

二噁英分子红外光谱的计算和实验研究

翟云楚, 王飞*, 池涌, 严建华

浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 二噁英是目前已知的最具毒性的物质,通常产生于燃烧及工业生产过程,难以降解,因此对其进行检测尤为重要。红外光谱法根据分子的红外吸收特性反演组分的浓度,在小分子中已经得到了很好的研究和应用。目前尚缺少有关二噁英红外光谱参数的信息。为实现采用光谱法测量二噁英的浓度,首先需要对二噁英的光谱进行研究。采用 Gaussian 09 软件包对 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英(TCDD)分子进行光谱计算;采用 VERTEX 80 型傅里叶变换红外光谱仪对质量浓度分别为 30,40,50 $\mu\text{g/mL}$ 的 2,3,7,8-TCDD 分子光谱在 1600~1000 cm^{-1} 范围进行测量,仪器的分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16;在 297 K 下,对 2,3,7,8-TCDD 分子在 1466 cm^{-1} 处的谱线强度进行了测量。结果表明:2,3,7,8-TCDD 分子的最强吸收峰位于 1466 cm^{-1} 附近,这是由于苯环振动引起的,理论计算与实验得到的光谱对应性较好。该研究为今后实现红外光谱吸收法测量 2,3,7,8-TCDD 分子浓度提供了光谱信息,具有重要的理论意义。

关键词 光谱学; 红外光谱; 光谱计算; 二噁英

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.083001

Calculation and Experimental Research on Infrared Spectrum of Dioxin Molecule

Zhai Yunchu, Wang Fei*, Chi Yong, Yan Jianhua

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Dioxin is the most toxic chemicals known at present, it is usually generated in combustion and industrial production processes, and it is difficult to degrade, therefore, it's particularly important for its detection. Infrared spectroscopy can retrieve component concentration based on infrared absorption characteristics of molecules, which has been widely researched and applied in small molecules. At present, there is no information about the parameters of dioxin infrared spectrum, in order to measure the concentration of dioxin by spectroscopy, firstly, we need to study the spectrum of dioxin. The spectral calculation of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) molecule is carried out with Gaussian 09 software package. The VERTEX 80 Fourier transform infrared spectrometer is used to measure the 2, 3, 7, 8-TCDD molecule spectrum in the range of 1600-1000 cm^{-1} under different concentrations of 30 $\mu\text{g/mL}$, 40 $\mu\text{g/mL}$, and 50 g/mL , respectively. The resolution of the instrument is 4 cm^{-1} and the scanning times is 16. In addition, the spectral intensity of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule at 1466 cm^{-1} is measured at 297 K. The results show that the maximum absorption peak of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule is located near 1466 cm^{-1} , this is caused by the vibration of benzene ring. It has good correspondence of spectra obtained by theoretical calculation and experiment. This study provides spectral information for the measurement of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule concentration by infrared absorption spectrometry, and has important theoretical significance.

Key words spectroscopy; infrared spectrum; spectral calculation; dioxin

OCIS codes 300.6170; 300.6340; 300.6360

1 引言

二噁英是一类工业有机污染物^[1],其毒性大,难

降解,受到了国内外研究者的广泛关注^[2-4]。根据氯原子数量和位置的不同,其主要可以分为 75 种多氯代二苯并二噁英和 135 种多氯代二苯并呋喃。2,3、

收稿日期: 2018-01-29; 修回日期: 2018-02-06; 录用日期: 2018-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51276165)、浙江省科技计划(2016C33005)

* E-mail: wangfei@zju.edu.cn

7、8 位被 Cl 取代的 17 种二噁英具有毒性,毒性大小可以由毒性当量因子来表示,其中 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英(TCDD)的毒性最大。

环境中二噁英的来源有很多,而垃圾焚烧是环境中二噁英产生的重要来源,因此对燃烧产物中二噁英浓度的检测尤为重要。目前,检测二噁英的标准方法是高分辨气相色谱与高分辨质谱联用技术^[2],但该方法的测试周期长,测量要求高,无法实现在线测量。目前,还不能实现对焚烧垃圾产生二噁英的实时、在线监测。采用红外吸收光谱技术^[5]实时监测气体浓度的方法已被广泛应用^[6-8]。若能将该方法应用于二噁英的测量,最终实现对二噁英的在线实时监测,就可以更好地调节燃烧状况,减少二噁英的生成和排放,降低对人体及生物的危害。目前尚缺少有关二噁英红外光谱参数的相关信息,尤其是光谱实验数据,要实现采用光谱法测量二噁英的浓度,就需要先研究二噁英的光谱。傅里叶红外光谱^[9]技术具有足够的灵敏度和分辨率,可用来分析二噁英的红外光谱,因此本文采用 VERTEX 80 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪(Bruker 公司,德国)对 2,3,7,8-TCDD 分子光谱进行测量,同时测量得到了 2,3,7,8-TCDD 分子在 1466 cm^{-1} 处的谱线强度,并与利用 Gaussian 09 软件包对 2,3,7,8-TCDD 分子光谱进行计算的结果进行对比。国内外很多研究者对二噁英的红外光谱进行过理论计算研究,但关于红外光谱测量的研究较少,因此本文的研究具有重要意义。

2 基本原理及方法

2.1 光谱计算基本理论和计算方法

当物质被红外光照射时,物质中的分子在与其振动频率相关的特定波长处会产生红外吸收,这些吸收的位置对应着该分子的振动频率。

密度泛函理论(DFT)是一种研究分子的电子结构的方法,计算量只与电子数目有关,适合二噁英这种较大分子的光谱计算。B3LYP 是由 Becke^[10]提出的关于 a 、 b 、 c 参数的函数,结合 LYP 的相关作用泛函为

$$E = aE_x^{\text{Slater}} + (1-a)E_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{Becke}} + cE_c^{\text{LYP}} + (1-c)E_c^{\text{VWN}}, \quad (1)$$

式中: E 为总能量;交换能量泛函包括 Slater、HF 和 Becke;相关能量泛函包括 VWN 和 LYP。

采用 DFT 中的杂化密度泛函 B3LYP 方法进行计算,分别选用 6-31G* /6-311G* 基组对 2,3,7,

8-TCDD 分子的结构进行优化,得到 2,3,7,8-TCDD 分子的稳定构型。在计算之前,首先对 2,3,7,8-TCDD 分子做出基本假设:一个苯环的氯化对另一苯环的振动频率不产生影响。在优化好的几何结构参数的基础上,采用相同的方法和基组对 2,3,7,8-TCDD 分子的红外光谱进行计算,得到其红外光谱。由于理论计算的频率是谐振频率,未考虑非谐振效应,而且理论方法本身也存在误差,因此需要将频率校正因子与理论计算出的谐振频率相乘,这样得到的结果才较为准确。本研究选取的频率校正因子分别为 0.9628 (6-31G* 基组)和 0.9711 (6-311G* 基组)^[11]。采用 Gaussian 09 软件包完成计算。

2.2 红外光谱强度

根据 Beer-Lambert 定律^[12],一束单色激光穿过某种介质时,其强度变化为

$$I_t = I_0 \exp[-S(T)\phi(N/V)L], \quad (2)$$

式中: I_0 为无介质吸收时的参考激光强度; I_t 为穿越介质时经过吸收后的激光强度; $S(T)$ 为该介质特征谱线的线强度,它表示该谱线的吸收强度,只与温度有关; L 为激光在介质中传播的距离; N/V 为介质在单位体积下的粒子数; $\phi(\cdot)$ 为线型函数。

则谱线强度可表示为

$$S(T) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} -\ln(I_t/I_0)dv}{(N/V)L} = \frac{A}{(N/V)L}. \quad (3)$$

式中: v 为频率位置; A 为积分吸收率。

由于 $N=nN_A$,其中: n 为物质的量; N_A 为阿伏加德罗常数, $N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。则

$$S(T) = \frac{A}{(nN_A/V)L} = \frac{A}{(C/M)N_AL} = \frac{A}{CN_AL}M, \quad (4)$$

式中: M 为摩尔质量; C 为质量浓度。

2.3 红外光谱实验方法

FTIR 测试所用仪器为 VERTEX 80 型 FTIR 光谱仪,实验使用 CaF_2 窗片的液体吸收池,样品为美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司的 2,3,7,8-TCDD 溶于壬烷的标准溶液。物质的形态变化会改变红外吸收谱线的形状,但吸收谱线的波长位置不会改变,因此本研究液体样品具有重要意义。为了消除壬烷溶剂对实验结果的影响,选取不同质量浓度的溶液(质量浓度分别为 30, 40, 50 $\mu\text{g/mL}$)进行光谱测试。将上述样品置于 FTIR 光谱仪中进行检测,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描

次数为 16 次,测定光谱范围为 $1600 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱。图 1 为 VERTEX 80 型 FTIR 光谱仪和液体吸收池。

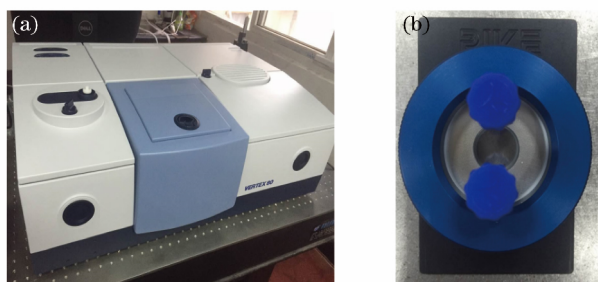


图 1 (a) VERTEX 80 型 FTIR 光谱仪和(b)液体吸收池

Fig. 1 (a) VERTEX 80 FTIR spectrometer and
(b) liquid absorption cell

3 实验结果和分析

3.1 红外光谱计算结果

2,3,7,8-TCDD 分子为平面结构,共含有 22 个原子,其中 2、3、7、8 位的 H 原子被 Cl 原子取代。图 2 为在 B3LYP/6-31G* 基组上得到的 2,3,7,8-TCDD 分子的几何结构模型。计算结果表明,在 $1600 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有 10 个较强的吸收峰,在 6-31G* 和 6-311G* 基组上得到的这 10 个主要吸收峰的频率位置 ν 及吸收强度 I 如表 1 所示。两种基组的计算结果有较好的对应性,频率位置与吸收强度均有较好的对应性,最强吸收峰分别位于 1465.0 cm^{-1} 和 1464.9 cm^{-1} 的位置。

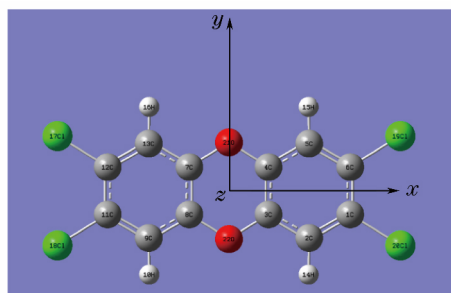


图 2 在 B3LYP/6-31G* 基组上得到的 2,3,7,8-TCDD 分子的几何结构

Fig. 2 Geometric structure of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule for B3LYP/6-31G* basis set

由 6-31G* 基组得到的结果可知: 1554.3 cm^{-1} 和 1465.0 cm^{-1} 处的谱线由苯环骨架的振动引起; 1375.1 cm^{-1} 处的谱线由 C—H 面内的弯曲振动引起; 1299.8 cm^{-1} 和 1271.9 cm^{-1} 处的谱线由 C—O—C 反对称伸缩振动引起; 1149.7 cm^{-1} 和 1093.4 cm^{-1} 处的谱线由苯环的弯曲振动引起;

表 1 在 6-31G* 和 6-311G* 基组上 2,3,7,8-TCDD 分子主要吸收峰的频率位置及吸收强度

Table 1 Frequency position and absorption intensity of the main absorption peak of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule on 6-31G* and 6-311G* basis sets

B3LYP/6-31G*		B3LYP/6-311G*	
ν / cm^{-1}	$I / (\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$	ν / cm^{-1}	$I / (\text{km} \cdot \text{mol}^{-1})$
1554.3	92.9	1555.8	80.2
1465.0	1264.7	1464.9	1270.8
1375.1	32.0	1378.0	36.8
1299.8	431.6	1295.5	504.1
1271.9	46.9	1263.2	54.0
1149.7	71.4	1151.0	80.0
1093.4	219.4	1095.3	232.7
902.4	34.1	903.0	34.9
866.7	201.5	868.8	223.2
851.4	79.4	854.5	85.3

902.4 cm^{-1} 处的谱线由 C—O 对称伸缩振动引起; 866.7 cm^{-1} 和 851.4 cm^{-1} 处的谱线由 C—H 弯曲振动引起。

3.2 红外光谱的实验结果

实验在室温下进行,空调温度设置为 25°C 。实验得到了不同浓度的 2,3,7,8-TCDD 分子在 $1600 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱,如图 3 所示。可以看到,不同浓度的 2,3,7,8-TCDD 分子红外光谱图对应得很好。对于 2,3,7,8-TCDD 这样的大分子液体样品,吸收谱线大多属于宽带吸收,可以达到几十个波数,实验结果也很好印证了这一点。

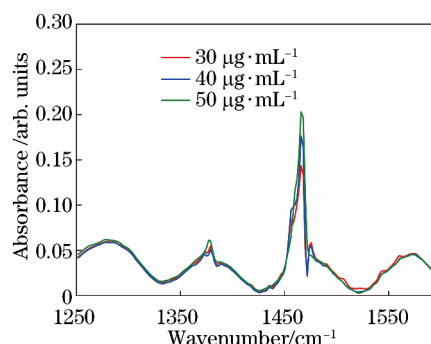


图 3 不同浓度 2,3,7,8-TCDD 分子的 FTIR 光谱

Fig. 3 FTIR spectra of molecule of 2, 3, 7, 8-TCDD with different mass concentrations

实验和理论计算得到的 2,3,7,8-TCDD 分子的主要吸收峰的位置如表 2 所示。最强吸收峰位置的计算结果与实验结果吻合得较好,且最强吸收峰位于 1466 cm^{-1} 处,这是由苯环骨架振动产生的。实验采用的样品为美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司的标准溶液,由于壬烷溶剂在

1300~1500 cm^{-1} 之间也存在红外吸收,即使通过测量壬烷的红外光谱,消除了溶剂以及背景信号的影响,但由于实验所用的溶液浓度极低,也会导致作为溶质的2,3,7,8-TCDD分子的红外吸收的吸光度极低。其他位置的吸收峰因其本身强度也不高,被测量噪音淹没,因此在实验中未能很好地呈现,但最强吸收峰的位置与计算结果基本吻合,且吸光度随溶液浓度增大而显著增大,这很好地证明了实验的可信度。在二噁英样品的实际检测中,做好样品的前处理工作,或将它们作为背景信号,可以消除在此波长有吸收的其他物质的影响。实验测量得到的光谱数据为实现红外光谱法测量二噁英浓度打下了基础。

表2 红外光谱实验与理论计算得到的2,3,7,8-TCDD分子的主要吸收峰的位置

Table 2 FTIR experimental and calculated positions of the main absorption peaks of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule

Type of vibrations	Wavenumber / cm^{-1}	
	FTIR experiment	Gaussian 09 (B3LYP/6-31G*) calculation
Phenyl ring bend-stretch	1466.0	1554.3, 1465.0
C—O—C antisymmetric stretch	—	1299.8, 1271.9

基于量子级联激光器等可调谐激光器,采用红外光谱吸收技术进行浓度测量时,往往通过扫描单个吸收峰即可反演物质的浓度,因此对于实验得到的最强吸收峰光谱参数进行研究显得尤为重要。利用红外光谱吸收法反演物质浓度过程中,需要已知该物质的谱线强度才能实现浓度的计算。由于光谱数据库中缺少二噁英分子的光谱强度参数,首先对2,3,7,8-TCDD分子在297 K下位于1466 cm^{-1} 处的谱线强度进行了测量。根据红外光谱强度理论可知,谱线强度只与温度有关。在同一温度下,同种物质在相同长度的吸收池中,谱线的积分吸收率与物质的浓度成正比。图4为2,3,7,8-TCDD分子在297 K下位于1466 cm^{-1} 处的谱线强度 S 的拟合结果。横坐标为阿伏加德罗常数 N_A 、物质的质量浓度 C 和吸收池长度 l 的积,纵坐标为谱线的积分吸收率 A 与物质的摩尔质量 M 的比值,拟合得到的直线斜率即为实验得到的谱线强度,拟合后的结果为 $8.771 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。

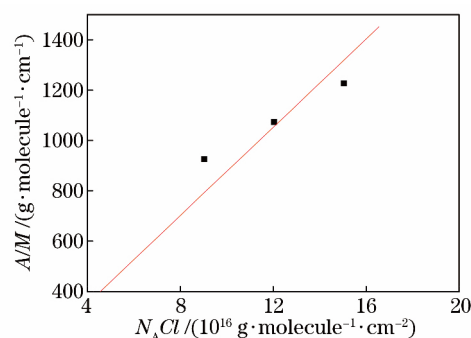


图4 2,3,7,8-TCDD分子在297 K下位于1466 cm^{-1} 处的谱线强度

Fig. 4 Spectral line intensity of 2, 3, 7, 8-TCDD molecule in 1466 cm^{-1} at 297 K

4 结 论

对于2,3,7,8-TCDD分子,本研究主要采用DFT中的杂化密度泛函B3LYP方法,分别选用6-31G*/6-311G*基组进行了红外光谱的计算,其最强吸收峰分别位于1465.0 cm^{-1} 和1464.9 cm^{-1} 处。通过VERTEX 80型FTIR光谱仪对2,3,7,8-TCDD液体样品进行了光谱测量,其最强吸收峰位置为1466 cm^{-1} ,另外也对2,3,7,8-TCDD分子的最强吸收峰的谱线强度进行了测量。这些结果为以后实现红外光谱吸收法测量2,3,7,8-TCDD分子的浓度提供了光谱信息,为采用该方法实现二噁英分子浓度的实时、快速测量提供了可能。

参 考 文 献

- [1] Liu H X, Zhou Q F, Wang Y W, *et al.* E-waste recycling induced polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzo-furans pollution in the ambient environment[J]. *Environment International*, 2008, 34(1): 67-72.
- [2] Wurrey C J, Fairless B J, Kimball H E. Gas chromatographic/matrix isolation/Fourier transform infrared spectra of the laterally chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans[J]. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43(8): 1317-1324.
- [3] Mhin B J, Choi J, Choi W. A simple rule for classification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin congeners on the basis of IR frequency patterns[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(15): 3584-3587.
- [4] de Cumis M S, D'Amato F, Viciani S, *et al.* First quantitative measurements by IR spectroscopy of

- dioxins and furans by means of broadly tunable quantum cascade lasers[J]. *Laser Physics*, 2013, 23(2): 025603.
- [5] Fabrellas B, Sanz P, Abad E, *et al.* Analysis of dioxins and furans in environmental samples by GC-ion-trap MS/MS[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(11): 1469-1475.
- [6] Zhang L F, Wang F, Yu L B, *et al.* On-line measuring concentration of CH₄ during coal particle pyrolysis based on absorption spectroscopy technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 083001.
- 张立芳, 王飞, 俞李斌, 等. 基于吸收光谱技术在线测量煤球热解过程中 CH₄ 气体的浓度[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 083001.
- [7] Gao Y W, Zhang Y J, Chen D, *et al.* Measurement of oxygen concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0330001.
- 高彦伟, 张玉钧, 陈东, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度测量研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0330001.
- [8] Yao L, Liu W Q, Liu J G, *et al.* Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(2): 0215003.
- 姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(2): 0215003.
- [9] Patrizi B, de Cumis M S, Viciani S, *et al.* Characteristic vibrational frequencies of toxic polychlorinated dibenzo-dioxins and -furans [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 98-105.
- [10] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [11] Liu G S, Yu J G. Theoretical study on the structure, vibrational frequency and thermodynamic properties of 2, 3, 7, 8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 717(1/2/3): 15-19.
- [12] Ebert V, Fernholz T, Giesemann C, *et al.* Simultaneous diode-laser-based *in situ* detection of multiple species and temperature in a gas-fired power plant [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28(1): 423-430.