

贺泓, 刘永春, 曲久辉. 2009. 环境微界面过程的原位和在线研究方法 [J]. 环境科学学报, 29(1): 11 - 20

He H, Liu Y C, Qu J H. 2009. *In situ* and online research methods for micro-interface processes in environment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(1): 11 - 20

环境微界面过程的原位和在线研究方法

贺泓*, 刘永春, 曲久辉

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

收稿日期: 2008-10-17 录用日期: 2008-11-19

摘要: 环境微界面过程是污染物在各环境要素中迁移转化的基本过程, 也是研究污染控制方法的基础. 发展原位和在线研究方法, 对于揭示污染物在环境微界面的迁移转化规律和进行污染控制过程的研究具有重要意义. 本文基于环境微界面过程的基本特征, 在针对多相环境催化的原位研究方法基础上, 分析了用于环境微界面过程的原位和在线研究方法所面临的挑战和相应对策, 主要介绍了红外光谱、拉曼光谱和质谱等技术, 在气固环境微界面过程原位研究中的应用, 提出了发展环境微界面过程原位和在线研究方法体系的构想.

关键词: 环境微界面; 原位和在线研究方法; 红外光谱; 拉曼光谱; 努森池 质谱

文章编号: 0253-2468(2009)01-11-10 中图分类号: X131 文献标识码: A

In situ and online research methods for micro-interface processes in environment

HE Hong*, LU Yongchun, QU Jiuhui

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 17 October 2008; accepted 19 November 2008

Abstract: Micro-interface processes are the primary processes for the transportation and transformation of pollutants in environment, and are also the basis for developing environmental pollution control technologies. It is important to develop *in situ* and online research techniques for the exploration of the transfer and transformation of pollutants on micro-interface. On the basis of the characteristics of micro-interface processes in environment and the *in situ* research methods applied in environmental heterogeneous catalysis, the challenge and countermeasure during the study of micro-interface processes were discussed. The application of infrared, Raman and mass spectroscopies in micro-interface processes study between solid and gas phase were also discussed in this article. Finally, the framework of *in situ* and online research methodology for micro-interface processes in environment was proposed.

Keywords: micro-interface processes; *in situ* and online research techniques; infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; Knudsen cell-mass spectroscopy

1 引言 (Introduction)

环境微界面是各主要环境要素的基本特征之一, 也是联系不同环境介质的桥梁. 例如, 水环境中底泥、悬浮物与水之间构成的界面; 土壤环境中土壤、根际与其间填充介质 (液体或气体) 之间构成的界面; 大气环境中地表、水面以及大气颗粒物与大气之间构成的界面. 环境中界面因具有高表面自由能而可吸附污染物, 这一过程将导致污染物在不同环境介质之间的分配、迁移和传输; 界面中表面原子构成的微观结构或团簇可成为某些催化反应的

活性中心, 从而影响污染物的转化过程. 此外, 微界面过程也是包括物理、化学和生物方法在内的环境污染控制的基础. 因此, 环境微界面过程是环境化学和环境污染控制研究的重要内容, 也是近年来环境化学研究的前沿. 与多相催化一样, 环境微界面过程包括吸附、表面反应和脱附等基本过程. 表面反应过程对污染物的存在形态、化学特性、行为和生态效应等具有重要影响. 例如, 多环芳烃 (PAHs) 在土壤或颗粒物表面经非均相氧化生成醌、酮等化合物 (Perraudin *et al*, 2007), 除产物毒性发生显著变化以外, 产物极性的变化也将导致其在环境介质

基金项目: 国家创新研究群体科学基金 (No. 50621804); 国家自然科学基金 (No. 40775081)

Supported by the Funds for Creative Research Groups of China (No. 50621804) and the National Natural Science Foundation of China (No. 40775081)

作者简介: 贺泓 (1965—), 男, 研究员 (理学博士), E-mail: honghe@rcees.ac.cn; *通讯作者 (责任作者)

Biography: HE Hong (1965—), male, professor (Ph. D.), E-mail: honghe@rcees.ac.cn; * Corresponding author

中的分配特性和在生物体中的富集特性发生显著变化.因此,研究污染物的环境微界面过程具有重要的环境意义和科学意义.

真实的环境微界面具有组成多样性、介质和反应过程复杂性的特点.因此,环境化学家更多的是离线分析环境微界面过程中反应物和产物的结构与分布,进而反推污染物在微界面上的反应过程.这种非原位的研究方法,很难全面获得界面过程的微观机制.因此,发展原位或在线研究方法,在分子水平上研究污染物在气-固、液-固界面过程中的微观机制,并从动力学角度考察污染物的环境微界面过程对污染物的迁移转化的影响,将具有重要的环境意义.由于环境微界面过程与环境多相催化过程之间具有显著的相似性,使得环境微界面过程研究在一定程度上可借鉴近年来在多相催化领域发展起来的原位和在线研究方法.但是,与多相催化研究一样,利用表面科学方法进行环境微界面过程研究时也面临着“压力和材料的差异 (Pressure and materials gaps)” (贺泓, 2003; Zaera, 2002). 需要指出的是,与环境多相催化原位研究相比,环境微界面过程的原位研究面临着更大的挑战.因为自然环境微界面过程作为多介质和多过程的复合体系,其中的污染物浓度远远低于污染控制中需要处理的浓度;同时,参与反应的环境微界面的组成和结构比环境多相催化的催化剂更为复杂.这些特征在一定程度上进一步放大了压力和材料的差异,并增加了原位研究的难度.

据我们所知,目前将环境微界面作为一门学科体系进行的研究还未见报道.本文作者在已有研究基础上简要介绍了环境微界面过程的基本特点和可用于气固环境微界面过程原位和在线研究的方法和构想.

2 环境微界面过程的基本特点 (Characteristics of micro-interface processes in environment)

1) 真实环境中,大多污染物的浓度极低.例如,大气环境中,浓度较高的 NO_2 和 SO_2 的平均浓度也仅为 0.3×10^{-9} 和 $0.01 \sim 0.1 \times 10^{-9}$ (体积比) (Ertl, 1999),即使在污染大气中 NO_2 的最高浓度也仅为 250×10^{-9} (体积比) (Underwood *et al.*, 1999);而 PAHs 的气相浓度为 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 至 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 水平 (Chang *et al.*, 2006), PAHs 在颗粒物中的浓度也只有几个 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Schauer *et al.*, 2003);又如有机氯化物在底泥中的浓度为几个 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

(Villeneuve *et al.*, 2000).因此,要在接近真实环境条件下研究这些污染物的环境微界面过程,特别是实现原位或在线研究,要求研究手段具有极高的灵敏度和极低的检测限.然而,现阶段在环境监测领域,研究人员通常需要进行富集浓缩等前处理才可实现目标污染物的定量分析 (Schauer *et al.*, 2003).因此,环境微界面过程的原位或在线研究中,研究人员不得不将污染物的浓度提高到研究手段可检测的水平.事实上,这种变通的方法,人为地导致了所谓的“压力的差异”.据此得到的反应机理的可靠性仅仅局限于反应机理不随表面覆盖度变化而变化的环境微界面过程.

2) 真实环境微界面本身组成极为复杂.以水环境中悬浮颗粒物为例,如图 1 所示,除天然矿物质以外,其表面往往还覆盖有 Fe 和 Mn 的氧化物、有机物以及微生物膜 (Brown Jr, 2001).大气颗粒物也包括矿质氧化物、海盐、硫酸铵、有机物和微生物等 (Ertl, 1999),即使是单纯的矿质氧化物也往往是由数种甚至数十种矿物和多种晶型的化合物组成的复合体系 (刘永春等, 2007a).这种复杂的界面组成和结构使得要在真实环境条件下和分子水平上研究污染物的微界面过程面临着相当大的困难 (Brown Jr, 2001).目前,实验室研究更多的是利用单一模型化合物模拟污染物的环境微界面过程 (Al-Abadleh and Grassian, 2003).显然,这种模拟结果的可靠性完全取决于所选用的模型化合物对真实环境微界面的代表性.另一方面,真实环境微界面中不同界面组成之间的协同效应也是不可忽视的因素.例如,本研究组研究发现,常温下羰基硫 (OCS) 可在单一矿质氧化物上发生非均相水解和氧化反应 (He *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2006; 2007b; 2008a),而在真实矿质氧化物上基本不反应.这是因为,如前所述真实环境微界面表面常常覆盖了一定量的无机和有机物,这些化合物虽然并不参与反应,但对于特定的微界面过程其可改变微界面的介质特性,从而影响污染物在微界面的吸附特性.因此,这种模型化的研究方法,事实上造成了环境微界面过程研究的“材料的差异”.

3) 在真实环境中,水是影响环境微界面过程的重要介质.一方面,水分子如何与环境微界面作用,本身就是一个值得研究的课题 (Brown Jr, 2001).另一方面,水分子的参与使得污染物的环境微界面过程变得更加复杂.例如,水环境中,如图 1 所示,水分

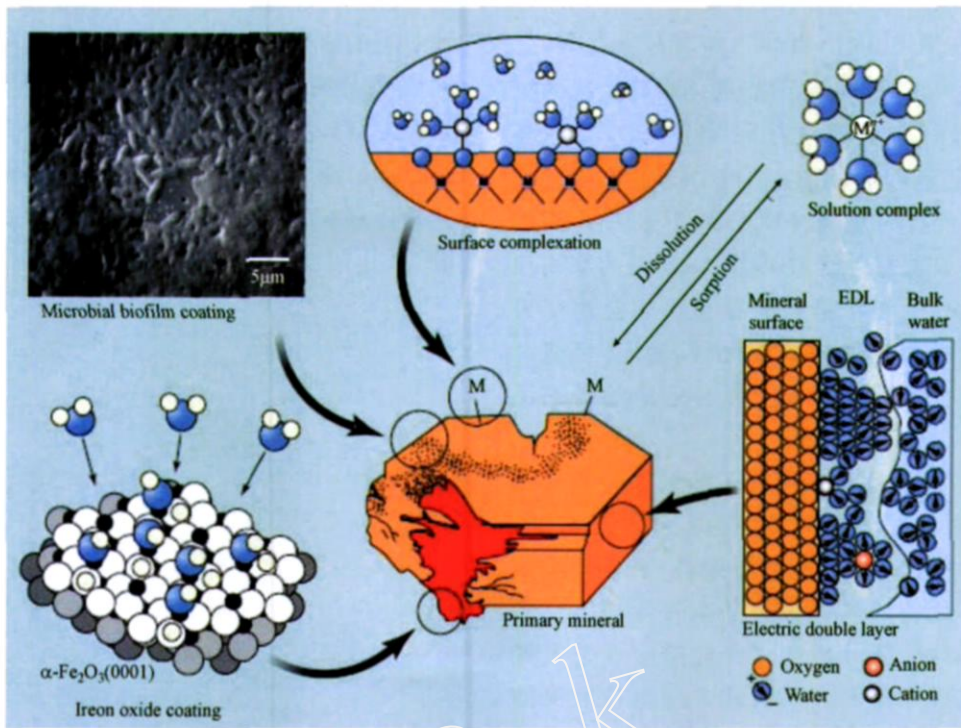


图 1 环境微界面组成和结构示意图 (Brown Jr, 2001)

Fig 1 Schematic diagram of the components and structure of micro-interface in environment(Brown Jr, 2001)

子参与环境微界面双电层的形成,而双电层对污染物在界面上的吸附、扩散具有重要的影响. 又比如,二氧化碳(CO_2)在矿质氧化物上的反应是环境中碳循环的一个重要过程;而有研究者发现,水分子的存在对于碳酸盐、碳酸氢盐的形成具有显著的影响(Baltrusaitis *et al*, 2007). 事实上,大气和土壤环境常常是气、液、固构成的三相界面,介质特征更为复杂.

4)真实环境是多种污染物共存的. 2种或者2种以上的污染物在同一界面上都可发生吸附或反应时,不同过程之间常常存在加和、协同或拮抗效应,使得真实的环境微界面过程非常复杂. 例如,本研究组研究发现,二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)在矿质氧化物(Al_2O_3)上就存在显著的协同过程,如图2所示(Ma *et al*, 2008). 室温下,单一的 NO_x 在 Al_2O_3 上主要通过亚硝酸盐(1230 cm^{-1})

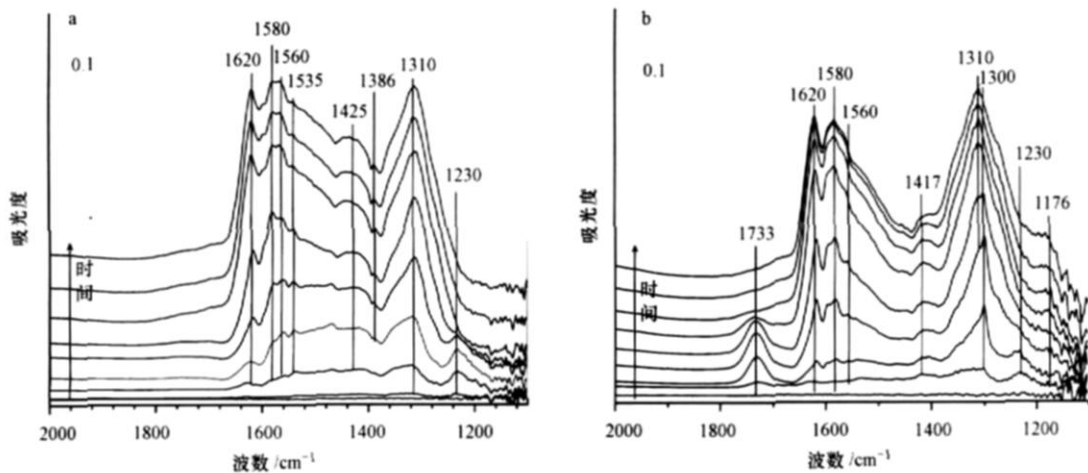


图 2 NO_x 和 SO_2 在 Al_2O_3 表面的协同效应 (a 单独通入 NO_2 的红外谱图, b 同时通入 NO_2 与 SO_2 的红外谱图) (Ma *et al*, 2008)

Fig 2 Synergistic effect for the heterogeneous reaction of NO_2 and SO_2 on Al_2O_3 (a NO_2 alone, b NO_2 and SO_2)

中间体最终生成各种构型的硝酸盐,单一的 SO_2 在 Al_2O_3 上主要生成 S(IV) ;当 SO_2 和 NO_x 共存时,氮氧化物通过 N_2O_4 (1733 cm^{-1}) 中间体最终生成硝酸盐,而表面 S(IV) 也被氧化为 S(VI) (SO_4^{2-} , 1176 cm^{-1}). 又比如,最近本研究组研究 OCS 在矿质氧化物上的非均相反应时发现, NO_x 、 SO_2 以及 CO_2 等酸性气体的存在显著抑制了 OCS 在 MgO 上的非均相反应. 也就是说,一种污染物的存在可能会改变另一种污染物微界面过程的微观机制. 然而,目前对于不同污染物在环境微界面上复合效应的研究还非常有限.

综上所述,发展环境微界面过程的原位和在线研究方法,必须兼顾真实环境中污染物浓度极低、环境微界面本身组成和结构的复杂性、真实环境微界面过程的多介质和多过程等基本特征;其中,高灵敏度、低检测限、高分辨和多介质适应性是发展环境微界面过程原位和在线研究方法亟待解决的问题. 由于研究手段的限制,环境化学家还不得不对研究对象和研究体系进行适当简化,而这种简化的方法也是现阶段认识复杂微界面过程的必然选择.

3 环境微界面过程的原位和在线研究方法 (*in situ* and online research methods for micro-interface processes in environment)

3.1 光谱方法在环境微界面过程原位研究中的应用

众所周知,基于分子的振转跃迁和价电子跃迁的红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱以及紫外可见光谱被广泛用于物质的定性定量分析. 由于光子的传播不受真空度的限制,当共存介质对所需鉴定物质无光谱干扰或干扰较小时,通过巧妙设计原位反应池,光谱方法可在常压条件下实现环境微界面过程的原位研究,从而较有效地解决前面提及的“压力的差异”. 一般而言,常规光谱方法的时间分辨率可到毫秒级,可以容易地获得稳态表面产物和寿命较长的反应中间体的结构信息;而对于时间分辨光谱,时间分辨率可达到纳秒级,可对表面短寿命瞬态物种进行原位表征 (Sakai *et al.*, 2007).

1) 红外光谱. 目前,原位红外光谱已经在多相催化领域获得了广泛的应用,同样也适用于环境微界面过程的原位研究. 透射 (Transmission)、衰减全反射 (ATR)、反射吸收 (RAS)、漫反射 (DRIFTS) 等模式都可用于环境微界面过程的原位研究. 其中透

射、反射吸收和漫反射红外光谱较多的用于气-固界面过程的研究,而衰减全反射更方便用于气-液界面和固-液界面的研究. 图 3 为可用于环境微界面原位研究的红外反应池. 图 3a 为 Grassian (2002) 设计的透射原位池. 粉末样品涂覆在 $1/2$ 钨网上,调节入射光透过颗粒物样品或者未负载样品的空白钨栅部分,可分别获得颗粒物表面和气相的红外光谱信息;分析颗粒物表面特定官能团随反应条件的变

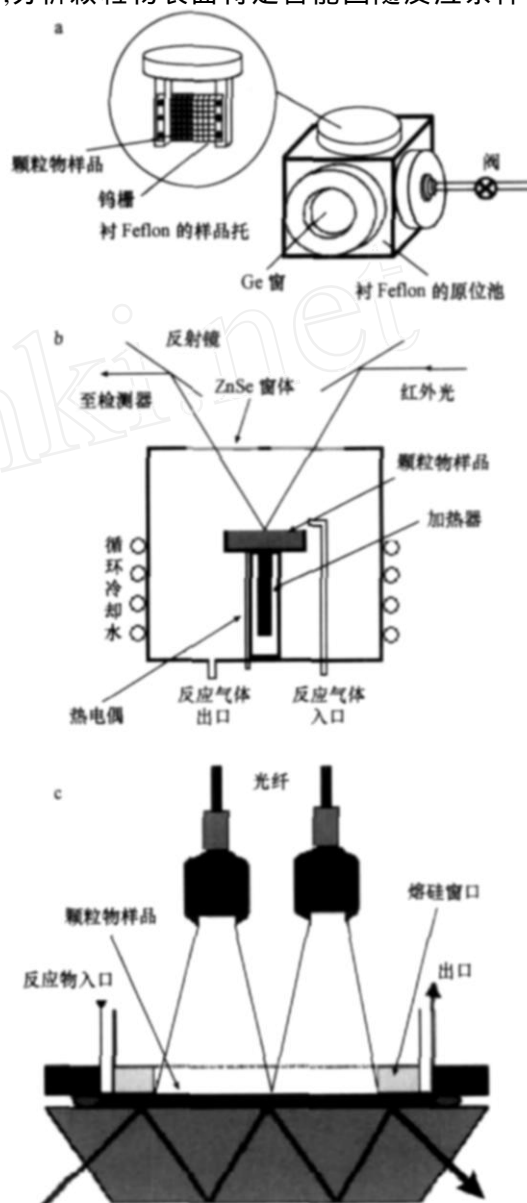


图 3 可用于环境微界面过程原位研究的样品池示意图 (a 透射红外光谱原位样品池 (Grassian, 2002), b 漫反射红外光谱原位池 (贺泓, 2003), c 多次衰减全反射原位池 (Dolanc and B Ügi, 2006))

Fig 3 Schematic diagram of *in situ* infrared reactor suitable for studying the micro-interface process in environment (a transmission infrared reactor, b DRIFTS reactor, c ATR)

化,如反应气体压力、反应温度、时间、颗粒物质量等,可获得界面反应机理的相关信息.由于涂覆的样品很薄,即使是不透明的样品,如碳黑(Soot)也可使用该原位池,从而原位研究其表面的反应过程.图3b为典型的漫反射原位反应池,粉末样品置于可精确控温的陶瓷坩埚内,通过精确控制原位池中气体的压力、温度、湿度等可实现环境微界面过程的原位研究(贺泓,2003).图3c是可用于环境微界面光化学过程研究的衰减全反射原位池的示意图.将颗粒物样品均匀负载在Ge或者ZnSe晶片上,红外光传播过程中与颗粒物表面($1\mu\text{m}$ 以内)接触一次发生一次全反射,经过多次衰减后到达检测器,可用于固液界面和气固界面反应过程的原位研究(Dolamic and B ürgi, 2006).需要指出的是,水的光谱干扰是红外光谱方法必须面对的问题,所以上述原位池中前2种仅适用于气固界面过程的原位研究,而ATR原位池对含水体系也具有很好的适应性.

痕量气体在有机或无机颗粒物表面的非均相反应,一方面会影响痕量气体的大气化学循环;另一方面,还会改变颗粒物本身的表面性质,从而对全球气候产生显著影响(Aubin and Abbatt, 2006; Ravishankara, 1997).例如,Grassian研究组利用透射原位池研究了 HNO_3 、 NO_x 、 SO_2 和 CO_2 等在各种矿质氧化物和Soot样品上的非均相反应(Baltrusaitis *et al*, 2007; Grassian, 2002; Underwood *et al*, 1999; Usher *et al*, 2002),原位检测了非均相反应生成的硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)、硫酸盐(SO_4^{2-})、碳酸盐(CO_3^{2-})和碳酸氢盐(HCO_3^-)等表面物种.有研究者在研究 HNO_3 与 CaCO_3 非均相反应的过程中,原位观察到了中间体表面碳酸(H_2CO_3)的生成(Al-Hosney and Grassian, 2004).油酸常常作为大气颗粒物中不饱和和有机物的模型化合物,非均相氧化过程会导致其产物吸水性的变化,而被广泛关注.Hung等(2005)利用衰减全反射原位池研究了油酸与 NO_3 自由基和臭氧的反应,原位观察到了有机硝酸酯($-\text{ONO}_2$)、硝基化合物($-\text{NO}_2$)、有机过氧硝酸酯($-\text{O}_2\text{NO}_2$)以及醛酮酯等表面物种.光催化是具有潜在应用前景的污染控制方法,而催化反应的界面过程是光催化研究的核心问题之一.衰减全反射除了可很好地用于上述有机液膜表面反应原位研究以外,还可对水溶液中的固液界面光化学和非光化

学反应过程进行原位研究.例如,Dolamic等(2006)利用ATR原位池研究了水溶液中马来酸在 TiO_2 表面的光催化降解过程(图4).图4中a为无光照条件下, $10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 马来酸水溶液在 TiO_2 表面吸附的红外光谱;b和c为反应体系在紫外光照射7min和20min时表面物种的红外光谱,紫外光照射下马来酸的吸收峰显著减弱,而在1708、1690、1421和 1275cm^{-1} 处出现草酸根(2个羧基分别单齿吸附)物种的吸收峰;图中d~f为反应后在无光条件下纯水清洗催化剂表面的光谱,可观察到表面吸附的马来酸的脱附,草酸根的表面浓度变化不显著.Parikh等(2008)利用ATR研究了水溶液中As(III)在锰氧化物表面快速氧化为As(V)的反应动力学,揭示了As在土壤和水环境界面的转化规律.本研究组利用漫反射红外原位池系统研究了气相中惰性的OCS在各种矿质氧化物上的非均相反应(He *et al*, 2005; Liu *et al*, 2006; Liu *et al*, 2007b),并原位

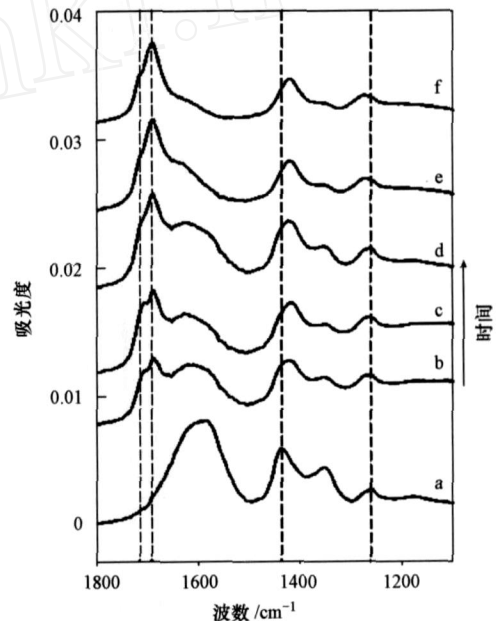


图4 马来酸水溶液在 TiO_2 表面的光催化反应过程的衰减全反射红外光谱(a $10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 马来酸水溶液通过 TiO_2 膜的红外光谱,b,c UV照射7min和20min的光谱,d~f纯水无光洗涤样品的光谱)(Dolamic and B ürgi, 2006)

Fig 4 Series of ATR-IR spectra of malonic acid on TiO_2 (Spectrum (a) was recorded in the dark while a solution of malonic acid ($10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) was flowing over the TiO_2 film. Spectra (b) and (c) were recorded while illuminating the TiO_2 film and simultaneously flowing malonic acid solution ($10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) at 7 and 20 min, respectively. Spectra (d) ~ (f) were subsequently recorded in the dark while flowing pure water over the TiO_2 film)

观察到了羟基的消耗、关键反应中间体硫代碳酸氢盐 (HSCO_2^-)、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 等表面物种的生成. 图 5 为 OCS 在 MgO 表面非均相反应的原位红外光谱. 基于实验中观察的表面物种和气相产物的信息, 我们提出了 OCS 在矿质氧化物上非均相反应的反应机理: OCS 首先与氧化物表面羟基作用生成 HSCO_2^- ; HSCO_2^- 一方面可在表面氧和表面羟基作用下氧化为 HSO_3^- 和 CO_2 , 另一方面也可在表面羟基或 H_2O 的作用下水解为 H_2S 和 CO_2 ; 生成的低价含硫化合物可进一步在矿质氧化物表面氧化物为 SO_4^{2-} (He *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2007b). 以上的研究使我们认识到 OCS 的环境微界面过程是其不可忽视的消耗途径, 同时提示催化水解和催化氧化反应是环境微界面上广泛发生的 2 类反应.

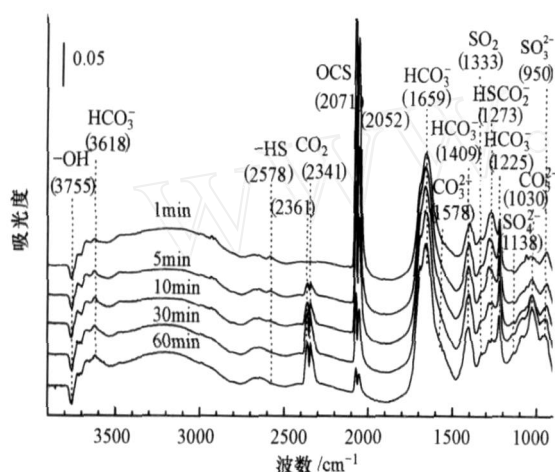


图 5 OCS 在 MgO 表面的非均相反应过程中的原位红外光谱 (Liu *et al.*, 2007b)

Fig 5 *in situ* infrared spectra for the heterogeneous reaction of OCS on MgO

2) 拉曼光谱. 由于红外光谱选律的限制, 有些表面吸附物种没有红外活性或者吸收太弱, 从而导致某些重要活性中间体的漏检; 在真实环境中, 水的强红外吸收对其它表面物种产生很强的干扰; 此外, 环境微界面的重要组分, 如 SO_2 、 Al_2O_3 等本身具有较强的红外吸收, 在 1000 cm^{-1} 以下几乎不透光, 因而难以获得高质量的光谱信息. 拉曼光谱与红外光谱在选律上具有不可替代的互补性, 而且水、 SO_2 、 Al_2O_3 等仅有微弱的拉曼活性. 拉曼光谱的峰形相对于红外光谱更加尖锐, 可有效提高其光谱

分辨率; 此外, 显微拉曼光谱技术具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的空间分辨率, 可实现单颗粒的环境微界面过程的原位研究 (陈琦等, 2005). 因此, 拉曼光谱对真实环境微界面过程的原位研究具有更好的适应性. 例如, 海盐颗粒与 NO_x 的非均相反应可为大气环境提供新的活性氯源, 而对臭氧耗损产生重要影响. 陈琦等 (2005) 利用显微拉曼光谱原位研究了 NO_2 在 NaCl 表面的非均相反应, 观察到 NaCl 表面生成了无红外活性的 NO_3^- 的对称伸缩振动峰 ($\text{vs. } 1067\text{ cm}^{-1}$), 根据 NO_3^- 的对称伸缩振动和面内弯曲振动 ($\text{, } 723\text{ cm}^{-1}$) 的强度比确认了表面反应生成的 NaNO_3 为无定形态.

如前所述, 拉曼光谱在低波数区间具有良好的光谱质量, 在获得环境微界面过程中表面物种信息的同时, 还可进行微界面本身结构在反应过程中变化的原位表征, 从而建立所研究体系的构效关系. 例如, 在催化研究中, Oyama 和 Zhang (1996) 利用拉曼光谱原位研究了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 上的催化氧化, 结果见图 6. 图中新鲜催化剂表面 984 cm^{-1} 处归属为 $\text{Mo}=\text{O}$ 的吸收峰. 在室温下吸附乙醇后, 2892 和 2872 cm^{-1} 处分别归属为 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}$ 位上吸附的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 物种中 CH_2 的伸缩振动峰. 同时, 由于乙醇吸附导致 $\text{Mo}=\text{O}$ 的表面浓度降低, 其吸收峰从 984 cm^{-1} 向低波数位移 (960 cm^{-1}). 当反应温度从 373 K 升高到 473 K 时, 催化剂表面 $\text{Mo}-\text{O}$ 位上吸附的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 物种逐渐消失; 同时, 由于 $\text{Mo}=\text{O}$ 键浓度增加, 其吸收峰又向高波数位移而逐渐恢复. 而 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 位上吸附的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 物种即使在 523 K 也没有消失. 由此说明, 催化剂表面 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 基本不参与乙醇的催化氧化, 而 $\text{Mo}=\text{O}$ 是其活性中心. 由此可见, 将拉曼光谱用于环境微界面过程原位研究也可望获得类似的信息, 从而促进对环境微界面过程微观机制的了解.

当然, 上述原位研究手段也存在着一些固有的缺陷. 例如, 在环境微界面过程中, 反应中间体的表面浓度较低. 事实上, 微界面过程中表面往往被与表面具有强键合作用, 但并不参与反应、甚至阻碍反应进行的表面物种所覆盖, 而如何甄别低浓度的反应中间体是环境微界面过程原位研究中必须面临的一个挑战 (贺泓, 2003; Zaera, 2002). 另一方面, 环境微界面过程中, 多种表面物种共存使得各表面物种之间存在严重的光谱重叠和干扰, 从而为

光谱解析和表面物种的确认带来极大的困难. 其中, 光谱重叠和干扰问题可借助导数光谱 (Pierce *et al*, 1990) 和二维相关光谱技术 (Noda, 1993) 提高其分辨率; 并根据二维相关光谱分析反应过程中不同物种的光谱强度随表面浓度变化的差异, 辅助进行光谱指认. 而对于拉曼光谱, 还面临着灵敏度

较低、荧光干扰等问题. 近年来, 紫外拉曼光谱技术的发展, 在避免荧光干扰和提高拉曼光谱的灵敏度方面都取得了较大的进展 (李灿, 2003). 因此, 可以预见拉曼光谱技术的进一步发展将极大促进环境微界面过程的原位研究水平.

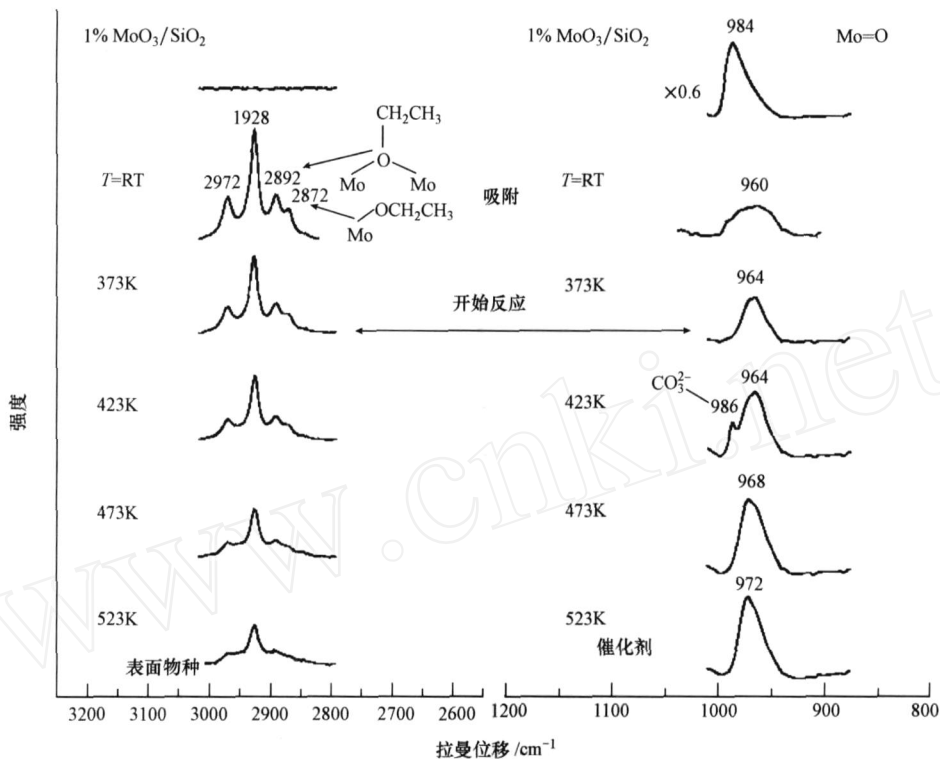


图 6 C_2H_5OH 在 MoO_3/SiO_2 上的催化氧化 (Oyama *et al*, 1996)

Fig 6 Catalytic oxidation of C_2H_5OH on MoO_3/SiO_2

3.2 质谱方法在环境微界面过程在线研究中的应用

光谱方法对于研究环境微界面反应过程中表面物种的检测具有独特的优势. 但是, 对于没有红外或拉曼活性的物种, 单一的光谱方法显得无能为力; 而质谱方法的高灵敏度和快速响应特性以及较强的定性定量检测能力, 使其可用于环境微界面过程的在线研究, 并获得反应机理和反应动力学的信息.

众所周知, 质谱必须在高真空或超高真空条件下工作. 如果将反应器直接与质谱连接, 势必将样品置于低压气氛中工作, 从而产生“压力的差异”. 对于反应机理不随表面覆盖度变化的体系, 该方法仍然可获得反应通道和反应动力学的有用信息. 例如, 属于低压流动反应器的努森池质谱 (Knudsen Cell Mass spectrometer) 在大气环境化学领域被广泛

用于反应动力学研究 (Fenter and Rossi, 1996; Gebel and Finlayson-Pitts, 2001; Grassian, 2002). 图 7 是本研究组自行设计构建的努森池质谱的工作示意图, 其由努森池反应器、过渡真空腔、质谱真空腔 3 段腔体构成, 每段腔体的压力由独立的真空规测定, 真空系统分别由 2 台分子泵和对应的前级机械泵构成. 粉末样品置于努森池反应器的样品池中, 经原位预处理后关闭样品盖, 通入反应气体至质谱信号达稳态后开启样品盖, 将样品暴露于反应气氛中. 该系统一方面利用质谱同步在线检测反应物与产物的信号可获得反应通道的信息; 另一方面, 由于努森池中气体分子平均自由程大于腔体的尺寸而处于分子流状态可简化数据处理, 获得气-固界面反应的摄取系数. 我们利用该系统在线检测到了 OCS 在 $\gamma-Al_2O_3$ 、 MgO 等矿质氧化物上非均相反应过程中 H_2S 和 CO_2 的生成 (见图 8), 并测得了

OCS在各种矿质氧化物上的摄取系数 (Liu *et al.*, 2008a; 2008b). 这些数据有助于估算大气颗粒物表

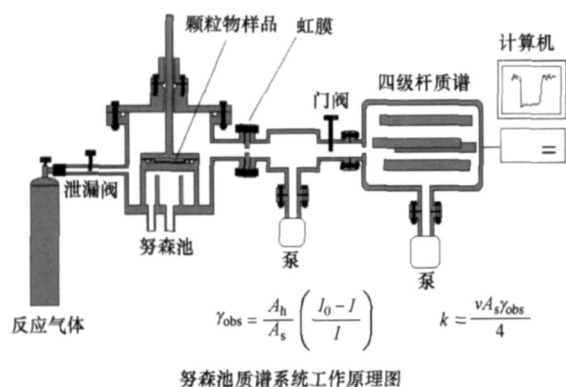


图 7 努森池质谱系统示意图

Fig 7 Schematic diagram of Knudsen cell mass spectroscopy system

面上 OCS 的消耗通量,进而可定量估计其对大气硫循环和大气化学的贡献。

如果要在常压下将质谱用于环境微界面过程在线研究,其关键技术在于实现质谱的高真空和反应器的常压之间的连接.毛细管取样技术可成功解决上述问题.例如,已经商品化的 Hiden-HPR 20 质谱利用内径为 0.02 ~ 0.03 mm 的熔硅毛细管与质谱进样口连接,可对反应器中常压至 76 Torr 的反应气氛直接取样.我们也利用该系统研究了 OCS 在 MgO 上的非均相反应,并在线检测到了 H₂S 和 CO₂ 的生成,实验结果与努森池质谱以及红外光谱实验的结果是一致的.同样的,毛细管质谱技术也可应用于在线研究挥发和半挥发性组分的固液环境微界面过程。

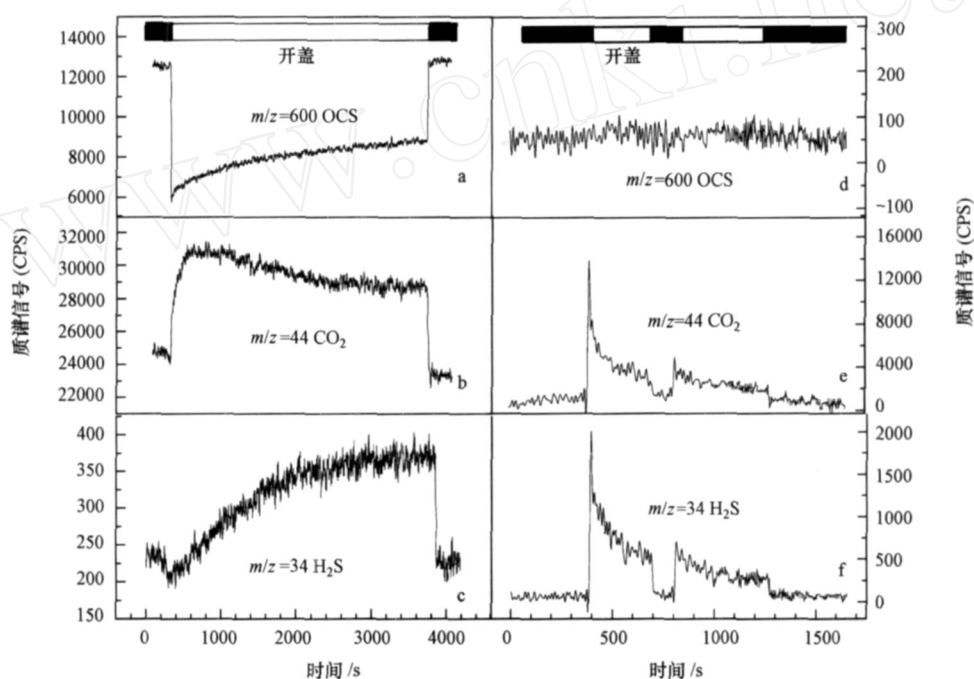


Fig 8 Uptake of OCS and its gas phase products on MgO at 300 K (the left panel); and *in situ* desorption of surface species on MgO at 300 K in vacuum (the right panel)

4 结语 (Conclusions)

尽管环境微界面过程是环境化学和环境污染控制的基础,但目前国内外对适用于环境微界面过程原位和在线研究方法的开发还相对滞后,尤其是液-固界面过程原位研究的方法还相对薄弱.本文仅从光谱和质谱技术的角度简要阐述了可用于环境微界面过程原位研究的方法.为了在原子、分子

水平上全面揭示环境微界面过程的本质,除了需要对表面物种和气相物种进行原位和在线表征以外,还需要对反应过程中环境微界面本身的形貌进行原位表征,从而实现反应机理、反应动力学和构效关系三位一体的研究方法.图 9 从定性表征、定量表征和形貌表征 3 方面提出了发展环境微界面过程原位和在线研究的构想。

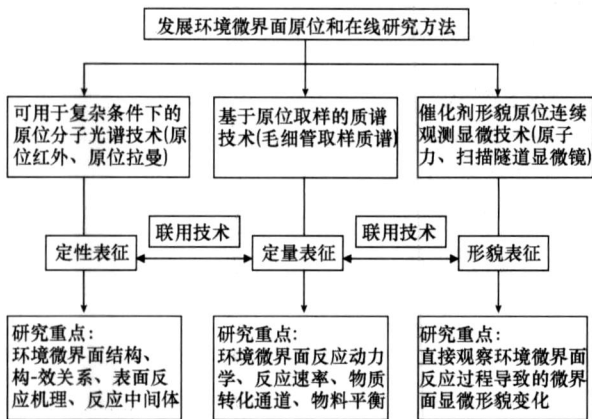


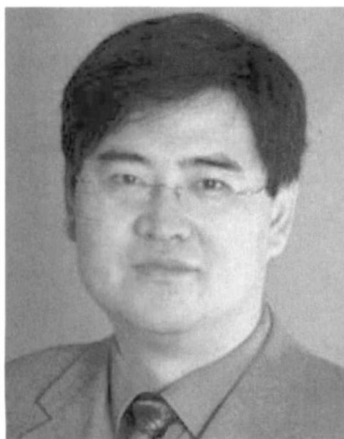
图9 环境微界面原位和在线研究方法的构想

Fig. 9 Framework of *in situ* and online research methods for micro-interface processes in environment

环境微界面过程的定性表征新方法:重点发展可用于复杂条件下的原位分子光谱技术(原位红外、原位拉曼等),建立研究环境微界面结构、构效关系、反应中间体和界面反应机理的新方法。

环境微界面过程的定量表征方法:重点发展基于原位取样的质谱技术(微区毛细管取样质谱),建立研究环境微界面反应动力学、反应速率、物质转化通道、物料平衡等新方法。

环境微界面的原位形貌表征新方法:重点发展环境微界面原位连续观测的显微技术(原子力显微镜、扫描隧道显微镜),实现环境微界面过程导致的显微形貌变化的直接观察。继续发展各种环境微界面原位和在线研究手段之间的匹配和联用技术,建立环境微界面原位和在线研究方法体系。



责任作者简介:贺泓(1965—),男,日本东京大学理学博士,中国科学院生态环境研究中心研究员,博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者。主要学术兼职:中国科学院生态环境研究中心学术和学位委员会委员,中国化学会环境化学专业委员会委员,中国化学会催化专业委员会委员,

Catalysis Today编委(2004~2007), Catalysis Letters编委(2007至今)。目前,以环境催化和非均相大气化学过程为研究方向,形成了以表面科学和材料科学为基础的催化反应机理、催化体系设计和污染物催化净化方法的研究体系。主要

研究课题包括 NO_x 的催化净化机制与应用技术原理;柴油尾气催化净化应用研究;典型温室气体的催化消除;室内空气常温催化消毒净化技术;非均相大气化学过程。在国内外发表学术论文 130 余篇,其中有 115 篇被 SCI 所收录。回国后申请国家发明专利 23 项,其中已经授权 6 项,有 6 项专利技术转让给企业实施应用,实现了良好的经济效益和社会效益。2004 年在中国科学院百人计划终期评估中被评为优秀,同年又获得国家杰出青年基金资助;2005 年获得 GM(通用)中国科技成就奖,2005~2006 年连续两年获得中国科学院优秀研究生导师称号,培养的博士生连续两年获得中国科学院优秀博士论文奖励;2006 年获中国科学院研究生院优秀教师奖,并入选新世纪百千万人才工程国家级人选;2008 年获科技奥运先进个人称号。联系方式:北京市海淀区双清路 18 号,邮政编码:100085, Tel: +86-10-62849123, E-mail: honghe@rcees.ac.cn, http://hehong.rcees.ac.cn/.

参考文献 (References):

- Al-Abadleh H A, Grassian V H. 2003. Oxide surfaces as environmental interfaces [J]. Surf Sci Rep, 52: 63—161
- Al-Hosney H A, Grassian V H. 2004. Carbonic acid: An important intermediate in the surface chemistry of calcium carbonate [J]. J Am Chem Soc, 126: 8068—8069
- Aubin D G, Abbatt J P. 2006. Laboratory measurements of the thermodynamics of adsorption of small aromatic gases to n-hexane soot surfaces [J]. Environ Sci Technol, 40: 179—187
- Baltusaitis J, Schuttlefield J D, Zeiter E, et al. 2007. Surface reactions of carbon dioxide at the adsorbed water-oxide interface [J]. J Phys Chem C, 111: 14870—14880
- Brown Jr G E. 2001. How minerals react with water [J]. Science, 294: 67—70
- Chang K F, Fang G C, Cheng J C, et al. 2006. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: a review from 1994 to 2004 [J]. Environ Poll, 142: 388—396
- 陈琦, 朱彤, 李宏军, 等. 2005. 大气颗粒物表面非均相化学反应的显微 Raman 光谱原位研究 [J]. 自然科学进展, 15(12): 1518—1522
- Chen Q, Zhu T, Li H J, et al. 2005. *in situ* Microscopy-Raman spectroscopy study for heterogeneous reactions on atmospheric particles [J]. Prog Nat Sci, 15(12): 1518—1522 (in Chinese)
- Dolamic I, B ügi T. 2006. Photoassisted decomposition of malonic acid on TiO_2 studied by *in situ* attenuated total reflection infrared spectroscopy [J]. J Phys Chem B, 110: 14898—14904
- Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J. 1999. Environmental catalysis [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 213—215
- Fenter F F, Rossi M J. 1996. Heterogeneous kinetics of HONO on H_2SO_4 solutions and on ice: activation of HCl [J]. J Phys Chem, 100: 13765—13775
- Gebel M E, Finlayson-Pitts B J. 2001. Uptake and reaction of ClONO_2 on NaCl and synthetic sea salt [J]. J Phys Chem A, 105: 5178—

- 5187
- Grassian V H. 2002. Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: implications for the chemical balance of the troposphere [J]. *J Phys Chem A*, 106: 860—877
- 贺泓. 2003. 环境多相催化研究过程中的表面科学研究方法 [J]. *环境科学学报*, 23(2): 224—229
- He H. 2003. Role of surface science in environmental heterogeneous catalysis [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23(2): 224—229 (in Chinese)
- He H, Liu J F, Mu Y J, *et al* 2005. Heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on atmospheric particles and alumina [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 9637—9642
- Hung H M, Katrib Y, Martin S T. 2005. Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical [J]. *J Phys Chem (A)*, 109: 4517—4530
- 李灿, 李美俊. 2003. 拉曼光谱在催化研究中的应用进展 [J]. *分子催化*, 17(3): 213—240
- Li C, Li M J. 2003. Application of Raman spectroscopy in the catalysis studies [J]. *J Mol Catal (China)*, 17(3): 213—240 (in Chinese)
- Liu J F, Yu Y B, Mu Y J, *et al* 2006. Mechanism of heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on Al_2O_3 : An *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy investigation [J]. *J Phys Chem (B)*, 110: 3225—3230
- 刘永春, 贺泓. 2007a. 大气颗粒物化学组成分析 [J]. *化学进展*, 19(10): 1620—1631
- Liu Y C, He H. 2007a. Analysis of chemical composition of atmospheric particles [J]. *Prog Chem*, 19(10): 1620—1631 (in Chinese)
- Liu Y C, He H, Xu W Q, *et al* 2007b. Mechanism of heterogeneous reaction of carbonyl sulfide on magnesium oxide [J]. *J Phys Chem (A)*, 111: 4333—4339
- Liu Y C, He H, Mu Y J. 2008a. Heterogeneous reactivity of carbonyl sulfide on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Atmos Environ*, 42: 960—969
- Liu Y C, He H, Ma Q X. 2008b. Temperature dependence of the heterogeneous reaction of carbonyl sulfide on magnesium oxide [J]. *J Phys Chem (A)*, 112: 2820—2826
- Ma Q X, Liu Y C, He H. 2008. Synergistic effect between NO_2 and SO_2 in their adsorption and reaction on $\gamma\text{-Alumina}$ [J]. *J Phys Chem (A)*, 112: 6630—6635
- Noda I. 1993. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 47: 1329—1336
- Oyama S T, Zhang W. 1996. True and spectator intermediates in catalysis: the case of ethanol oxidation on molybdenum oxide as observed by *in situ* laser Raman spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc*, 118: 7173—7177
- Parikh S J, Laferty B J, Sparks D L. 2008. An ATR-FTIR spectroscopic approach for measuring rapid kinetics at the mineral/water interface [J]. *J Coll Inter Sci*, 320: 177—185
- Perraudina E, Budzinskia H, Villenave E. 2007. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles [J]. *Atmos Environ*, 41: 6005—6017
- Pierce J A, Jackson R S, Van Every K W, *et al* 1990. Combined deconvolution and curve fitting for quantitative analysis of unresolved spectral bands [J]. *Anal Chem*, 62: 477—484
- Ravishankara A R. 1997. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere [J]. *Science*, 276: 1058—1065
- Sakai M, Kawashima Y, Takeda A, *et al* 2007. Far-field infrared super-resolution microscopy using picosecond time-resolved transient fluorescence detected R spectroscopy [J]. *Chem Phys Lett*, 439: 171—176
- Schauer C, Niessner R, Pöschl U. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts [J]. *Environ Sci Technol*, 37: 2861—2868
- Underwood G, Miller T M, Grassian V H. 1999. Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles [J]. *J Phys Chem (A)*, 103: 6184—6190
- Usher C R, Al-Hosney H, Carlos-Cuellar S, *et al* 2002. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles [J]. *J Geophys Res*, 107(D23): 4713—4722
- Villeneuve J P, de Mora S J, Cattini C, *et al* 2000. Determination of organochlorinated compounds and petroleum hydrocarbons in sediment sample AEA-408. Result from a worldwide intercalibration exercise [J]. *J Environ Monit*, 2: 524—528
- Zaera F. 2002. The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead [J]. *Surf Sci*, 500: 947—965