

文章编号: 2095-4980(2022)05-0438-06

太赫兹技术对二氯苯胺两种同分异构体的检测

孙 丽^{1,2}, 周 铭², 吴玫晓³, 杨旻蔚³, 何晶晶^{*1}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233;
3. 华太极光光电技术有限公司, 上海 200093)

摘 要: 采用太赫兹时域光谱技术测量了 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺在 0.2~2 THz 波段的吸收谱, 3,4-二氯苯胺在 1.00 THz, 1.48 THz, 1.88 THz 处有 3 个吸收峰, 2,5-二氯苯胺在 0.83 THz, 1.04 THz, 1.17 THz 处有 3 个吸收峰, 吸收峰峰位强度也有明显不同。采用密度泛函理论进行理论光谱计算, 理论光谱与实测光谱一致性良好。结果表明通过太赫兹时域光谱技术可以实现 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺 2 种同分异构体的指纹检测, 为太赫兹波段有明显特征吸收峰的毒性物质检测提供了一种快速、准确的方法。

关键词: 太赫兹时域光谱; 同分异构体; 二氯苯胺; 密度泛函理论(DFT)

中图分类号: TN215

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2021162

Detection of two isomers of dichloroaniline by terahertz time-domain spectroscopy

SUN Li^{1,2}, ZHOU Ming², WU Meixiao³, YANG Minwei³, HE Pinjing^{*1}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China;
3. Tera Aurora Electro-Optics Technology Co., Ltd, Shanghai 200093, China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopy is utilized to detect the spectra of 3,4-dichloroaniline and 2,5-dichloroaniline isomers within the spectral range of 0.2 to 2 THz. There are absorption peaks at 1.00, 1.48 and 1.88 THz in the spectra of 3,4-dichloroaniline, comparing with absorption peaks at 0.83, 1.04 and 1.17 THz in the spectra of 2,5-dichloroaniline. The intensity of the absorption peaks for the two isomers are also obviously different. DFT(Density Functional Theory) is adopted to simulate the theoretical spectrum of two isomers, which indicates the theoretical spectra and experimental spectra are in good consistency. The results reveal that terahertz time-domain spectroscopy can be applied in the fingerprint detection of 3,4-dichloroaniline and 2,5-dichloroaniline isomers. It provides a rapid and accurate method for the detection of toxic compounds which have obvious absorption peaks in terahertz band.

Keywords: terahertz time-domain spectroscopy; isomer; dichloroaniline; Density Functional Theory (DFT)

3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺均是重要的染料、农药及医药中间体, 在农药上主要用于合成敌草隆、敌稗、麦草畏等, 在染料上主要用于合成偶氮染料、分散红、大红色基等^[1-3]。氯代苯胺多属有毒有害物质, 通过污水、固体废物等途径进入环境, 对生态环境和人类健康产生潜在危害^[4-5]。目前二氯苯胺在环境中的残留及潜在风险已经被人们广泛关注, 生态环境部发布的《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB5085.6-2007)也将二氯苯胺列入毒性物质指标^[6]。由于 2 个氯取代基在苯环上相对位置的不同, 有 2,5-二氯苯胺、3,4-二氯苯胺和其他类型的同分异构体。目前, 检测 2,5-二氯苯胺、3,4-二氯苯胺的方法主要有气相色谱法^[6]、气相色谱串联质谱法^[7]、液相色谱串联质谱法^[8]等。但是, 这些传统的检测方法, 虽然灵敏度较高, 但是样品预处理较为繁琐, 检

收稿日期: 2021-04-19; 修回日期: 2021-05-26

*通信作者: 何晶晶 email:solidwaste@tongji.edu.cn

测周期长。因此,开发一种快速有效、简便准确的检测二氯苯胺同分异构体的方法具有重要意义。

太赫兹(THz)是指频率在0.1~10 THz范围内的电磁波,通常分子内基团的振动吸收处于中红外波段,但对于分子间相互作用(如氢键、色散力)及大分子的骨架振动则处于太赫兹波段,这些振动反映了分子构象、构型和晶型的变化^[9]。因此,目前已有较多研究采用太赫兹技术鉴别结构相似类和互为同分异构体类极性有机化合物^[10-14]。但是,迄今为止还没有通过太赫兹时域光谱技术对3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺同分异构体进行光谱分析和振动模式归属的研究。

本文利用太赫兹时域光谱技术,获得了室温下3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺同分异构体在0.2~2 THz的太赫兹时域光谱,并基于密度泛函理论(DFT)进行了理论计算,获得了二氯苯胺同分异构体在0.2~2 THz范围内的振动峰对应的振动模式,就峰位和强度而言,理论光谱与实测光谱一致性良好。本文为研究和检测二氯苯胺同分异构体提供了一种快速、有效的手段,并对振动模式进行了归属。

1 材料与方 法

1.1 试剂与材料

实验所用3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺来自上海安谱实验科技股份有限公司,纯度≥98.0%,针状晶体,使用前未进一步纯化。3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺分子式相同,均为 $C_6H_3Cl_2N$,分子结构不同,是同分异构体,见图1。

1.2 实验装置

测试仪器为便携式太赫兹波谱仪TA-CT200(华太极光电技术有限公司),为透射型波谱仪,图2为其工作原理。由飞秒激光器分束后得到两束光束,一束作为激发光入射至发射光电导天线,发射光电导天线是在半导体材料两端加载高压电场驱动的器件,受激发光泵浦产生的光生载流子被高压电场激发出太赫兹信号,并由天线前端的硅透镜所整形后形成宽谱太赫兹辐射;辐射出的太赫兹波经过由离轴抛物面镜准直和太赫兹透镜聚焦的太赫兹光路后,入射至样片;透射过样品的太赫兹波,被对称的太赫兹光路汇聚至接收端光电导天线;接收端的光电导天线由飞秒激光器的另一光束照射后同样形成光生载流子,并被接收到的太赫兹波电场所调制形成微弱的电流信号;在接收光路中,通过使用光程扫描延迟线,将接收端的飞秒激光脉冲作为采样门,从而恢复出时域上仅数个皮秒宽度的太赫兹脉冲信号;由于恢复出的信号是一个微弱电流信号,因此通常采用锁相放大探测技术,利用在发射端的周期性调制信号作为锁相放大的参考信号,从强背景噪声中提取出微弱电流信号,并抑制噪声。由锁相放大得到物质的太赫兹时域信号。称量装置为HC1204电子天平(上海花潮实业有限公司)。压片装置为3887.4NE0000压片机(CARVER, INC.)。

1.3 样品制备与测试

制备:取3,4-二氯苯胺约60 mg置于样品池中,使用压片机采用2 T压力压制1 min,形成片状待检测样,2,5-二氯苯胺制备方法同上。压制的片状样品应保证两平面平行,表面无多余粉末。片状样品厚度约为1 mm,直径约13 mm。

测试:为了减少空气中水分对测定结果的干扰,对样品仓充高纯氮进行透射测试,保证样品仓中空气相对湿度<1%。室温下进行测试,分别测试参照物和样品。参照物为高纯氮气。参照物采集次数为8次,样品采集次数为32次。

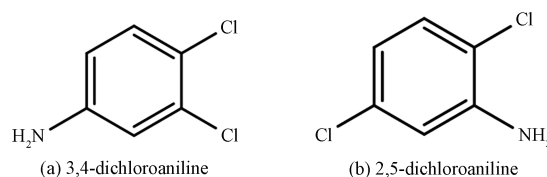


Fig.1 Molecular structures of two dichloroanilines

图1 两种二氯苯胺的分子结构

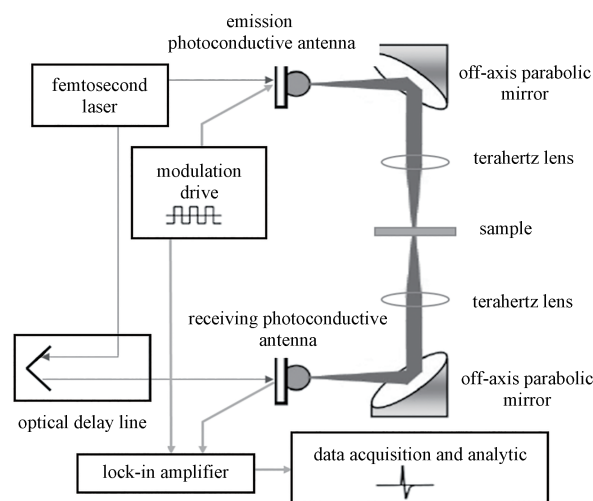


Fig.2 Functional diagram of THz spectrometer

图2 太赫兹波谱仪工作原理图

1.4 数据处理

将参照物和样品的时域谱取平均值，通过傅里叶变换得到频域谱。根据 T D DORNEY 和 L DUVILLARET 等^[13-15]提出的材料光学参数的物理模型和非涅尔法则，得到样品折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $a(\omega)$ 的计算公式为：

$$n(\omega) = \frac{c\varphi(\omega)}{d\omega} + 1 \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{A(\omega)(n(\omega)+1)^2} \quad (2)$$

式中： $\varphi(\omega)$ 为样品和参照物信号的相位差； $A(\omega)$ 为样品和参照物信号的振幅比，这两个值可由实验测得； ω 为 THz 的角频率； c 为光速； d 为样品的厚度。

1.5 理论光谱计算

单分子采用 Gaussian 16 软件进行计算，单分子模型通过 GaussView 软件自行建立。采用 b3lyp 泛函，6-31G(d) 基组，DFT-D3(BJ) 色散校正，Cl 和 N 作为吸电子能力强的原子，加入弥散函数，进行构型优化和频率计算，频率计算结果无虚频，证明是最小能量构型。频率计算的结果即为理论光谱。

晶胞采用 Material Studio 2019 软件中的 CASTEP 模块计算，晶胞模型来自剑桥晶体数据库(The Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC)，3,4-二氯苯胺 CCDC 参考号为 1291920，2,5-二氯苯胺 CCDC 参考号为 177220，采用平面波赝势模型进行模拟，使用广义梯度近似 GGA-PBE(Perdew Burke Ernzerhof) 交换相关泛函，使用 Grimme 进行 DFT-D 校正，OTFG 模守恒赝势，平面波截断能为 1 200 eV，布里渊区 k 点间距 0.06 Å。构型优化中，采用 BFGS 算法，当总能量小于 5.0×10^{-6} eV/atom，最大力小于 0.01 eV/Å，最大应力小于 0.02 GPa，最大位移小于 5.0×10^{-4} Å 时，几何构型收敛，获得最优构型。在此构型基础上进行频率计算，频率计算结果无虚频，证明是最小能量构型。频率计算的结果即为理论光谱。

计算得到的 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺的单分子和晶胞的最小能量构型如图 3、图 4 所示。晶胞模型中，3,4-二氯苯胺的 N9-H14 与另一分子的 N9 会形成分子间氢键，2,5-二氯苯胺的 N3-H5 与另一分子的 N3 会形成分子间氢键。

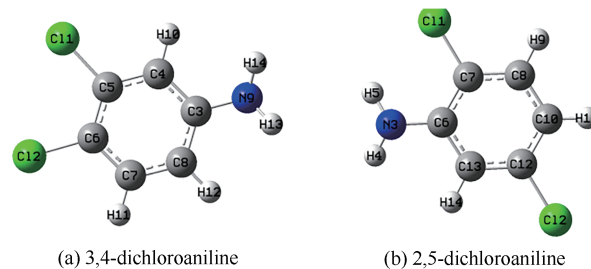


Fig.3 Monomolecular models of two dichloroanilines labeled with atomic species and number
图 3 两种二氯苯胺的单分子模型(标记原子种类和数目)

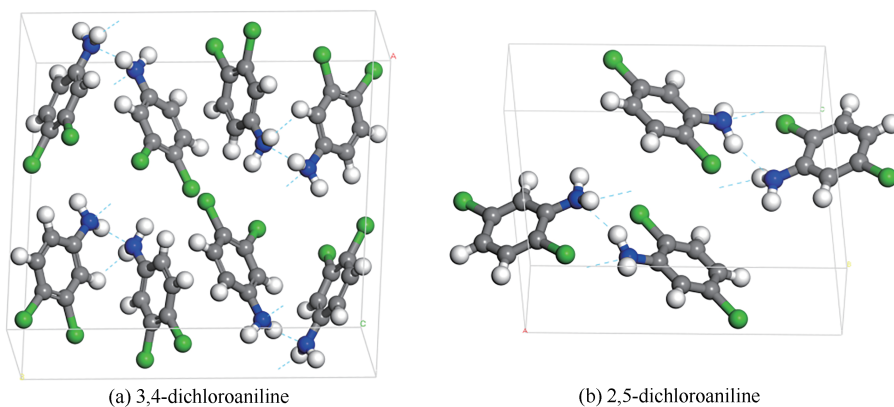


Fig.4 Crystalline unit cell models of two dichloroanilines with dashed lines showing the hydrogen bonds between molecules
图 4 两种二氯苯胺的晶胞模型(虚线表示分子间氢键)

2 结果与讨论

2.1 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺同分异构体的太赫兹吸收谱

通过太赫兹时域光谱技术获得了 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺 2 种同分异构体在 0.2~2.0 THz 范围内的吸收谱如图 5 所示。3,4-二氯苯胺在 1.00 THz, 1.88 THz 处有 2 个强吸收峰, 在 1.48 THz 处有一个弱吸收峰; 2,5-二氯苯胺在 1.04 THz 处有一个较强吸收峰, 在 0.83 THz, 1.17 THz 处有 2 个弱吸收峰。2 种同分异构体的吸收峰峰位和强度有明显不同, 说明通过太赫兹时域光谱技术, 可以实现 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺 2 种同分异构体的指纹检测。

2.2 理论模拟结果分析

为了更好地理解 THz 光谱以及不同位置吸收峰的振动模式起源, 对 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺进行了理论模拟计算, 分别采用单分子模型和晶胞模型, 计算结果与实测光谱进行了对比, 如图 6 所示。特征吸收峰及其振动模式如表 1 所示。

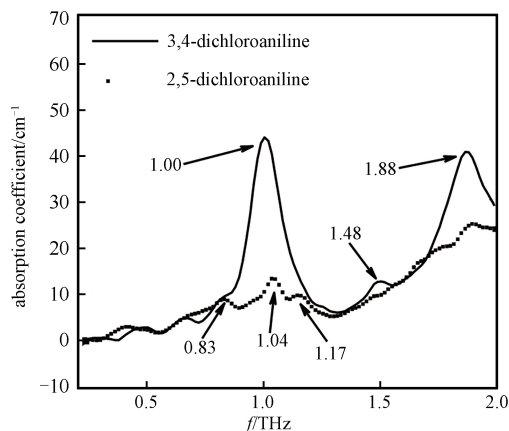


Fig.5 Absorption spectra of 3,4-dichloroaniline and 2,5-dichloroaniline
图 5 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺的吸收谱

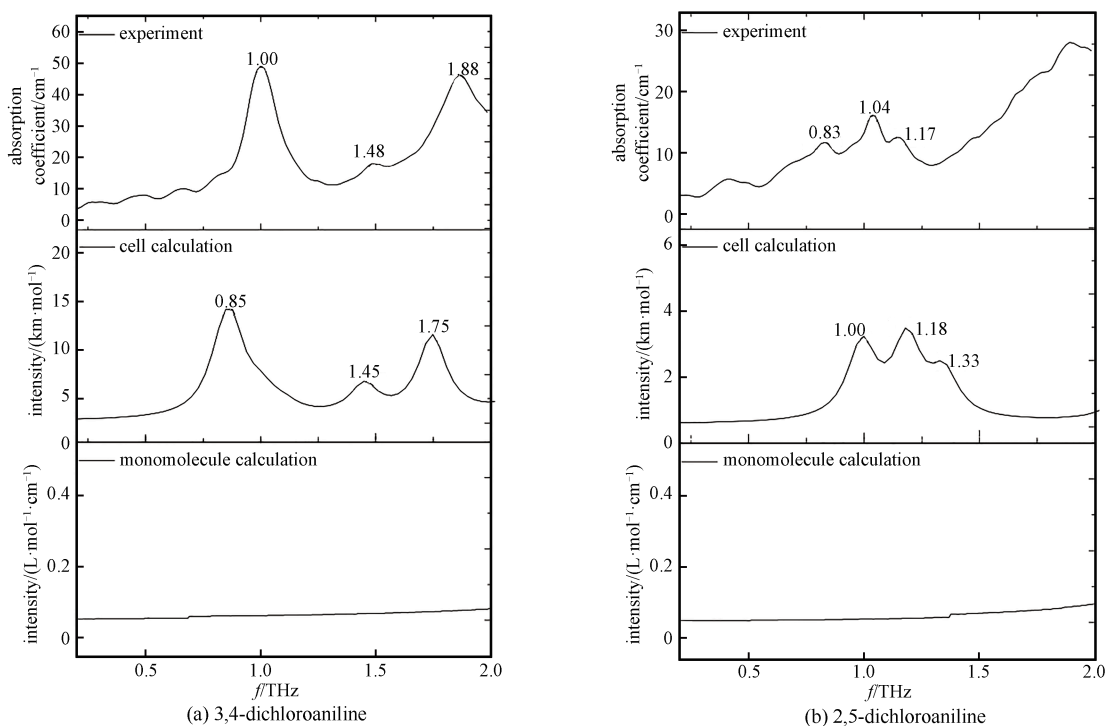


Fig.6 The experimental and calculated spectra of two dichloroanilines (based on cell and monomolecule models)
图 6 两种二氯苯胺实测和理论计算(基于晶胞和单分子模型)光谱

表 1 3,4-二氯苯胺和 2,5-二氯苯胺的实测与理论峰位对比和振动模式归属

Table1 Comparison of experimental and calculated peak positions and vibration mode attribution of two dichloroanilines

samples	characteristic absorption peak/THz			vibration mode of cell model
	experimental spectra	cell model	monomolecule model	
3,4-dichloroaniline	1.00	0.85	/	in-plane rocking vibration of whole molecule
	1.48	1.45	/	out-of-plane rocking vibration driven by C11-C5-C6-C12
	1.88	1.75	/	out-of-plane rocking vibration of ring with C3-N9 as the axis
2,5-dichloroaniline	0.83	1.00	/	out-of-plane rocking vibration of ring with hydrogen bond between N3-H5 and N3 as the axis
	1.04	1.18	/	out-plane rocking vibration of whole molecule
	1.17	1.33	/	out-plane rocking vibration of C11-C7-C8 and in-plane rocking vibration of C12-C12-C13-C6-N3

采用晶胞模型得到的理论光谱与实测光谱有很高的匹配度,在峰位和峰形上均有非常高的一致性,如图6所示。3,4-二氯苯胺的理论光谱峰形与实测一致性非常高,理论峰位比实测低0.03~0.15 THz,2,5-二氯苯胺的理论光谱峰形与实测一致性较高,理论光谱峰位比实测高0.14~0.17 THz。而单分子模型所得理论光谱在0.2~2 THz范围内没有吸收峰,与实测光谱相差甚远。

究其原因,太赫兹波段更多表征分子间相互作用和晶胞集体振动,而单分子模型进行的计算只能表征分子内基团的振动,忽略了分子间相互作用,而3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺在室温下以晶体形式存在,分子与分子之间形成了N-H...N的氢键相互作用。采用晶胞模型,很好地体现了分子间相互作用,因此,晶胞模型比单分子模型所得理论光谱更接近真实情况。

通过晶胞模型得到的理论光谱,很好地反映了实测光谱中各个振动峰的振动模式,对3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺在0.2~2.0 THz波段的振动模式进行了归属,振动模式如图7~图8所示,振动模式归属如表1所示。分子间氢键形成了较强的相互作用力,对分子振动形成了不同程度的束缚,分子堆积方式不同对振动也有影响。因此,采用晶胞模型进行理论模拟是非常有必要的。这些振动都是由整个分子参与的集体振动引起的。通过理论模拟,对二氯苯胺的吸收峰给出了振动模式归属,为同分异构体检测提供了理论依据。

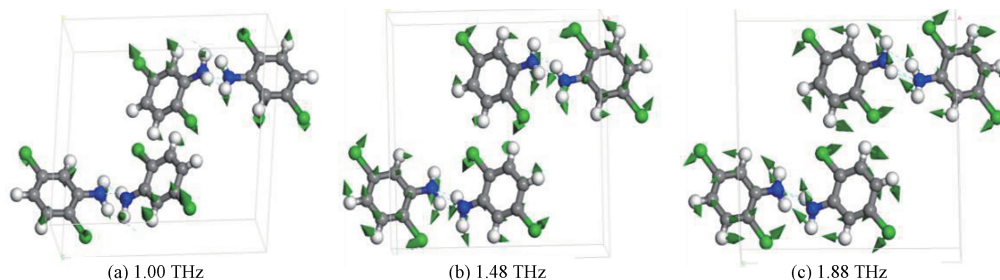


Fig.7 Vibration modes of 3,4-dichloroaniline in three different spectral regions

图7 3,4-二氯苯胺在3种波段下的振动模式

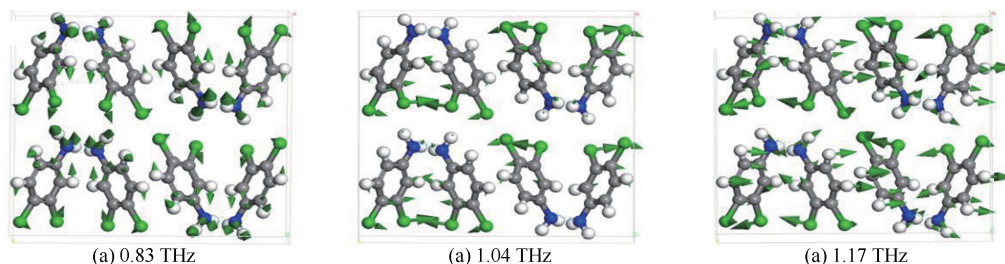


Fig.8 Vibration modes of 2,5-dichloroaniline in three different spectral regions

图8 2,5-二氯苯胺在3种波段下的振动模式

但是,晶胞模型所得理论光谱与实测光谱仍有偏差,分析有以下两方面原因:

1) 模型偏差。从CCDC获得的2,5-二氯苯胺的晶胞是由P J COX^[15]利用X射线衍射方法得到的120 K下的晶胞,而实测光谱是室温下采用分析纯晶体得到的,理论模型与真实模型的测量温度、建模方法引起的晶胞参数之间的偏差,是导致理论与实测光谱有偏差的一个原因。

2) 计算方法偏差。任何计算方法都采用了一定程度的近似来描述电子波函数,泛函的选择、赝势的选择、截断能的高低、k点间距等都是影响计算精确度的原因,而由于理论方法的发展程度、计算机计算能力所限,不可能选择无限高的精确度,计算精确度的高低是导致理论与实测光谱有偏差的另一个原因。

3 结论

本文通过太赫兹时域光谱技术测量了3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺在0.2~2.0 THz波段的吸收谱,3,4-二氯苯胺在1.00 THz,1.48 THz,1.88 THz处有3个吸收峰;2,5-二氯苯胺在0.83 THz,1.04 THz,1.17 THz处有3个吸收峰。两种同分异构体的吸收峰峰位和强度有明显的不同,说明通过太赫兹时域光谱技术,可以实现3,4-二氯苯胺和2,5-二氯苯胺2种同分异构体的指纹检测。采用密度泛函理论对吸收峰的振动模式进行了分析,采用晶胞模型,平面波赝势方法很好地再现了实测光谱,理论光谱与实测光谱一致性良好,分子间氢键对振动有不同程度的束缚,不同吸收峰的振动模式不同,因此,太赫兹波段的吸收峰表征的都是整个分子参与的集体振动,为在太赫兹波段有明显特征吸收峰的毒性物质检测提供了一种快速、准确的方法。

参考文献：

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1998. (XU Kexun. Manual of Organic Fine Chemical Raw Materials and Intermediates[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1998.)
- [2] 姚蒙正. 精细化工产品合成原理[M]. 北京:中国石化出版社, 1992. (YAO Mengzheng. Synthesis principle of fine chemical products[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 1992.)
- [3] 朱彬,王天丽. 新型醇酸酯化反应催化剂的研究进展[J]. 遵义师范学院学报, 2015,17(2):105-111. (ZHU Bin,WANG Tianli. Research progress of esterification catalyst[J]. Journal of Zunyi Normal University, 2015,17(2):105-111.)
- [4] SOSAK-SWIDERSKA B, TYRAWSKA D, MASLIKOWSKA B. Microalgal ecotoxicity test with 3,4-dichloroaniline[J]. Chemosphere, 1998, 37(14-15):2975-2982.
- [5] GUILHERMINO L, SOARES A, CARVALHO A P, et al. Acute effects of 3,4-dichloroaniline on blood of male Wistar rats[J]. Chemosphere, 1998,37(4):619-632.
- [6] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB5085.6—2007 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2007. (State Environmental Protection Administration(SEPA),Administration of Quality Supervision,Inspection and Quarantine(AQSIQ). GB5085.6—2007 Identification standards for hazardous wastes—identification for toxic substance content[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2007.)
- [7] 李靖坤,王珊珊,陈相峰,等. 气相色谱串联质谱法测定基因毒性杂质 3,4-二氯苯胺的方法学验证[J]. 生命科学仪器, 2017, 15(1):50-52, 57. (LI Jingkun, WANG Shanshan, CHEN Xiangfeng, et al. Validation of GC-MS/MS method for the analysis of genotoxic impurity 3,4-dichloroaniline[J]. Life Science Instruments, 2017,15(1):50-52,57.)
- [8] 郭德华,伊雄海,曲栗. 液相色谱-串联质谱法测定肉及肉制品中利谷隆及其代谢产物 3,4-二氯苯胺残留[J]. 色谱, 2011,29(10):967-973. (GUO Dehua, YI Xionghai, QU Li. Determination of linuron and its metabolite 3,4-dichloroaniline residues in meat and meat products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011,29(10):967-973.)
- [9] BRIGADA D, ZHANG Xicheng. Chemical identification with information-weighted terahertz spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2012,2(1):107-112.
- [10] ZHOU Lu, CHEN Ligang, REN Guanhua, et al. Monitoring cis-to-trans isomerization of azobenzene using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018,20(42):27205-27213.
- [11] ZHAO Yonghong, LI Zhi, LIU Jianjun, et al. Application of terahertz spectroscopy and theoretical calculation in dimethylurea isomers investigation[J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018(192):336-342.
- [12] DASH J, RAY S, NALLAPPAN K, et al. Terahertz spectroscopy and solid-state density functional theory calculations of cyanobenzaldehyde isomers[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2015,119(29):7991-7999.
- [13] 李政隆,张德海. 基于太赫兹技术的葡萄糖及其同分异构体研究[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2021,19(1):11-17. (LI Zhenglong, ZHANG Dehai. Discrimination of glucose and its isomers based on terahertz technology[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2021,19(1):11-17.)
- [14] 黄丽娟,张欣,王果,等. 亮氨酸与异亮氨酸的低频集体振动的太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017,37(8):2462-2466. (HUANG Lijuan, ZHANG Xin, WANG Guo, et al. Analysis of leucine and isoleucine for low-frequency collective absorption spectrum using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017,37(8):2462-2466.)
- [15] COX P J. 2,5-dichloroaniline, a monoclinic structure with a pseudo-tetragonal unit cell[J]. Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online, 2001(57):1203-1205.

作者简介：

孙 丽(1986-), 女, 在读博士研究生, 工程师, 主要研究方向为毒性物质的太赫兹光谱分析. email: sunli711@163.com.

吴玫晓(1990-), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为太赫兹时域光谱技术.

周 铭(1971-), 男, 学士, 高级工程师, 主要研究方向为固体废物处理处置及太赫兹光谱分析.

杨旻蔚(1983-), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为太赫兹时域光谱技术.

何晶晶(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化利用过程、技术和理论.