高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

# 苯光氧化形成硝基酚化合物的真空紫外光电离质谱研究

钱紫钞[1], 黄明强[1], 单晓斌[2], 盛六四[2], 胡长进[3], 顾学军[3], 赵卫雄[3], 张为俊[3]
(1. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 漳州 363000;
2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029;
3. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学实验室, 合肥 230031)

**摘要** 硝基酚化合物(NPs)是大气气溶胶中一类常见的含氮有机物组分, 主要来源是汽车尾气等人为源中的苯、甲苯等芳香化合物发生大气化学反应二次形成NPs. 本文利用烟雾箱模拟硝酸钠($NaNO_3$)细颗粒存在下苯光氧化产生二次有机气溶胶(SOA)的大气化学过程, 利用同步辐射真空紫外光电离气溶胶质谱仪(VUV-PIAMS)对苯SOA进行化学组分在线测量. 基于VUV-PIAMS测得的光电离质谱和各离子峰的光电离效率曲线, 获得了电离势定性分析组分结构. 实验结果表明, 当$NaNO_3$细颗粒存在时, 苯光氧化产生SOA的质量显著增加, SOA的光电离质谱新增 *m/z* 139, 155, 171, 184和200质谱峰, 这些质谱峰的电离势分别为(8.81±0.03), (9.36±0.03), (8.68±0.03), (8.75±0.03), (9.55±0.03)和(9.17±0.03) eV. 结合量子化学计算分析, 确定硝基苯酚、硝基邻苯二酚、硝基邻苯三酚、二硝基苯酚和二硝基邻苯二酚等NPs是$NaNO_3$细颗粒存在时苯SOA的主要组分. 研究结果为$NaNO_3$细颗粒存在背景下, 大气SOA颗粒NPs组分的来源指认和形成机理研究提供了实验依据.

**关键词** 硝基酚; 苯; 二次有机气溶胶; 同步辐射; 光电离质谱
**中图分类号** O657 **文献标志码** A doi: 10.7503/cjcu20250348

# Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry Study on the Formation of Nitrophenols Generated by Photooxidation of Benzene

QIAN Zichao[1], HUANG Mingqiang[1*], SHAN Xianbin[2], SHENG Liusi[2], HU Changjin[3], GU Xuejun[3], ZHAO Weixiong[3], Zhang Weijun[3]
(*1. Fujian Province Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou* 363000, *China*;
*2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei* 230029, *China*;
*3. Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei* 230031, *China*)

**Abstract** Nitrophenols (NPs) are a common type of nitrogen-containing organic components in atmospheric aerosols. Aromatic compounds such as benzene and toluene from vehicle exhaust and other anthropogenic sources can undergo atmospheric chemical reactions and secondary formation of NPs. The atmospheric chemical process for photooxidation of benzene in the presence of sodium nitrate ($NaNO_3$) fine particles to form secondary organic aerosol (SOA) was simulated with a smog chamber in this study. The on-line measurement of chemical components of benzene SOA was studied by using a synchrotron radiation vacuum ultraviolet photoionization aerosol mass

收稿日期: 2025-11-13. 网络首发日期: 2026-03-18.
联系人简介: 黄明强, 男, 博士, 教授, 主要从事大气化学方面的研究. E-mail: huangmingqiang@mnnu.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 42275136)和福建省自然科学基金(批准号: 2025J01972)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 42275136) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (No.2025J01972).

spectrometer (VUV-PIAMS). Based on the photoionization mass spectra and the photoionization efficiency curves of ion peaks detected by VUV-PIAMS, the ionization potentials were obtained for qualitative analysis of the chemical components. The experimental results demonstrated that in the presence of $NaNO_3$ fine particles, the mass of SOA produced by benzene photooxidation significantly increased. The photoionization mass spectra of SOA showed new peaks with *m/z* 139, 155, 171, 184 and 200, and the ionization potentials of these peaks were (8.81±0.03), (9.36±0.03), (8.68±0.03), (8.75±0.03), (9.55±0.03) and (9.17±0.03) eV, respectively. Combining quantum chemical calculations, it was analyzed and identified that NPs such as nitrophenol, nitrocatechol, nitropyrogallol, dinitrophenol and dinitrocatechol were the main components of benzene SOA in the presence of $NaNO_3$ fine particles. These provide the experimental basis for source identification and formation mechanism study of NPs components in atmospheric SOA particles under the background of the presence of $NaNO_3$ fine particles.

**Keywords** Nitrophenols; Benzene; Secondary organic aerosol; Synchrotron radiation; Photoionization mass spectra

苯环上的氢原子被羟基和硝基取代形成的硝基酚(NPs)是大气气溶胶颗粒中一类常见的含氮有机物[1,2]. 除了生物质燃烧等一次排放源外, 来源于机动车尾气、溶剂使用等人为源排放的苯、甲苯等苯系物在氮氧化合物($NO_x$)存在下, 可与OH自由基反应产生NPs. 苯系物与OH自由基主要发生加合反应形成酚类化合物. 产生的酚类化合物在OH自由基启动下与$NO_2$反应生成NPs, 并进一步形成二次有机气溶胶(SOA)[1,3~5]. NPs具有强刺激作用, 被人体吸收后可引发皮肤潮红、头昏、贫血及神经系统损伤等症状, 危害人类健康[1,6,7]. 此外, NPs含有N═O生色团, 是一类具有较强吸光能力的棕色碳[1,8]. 含有NPs的SOA颗粒能吸收、散射太阳光, 降低大气可见度[1,8,9], 其化学组分和形成过程的研究受到关注.

来源于交通、工业等人为源排放的无机细颗粒具有较大的比表面积, 可作为半挥发性气体凝结和反应中心, 从而影响SOA的产率和化学组分[10,11]. 硝酸钠($NaNO_3$)、硝酸铵等硝酸盐颗粒是大气中常见的无机细颗粒, 硝酸根离子($NO_3^-$)是大气气溶胶的主要无机组分[10]. 硝酸根离子虽然不能直接与有机物结合生成新产物, 但研究发现, 在水相溶液中$NO_3^-$在紫外光照射下会产生OH和$NO_2$自由基, 启动苯、萘等有机物发生硝化反应产生硝基苯酚、硝基萘酚等含氮有机产物[12~14]. 此外, 硝酸盐在光照下产生的亚硝酸(HONO)是大气中重要的含氮污染气体[15,16]. HONO光解产生OH和NO自由基, 其产生的OH自由基在对流层中能参与臭氧、过氧乙酰硝酸酯和细颗粒物等污染物的形成, NO自由基被氧化成$NO_2$后参与挥发性有机物的光氧化反应产生NPs等含氮有机物, 从而对空气质量产生重要影响[17,18]. 此外, 硝酸盐颗粒具有较大的比表面积, 有利于苯系物光氧化产生的酚类、醛类等产物凝结、反应并进入到微粒相, 从而改变SOA的化学组分和光学性质. 早期的研究侧重于开展相对湿度、硝酸盐浓度、卤素离子、铁和铝等重金属离子以及有机物种类与含量等对硝酸盐光解产生HONO的影响[15,16,19~21]. Ye等[22]的硝酸盐光解实验结果显示, 当硝酸盐颗粒存在有机组分时, 这些组分可通过供氢反应、光敏反应以及羟基自由基清除反应等方式, 促进硝酸盐光解生成HONO. Li等[23]研究了草酸、苹果酸等二羧酸混合物对硝酸钠光解产生HONO的影响, 结果表明, 二羧酸能够调控硝酸钠颗粒的相态和整体酸度, 导致HONO的生成量显著提升. 关于硝酸盐颗粒促进大气SOA的NPs组分形成研究则鲜见报道.

人们常用石英纤维等过滤器收集SOA颗粒, 用甲醇等超声提取后再利用液相色谱/质谱等测量NPs等组分[1,2,4,6]. 该离线检测方法采用色谱柱分离, 程序繁琐、分离时间长. 此外, 过滤收集、超声提取会破坏气溶胶原始态, 处理过程中会发生二次反应和部分组分的损失, 从而不能对NPs组分进行准确分析[1,6], 影响了对SOA颗粒NPs组分的检测和形成机理的研究. 在线的气溶胶质谱仪一般采用电子轰击或激光解吸电离, 容易使待测组分中的分子离子发生解离, 测得的质谱图含有主要组分的碎片峰[4,6,24]. 然而, SOA含有复杂的化学组分, 需“软电离”技术减少待测组分中分子离子的解离[6,24].

同步辐射是接近光速的带电粒子在磁场中偏转时沿切线方向发出的电磁辐射, 具有高强度、宽波谱及高准直性等特点[25], 其真空紫外光(VUV)波长范围在10~124 nm, 具有较强的能量. 当这种高能真空紫外光照射到样品(原子或分子)上时, 一个光子将其能量全部传递给一个电子, 电子挣脱原子核的束缚, 逃逸出来形成离子, 实现单光子电离. 当VUV光子的能量刚好能电离样品, 又不会过高导致

分子裂解，基本做到“软电离”，这能最大程度保留分子信息，让质谱图更清晰[26,27]. 同步辐射真空紫外光电离气溶胶质谱仪(VUV-PIAMS)能在线检测气溶胶化学组分. VUV-PIAMS采用空气动力学透镜聚焦气溶胶颗粒撞击加热金属板，组分挥发成气体被真空紫外同步辐射光电离，用反射式飞行时间质谱测量光电离产生的质谱，获得的谱图主要含有待测组分分子离子峰. 同时，扫描同步辐射光子波长获得光电离效率曲线，进而得到电离势分析待测组分结构信息[26~29]. 本课题组[30,31]利用VUV-PIAMS检测了异戊二烯、甲苯、苯乙烯等光氧化产生SOA的化学组分，分析鉴定出醛酮、羧酸等产物. 通过溶剂使用、汽车尾气等人为活动排放到大气中的苯是最简单的苯系物和主要SOA前体物[32,33]. 苯也是重要的化工原料，较高的挥发性使其在生产、运输及使用过程中进入大气环境. 外场测量结果显示，大气中苯的平均浓度在0.04~12.90 μg/m$^3$之间[34]，而在化工园区环境下大气苯的最高浓度可达0.0797 mg/m$^3$ (0.023 ppm)[35]. 基于此，本文利用烟雾箱系统模拟$NaNO_3$细颗粒存在时苯光氧化产生SOA颗粒，利用VUV-PIAMS测量了NPs等化学组分，探讨了$NaNO_3$细颗粒对NPs形成的影响. 研究结果为$NaNO_3$细颗粒存在下大气SOA颗粒NPs组分的来源指认研究提供了实验依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氩气(纯度>99.9%)，南京特种气体厂有限公司；苯(纯度>99%)、过氧化氢(质量分数30%)、4-硝基苯酚(纯度>99%)、硝酸(纯度>99%)和硝酸钠(纯度99.0%)，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

同步辐射真空紫外光电离气溶胶质谱(VUV-PIAMS)，中国科学技术大学国家同步辐射实验室自主研制；TSI 9302型气溶胶发生器和TSI 3963型扫描迁移率粒度仪，美国TSI公司；Agilent 7820A型气相色谱(GC-FID，配备火焰离子化检测器)，美国安捷伦公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 苯光氧化产生SOA颗粒 利用自制的850 L烟雾箱系统(详见本文支持信息)开展苯光氧化实验. 烟雾箱主要由进样系统、Teflon腔体和检测系统组成，箱内温度和相对湿度设定为(25±1) ℃和(37±3)%[31,36]. 将空气压缩机产生的压缩空气依次通过Balston DFU Grade BX过滤器、活性炭和变色硅胶变色管去除悬浮颗粒物、碳氢化合物和水汽，得到清洁空气. 通过气相色谱仪和扫描迁移率粒度仪测得清洁空气的碳氢化合物含量和颗粒物浓度均为0，主要成分为氮气和氧气，符合实验标准[31,36]. 参照文献[37]报道的外场观测结果，气溶胶的平均pH值为5.6，因此，采用硝酸将4 g/L $NaNO_3$溶液的pH值调至5.6. $NaNO_3$溶液用气溶胶发生器雾化产生潮湿的气溶胶颗粒通过硅胶扩散干燥管内部的不锈钢材质的半透管，管外填充硅胶干燥剂. 气溶胶颗粒不直接接触干燥剂，但其中的水分子会因浓度差，以扩散的方式通过管壁被干燥剂吸附，而固态颗粒物则被保留在气流中[38]，从而获得干燥的固态气溶胶细颗粒. 参考文献[39]报道的气溶胶pH值计算方法，测得在(25±1) ℃和(37±3)%环境下的pH值在4.95~5.07之间，约为5.0(计算过程详见本文支持信息). 将Teflon腔体清洗干净充入200 L清洁空气后，将$NaNO_3$溶液用气溶胶发生器雾化并通过硅胶扩散管后进入Teflon腔体一定时间. 依次用微升注射器抽取一定体积的苯和过氧化氢注入进样系统的气化瓶中，待其气化后用清洁空气充入配气台再进入Teflon腔体，随后用清洁空气充至满体积. 打开紫外灯光照启动光化学反应[31,40]，采用GC-FID，SMPS和VUV-PIAMS检测苯、SOA浓度和化学成分. 所有实验苯和过氧化氢浓度保持不变，设定为3.48 mg/m$^3$(1 ppm)和15.18 mg/m$^3$(10 ppm). 大气气溶胶颗粒物的浓度约为几十μg/m$^3$，硝酸根($NO_3^-$)是主要的无机组分，其占比可达20%[41]. 而在雾霾污染较为严重的天气，颗粒物的浓度可达几百μg/m$^3$，Sun等[42]测得北京雾霾污染较为严重的天气时，颗粒物的浓度在250.5~519.4 μg/m$^3$范围内，最高浓度可达519.4 μg/m$^3$($NO_3^-$浓度最高可达103.9 μg/m$^3$). 基于此，本文模拟雾霾重污染天气，依次在不存在细颗粒和存在12.5，25，50，75，100，125和150 μg/m$^3$ $NaNO_3$细颗粒情况下进行光氧化实验. 每个实验进行3次，取平均值进行分析.

1.2.2 硝基酚颗粒和SOA颗粒化学组分在线测量 为了验证VUV-PIAMS能否用于硝基酚等有机物的在线测量，取一定质量的4-硝基苯酚溶于2%甲醇水溶液中配制成浓度为0.1 mol/L的溶液．采用气溶胶发生器将该溶液雾化产生气溶胶粒子，通过硅胶干燥管后得到粒径范围为0.1~2 μm，浓度约为200 μg/m$^3$的4-硝基苯酚细颗粒．采用VUV-PIAMS在线检测2-硝基苯酚细颗粒．颗粒经空气动力学透镜聚焦后撞击金属板(加热至180 ℃)，组分挥发成气体被真空紫外同步辐射光电离，用反射式飞行时间质谱测定光电离产生的质谱．该质谱的分辨率($m/\Delta m$)约为3000，能够保证待测有机物质谱峰的推测结果准确性[29~31]．将光子能量依次调为10.5，13.0和15.5 eV，测定4-硝基苯酚光电离质谱．采用10.5 eV同步辐射光子开展苯SOA光电离质谱测量．实验过程中滤波氩气、束源室和电离室的压力依次保持在436，$1\times10^{-1}$和$1.3\times10^{-4}$ Pa，质谱采集时间为100 s．同时，对于某一特定的质谱峰，以0.03 eV步长扫描单色仪，扫描范围7.5~11.5 eV，将测得的信号归一化处理得到光电离效率曲线[30,31]．

## 2 结果与讨论

### 2.1 $NaNO_3$细颗粒对苯SOA形成的影响

为了探究$NaNO_3$细颗粒对SOA形成的影响，首先开展了苯和过氧化氢的光氧化实验．实验中颗粒物壁损失校正是准确测量气溶胶颗粒浓度的前提条件．采用SMPS测量了颗粒物浓度，壁损失计算与校正流程详见支持信息．壁损失可用一阶指数变化描述，不同粒径($d_p$)颗粒物损失大小依赖于损失系数$k_{dep}(d_p)$[31,36,43]：

$$k_{dep}(d_p) = ad_p^b + c/d_p^d$$

通过对不同粒径的硫酸铵颗粒壁损失系数进行优化拟合，获得参数$a$，$b$，$c$和$d$分别为$4.17\times10^{-13}$，4.66，10.18和0.75．对于1 ppm苯和10 ppm过氧化氢反应体系，采用SMPS测量SOA浓度，按照上述参数校正壁效应，测得SOA浓度随时间的变化情况如图1所示．在反应初期，光照15 min时SOA浓度较低，仅为7 μg/m$^3$．这主要是因为OH自由基与苯反应产生半挥发和难挥发产物．这些产物达到饱和蒸气压后才形成SOA颗粒．光照30~165 min，反应产物逐渐增多，并参与气/粒分配使得SOA浓度从31 μg/m$^3$上升至230 μg/m$^3$．光照180 min后，SOA浓度达最大值245 μg/m$^3$．此后，GC-FID未检测到苯，SOA浓度几乎保持不变[31,36]．

随后，保持苯和过氧化氢浓度不变，开展了不同浓度$NaNO_3$细颗粒存在下的光氧化实验．当100 μg/m$^3$ $NaNO_3$细颗粒存在时，由SMPS测得并经校正得到的气溶胶浓度扣除$NaNO_3$细颗粒初始浓度后，得到苯SOA浓度．苯SOA浓度随时间的变化曲线与无细颗粒情形相似(图1)．光照180 min时，SOA浓度达最大值380 μg/m$^3$，比无细颗粒情形增加了55.1%．如图2所示，不同浓度$NaNO_3$细颗粒存在时，壁效应校正的SOA最大浓度为263~382 μg/m$^3$，均大于无细颗粒时产生的最大浓度(245 μg/m$^3$)，增加了7.3%~55.9%．这表明$NaNO_3$细颗粒能够改变苯光氧化产物的气/粒分配过程，使更多气相产物分配到微粒相，从而促进SOA颗粒的形成．

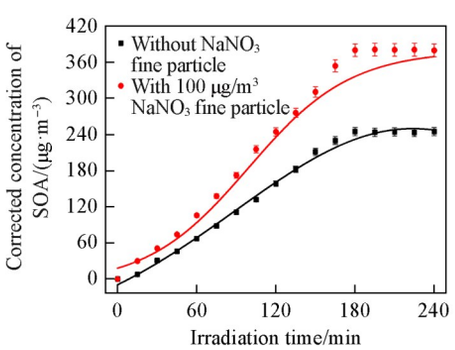



**Fig. 1 Wall effect corrected mass concentrations of benzene SOA without and with 100 μg/m$^3$ $NaNO_3$ fine particles at different irradiation time**

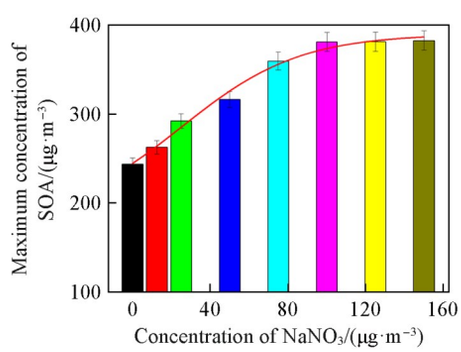



**Fig. 2 Wall effect corrected maximum concentrations of benzene SOA with different concentrations of $NaNO_3$ fine particles**

### 2.2 4-硝基酚颗粒在线测量分析

采用VUV-PIAMS开展了4-硝基酚颗粒的在线测量. 当待测有机物进入电离室与同步辐射真空紫外光交叉接触时, 有机物分子(M)吸收一个光子后, 如果光子能量超过分子的电离势, 会直接发射出一个电子, 形成分子离子峰($M^+$), 测得的分子离子峰强度较大. 此外, 少量的有机物分子则通过与氢离子($H^+$)发生离子-分子反应产生质子化分子离子峰($[M+H]^+$). 然而, 该反应一般不易发生, 检测到的质子化分子离子峰强度较弱[26,27,44]. 图3为采用同步辐射光子能量分别为10.5, 13.0和15.5 eV得到的4-硝基酚颗粒的光电离质谱图. 可见, 4-硝基酚的电离势为8.8 eV[45], 当其与10.5 eV的同步辐射真空紫外光交叉接触时, 4-硝基酚吸收一个光子后, 发射出一个电子形成分子离子($C_6H_5OHNO_2^+$), 由此检测到强度较大的*m/z* 139的4-硝基酚分子离子峰. 少量的4-硝基酚分子与氢离子反应产生质子化分子离子峰($C_6H_6OHNO_2^+$), 检测到信号较弱的*m/z* 140的4-硝基酚质子化分子离子峰[图3(A)]. 当光子能量继续增大时, 4-硝基酚分子离子发生光解离产生裂解碎片离子峰. 当光子能量为13.0 eV时, 检测到*m/z* 138和*m/z* 94的碎片峰[图3(B)]. 而当光子能量为15.5 eV时, *m/z* 138和*m/z* 94碎片峰的强度明显增大[图3(C)]. 根据4-硝基酚分子的结构, *m/z* 138和*m/z* 94的质谱峰为4-硝基酚分子离子光解离失去氢原子和硝基后产生的碎片峰($C_6H_5ONO_2^+$和$C_6H_5OH^+$).

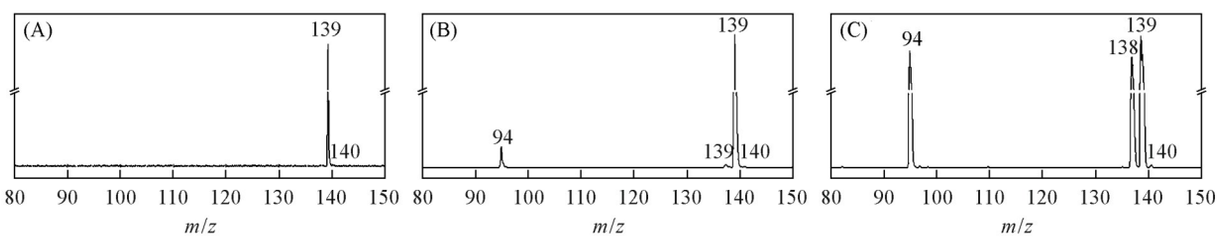



**Fig. 3 Photoionization mass spectra of 4-nitrophenol particles at 10.5(A), 13.0(B) and 15.5 eV(C) photon energy**

改变同步辐射光子能量电离待测有机物, 通过测量产生的离子强度可得到该离子的光电离效率(PIE)曲线. 离子峰的PIE曲线通常表现为从接近零的基线开始上升, 将曲线分为低效率区(电离效率接近零)和高效率区(电离效率上升). 当光子能量小于其电离势时, 有机分子不能电离, 因而探测到的离子强度接近0(对应为PIE曲线低效率区). 而当光子能量大于其电离势时, 有机分子开始电离, 测得的离子强度逐渐上升, 光子能量越大, 离子强度越强(对应为PIE曲线高效率区). 而当待测有机物存在同分异构体时, 电离势较小的异构体先被电离, 随后电离势较大的异构体再被电离, 测得的PIE曲线呈现台阶状, 出现多个低效率区和高效率区[26,27]. 参考前文[29,30,44]结果, 采用"线性外推法"确定了样品电离势. 对高效率区进行线性拟合, 延伸拟合线与基线(零效率线)的交点, 该交点对应的光子能量即为电离势或离子出现势. 图4为4-硝基酚分子离子($C_6H_5OHNO_2^+$)的PIE曲线. 可见, 当同步辐射光子能量大于9.0 eV时, 电离效率明显提升. 对其高效率区初始上升部分的点进行线性拟合, 延伸拟合线与基线交于一点, 该点对应于8.83 eV, 因此可得4-硝基酚分子的电离势IP($C_6H_5OHNO_2^+$)=(8.83±0.03) eV. 本文测得的4-硝基酚离子的电离势与Brown[45]采用电子轰击(EI)测得的4-硝基酚电离势(8.8 eV)比较接近. 综上分析可知, 同步辐射光子能量为10.5 eV时, 可使4-硝基酚等有机物电离, 而且母体分子离子发生解离的可能性减少到最小, 结合光电离效率曲线测得的电离势, 可获得其结构信息.

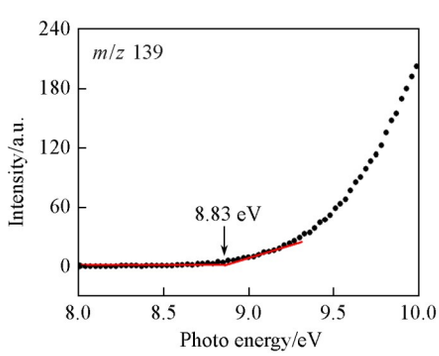



**Fig. 4 Photoionization efficiency curve of 4-nitrophenol molecular ion**

### 2.3 苯SOA颗粒NPs组分在线测量分析

无硝酸钠细颗粒时, 对于1 ppm苯和10 ppm过氧化氢反应体系, 紫外光照4 h后, 采用VUV-PIAMS在线检测苯SOA化学组分, 光子能量为10.5 eV的同步辐射测得的光电离质谱见图5. 图5中主要出现

*m/z* 58，72，88，94，110和126质谱峰．基于单光子“软电离”的特点，测得的离子峰主要为待测组分分子离子峰[25~27]．结合苯光氧化产物分子量($M_w$)，这些质谱峰定性推测为乙二醛($M_w$=58，*m/z* 58)、甲基乙二醛($M_w$=72，*m/z* 72)、甲基乙二醛酸($M_w$=88，*m/z* 88)、苯酚($M_w$=94，*m/z* 94)、苯二酚($M_w$=110，*m/z* 110)和苯三酚($M_w$=126，*m/z* 126)有机产物．该结果与前期采用苯光氧化烟雾箱实验，检测到的苯酚、乙二醛等羰基和酚类有机产物较为一致．如，Berndt和Bögea[46]采用傅里叶红外吸收光谱和紫外-可见吸收光谱离线检测的结果；Borrás和Tortajada-Genaro[47]使用*O*-2,3,4,5,6-五氟化苯羟胺(PFBHA)衍生产物中羰基官能团，用*O*-2,3,4,5,6-五氟溴苯(PFBBr)衍生羧酸基和酚基官能团后，采用气相色谱/质谱离线测量的结果；Xu等[48]采用色谱分离，利用$NO\cdot H_2O^+$与芳香族化合物、烷烃和羰基化合物相互作用生成簇离子后用飞行时间化学电离质谱仪离线探测的结果．

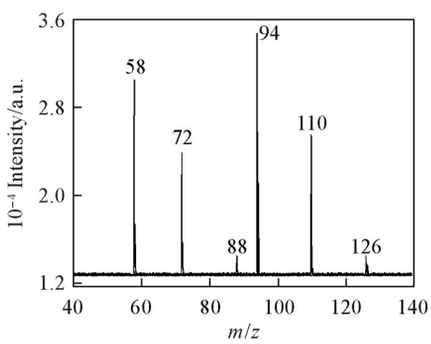



**Fig. 5　Photoionization mass spectra of benzene SOA particles at 10. 5 eV photon energy**

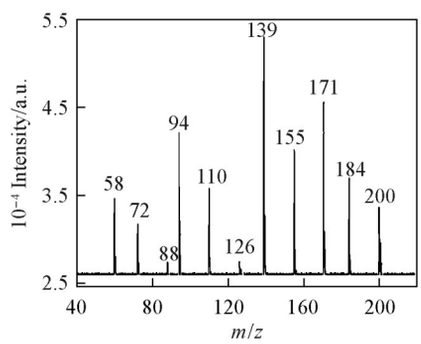



**Fig. 6　Photoionization mass spectra of benzene SOA particles in the presence of 100 μg/m$^3$ $NaNO_3$ fine particles at 10. 5 eV photon energy**

图6是同步辐射光子能量为10. 5 eV，100 μg/m$^3$ $NaNO_3$细颗粒存在时测得的苯SOA光电离质谱图．与图5相比，该质谱图增加了*m/z* 139，155，171，184和200等谱峰，表明有新产物生成．测得的*m/z* 58，72，94和110的PIE曲线如图7所示，新出现的质谱峰*m/z* 139，155，171，184和200的PIE曲线见图8．而*m/z* 88和126等质谱峰强度较弱，未能测得其PIE曲线．如图5和图6所示，*m/z* 58，72，94和110的质谱峰的质荷比与苯和OH自由基反应产生的乙二醛、甲基乙二醛、苯酚和邻苯二酚的分子量相

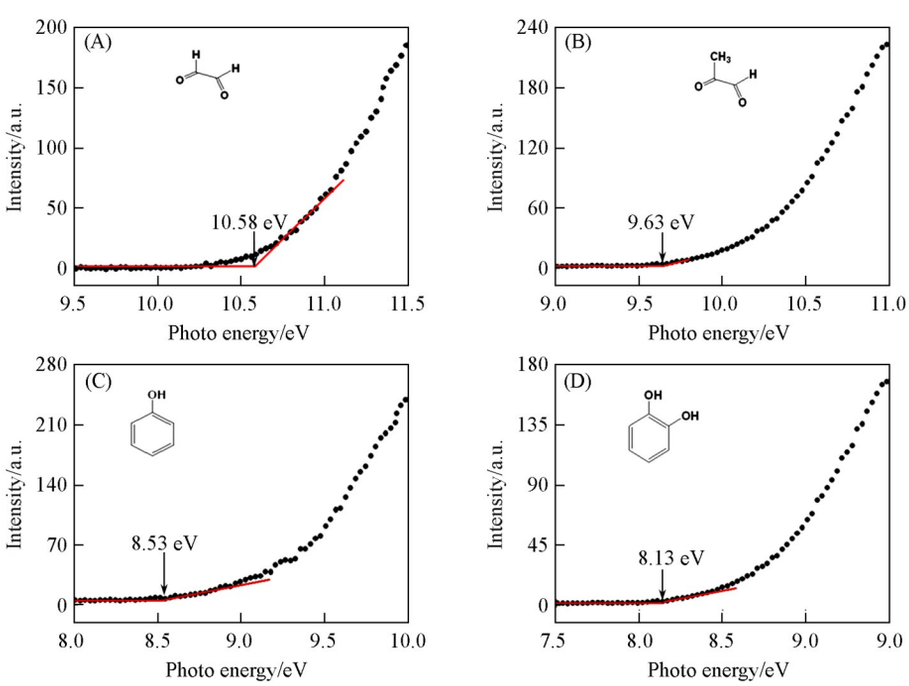



**Fig. 7　Photoionization efficiency curves of *m/z* 58(A), *m/z* 72(B), *m/z* 94(C) and *m/z* 110(D)**

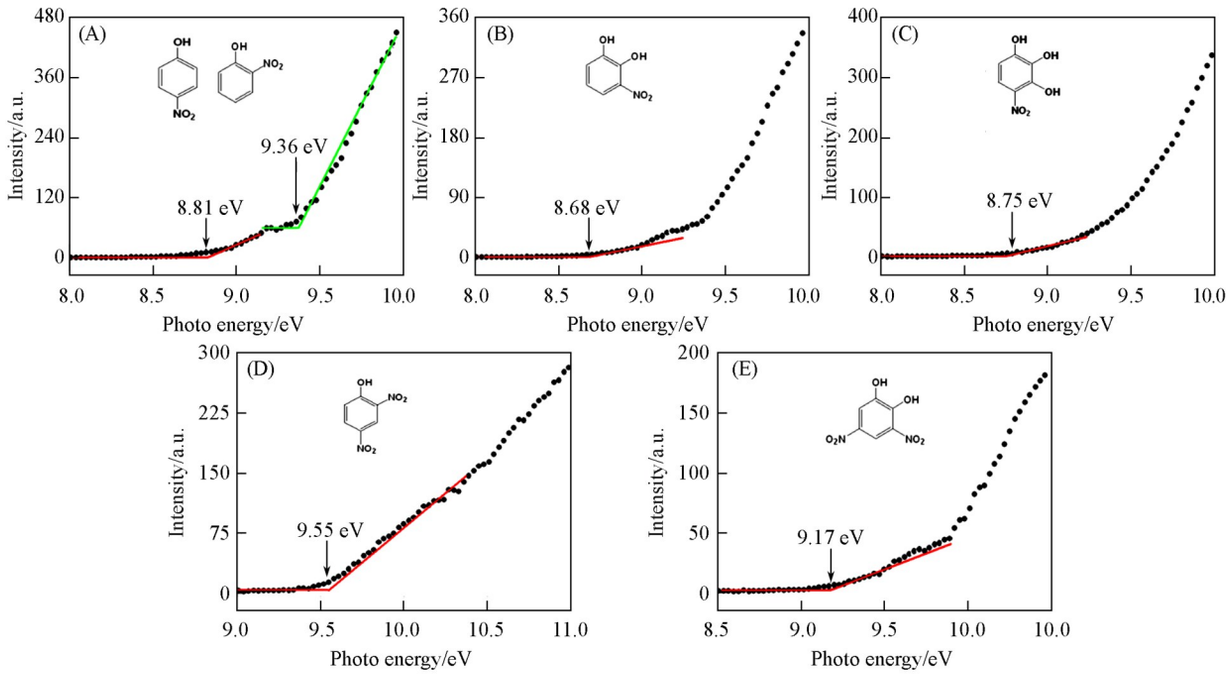



**Fig. 8　Photoionization efficiency curves of *m/z* 139(A), *m/z* 155(B), *m/z* 171(C), *m/z* 184(D) and *m/z* 200(E)**

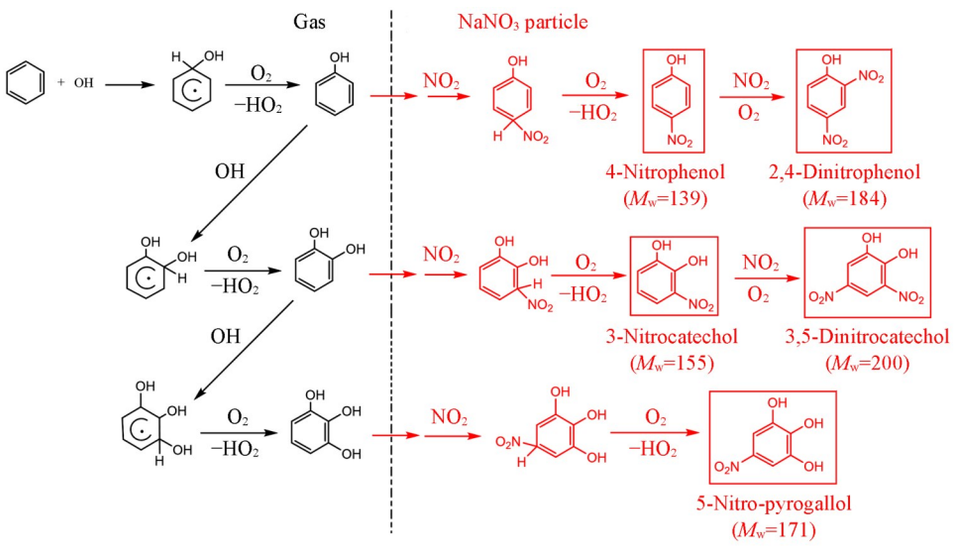
等，定性推测为这些产物的分子离子峰．除了 *m/z* 139 离子峰外，测得的各主要质谱峰的 PIE 曲线都只存在一个低效率区和一个高效率区，采用“线性外推法”测得 *m/z* 58，72，94 和 110 质谱峰对应的电离势分别为(10.58±0.03)，(9.63±0.03)，(8.53±0.03)和(8.13±0.03) eV(图 7)，与 Verheijdt 和 Cerfontain[49]、Reed 和 Brand[50]、Watanabe[51]和 Palmer 等[52]测得的乙二醛、甲基乙二醛、苯酚和邻苯二酚的电离势较为一致，确定 *m/z* 58，72，94 和 110 质谱峰分别为它们的分子离子峰．为了进一步确认组分信息，基于 Gaussian 09 软件[53]，利用 ωB97X/6-31+G(*d*,*p*)优化有机物及其分子离子结构，再用 CCSD(T)/cc-pVTZ 进行精确能量计算，得到其电离势．由表 1 可知，计算得到的乙二醛、甲基乙二醛、苯酚和邻苯二酚的电离势与文献值[49~52]和本实验测得的电离势较为一致．这进一步确认 *m/z* 58，72，94 和 110 质谱峰分别为乙二醛、甲基乙二醛、苯酚和邻苯二酚的分子离子峰．

**Table 1　Ionization potential of *m/z* 58, 72, 94, 110, 139, 155, 171, 184 and 200 obtained by experiment, theoretical calculation, and the possible formula, species information for these ion peaks**

| *m/z* | Formula | Species | Exp./eV | Calcd./eV | Reference/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| 58 | $C_2H_2O_2$ | Glyoxal | 10.58±0.03 | 10.55 | 10.60±0.05 [49] |
| 72 | $C_3H_4O_2$ | Methylglyoxal | 9.63±0.03 | 9.65 | 9.60±0.06[50] |
| 94 | $C_6H_6O$ | Phenol | 8.53±0.03 | 8.52 | 8.50±0.01[51] |
| 110 | $C_6H_6O_2$ | Catechol | 8.13±0.03 | 8.12 | 8.15[52] |
| 139 | $C_6H_5NO_3$ | 4-Nitrophenol | 8.81±0.03 | 8.83 | 8.8±0.1[45] |
| 139 | $C_6H_5NO_3$ | 2-Nitrolphenol | 9.36±0.03 | 9.35 | 9.33[54] |
| 155 | $C_6H_5NO_4$ | 3-Nitrocatechol | 8.68±0.03 | 8.66 | —— |
| 171 | $C_6H_5NO_5$ | 4-Nitropyrogallol | 8.75±0.03 | 8.77 | —— |
| 184 | $C_6H_4N_2O_5$ | 2,4-Dinitrophenol | 9.55±0.03 | 9.58 | 9.57[55] |
| 200 | $C_6H_4N_2O_6$ | 3,5-Dinitrocatechol | 9.17±0.03 | 9.16 | —— |

OH 自由基与苯主要发生加合反应，OH 自由基加合到苯环上形成 OH-苯加合物，其与氧气分子发生氢提取反应产生苯酚(Scheme 1)．此外，氧气分子可能加合到 OH-苯加合物上，形成 OH-苯过氧自由基并裂解产生乙二醛、甲基乙二醛等醛类产物．产生的苯酚可继续与 OH 自由基和氧气分子反应，产生邻苯二酚和邻苯三酚[46~48]．当体系存在 $NaNO_3$ 细颗粒时，产生的苯酚、邻苯二酚和邻苯三酚等酚类化合物随即在细颗粒表面凝结．$NaNO_3$ 细颗粒具有较强的吸湿性，表面吸水后形成的硝酸根和氢离子

在紫外光照射下产生OH和$NO_2$自由基[12,19,20]，从而启动酚类化合物发生反应，产生硝基苯酚、二硝基苯 酚等NPs产物．$NO_2$自由基可亲核进攻苯酚，添加到苯环羟基对位碳原子上，氧气分子发生氢提取反应生成4-硝基苯酚($M_w$=139)．4-硝基苯酚继续与$NO_2$自由基和氧气分子反应形成2,4-二硝基苯酚($M_w$=184)．类似的，$NO_2$自由基与邻苯二酚反应，产生3-硝基邻苯二酚($M_w$=155)和3,5-二硝基邻苯二酚($M_w$=200)．邻苯三酚则与$NO_2$自由基反应产生5-硝基-邻苯三酚($M_w$=171)[1,3~5](Scheme 1)．




**Scheme 1　Possible mechanism for NPs formed from photooxidation of benzene in the presence of $NaNO_3$ fine particles**

图6所示*m/z* 139，155，171，184和200质谱峰的质荷比与这些NPs产物的分子量相等，可能对应其分子离子峰．这些质谱峰的PIE曲线见图8．值得注意的是，*m/z* 139离子峰的PIE曲线呈台阶状，该曲线在8.0~8.8 eV范围存在低效率区，在8.8~9.2 eV范围出现高效率区；同时在9.2~9.3 eV范围内呈现低效率区，9.3~11.0 eV范围为高效率区．对两个台阶的高效率区进行线性拟合，延伸拟合线与基线(或基线平行线)的交点，得到两个电离势分别为(8.81±0.03)和(9.36±0.03) eV[图8(A)]．参考Brown[45]测得的4-硝基苯酚的电离势为(8.8±0.1) eV，Kobayashi和Nagakura[54]测得2-硝基苯酚的电离势为9.33 eV，可推测*m/z* 139离子峰对应4-硝基苯酚和2-硝基苯酚两个同分异构体组分．*m/z* 184质谱峰对应的电离势为(9.55±0.03)与Dougherty等[55]测得的2,4-二硝基苯酚电离势(9.57 eV)较为一致(表1)．实验测得*m/z* 155，171和200质谱峰对应的电离势分别为(8.68±0.03)，(8.75±0.03)和(9.17±0.03) eV．而计算得到的3-硝基-邻苯二酚、4-硝基-邻苯三酚和3,5-二硝基-邻苯二酚的电离势分别为8.66，8.77和9.16 eV(表1)，与实验值较为一致，确认*m/z* 155，171和200质谱峰对应这些NPs的分子离子峰．上述测量结果与Al-Naiema等[3]采用*N*,*O*-双(三甲基硅基)三氟乙酸胺与三甲基氯硅烷(BSTFA+TMCS)处理SOA样品后，采用气相色谱/质谱离线测量以及Zhang等[4]采用傅里叶变换离子回旋共振质谱技术，结合负电喷雾离子源和正电喷雾离子源($ESI^-$/$ESI^+$ FT-ICR-MS)测得的硝基苯酚、硝基-邻苯二酚等NPs产物较为一致．值得注意的是，相比于这些离线检测方法需要进行衍生或离子-分子反应等处理样品，VUV-PIAMS无需进行样品处理，可在线快速测量SOA化学组分．

相比于前期苯光氧化实验[46~48]，本文采用VUV-PIAMS在线表征了不同浓度$NaNO_3$细颗粒存在时苯SOA的NPs组分．通过VUV-PIAMS测得的单光子电离质谱和PIE曲线，结合量子化学计算，鉴定得到硝基苯酚、硝基邻苯二酚、硝基邻苯三酚、二硝基苯酚和二硝基邻苯二酚等NPs产物．值得注意的是，实验中文萘的浓度设定为1 ppm，高于Uria-Tellaetxe等[35]测得的化工园区大气最高浓度(0.023 ppm)．为了使苯反应完全，过氧化氢浓度设为10 ppm，本文模拟研究mg/$m^3$(ppm)量级的苯在高浓度OH自由基和$NaNO_3$细颗粒存在条件下的反应，测得的NPs产物可为化工园区大气SOA的化学组分测量研究提供实验参考．在无机细颗粒和汽车尾气污染较严重的化工园区，高湿度条件下，苯系物光氧化产生的苯酚、邻苯二酚等酚类气相产物可在含有硝酸盐液相气溶胶表面凝结，在太阳光照射下反应形成硝基

酚等NPs化合物，从而改变大气气溶胶颗粒的化学组分和光学性质，影响大气的可见度.

同步辐射光电离技术的独特优势使其在环境领域，尤其是气溶胶化学组成解析方面成为重要的研究工具[25~27]. VUV-PIAMS可以实现气溶胶组分的在线、无损检测，用于研究特定组分信息随时间的变化关系，开展特定组分生成动力学研究. VUV-PIAMS基于其测得的PIE曲线可应用于气溶胶组分同分异构体的精准识别. 气溶胶颗粒包含结构相似的同分异构体有机组分，它们的环境行为和健康效应可能截然不同. 通过VUV-PIAMS获得的PIE曲线的多个电离势区分识别同分异构体有机组分，助力评估气溶胶颗粒的环境行为和健康效应. 此外，结合烟雾箱模拟技术，VUV-PIAMS还可应用于实时探测捕捉污染物大气化学反应产生中间产物和最终产物的演化，为揭示二次有机气溶胶形成路径和机理提供关键实验证据.

## 3 结　论

苯系物可通过大气化学反应二次形成NPs. 本文利用烟雾箱系统模拟苯光氧化产生SOA的大气过程，采用VUV-PIAMS在线测量了$NaNO_3$细颗粒存在时苯SOA颗粒NPs等化学组分. 与不存在$NaNO_3$细颗粒产生的SOA相比，$NaNO_3$细颗粒存在时SOA的质量浓度明显增大. 基于VUV-PIAMS测得的光电离质谱和PIE曲线，结合量子化学计算分析鉴定出硝基苯酚、硝基邻苯二酚、硝基邻苯三酚、二硝基苯酚和二硝基邻苯二酚等NPs产物. 通过VUV-PIAMS单光子“软电离”获得待测组分分子离子峰，PIE曲线得到电离势可定性分析组分信息，克服了离线方法程序繁琐，检测时间长，易发生二次反应等缺点，可应用于SOA的在线检测.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250348.

## 参　考　文　献

[1] Kitanovski Z., Hovorka J., Kuta J., Leoni C., Prokeš R., Sáňka O., Shahpoury P., Lammel G., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, *341*, 59131—59140
[2] Zhang R. Q., Cai D. M., Wang L. N., Chen Y. Q., Li C. Z., Li L., Fang M. L., Wang L., George C., Chen J. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, *59*(5), 2587—2598
[3] Al-Naiema I. M., Offenberg J. H., Madler C. J., Lewandowski M., Kettler J., Fang T., Stone E. A., *Atmos. Environ.*, **2020**, *223*, 117227
[4] Zhang Q. X., Ma H. M., Li J., Jiang H. X., Chen W. J., Wan C., Jiang B., Dong G. H., Zeng X. W., Chen D. H., Lu S. Y., You J., Yu Z. Q., Wang X. M., Zhang G., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*(51), 21570—21580
[5] Jiang W. Q., Yu L., Yee L., Chhabra P., Seinfeld J., Anastasio C., Zhang Q., *ACS Earth Space Chem.*, **2024**, *8*(11), 2270—2283
[6] Tiwari J., Tarale P., Sivanesan S., Bafana A., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2019**, *26*, 28650—28677
[7] Feng R. Q., Fang Y., Fan Y., Xia Y. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(8), 20230027(冯瑞沁，方云，樊晔，夏咏梅. 高等学校化学学报，**2023**，*44*(8)，20230027)
[8] Moise T., Flores J. M., Rudich Y., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(10), 4400—4439
[9] Andreae M. O., Ramanathan V., *Science*, **2013**, *340*(6130), 280—281
[10] Tian Y. Z., Harrison R. M., Feng Y. C., Shi Z. B., Liang Y. L., Li Y. X., Xue Q. Q., Xu J. S., *Environ. Pollut.*, **2021**, *289*, 117932
[11] Tajuelo M., Rodríguez A., Baeza-Romero M. T., Aranda A., Díaz-de-Mera Y., Rodríguez D., *Atmos. Res.*, **2019**, *230*, 104631
[12] Vione D., Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Harrison M. A. J., Olariu R. I., Arsene C., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*(5), 441—453
[13] Minero C., Bono F., Rubertelli F., Pavino D., Maurino V., Pelizzetti E., Vione D., *Chemosphere*, **2007**, *66*(4), 650—656
[14] Calza P., Vione D., Novelli A., Pelizzetti E., Minero C., *Sci. Total Environ.*, **2012**, *439*, 67—75
[15] Andersen S. T., Carpenter L. J., Reed C., Lee J. D., Chance R., Sherwen T., Vaughan A., Stewart J., Edwards P., Bloss W., Sommariva R., Crilley L. R., Neves L., Read K., Heard D. E., Seakins P. W., Whalley L. K., Boustead G. A., Fleming L. T., Stone D., Fomba K. W., *Sci. Adv.*, **2023**, *9*(3), eadd6266
[16] Jiang Y. F., Xia M., Xue L. K., Wang X. F., Zhong X. L., Liu Y. C., Kulmala M., Ma T., Wang J. Q., Wang Y. R., Gao J., Wang T., *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, *58*(32), 14361—14371
[17] Sarwar G., Hogrefe C., Henderson B. H., Mathur R., Gilliam R., Callaghan A. B., Lee J., Carpenter L. J., *Sci. Total Environ.*, **2024**, *917*, 170406
[18] Ran H. Y., Zhang J. W., Qu Y., Yang J., Chen Y., Sun Y., Xue C. Y., Mu Y. J., An J. L., *Atmos. Environ.*, **2025**, *348*, 121114
[19] Gen M. S., Liang Z. C., Zhang R. F., Mabato B. R. G., Chan C. K., *Environ. Sci.: Atmos.*, **2022**, *2*(2), 111—127

[20] Zhang R. F., Gen M. S., Huang D. D., Li Y. J., Chan C. K.,. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*(7), 3831—3839
[21] Melssen E., Bish D. L., Losovyj Y., Raff J. D., *ACS Earth Space Chem.*, **2024**, *8*(12), 2587—2598
[22] Ye C. X., Zhang N., Gao H. L., Zhou X. L., *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 4351
[23] Li Q., Ma S. S., Liu Y., Wu X. Y., Fu H. B., Tu X., Yan S. W., Zhang L. W., George C., Chen J. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, *58*(17), 7516—7528
[24] Laskin J., Laskin A., Nizkorodov S. A., *Anal. Chem.*, **2018**, *90*(1), 166—189
[25] Chen J. D., Jiang S. P., Yang P. H., Wang L., *Radiat. Meas.*, **2025**, *189*, 107528
[26] Dang M., Liu R. D., Dong F. S., Liu B., Hou, K. Y., *TrAC Trends Analyt. Chem.*, **2022**, *149*, 116542
[27] Qian B., Hu Y. H., Xu M.G., Yang J. Z., Liu C. Y., Pan Y., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2023**, *34*(12), 2680—2690
[28] Canagaratna M. R., Massoli P., Browne E. C., Franklin J. P., Wilson K. R., Onasch T. B., Kirchstetter T. W., Fortner E. C., Kolb C. E., Jayne J. T., Kroll J. H., Worsnop D. R., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*(19), 4589—4599
[29] Hu C. J., Huang M. Q., Li B., Wei N. N., Hu R. Z., Mikuška P., Večeřa Z., Gai Y. B., Lin X. X., Gu X. J., Zhao W. X., Zhang W. J., Zhang H., Chen J., Liu F. Y., Shan X. B., Sheng L. S., Liu X. Y., *Talanta*, **2025**, *293*, 128044
[30] Fang W. Z., Gong L., Shan X. B., Liu F. Y., Wang Z. Y., Sheng L.S., *Anal. Chem.*, **2011**, *83*(23), 9024—9032
[31] Huang M. Q., Shan X. B., Sheng L. S., Wang Z. Y., Hu C. J., Gu X. J., Zhang W. J., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2024**, *52*(8), 1200—1210(黄明强, 单晓斌, 盛六四, 王振亚, 胡长进, 顾学军, 张为俊. 分析化学, **2024**, *52*(8), 1200—1210)
[32] Atamaleki A., Zarandi S. M., Massoudinejad M., Esrafili A., Khaneghah A. M., *Environ. Res.*, 2022, *204*, 112295
[33] Ji Y. Y., Gao F. H., Wu Z. H., Li L., Li D. D., Zhang H., Zhang Y. J., Gao J., Bai Y. C., Li H., *J. Environ. Sci.*, **2020**, *95*(9), 225—239
[34] Zhang L. H., Li H., Wu Z. H., Zhang W. Q., Liu K. K., Cheng X., Zhang Y. J., Li B., Chen Y. Z., *J. Environ. Sci.*, **2020**, *95*, 190—200
[35] Uria-Tellaetxe I., Navazo M., de Blas M., Durana N., Alonso L., Iza J., *Atmos. Environ.*, **2016**, *131*, 279—288
[36] 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., *Atmos. Environ.*, **2017**, *152*, 490—502
[37] Wang H. T., Ding J., Xu J., Wen J., Han J. H., Wang K. L., Shi G. L., Feng Y. C., Ivey C.E., Wang Y. H., Nenes A., Zhao Q. Y., Russell A. G., *Sci. Total Environ.*, **2019**, *646*, 564—572
[38] Tackman E. C., Higgins D. N., Johnston N. V., Freedman M. A., *ACS Earth Space Chem.*, **2023**, *7*(10), 2105—2118
[39] Xue J., Lau A. K. H., Yu J. Z., *Atmos. Environ.*, **2011**, *45*(39), 7081—7088
[40] Assaf E., Fittschen C., *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*(36), 7051—7059
[41] Wang Y., Zhuang G. S., Sun Y. L., An Z. S., *Atmos. Environ.*, **2006**, *40*(34), 6579—6591
[42] Sun Z. Q., Mu Y. J., Liu Y. J., Shao L. Y., *Sci. Total Environ.*, **2013**, *465-467*, 1—8
[43] Takekawa H., Minoura H., Yamazeki S., *Atmos. Environ.*, **2003**, 37(4), 3413—3424
[44] Wang H. H., Huang M. Q., Chen H., Shan X. B., Wang Z. Y., Liu F. Y., Sheng L. S., *J. Mass Spectrom.*, **2023**, *58*, e4967
[45] Brown P., *Org. Mass Spectrom.*, **1970**, *4*(S1), 533—544
[46] Berndt T., Bögea O., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*(10), 1205—1214
[47] Borrás E., Tortajada-Genaro L. A., *Atmos. Environ.*, **2012**, *47*, 154—163
[48] Xu L., Møller K. H., Crounse J. D., Kjaergaard H. G., Wennberg P. O., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*(21), 13467—13477
[49] Verheijdt P. L., Cerfontain H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, *1*(12), 1541—1547
[50] Reed R. I., Brand J. C. D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1958**, *54*, 478—482
[51] Watanabe K., *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*(3), 542—547
[52] Palmer M. H., Moyes W., Speirs M., Ridyard J. N. A., *J. Mol. Struct.*, **1979**, *52*, 293—307
[53] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09*, *Revision A. 02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
[54] Kobayashi T., Nagakura S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1975**, *6*(5), 421—427
[55] Dougherty D., Younathan E. S., Voll R., Abdulnur S., McGlynn S. P., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1978**, *13*(3), 379—393

(Ed.: F, K)