的咪唑类物质^[15-17],且可获得单颗粒的质谱数据,有助于研究气溶胶的混合态分布情况。TD-VUV-TOF-PIA MS 采用同步辐射单光子电离方法,是一种“软电离”技术,谱图简单,碎片少,由于采用了可调谐同步辐射光源,可通过扫描波长获得光电离效率谱对产物进行分析。Schwell 等^[18]使用 VUV 同步辐射光电离质谱分析了气相咪唑的光解离、光电离质谱和光电离效率谱(PIE),但未见对气溶胶相的研究报道。

本工作拟采用 AL-TOF MS 和 TD-VUV-TOF-PIA MS 对 7 种咪唑类物质(咪唑、咪唑-2-甲醛、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、1-正丁基咪唑)进行分析,两种方法各有优势,互为补充,有助于提高对相关产物的识别,希望获得每种物质在不同电离方式下的指纹图谱,并利用这些特征谱对乙二醛-硫酸铵溶液喷雾产生的气溶胶进行研究。

1 实验方法

1.1 仪器与装置

1.1.1 气溶胶激光飞行时间质谱仪 AL-TOF MS可以在单颗粒层面上以实时在线的方式获取气溶胶的粒径和化学组成。该装置由本实验室自行搭建,包括气溶胶透镜进样系统、空气动力学粒径测量系统和单极性直线式飞行时间质谱仪^[19]。通过改变离子源电极板的极性可分别对正、负离子进行探测。由于脉冲电离激光能量的波动及气溶胶在电离光斑中位置的差异,会导致即使是单一的纯样品,其每张质谱图也会出现差异。为降低这种系统性问题给谱图解析带来的困难,实验中每种样品至少采集200个单颗粒的正、负离子质谱,以所有颗粒的平均质谱作为该物质的特征谱。实验中激光的功率密度约为 10^7 W/cm^3 。

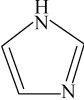
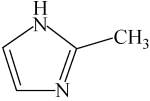
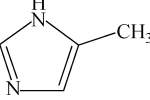
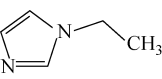
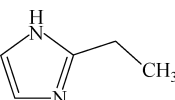
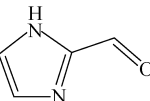
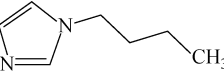
1.1.2 热解吸/可调谐真空紫外飞行时间光电离气溶胶质谱装置同步辐射 TD-VUV-TOF-PIA MS是合肥国家同步辐射实验室原子分子物理实验站上的气溶胶探测设备,该设备充分

利用了同步辐射光源的高光子密度、宽带可调谐的独特优势,在紫外-真空紫外区域可实现待测分子的单光子电离。该电离方式属于“软电离”,电离碎片较少,对产物的探测能力和效率都有大幅提高^[20]。该仪器的工作方式为热解吸-VUV电离,气溶胶进入束源室被位于离子源区的加热棒接收。实验中,加热棒保持在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,固相气溶胶经加热蒸发后,由VUV对气相分子电离,产生的离子由反射式飞行时间质谱仪检测。实验中固定激发光子能量,可以获得各种物质相应的质谱特征。如果连续扫描光子能量,检测不同 m/z 质谱峰强度的变化,可以得到不同物质分子的PIE,通过电离势或出现势的不同确定被测物质的化学组成。本实验VUV光子能量的扫描范围是 $8\sim 12\text{ eV}$ 。

1.2 样品与试剂

7种咪唑类样品和硫酸铵、乙二醛水溶液:均为Adamas试剂公司产品。7种咪唑类物质的名称、化学式、结构式和相对分子质量列于表1。

表 1 7 种咪唑样品的参数
Table 1 Parameters of 7 imidazole samples

化合物 Compounds	化学式 Chemical formula	结构式 Structural formula	相对分子质量 Molecular weight
咪唑	C ₃ H ₄ N ₂		68
2-甲基咪唑	C ₄ H ₆ N ₂		82
4-甲基咪唑	C ₄ H ₆ N ₂		82
1-乙基咪唑	C ₅ H ₈ N ₂		96
2-乙基咪唑	C ₅ H ₈ N ₂		96
咪唑-2-甲醛	C ₄ H ₄ N ₂ O		96
1-正丁基咪唑	C ₇ H ₁₂ N ₂		124

称量 0.5 g 咪唑样品于 0.2 L 酒精中,硫酸铵和乙二醛的浓度均为 1 mol/L。用 TSI 9302 雾化气溶胶发生器将上述溶液以喷雾方式产生气溶胶,并经过硅胶干燥管干燥后直接进入质谱仪进行分析。

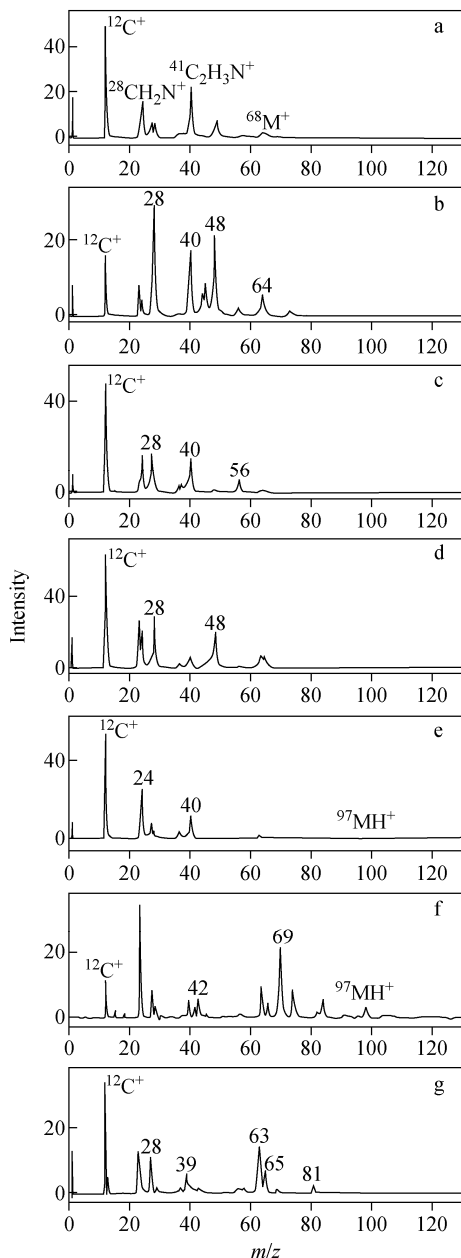
2 结果与讨论

通过 AL-TOF MS 正离子模式获得的 7 种咪唑样品的质谱图示于图 1。每种物质都有很强的 $^{12}\text{C}^+$ 峰,表明激光电离会造成咪唑类有机分子的充分碎裂。尽管如此,依然能观察到有些样品有母离子或质子化的母离子产生。

咪唑是五元环结构,较稳定,从质谱图上可以观察到母离子峰 $^{68}\text{M}^+$,为该物质的检测提供了依据。碎片峰 m/z 41 可能是母体丢失 HCN 后得到的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$, m/z 28 可能是 CH_2N^+ ,在 m/z 39、40 处有弱的离子峰产生。对比 NIST 数据库给出的咪唑电子轰击质谱图发现,虽然两者采用不同的电离方式,其特征质谱非常相似,表明激光电离用于咪唑分子的检测是可行的。

2-甲基咪唑和 4-甲基咪唑是同分异构体,二者的质谱图非常相似,均没有观察到母离子信号,且碎片种类相差不大,但是每种碎片的相对强度明显不同。其中, m/z 40 可能为 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$, m/z 56 可能是母体分子被电离后 C—N 键断开,丢失咪唑五元环内相连的 2 个甲基,生成 $\text{CH}_3\text{C}(\text{N})\text{NH}^+$,也可能是 2 个 C—N 键均断开,生成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2^+$,这两种不同的分子结构质量数均是 56。 m/z 48 可能为有机气溶胶质谱中常见的碳团簇峰 C_4^+ 。 m/z 64 可能是母体丢失甲基及环上的 H 原子形成的 C_3N_2^+ 碎片。

1-乙基咪唑和 2-乙基咪唑是同分异构体,二者均产生一些咪唑类物质共有的碎片离子,区别是后者的质谱图上能观察到质子化的母离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 97)。咪唑-2-甲醛的分子质量与乙基咪唑相同,均为 96,是 7 种样品中唯一含有氧原子的分子,其质谱图上既可以观察到质子化的母离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 97),还有 1 个较强的峰 $[\text{M}-\text{CO}+\text{H}]^+$ (m/z 69),以及含氧原子的碎片峰 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ (m/z 42),这些碎片峰可以用来区分咪唑-2-甲醛与乙基咪唑。



注: a. 咪唑; b. 2-甲基咪唑; c. 4-甲基咪唑; d. 1-乙基咪唑; e. 2-乙基咪唑; f. 咪唑-2-甲醛; g. 1-正丁基咪唑

图 1 7 种咪唑样品的 AL-TOF MS 正离子质谱图

Fig. 1 AL-TOF MS positive ion mass spectra of seven imidazole samples

1-正丁基咪唑的相对分子质量为 124,其质谱图上最大质荷比的碎片峰为 m/z 81,可能为母体丢失 C_3H_7 形成的碎片; m/z 63、65 成对出现,可能是环上与 N 相连的基团脱落形成的 C_4HN^+ 、 $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}^+$ 碎片。

7 种咪唑样品的负离子模式图示于图 2,可以看出,每种物质均含有 CN^- (m/z 26),通常

CN⁻可作为含氮有机物的特征峰。除此之外,谱图上还出现了C_nN⁻(*n*为奇数),如图中多处标注的C₃N⁻(*m/z* 50)峰。另外,有机C_nH_{*m*}⁻碳团簇峰也普遍出现在咪唑类物质的质谱图中。1-乙基咪唑和2-乙基咪唑出现类母体离子峰M⁻,2-甲基咪唑与4-甲基咪唑丢失1个

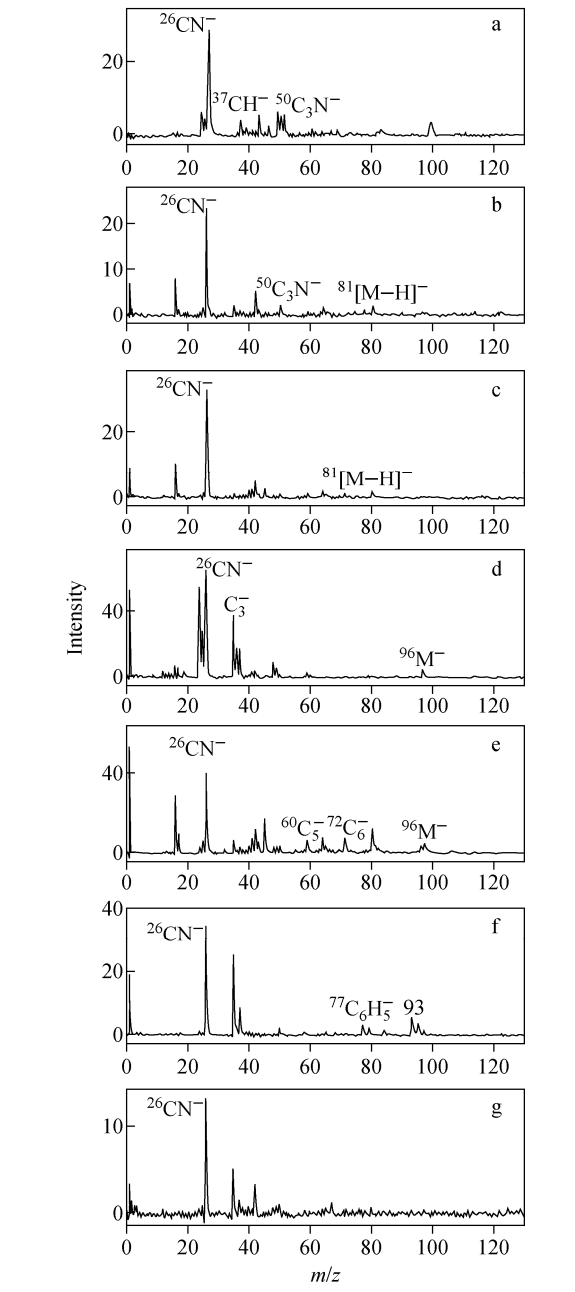
质子产生[M-H]⁻,其他3个样品则主要产生一些碎片离子。

尽管负离子模式下的质谱信息不如正离子模式丰富,但是负离子质谱中CN⁻特征峰可为识别咪唑这类含C—N的物质提供重要依据。利用正、负离子质谱互补,完善了质谱的指纹信息。

TD-VUV-TOF-PIA MS获得的7种咪唑样品主要质谱峰的出现势列于表2。实验光子能量扫描范围为8~12 eV,步长为30 meV。将出现势定义为:质谱图上出现相应的质谱峰时的光子能量。例如,当光子能量小于8.74 eV时,咪唑样品谱图上没有任何质谱峰;当光子能量调到8.74 eV时,谱图上出现了M⁺(*m/z* 68),为咪唑的母离子峰,当光子能量继续增加,母离子峰越来越强;当光子能量达到碎片的出现势时,质谱图上出现碎片峰。

目前,常用商品化VUV光源的发射波长为10.6 eV,通过研究该波长下的质谱特征,有望为研制基于商用VUV光源的、适合外场探测的便携式质谱仪提供参考。在发射波长10.6 eV下,7种咪唑物质的同步辐射光电离质谱图示于图3。可以看出,咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑的谱图很简单,只出现母离子峰。1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、咪唑-2-甲醛这3种物质除了产生信号较强的母离子峰外,还产生了*m/z* 82 碎片峰,而1-正丁基咪唑的母离子峰信号较弱,主要产生*m/z* 97 碎片离子。

咪唑及其衍生物是乙二醛与硫酸铵水相反应生成的主要吸光物质,在大气光化学及气溶胶光学特性中有着重要作用。由于这类物质产率很低,对其进行在线检测是难点。在获得7种咪唑物质的特征质谱基础上,对乙二醛-硫酸铵溶液喷雾产生气溶胶的质谱进行解析。AL-TOF MS获得的平均正、负离子质谱图示于图4。在正离子模式下,*m/z* 28、40、69、99 是咪唑类物质常见的特征峰,同时出现了可作为标记咪唑物质的特征峰,表明在乙二醛-硫酸铵喷雾气溶胶中生成了咪唑物质。在负离子模式下,*m/z* 26 为CN物质的特征峰,*m/z* 57 是乙二醛单体丢失1个质子形成的,*m/z* 45 可能是乙二醛的碎片,*m/z* 96 是某种咪唑物质或是SO₄⁻,尚无法确定。



注:a. 咪唑;b. 2-甲基咪唑;c. 4-甲基咪唑;d. 1-乙基咪唑;
e. 2-乙基咪唑;f. 咪唑-2-甲醛;g. 1-正丁基咪唑

图2 7种咪唑样品的AL-TOF MS负离子质谱图

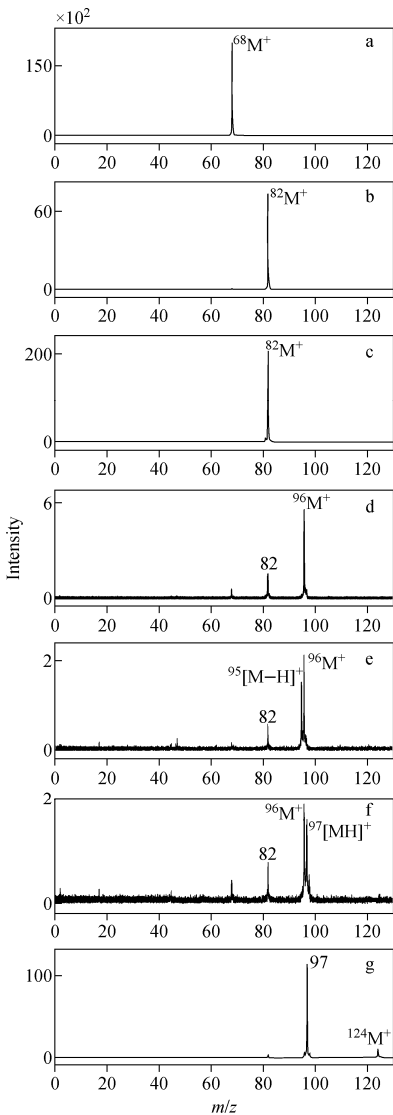
Fig.2 AL-TOF MS negative ion mass spectra of seven imidazole samples

表 2 VUV 光电离模式下,7 种咪唑样品主要质谱峰的出现势

Table 2 Potential of the main mass spectra peaks of the seven imidazole samples at the VUV photoionization mode

样品 Samples	质谱峰出现势 Potential/eV						
	<i>m/z</i> 68	<i>m/z</i> 69	<i>m/z</i> 81	<i>m/z</i> 82	<i>m/z</i> 96	<i>m/z</i> 97	<i>m/z</i> 124
咪唑	<u>8.74</u>	—	—	—	—	—	—
2-甲基咪唑	9.01	—	10.51	<u>8.29</u>	—	—	—
4-甲基咪唑	8.91	—	10.19	<u>8.21</u>	—	—	—
1-乙基咪唑	9.19	—	10.51	8.71	<u>8.39</u>	—	—
2-乙基咪唑	10.24	—	10.56	10.03	<u>8.21</u>	8.35	—
咪唑-2-甲醛	9.91	11.05	11.05	9.55	<u>9.16</u>	9.46	—
1-正丁基咪唑	9.28	11.13	—	9.10	—	8.95	<u>8.24</u>

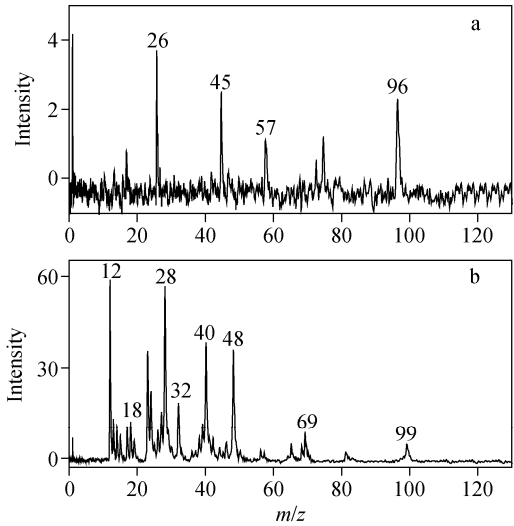
注:下划线为相应物质母体的出现势,均小于 10 eV



注:a. 咪唑;b. 2-甲基咪唑;c. 4-甲基咪唑;d. 1-乙基咪唑;
e. 2-乙基咪唑;f. 咪唑-2-甲醛;g. 1-正丁基咪唑

图 3 7 种咪唑样品的 TD-VUV-TOF-PIA MS 质谱图

Fig. 3 Mass spectra of seven imidazole samples
by TD-VUV-TOF-PIA MS



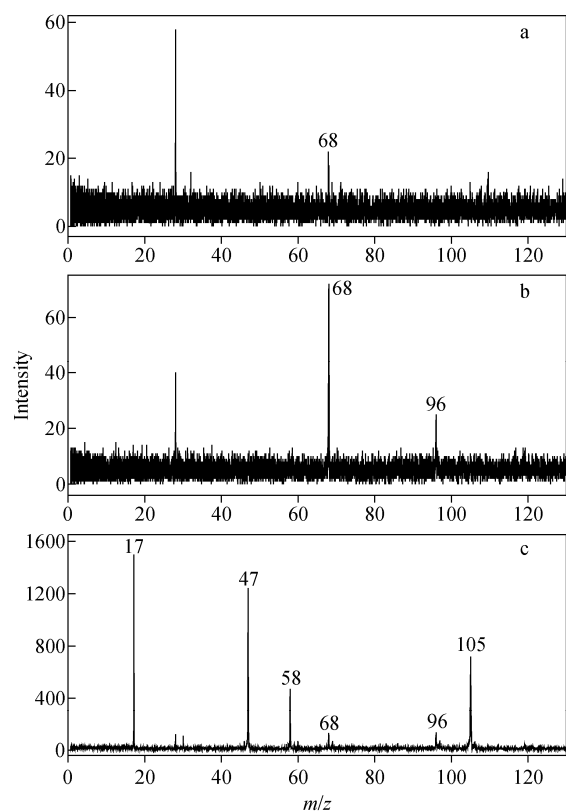
注:a. 负离子模式;b. 正离子模式

图 4 乙二醛-硫酸铵喷雾气溶胶的 AL-TOF MS 质谱图

Fig. 4 Mass spectra of glyoxal-ammonium sulfate
spray aerosol by AL-TOF MS

乙二醛-硫酸铵喷雾气溶胶在 8.87、9.17、10.60 eV 光子能量下,热解吸温度保持在 150 ℃ 时的 TD-VUV-TOF-PIA MS 图示于图 5。当光子能量为 10.6 eV 时,质谱图上可以观察到 m/z 17、47、58、68、96、105 峰,其中 m/z 47、58、105 为乙二醛单体或低聚物的碎片^[21], m/z 68、96 可标识为咪唑类物质。由表 2 可知,7 种咪唑物质都会产生 m/z 68 峰,1-乙基咪唑、2-乙基咪唑和咪唑-2-甲醛会产生 m/z 96 峰,仅依据 10.6 eV 这单一能量下的质谱无法确定这 2 个峰的归属。当光子能量调谐至 8.87 eV 时,质谱图上仅出现 m/z 68,从表 2 可知,该能量下只有咪唑会产生 m/z 68。当光子能量调谐至 9.17 eV 时,质谱图上出现了 m/z 96

峰,由表 2 知,2 种乙基咪唑 m/z 96 母离子峰的出现势均低于 8.4 eV,而咪唑-2-甲醛母体峰的出现势在 9.16 eV,可见,此处 m/z 96 峰可归属于咪唑-2-甲醛的母离子。在乙二醛-硫酸铵气溶胶反应体系生成的众多含 CN 物质中,咪唑-2-甲醛是目前唯一能用离线方法确认的产物,本研究以在线方式探测到了该产物。



注:a. 8.87 eV;b. 9.17 eV;c. 10.6 eV

图 5 乙二醛-硫酸铵喷雾气溶胶在不同光子能量下的 TD-VUV-TOF-PIA MS 质谱图

Fig. 5 Mass spectra of glyoxal-ammonium sulfate spray aerosol under different photon energy by TD-VUV-TOF-PIA MS

3 结论

本文分别采用 AL-TOF MS 和 TD-VUV-TOF-PIA MS 两种气溶胶质谱技术研究 7 种咪唑样品,获得了相关物质在不同电离方式下的气溶胶相特征质谱,并依据这些特征谱峰对乙二醛-硫酸铵水相反应所生成的气溶胶产物进行解析。AL-TOF MS 虽然难于获得准确的母体分子信息,但是依据质谱图上组合的特征峰依然可以获得气溶胶类的归属,在气溶胶外

场探测方面有着重要作用;TD-VUV-TOF-PIA MS 基于同步辐射大科学装置,更适合开展实验室模拟研究,其“软电离”和光子扫描特性有助于提高对反应产物、反应机理和反应动力学的认识。

SOA 对全球及区域环境和气候变化影响的不确定性很大程度上来源于对 SOA 本身认知的不确定性。近年来的研究表明,水相过程产生的 SOA 与传统气相过程对 SOA 的贡献相当。通过对乙二醛-硫酸铵这一典型水相气溶胶反应体系的研究,有助于解析乙二醛等水溶性有机气体在大气中的迁移和转化规律及源汇平衡,可为准确评估 SOA 水相形成贡献、以及完善气溶胶模式模拟提供基础数据。

参考文献:

- [1] ALYSSA A R, ALEXIA D L, MICHELLE H P, MELISSA M G, DAVID H. Formaldehyde and acetaldehyde increase aqueous-phase production of imidazoles in methylglyoxal/amine mixtures: quantifying a secondary organic aerosol formation mechanism[J]. Environ Sci Technol Lett, 2017, (4): 234-239.
- [2] WU Z J, WANG Y, TAN T Y, ZHU Y S, LI M R, SHANG D J, WANG H C, LU K D, GUO S, ZENG L M, ZHANG Y H. Aerosol liquid water driven by anthropogenic inorganic salts: implying its key role in haze formation over the north China plain[J]. Environ Sci Technol Lett, 2018, (5): 160-166.
- [3] FU T M, DANIEL J J, FOLKARD W, JOHN P B, MIHALIS V, DAVEN K H. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols[J]. J Geophys Res, 2008, 113: D15303.
- [4] 祁骞,周兴华,王文兴. 二次有机气溶胶的水相形成研究[J]. 化学进展, 2014, 26 (2/3): 458-466.
- [5] QI Qian, ZHOU Xuehua, WANG Wenxing. Studies on formation of aqueous secondary organic aerosols[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26 (2/3): 458-466(in Chinese).
- [5] 叶招莲,瞿珍秀,马帅帅,盖鑫磊. 气溶胶水相反生成二次有机气溶胶研究进展[J]. 环境科学, 2018, 38(8): 3 954-3 964.
- YE Zhaolian, QU Zhenxiu, MA Shuaishuai,

- GAI Xinlei. Secondary organic aerosols from aqueous reaction of aerosol water[J]. *Environmental Science*, 2018, 38(8): 3 954-3 964 (in Chinese).
- [6] TRAINICL M, ABO RIZIQ A, LAVIL A, FLORES J M, RUDICH Y. The optical, physical and chemical properties of the products of glyoxal uptake on ammonium sulfate seed aerosols[J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 9 697-9 707.
- [7] LIGGIO J, LI S M, MCLAREN R. Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: identification of acetals and sulfate esters[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(6): 1 532-1 541.
- [8] LIGGIO J, LI S M, MCLAREN R. Reactive uptake of glyoxal by particulate matter[J]. *J Geophys Res*, 2005, 110: D10304.
- [9] GALLOWAY M M, CHHABRA P S, CHAN A W H, SURRATT J D, FLAGAN R C, SEINFELD J H, KEUTSCH F N. Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 3 331-3 345.
- [10] DEHAAN D O, TOLBERT M A, JIMENEZ J L. Atmospheric condensed-phase reactions of glyoxal with methylamine[J]. *Geophys Res Lett*, 2009, 36(11): 11 819-11 824.
- [11] LEE A K Y, ZHAO R, LI R, LIGGIO J, LI S M, ABBATT J P D. Formation of light absorbing organo-nitrogen species from evaporation of droplets containing glyoxal and ammonium sulfate[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 12 819-12 826.
- [12] KAMPF C J, JAKOB R, HOFFMANN T. Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system-implications for light-absorbing material in atmospheric aerosols[J]. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 6 323-6 333.
- [13] YU G, BAYER A R, GALLOWAY M M, KORSHAVN K J, FRY C J, KEUTSCH F N. Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(15): 6 336-6 342.
- [14] HAMILTON J F, BAEZA R M T, FINESSI E, RICKARD A R, HEALY R M, PEPPE S, ADAMS T J, DANIELS M J S, BALL S M, GOODALL A, MONKS P S, BORRAS E, MUÑOZ A. Online and offline mass spectrometric study of the impact of oxidation and ageing on glyoxal chemistry and uptake onto ammonium sulfate aerosols[J]. *Faraday Discuss*, 2013, 165: 447-472.
- [15] SILVA P J, PRATHER K A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2000, 72(15): 3 553-3 562.
- [16] NOBLE C A, PRATHER K A. Real-time measurement of correlated size and composition profiles of individual atmospheric aerosol particles [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(9): 2 667-2 680.
- [17] SALT K, NOBLE C A, PRATHER K A. Aerodynamic particle sizing versus light scattering intensity measurement as methods for real-time particle sizing coupled with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1996, 68(1): 230-234.
- [18] SCHWELL M, JOCHIMS H W, BAUMGARTEL H, LEACH S. VUV photophysics and dissociative photoionization of pyrimidine, purine, imidazole and benzimidazole in the 7-18 eV photon energy range[J]. *Chemical Physics*, 2008, 353(1/2/3): 145-162.
- [19] HUANG M Q, HAO L Q, CAI S Y, GU X J, ZHANG W X, HU C J, WANG Z Y, FANG L, ZHANG W J. Effects of inorganic seed aerosols on the particulate products of aged 1,3,5-trimethylbenzene secondary organic aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 152: 490-502.
- [20] FANG W Z, GONG L, ZHANG Q, CAO M Q, LI Y Q, SHENG L S. Measurements of secondary organic aerosol formed from OH-initiated photo-oxidation of isoprene using online photoionization aerosol mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(7): 3 898-3 904.
- [21] ROMERO M T B, LEVREL F G, MAHJOUB A, ARZA V L, GARCIA G A, NAHON L. A smog chamber study coupling a photoionization aerosol electron/ion spectrometer to VUV synchrotron radiation: organic and inorganic-organic mixed aerosol analysis[J]. *Eur Phys J D*, 2016, 70: 154-164.