

上海市大气中 HO₂ 自由基的测定与特征*

修光利 李定邦 赵一先 黄雪娟 潘金芳 张大年

(华东理工大学环境工程研究所, 上海 200237 E-mail: dnzhang 98@yahoo.com)

摘要 为了研究上海市大气中 HO₂ 自由基的分布特征, 建立了化学放大法测定 HO₂ 自由基系统, 对上海市大气中 HO₂ 自由基浓度进行了测定. 结果表明, HO₂ 自由基的典型日变化基本上为双峰型, 峰值出现在阳光辐射较强的中午时分. 实验测得 HO₂ 自由基最大浓度达 2.24×10^8 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$. HO₂ 自由基日变化与 NMHC、CO 和 O₃ 等具有一定的相关性, HO₂ 自由基的研究对于大气光化学烟雾的研究具有重要意义.

关键词 HO₂ 自由基, 反应机理, 上海市, 日变化, 大气化学.

Determination and Characteristics of Peroxy Radical in Ambient Air in Shanghai*

Xiu Guangli Li Dingbang Zhao Yixian Huang Xuejuan Pan Jinfang Zhang Danian

(Inst. of Environ. Eng., East China Univ. of Sci. & Tech., Shanghai 200237, China E-mail: dnzhang 98@yahoo.com)

Abstract Chemical amplifier was set up to determinate peroxy radical (HO₂) in ambient air in Shanghai to study the distribution characteristic. Bimodal type of diurnal variation of peroxy radical was found, and the maximum HO₂ concentration during a day, about 2.24×10^8 molecule $\cdot \text{cm}^{-3}$, occurred around noon when intensity of sunlight radiation is the greatest. The certain correlation between HO₂ radical and NMHC, CO, O₃ reveals the importance of research on HO₂ radical for photochemical smog.

Keywords peroxy radical (HO₂), reaction mechanism, Shanghai, atmospheric, chemistry, diurnal variation.

自由基在大气光化学反应中的研究重点在于 OH、HO₂ 和 RO 自由基^[1-14]. HO₂ 自由基的测定较为困难, 目前较为成功的方法有带基体分离的电磁共振法 (MIESR)、光稳态偏差法、化学放大法、激光诱导荧光法等. 这几种方法都有足够的稳定灵活度来测定这些自由基^[12]. 带基体分离的电磁共振法 (MIESR) 可以直接测定, 且可以区分不同的过氧自由基. 光稳态偏差法可以测得总的自由基浓度, 测定非常不直接, 需要许多同步的高精度的测定, 且只能在白天进行. 本研究采用化学放大法 (灵敏度高, 检测限低) 对上海市大气中 HO₂ 自由基的浓度进行了测定.

1 实验方法

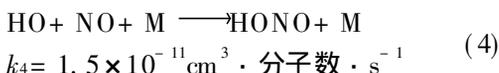
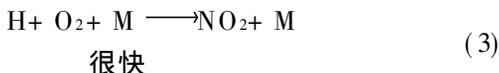
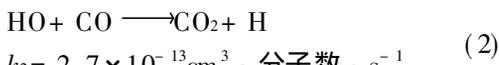
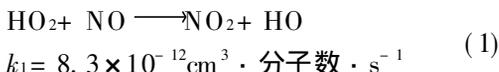
1.1 HO₂ 自由基测定基本原理^[2-4, 13-15]

化学放大法测定 HO₂ 自由基方法的基本原理是利用 HO₂ 自由基在 CO、NO 存在的情况下, 发生链式反应, 在一定的时间内生成一定浓度的 NO₂, NO₂ 可与 Luminol 发生高选择性的化学发光反应^[15], 产生的微弱光经光电倍增管接收并转化为电信号, 电信号由记录仪记录. 化学放大法测定 HO₂ 自由基的基本反应为:

* 上海市科技发展基金项目 (Project of Science Development Foundation of Shanghai): 952312027

修光利: 男, 26岁, 工学硕士, 助教

收稿日期: 1998-05-11



据研究,该链式反应在 5s 内可循环发生 1100 次,即有一个 HO_2 自由基的存在,可在 5s 内产生 1100 个 NO_2 分子,应用化学发光法测定 NO_2 浓度就可计算出相应的 HO_2 自由基浓度.从上述链式反应中可以看出,CO 起到了链传递的作用,如果没有 CO,则 HO 自由基将与 NO 发生反应(4)生成稳定的化合物 HONO 而使得链反应终止.实际测定中,采用 N_2 和 CO 交替进入反应系统,使得链式反应处于进行和终止的不断交替过程中,达到测定目的.

1.2 HO_2 自由基测定系统

根据上述原理设计出的 HO_2 自由基化学放大法测定系统流程如图 1 所示.

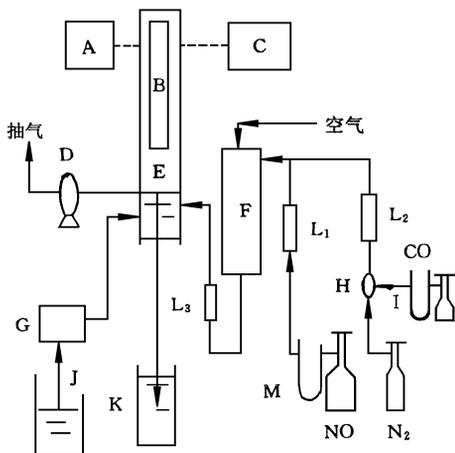


图1 化学放大法测定系统流程图

1.3 实验室产生 HO_2 自由基的方法^[3]

凡是能产生单 H 自由基的都是 HO_2 自由基的源.实验室内采用甲醛光解法产生 HO_2 自

由基.反应式为 $\text{HCHO} + h\nu \longrightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$.具体的流程如图 2 所示.

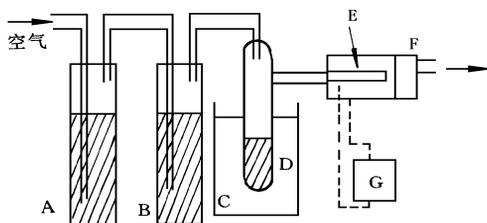


图2 多聚甲醛产生自由基流程图(A. 活性炭 B. 硅胶 C. 恒温器 D. 多聚甲醛 E. 汞灯 F. 玻璃管 G. 电源)

干燥的甲醛气体是由用蒸馏水洗涤多次后再干燥后的多聚甲醛升华而得到.甲醛可在恒定温度和速率下得到较为恒定的浓度.

1.4 出峰信号

典型的出峰信号如图 3 所示.

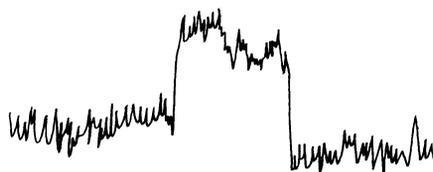


图3 大气中 HO_2 自由基的典型出峰信号

2 实验结果与讨论

2.1 HO_2 自由基浓度测定

HO_2 自由基测定结果见表 1、表 2.

由于自由基在大气中的反应活性很高,所以浓度很低,而且依赖于光照.不同地区在不同季节、不同气象条件下具有不同的浓度范围.据国外报道,白天 HO_2 自由基的浓度范围为 $9.84 \times 10^6 \sim 4.92 \times 10^9$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$.实验中测得 5 月份的 HO_2 自由基的浓度范围在 $0 \sim 2.23 \times 10^7$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$,6 月份的浓度范围为 $2.46 \times 10^7 \sim 2.24 \times 10^8$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$,6 月份的浓度值明显高于 5 月份,因为自由基的产生很大程度上依赖于光照强度,而 6 月份的平均光照强度比 5 月份要大且持续时间较长,所以 HO_2 自由基的浓度高.与国外城市比较来看,5 月份的 HO_2 自由基浓度明显偏低,6 月份的浓度值基

本上相一致. 夜间基本上捕捉不到 HO_2 自由基信号, 实验阶段中在午夜 (22 00 ~ 24 00) 时曾测到过, 但值很低, 低于 1.23×10^6 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$. 据文献报道, 夜间 HO_2 的产生可能因为

不依赖于光照而存在的 NO_3 自由基可发生 (5) 和 (6) 式反应生成 HO_2 自由基^[9].

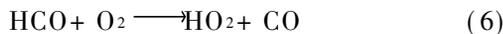


表 1 HO_2 自由基测定结果¹⁾ / 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$

时间 / O'clock	日期 (1997 年) / 月-日				
	05-02	05-03	05-04	05-05	05-06
07 00 ~ 08 00		1.97×10^6		2.95×10^6	未检出
09 00 ~ 10 00		5.90×10^6	8.61×10^6	1.65×10^7	2.95×10^6
10 00 ~ 11 00	5.41×10^6	1.48×10^7	1.72×10^7	1.01×10^7	未检出
12 00 ~ 13 00	2.46×10^6	8.36×10^6	1.87×10^7	1.92×10^7	
14 00 ~ 15 00		1.85×10^7	2.09×10^7	2.24×10^7	3.69×10^6
15 00 ~ 16 00	未检出	5.66×10^6	1.38×10^7	3.20×10^6	9.84×10^5
16 00 ~ 17 00	2.46×10^6	未检出	5.66×10^6	3.94×10^6	未检出
18 00 ~ 19 00	未检出	未检出	2.71×10^6	未检出	未检出

表 2 HO_2 自由基测定结果 / 分子 $\cdot \text{cm}^{-1}$

日期 (1997 年) / 月-日	测定时间	浓 度
06-02	12 00	1.85×10^8
	13 00	2.22×10^8
	14 00	1.90×10^8
	15 00	1.98×10^8
06-04	10 00	7.40×10^7
	12 00	2.24×10^8

国外有人曾在其他污染物如 NO_x 、NMHC 等较为丰富的地区夜间测到较大浓度的 HO_2 自由基, 达 1.23×10^9 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$. 上海市大气中的 NMHC、 NO_x 浓度相对较高, 同步研究还发现 NMHC 与 HO_2 自由基存在一定的相关性. 上海市大气中 HO_2 自由基的产生原因还有待于进一步研究

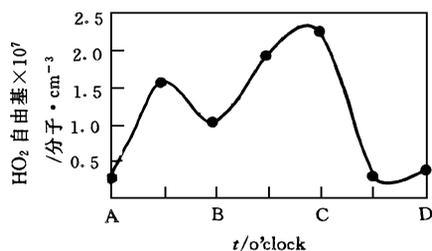
2.2 HO_2 自由基的典型日变化情况

图 4 给出了 HO_2 自由基的典型日变化情况. HO_2 自由基在上午 9 00 ~ 10 00 左右出现一个峰值, 在阳光最强的 15 00 左右出现另一个更高峰值. 白天 HO_2 自由基的形成主要依赖甲醛的光解. 其形成反应机理如下:



从 HO_2 自由基的来源看, 凡是能产生单 H 原子和 CH_3 自由基的反应都可作为 HO_2 自由基的源. 而 H 和 CH_3 自由基的产生与大气中 NMHC 的浓度有着密切的关系. 上午 9 00 左右, 虽然光照不是一天中最强的时间, 但却是大

气中一次污染物 NMHC、 NO_x 等浓度较高的时间, 所以推测可能是由于较高的 NMHC 使得 HO_2 自由基的浓度产生较大的贡献, 而当 NMHC 浓度降低时, 光照变强使得 HO_2 自由基在阳光最强时达到另一个更高的峰值.



A. 07 00 ~ 08 00 B. 10 00 ~ 11 00
C. 14 00 ~ 15 00 D. 16 00 ~ 17 00

图 4 HO_2 自由基的日变化情况

2.3 HO_2 自由基与其他污染物的比较

与 NMHC、CO、 O_3 、 H_2O_2 等的典型日变化 (如图 5、6、7、8) 相比较, 可以发现 HO_2 自由基的日变化在峰值出现时间上与 H_2O_2 和 O_3 较为相似. 即 HO_2 自由基与 O_3 、 H_2O_2 等有一定的相关性, 与国外的研究结果相一致^[3]. HO_2 自由基与 NO 发生反应而造成 O_3 与 NO 的反应受到抑制, 使得 O_3 积累. H_2O_2 即是 HO_2 自由基的源也是 HO_2 自由基的汇.

同步研究还发现, 上海市大气中 NO_2/NO 的峰值一般出现在 14 00 ~ 15 00 左右, NO_2/NO 大说明 NO 氧化为 NO_2 的反应速度降低, 使得氧化剂得到积累. 可以说, HO_2 自由

基的日变化与理论和其他相关的测定是较为一致的。

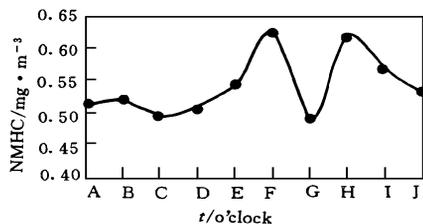
3 结论

(1) 实验中测得上海市大气中 HO_2 自由基的浓度为 $0 \sim 2.24 \times 10^8$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-3}$, 与国外的测定结果较为一致。

(2) 大气中 HO_2 自由基的日变化与 O_3 、 H_2O_2 等的日变化情况基本上相似。最大浓度值出现在阳光最强的中午时分。

参 考 文 献

- 1 Robert F Could. Photochemical Smog and Ozone Reaction. Washington D C: American Chemical Society, 1972. 1 ~ 264
- 2 Jia Hu and Donald H Stedman. Free Radical Detector for Tropospheric Measurement Using Chemical Amplification. Anal. Chem., 1994, **66**(20): 3384 ~ 3393
- 3 前田泰昭等. 大气中的 HO_2 的定量. Chemistry Express, 1987, **2**(3): 145 ~ 148
- 4 Donald R H et al. Calibrated Chemical Amplifier for Atmospheric Rox Measurements. Anal. Chem., 1991, **63**(18): 2048 ~ 2057
- 5 U Platt et al. Peroxy Radicals from Nighttime Reaction of NO_3 with Organic Compounds. Nature, 1990, **348**(8): 147 ~ 149
- 6 Kerr J, Alistair et al. Free Radical Reactions: in the Production of Photochemical Smog. Free Radicals Biol., 1976, **2**: 159 ~ 179
- 7 Morrtgat G K. Radical Reaction of NO_3 with HO_2 and RO_2 . Comm. Eur. Communities. [Rep] EUR 1994, (15609, Vol 1): 66 ~ 76
- 8 Hujia, Kenneth J et al. Atmospheric RO_x Radicals at an Urban Site: Comparison to a Simple Theoretical Model. Environ. Sci. Technol., 1995, **29**(6): 1655 ~ 1659
- 9 Bechmann T. Peroxy Radical in the Night Time Oxidation Chemistry. Comm. Eur. Communities, [Rep] EUR 1994, (15609, Vol 1): 259 ~ 264
- 10 M R Heal et al. On the Development and Validation of FAGE for Local Measurement of Tropospheric OH and HO_2 . Journal of the Atmospheric Sciences, 1995, **52**(19): 3428 ~ 3440
- 11 Willam H et al. Measuring OH and HO_2 in the Troposphere by Laser-Induced Fluorescence at Low Pressure. Journal of the Atmospheric Sciences, 1995, **52**(19): 3328 ~ 3336
- 12 David R Crosley. The Measurement of OH and HO_2 in the Atmosphere. Journal of the Atmospheric Sciences, 1995, **52**(19): 3299 ~ 3314
- 13 Christopher A et al. Measurement of Atmospheric Peroxy Radicals by Chemical Amplification. Anal. Chem., 1984, **56**(8): 1496 ~ 52
- 14 Christopher A et al. Chemical Amplification for Detection of Peroxy Radicals in the Atmosphere. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**(3): 474 ~ 482
- 15 Yasuakimaeda et al. Chemiluminescence Method for the Determination of Nitrogen Dioxide. Anal. Chem., 1980, **52**(2): 307 ~ 311



A. 00 00 B. 01 00 C. 02 00 D. 05 00 E. 08 00
F. 11 00 G. 13 00 H. 16 00 I. 19 00 J. 22 00

图 5 NMHC 平均日变化情况

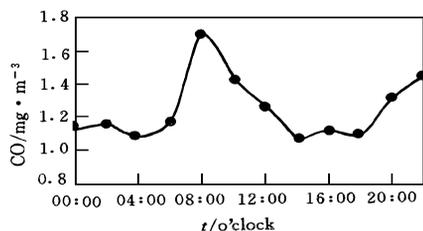
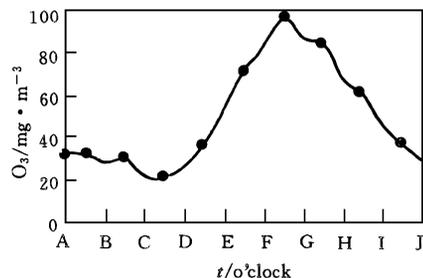


图 6 CO 平均日变化情况



A. 00 46 B. 03 10 C. 05 34 D. 07 58 E. 10 22
F. 12 46 G. 15 10 H. 17 34 I. 19 58 J. 22 22

图 7 臭氧平均日变化情况

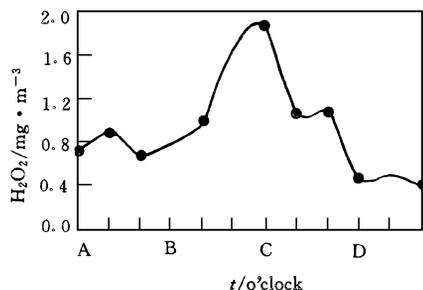


图 8 H_2O_2 平均日变化情况(A. 23 00 ~ 01 00

B. 05 00 ~ 07 00 C. 11 00 ~ 13 00 D. 17 00 ~ 19 00