

烟雾箱模拟乙炔和 NO_x 的大气光化学反应

杜林^{1,2}, 徐永福², 葛茂发^{1*}, 贾龙³, 王庚辰⁴, 王殿勋¹

(1. 中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 北京师范大学大气环境研究中心, 北京 100875; 4. 中国科学院大气物理研究所中层大气遥感与探测开放实验室, 北京 100029)

摘要: 利用自制光化学烟雾箱进行了一系列表征实验并模拟了乙炔和氮氧化物 NO_x 在室温 (20 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下的大气光化学反应. 讨论了乙炔与 NO_x 的协同作用对光化学反应产生 O_3 的影响. 实验得到了 O_3 和 NO_2 的壁损失分别为 $5.80 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.41 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 相对于模拟实验中的 O_3 和 NO_2 , 该损失可以忽略. 测得了单支 40 W 黑光灯的有效光强为 $0.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (以 NO_2 的光解速率表示). 经过净化空气的本底校正后, 讨论了不同乙炔浓度、 NO_x 浓度以及光照强度对体系产生 O_3 的影响, 计算了乙炔的增强反应活性值 (incremental reactivity, IR), 4 组实验的 IR 最大值分别为 1.76×10^{-2} 、 2.68×10^{-2} 、 2.04×10^{-2} 和 2.84×10^{-2} . 并发现 IR 值与乙炔的初始浓度以及光照强度关系密切, 与 NO_x 初始浓度关系不大.

关键词: 烟雾箱; 乙炔; 光化学反应; 光化学烟雾

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0482-07

Smog Chamber Simulation of Atmospheric Photochemical Reactions of Acetylene and NO_x

DU Lin^{1,2}, XU Yong-fu², GE Mao-fa¹, JIA Long³, WANG Geng-chen⁴, WANG Dian-xun¹

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Research Center for Atmospheric Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 4. Division for Middle Atmosphere and Remote Sensing, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of characteristic experiments were conducted in a self-made photochemical smog chamber, which was used to simulate atmospheric photochemical reactions of acetylene and NO_x under room temperature of (20 ± 1) $^{\circ}\text{C}$. The effect of acetylene and NO_x on ozone production by photochemical reactions was discussed. The wall decay of O_3 and NO_2 were determined, which were $5.80 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $2.41 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, respectively. Such decay should be omitted relative to O_3 and NO_2 in simulative experiments. The effective light intensity for a single black lamp of 40 W was determined to be $0.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, which was expressed by the photolysis rate of NO_2 . The effect of different light intensity, initial concentrations of acetylene and NO_x on O_3 production was discussed after correction of background O_3 from purified air. The incremental reactivity (IR) of acetylene were calculated. For four different experiments, the maximum values of IR are 1.76×10^{-2} , 2.68×10^{-2} , 2.04×10^{-2} and 2.84×10^{-2} , respectively. It is found that there are close relationships between IR and initial acetylene concentrations, and between IR and irradiation intensity, and that there is no significant relation between IR and initial NO_x concentrations.

Key words: smog chamber; acetylene; photochemical reaction; photochemical smog

O_3 是一种重要的温室气体, 对气候产生影响. 含高浓度 O_3 的大气对人类的健康、陆地生态系统等具有很大危害^[1,2]. 挥发性有机物 (VOCs) 与氮氧化物 (NO_x) 促进了城市光化学烟雾以及对流层 O_3 的增加^[3]. 国外许多研究小组在 VOCs 和 NO_x 的光化学反应方面做了一些工作^[4], 国内只有王文兴等^[5] 利用配有傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 的光化学烟雾箱初步模拟了丙烯和 NO_x 体系的反应, 目前国内还鲜见其它相关的研究. 根据北京市 2000 年夏天的观测数据, 乙炔在大气中有较高浓度. 邵敏等^[6] 在北

京燕山石化关于非甲烷烃类 (NMHC) 的观测研究中发现, 乙炔浓度高达 2.30×10^{-7} (体积分数). 虽然乙炔在大气中的反应相对慢一些^[7-9], 反应活性低, 但 Carter^[10] 经过理论计算发现, 乙炔对 O_3 生成的影响是乙烷的 2~3 倍. Carter 提出的机理有很大的不确定性, 而且也没有充分的评价乙炔对 O_3 生成的影

收稿日期: 2006-04-27; 修订日期: 2006-07-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目 (KJ9X2-SW-H8)

作者简介: 杜林 (1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: du_lin@iccas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: gemaofa@iccas.ac.cn

响. Carter 等^[11]后来研究了乙炔的 O_3 生成潜势, 研究中使用的 NO_x 浓度在 1.50×10^{-7} (体积分数) 以上, 高于真实大气中的浓度值. 本研究报道了使用自制烟雾箱模拟乙炔和 NO_x 光化学反应的实验结果. 选用了 O_3 分析仪和 NO_x 分析仪对 O_3 和 NO_x 进行实时监测和分析, 并且根据得到的增强反应活性值对乙炔与 NO_x 经过光化学反应产生 O_3 的能力进行了评价.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

乙炔气体样品为香宝气体有限公司生产, 纯度 99.8%, 用 5 L 气袋包装. 实验中采用静态注射器配气法, 用 1 mL 注射器将乙炔气体定量注入反应器内. 反应体系中乙炔浓度通过引入反应器中的乙炔体积以及体系总体积计算得出. 经过色谱定量测定, 这种方法得到的有机物浓度准确性优于 $\pm 10\%$ ^[12].

NO_2 气体为国家标准物质研究中心配制的约 9×10^{-6} (体积分数) 的 NO_2 /空气样品气. 该气体包装于 4 L 气瓶中. 配制气体用的空气为合成空气, 合成空气是由高纯 N_2 (占 80%, 体积比, 纯度 99.999%) 和高纯 O_2 (占 20%, 体积比, 纯度 99.995%) 混合而得. 该气体用于在实验体系中提供 NO_x .

净化空气 (零空气) 以及 O_3 由 O_3 发生器 (Calibrator) 产生, 型号为 Model 49PS, 美国热电公司生产, 产生气体流量 2.8 L/min, 精度 1×10^{-9} (体积分数). 用 O_3 发生器产生的气体中挥发性有机物低于色谱检测限, NO_x 浓度低于 1×10^{-9} (体积分数).

1.2 实验装置和设备

实验装置示意图见图 1. 反应器为 FEP Teflon 材料薄膜经热封加工而成, 体积为 70 L, 壁厚 0.05 mm, 表面积与体积之比为 17.1 m^{-1} . 该材料对反应物的吸附非常小, 是 1 种很好的反应惰性的材料, 而且对紫外光有良好的透过性能. 实验装置以及检测设备之间的连接用反应惰性且吸附作用小的 Teflon 管. 在反应器两端装有 Teflon 材料的进气口和出气口, 用于引入气体以及取样测试. 反应器外围是木质的外罩, 罩内安装有 8 支灯座均匀围绕反应器, 用于安装黑光灯. 黑光灯是发射波长在 290 ~ 430 nm 的紫外灯, 其光谱分布与对流层真实大气的太阳光在紫外区的分布十分吻合, 用来模拟太阳光照射引发光化学反应. 模拟光源系统采用海宁市亚光照明电器有限公司生产的 F40T8BL 型黑光灯管, 每支功率 40

W. 实验体系最多可以安装 8 支灯管, 最高功率可达 320 W. 在木质外罩内壁贴有铝箔, 用于增加紫外光的反射, 提高光的利用效率. 实验时整个外罩处于封闭状态, 既避免了外面光线的影响, 又防止内部紫外光泄漏对人体造成损伤.

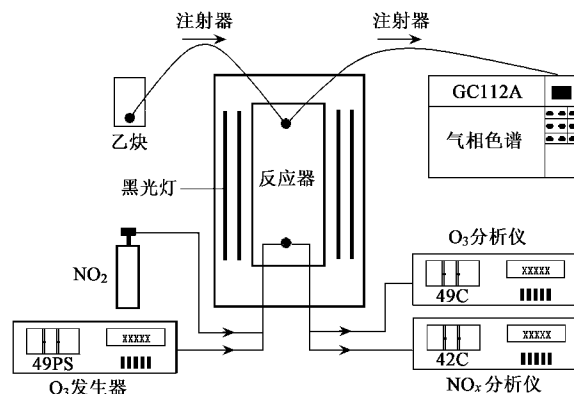


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

实验中的仪器有: O_3 分析仪, Model 49C (美国热电公司 Thermo Electron Corporation 生产), 用于对体系中的 O_3 浓度进行测定, 所需流量 1.0 L/min, 精度 1×10^{-9} . NO_x 分析仪, Model 42C (美国热电公司 Thermo Electron Corporation 生产), 用于对体系中的 NO_x 浓度进行测定, 可同时记录 NO 和 NO_2 的浓度值, 所需流量 0.5 L/min, 精度 1×10^{-9} .

GC112A 型气相色谱仪 (含双 FID, 上海精密科学仪器有限公司生产), 用于对反应体系中的挥发性有机物进行定量分析. 实验时采用针管注射进样. 色谱条件为: PORPAK Q 色谱柱 (5 m), 柱箱温度 110℃, 进样器温度 140℃, 检测器温度 140℃, 载气 (N_2) 流速 14 mL/min, 氢气流速 25 mL/min, 空气流速 233 mL/min.

中国城市光化学污染中 NO_x 含量大致在 $17 \times 10^{-9} \sim 87 \times 10^{-9}$ (体积分数)^[13], 非甲烷烃与 NO_x 之比通常在 100 左右^[14], 因此实验时选用的 NO_x 浓度约为 37×10^{-9} 和 75×10^{-9} (体积分数), 乙炔/ NO_x 比值约为 95 和 190. 实验过程中反应器体积会随着内部气体减少而变化, 但体系内压力始终保持为 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$. 所有实验都是在室温 (20 ± 1)℃ 下进行.

1.3 实验内容

1.3.1 O_3 和 NO_2 的壁损失

反应器搭建好之后, 先对内壁进行预处理. 将含约 2.0×10^{-7} (体积分数) O_3 的净化空气通入反应器

中,放置 24 h 使内壁老化,降低其反应活性.然后用净化空气反复冲洗反应器,直至 O_3 分析仪检测不到 O_3 .抽空反应器,用 O_3 发生器通入 90×10^{-9} (体积分数) O_3 至体积为 70 L,测定体系中 O_3 浓度并开始计时,每 30 min 测定 1 次,实验持续 8 h.

NO_2 壁损失的测定方法与 O_3 相似.抽空反应器,通入净化空气至体积为 70 L,然后从钢瓶中通入 NO_2 ,使反应器中 NO_2 浓度约 60×10^{-9} (体积分数).抖动反应器使内部气体混合均匀,用 NO_x 分析仪测定后开始计时,每 30 min 测定 1 次,实验持续 8 h.

1.3.2 净化空气的本底

净化空气由于自身微量杂质在黑光灯照射下会产生少量 O_3 ,需要进行净化空气的本底实验来明确这部分 O_3 所带来的影响.在反应器中通入 70 L 净化空气,分别在打开 2、4 支黑光灯的条件下用 O_3 分析仪监测 O_3 浓度变化,每 30 min 测定 1 次,实验持续 8 h.

1.3.3 有效光强的测定

烟雾箱模拟光源的光强可以用 NO_2 在高纯 N_2 或在净化空气中的光解来表征^[5].本研究用约 70×10^{-9} (体积分数)的 NO_2 在净化空气中的光解表征. NO_2 的配制均采用 NO_2 壁损失部分的方法.实验中分别打开 1、2、4 支黑光灯,在功率分别为 40 W、80 W 和 160 W 的条件下测定了 NO_2 的光解速率,并在 80 W 的条件下监测了光解过程中 O_3 产生情况.由于 NO_2 光解较快,采取连续监测的方式,每 20 s 读取 1 次数据,实验持续 10 min.

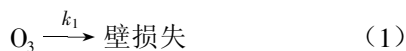
1.3.4 乙炔和 NO_x 的协同作用

乙炔和 NO_x 共存条件下,经模拟光源光照会产生大量 O_3 .本实验在不同的乙炔浓度、 NO_x 浓度和不同强度光照下模拟这个过程.配好 NO_2 以后,在黑暗条件下放置 30 min,用注射器注入一定体积的乙炔气体并迅速混合均匀.测定此时体系中的 NO_x 作为初始浓度,打开模拟光源的同时开始计时,每 30 min 测定 1 次体系中的 O_3 和 NO_x ,实验均持续 8 h.

2 结果与讨论

2.1 O_3 和 NO_2 的壁损失

O_3 和 NO_2 的壁损失都是一级反应,



k_1 、 k_2 是反应(1)和(2)的速率常数,在一级反应的条件下有:

$$\frac{-d \ln [O_3]}{dt} = k_1$$

$$\frac{-d \ln [NO_2]}{dt} = k_2$$

分别以 $\ln([O_3]_0/[O_3])$ 和 $\ln([NO_2]_0/[NO_2])$ 对时间作图,斜率即是这 2 个反应的速率常数,实验结果见图 2.其中 $[O_3]_0$ 和 $[NO_2]_0$ 代表 O_3 和 NO_2 的初始浓度, $[O_3]$ 和 $[NO_2]$ 代表在某一时刻二者的浓度.

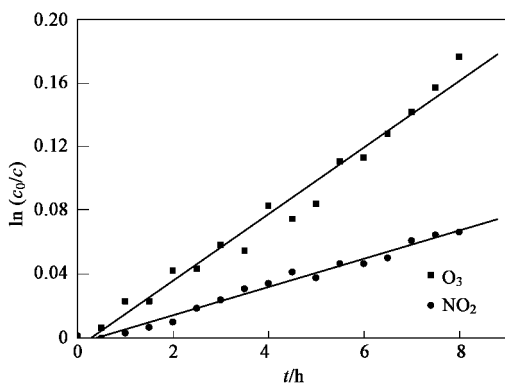


图 2 O_3 和 NO_2 的 $\ln(c_0/c)$ 对时间作图

Fig. 2 Plots of $\ln(c_0/c)$ against time for O_3 and NO_2

实验得出 k_1 为 $5.80 \times 10^{-6} s^{-1}$, k_2 为 $2.41 \times 10^{-6} s^{-1}$, 据此计算 O_3 和 NO_2 的半衰期分别为 33.2 h 和 79.9 h. O_3 的反应活性比 NO_2 高一些,损失速率是 NO_2 的 2.4 倍.壁损失与实验装置的表面积/体积比、内表面反应活性等有关,对于不同的实验装置该数值并不一致,并且在同一装置的情况下,每隔几个实验也要重新测定壁损失,以评价该损失对实验结果的影响. O_3 和 NO_2 的壁损失都很小,在本实验中均可以忽略.

2.2 净化空气的本底

净化空气中的一些微量杂质成分,如 NO_x 、VOCs 以及其它自由基源使得在模拟光源光照的情况下会产生少量 O_3 .这些 O_3 来自于很多因素,本实验只是给出了一个总背景效应,可以评价这部分 O_3 对模拟光化学实验结果的影响而决定是否需扣除.在 80 W 和 160 W 这 2 种不同模拟光源强度下照射净化空气得到的结果见图 3.

从图 3 中可以看出,光照越强,照射空气产生的 O_3 浓度也越高.但 O_3 浓度增加的速率均越来越慢.

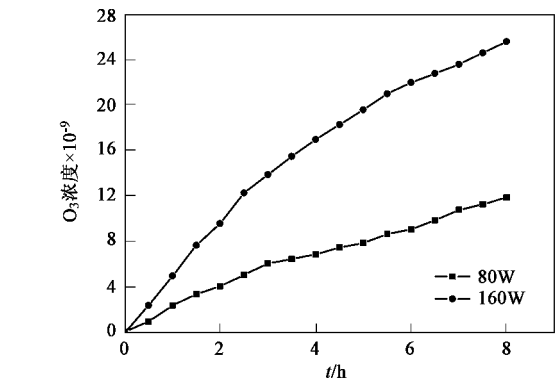


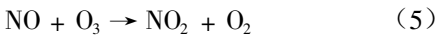
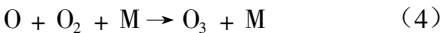
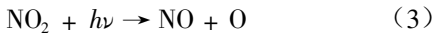
图3 不同光照强度下净化空气的背景 O₃ 浓度

Fig.3 Background O₃ concentrations of purified air under different light intensity

8 h 时,160 W 灯照产生的 O₃ 浓度是 80 W 产生的 2.2 倍,大约与灯的功率成正比.在 Carter 等^[11]的烟雾箱中,光照净化空气 6 h 产生 O₃ 为 22 × 10⁻⁹ ~ 24 × 10⁻⁹(体积分数),与本研究结果相似.光照射净化空气产生的 O₃ 作为本底值,在模拟实验中要扣除.

2.3 有效光强的测定

烟雾箱模拟光源的有效光强用 NO₂ 在净化空气中的光解来表征,因此在本研究中有有效光强的单位为一级反应速率常数单位(s⁻¹).本实验体系中,NO₂ 的光解会引发下列反应:



根据“准稳态近似(PSSA)”和化学平衡状态的特点,可得:

k₃ = (k₅[O₃][NO])/[NO₂]

由此式可以看出,在反应达到平衡后通过测定体系中的[O₃]、[NO]和[NO₂]就可以求出 k₃ 的值.实验在室温(20 ± 1)℃下进行,此温度下 NO 和 O₃ 的反应速率常数^[15] k₅ 为 1.70 × 10⁻¹⁴ cm³•(molecule•s)⁻¹.80 W 黑光灯照射下的实验结果见图 4.从图 4 可以看出,反应进行很快,在约 4 min 即可达到平衡状态.

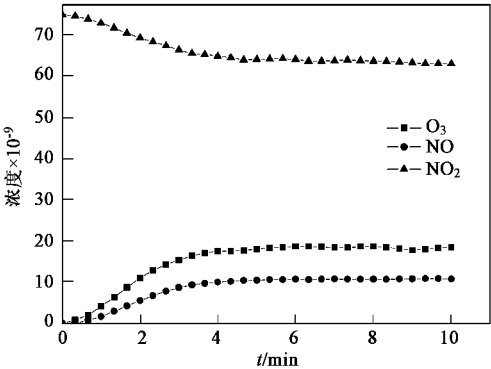


图4 80 W 黑光灯灯照下的 NO₂ 光解

Fig.4 Photolysis of NO₂ under black light lamp (80 W)

根据 3 种物质的平衡浓度可以求出 NO₂ 的光解速率.在不同光照强度下得到的实验数据列成表 1.对比本结果与净化空气本底实验结果,本底 O₃ 完全

表 1 不同光照强度下的 NO₂ 光解

Table 1 Photolysis of NO₂ under various light intensity

实验编号	光源功率/W	NO ₂ 初始浓度 × 10 ⁻⁹	平衡浓度 × 10 ⁻⁹			有效光强 ¹⁾ × 10 ⁻³ /s ⁻¹
			NO ₂	NO	O ₃	
1	40	76.6	67.9	8.0	12.9	0.65
2	80	75.0	63.2	10.9	18.0	1.32
3	160	72.6	57.7	13.8	23.6	2.40

1)有效光强以 NO₂ 光解速率表示

可以忽略不计.

从表 1 中数据可以看出,在 NO₂ 初始浓度基本一致的条件下,成倍增加光照功率,使得平衡后的 NO₂ 浓度依次降低,而 NO 和 O₃ 的平衡浓度依次增加,有效光强也近乎成倍的变化.单支 40 W 灯管的有效光强为 0.64 × 10⁻³ s⁻¹.实验装置可以达到的总有效光强(以 NO₂ 光解速率表示)为 5.12 × 10⁻³ s⁻¹.

2.4 乙炔和 NO_x 的协同作用实验

在乙炔、NO_x 和模拟光源光照的条件下,会发生一系列的反应.在不同的乙炔浓度、NO_x 浓度和不同强度光照下模拟这个过程,实验结果见表 2 和图 5.这些数据经过了净化空气本底的校正.

对比这 4 个实验结果,可以看出不同条件影响的大小.对比实验 1 和 2,在其它条件相同的情况下,乙炔浓度降低一半,使 O₃ 浓度最大值减小了 23%.对比实验 2 和 3,在其它条件相同的情况下,

表 2 不同乙炔浓度、NO_x 浓度和光照强度下的模拟实验

Table 2 Simulative experiments under different light intensity, concentrations of acetylene and NO_x

实验编号	NO ₂ 初始浓度 × 10 ⁻⁹	乙炔初始浓度 × 10 ⁻⁶	光照强度/W	乙炔/NO _x 浓度比	O ₃ 浓度最大值 × 10 ⁻⁹	到达最大值的时间 t/h
1	75.7	14.1	80	186	248.1	6.5
2	76.0	7.1	80	93	190.1	8.0
3	37.0	7.1	80	192	144.9	6.5
4	35.3	7.1	160	201	201.7	4.5

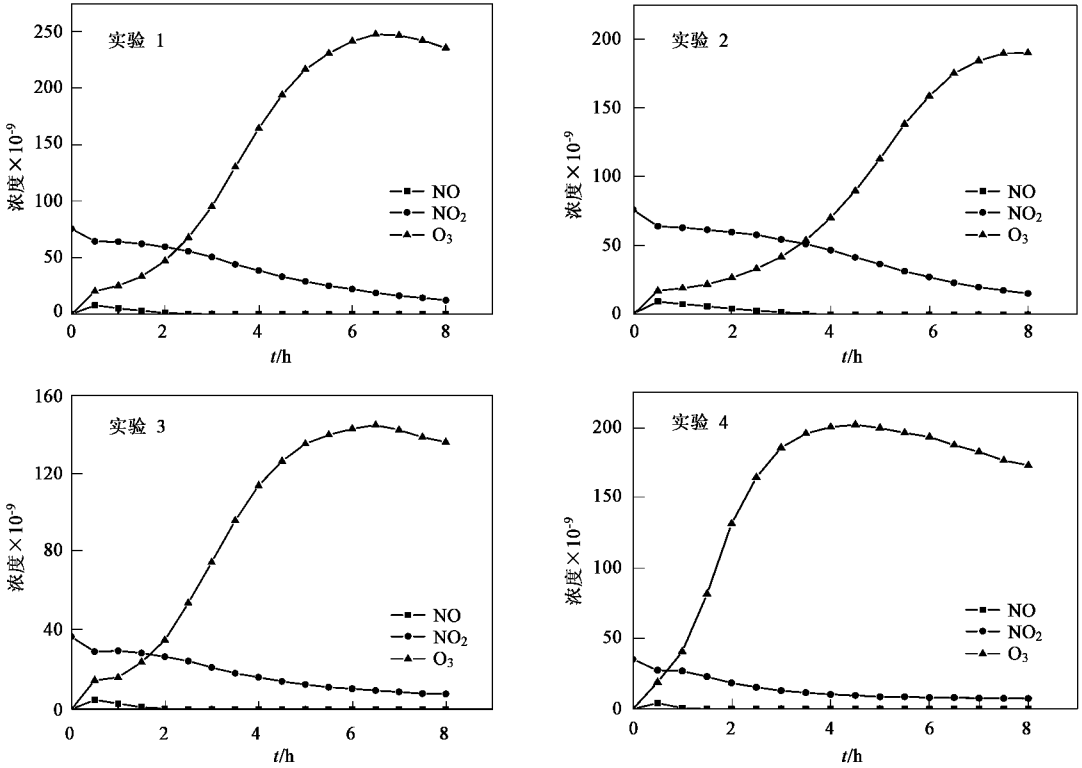


图 5 不同乙炔浓度、NO_x 浓度和光照强度下的实验结果

Fig.5 Variations of O₃ concentrations with time under different light intensity, initial concentrations of acetylene and NO_x

NO₂ 浓度降低一半, O₃ 浓度最大值减小了 24%. 对比实验 3 和 4, 在增加了光强度 1 倍的情况下, O₃ 浓度最大值增加了 39%, 到达最大值需要的时间也大幅度减少. 对比实验 1 和 3, 在 NO₂ 和乙炔的初始浓度都减半, 乙炔/NO₂ 比例几乎不变的情况下, O₃ 浓度的最大值变为原来的 58%, 但到达最大值需要的时间相同.

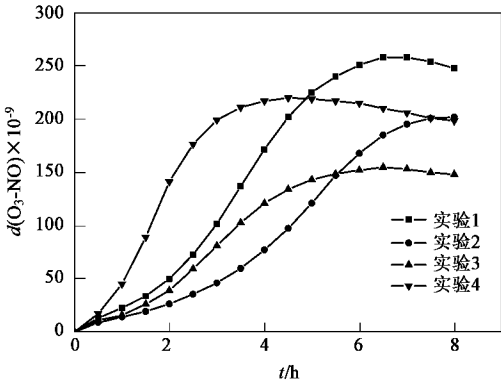
依照前面的讨论, 对乙炔和 NO_x 的光化学反应可解释如下: NO_x 和乙炔存在于空气中, 光照 NO₂ 产生 O 原子, 随后一系列反应相继发生, 产生 O 原子、O₃ 及 OH 自由基, 这 3 种物质可使大部分乙炔生成过氧自由基(ROO 自由基、ROCOO 自由基), 将 NO 转变为 NO₂. 自由基的产生代替了 O₃, 使 NO 转变为

NO₂, 这样 O₃ 不再消耗, 而越积越多. O 原子、O₃ 与 NO 参与乙炔的光化学反应, 生成一系列二次污染物, 如醛类、PAN 等. 从实验结果可以发现强烈的太阳光照对光化学烟雾的形成起了很重要的作用, 因此实际大气中光化学烟雾多发生在夏季日光光强的时候.

与 Carter 等^[11]类似, 为了定量描述加入乙炔后体系反应活性的增加, 引入 2 个参数: 反应活性变化 $d(\text{O}_3\text{-NO})$ 和增强反应活性 $\text{IR}[d(\text{O}_3\text{-NO})]$. 反应前后 $([\text{O}_3]_t - [\text{NO}]_t)$ 的变化, 即 $([\text{O}_3]_t - [\text{NO}]_t) - ([\text{O}_3]_0 - [\text{NO}]_0)$, 直观地反映了加入的 VOC 对体系反应活性的影响, 在本研究后面的讨论中这个参数用符号 $d(\text{O}_3\text{-NO})$ 表示. 该参数表示在光氧化反应过程中由

于过氧自由基引起的 NO 向 NO₂ 转化的量,这个过程直接导致了大气中 O₃ 的形成.相对于 VOC 量的增强反应活性(IR)可以如下定义:

$$IR[d(O_3-NO)]_t = \frac{d(O_3-NO)_{t, test} - d(O_3-NO)_{t, blank}}{[VOC]_0}$$



式中, $d(O_3-NO)_{t, test}$ 指的是加入 VOC 实验在 t 时刻的 $d(O_3-NO)$ 值, $d(O_3-NO)_{t, blank}$ 指的是净化空气在相应时刻的 $d(O_3-NO)$ 值, $[VOC]_0$ 指的是加入 VOC 的初始浓度.本研究得到的 $d(O_3-NO)$ 以及 $IR[d(O_3-NO)]$ 的变化见图 6.

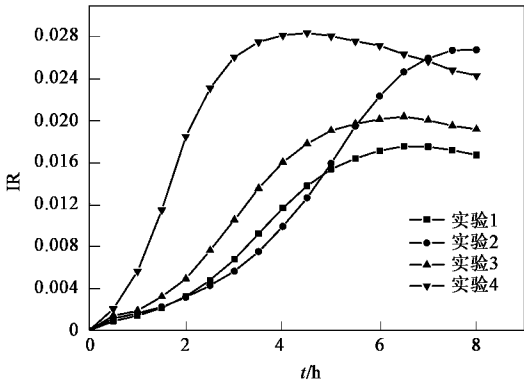


图 6 实验中 $d(O_3-NO)$ 以及 $IR[d(O_3-NO)]$ 的变化
Fig.6 Changes of $d(O_3-NO)$ and $IR[d(O_3-NO)]$ with time during experiments

从图 6 可以看出,在 O₃ 浓度高的时刻, $[NO]_{t, test} \approx [NO]_{t, blank} \approx 0$, $d(O_3-NO)$ 其实就是 O₃ 浓度的变化.但 $d(O_3-NO)$ 这个参数在 NO 浓度高的情况下也可以用来评价加入 VOC 对体系产生 O₃ 能力的影响.净化空气中的 NO_x 低于仪器的检测限,所以 $[NO]_{t, blank}$ 均为 0. 实验 1 ~ 4 过程中 $d(O_3-NO)$ 最大值分别为 258×10^{-9} 、 202×10^{-9} 、 154.8×10^{-9} 和 220×10^{-9} (体积分数), 增强反应活性值 $IR[d(O_3-NO)]$ 最大值分别为 1.76×10^{-2} 、 2.68×10^{-2} 、 2.04×10^{-2} 和 2.84×10^{-2} .

对比图 6 中 2 幅图可以发现,尽管实验 1 中的乙炔使 O₃ 浓度升高了很多,这主要是乙炔初始浓度高所致,乙炔的增强反应活性值(IR)并不高.相反,实验 2 中的乙炔分子平均发挥的作用比实验 1 大.实验 3 比实验 2 的 NO₂ 初始浓度减小,这并没有改变乙炔分子的平均增强反应活性.从实验 4 的结果则明显的看出,光照强度的增加既增加了产生 O₃ 的量又增强了乙炔的反应活性.要减少光化学污染的发生,在光强不能改变的情况下,同时减少乙炔和 NO_x 才能得到最好的效果.

3 结论

(1) 单支 40 W 灯管的有效光强(以 NO₂ 光解速率表示)为 $0.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 所用实验装置能达到的总有效光强(以 NO₂ 光解速率表示)为 5.12×10^{-3}

s^{-1} , 可以充分满足模拟光化学反应的需要.本实验中光照射净化空气产生的 O₃ 不能忽略,在模拟实验中要扣除. O₃ 和 NO₂ 的壁损失可以忽略.

(2) 4 次模拟实验得到的增强反应活性值 $IR[d(O_3-NO)]$ 最大值分别为 1.76×10^{-2} 、 2.68×10^{-2} 、 2.04×10^{-2} 和 2.84×10^{-2} . $IR[d(O_3-NO)]$ 值与乙炔初始浓度以及光照强度的大小关系密切,与 NO_x 初始浓度关系不大.要减少光化学污染的发生,在光强不能改变的情况下,同时减少 VOCs 和 NO_x 才能起到最好的效果.

(3) 该实验装置可以模拟真实大气中污染物浓度的光化学反应,能够模拟 NO_x 浓度低至 30×10^{-9} (体积分数)时的反应,可以快速并准确地测定烟雾箱内模拟反应体系中的物质浓度并保持反应在常压下进行,可以用于光化学烟雾以及相关光化学反应的模拟实验研究.

参考文献:

[1] Oltmans S J, Lefohn A S, Harris J M, *et al.* Long-term changes in tropospheric ozone[J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(17): 3156 ~ 3173.
[2] Rypdal K, Bernsten T, Fuglestedt J S, *et al.* Tropospheric ozone and aerosols in climate agreements: scientific and political challenges [J]. Environmental Science & Policy, 2005, **8**(1): 29 ~ 43.
[3] Lewis A C, Carslaw N, Marriott P J, *et al.* A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres[J]. Nature, 2000, **405**(6788): 778 ~ 781.

- [4] Dodge M C. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12 ~ 14): 2103 ~ 2130.
- [5] 王文兴, 王德辉, 刘玉敏, 等. 可抽真空光化学烟雾箱的结构和性能[J]. 中国环境科学, 1989, **9**(4): 304 ~ 310.
- [6] 邵敏, 赵美萍, 白郁华, 等. 燕山石化地区 NMHC 的特征研究[J]. 环境化学, 1994, **13**(1): 40 ~ 45.
- [7] Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989, Monograph(1): 1 ~ 246.
- [8] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement IV., IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1992, **21**(6): 1125 ~ 1568.
- [9] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V., IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1997, **26**(3): 521 ~ 1011.
- [10] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. The Journal of the Air & Waste Management Association, 1994, **44**: 881 ~ 899.
- [11] Carter W P L, Luo D, Malkina I L. Investigation of the atmospheric ozone formation potential of acetylene[R]. California: College of Engineering, Center for Environmental Research and Technology, University of California, 1997. 1 ~ 65.
- [12] Atkinson R, Aschmann S M. Rate constants for the reactions of O₃ and OH radicals with a series of alkynes[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1984, **16**: 259 ~ 268.
- [13] 安俊岭, 韩志伟, 王自发, 等. NO_x 与 NMHC 的变化对 O₃ 生成量的影响[J]. 大气科学, 1999, **23**(6): 753 ~ 761.
- [14] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, **34**(2 ~ 3): 392 ~ 400.
- [15] DeMore W B, Sander S P, Golden D M, *et al.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12[J]. JPL Publication 97-4, 1997. 1 ~ 266.