# 光化学烟雾箱的表征及初步应用

贾龙<sup>1,2</sup>,徐永福<sup>1\*</sup>,石玉珍<sup>1,2</sup>

(1. 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;2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

**摘要**:介绍了一套自制的用于光化学臭氧和二次有机气溶胶生成研究的室内烟雾箱系统,对该烟雾箱系统进行了一系列表征 实验,包括活性物种的壁损失速率常数的测定,以及由 CO-NO<sub>x</sub> 光氧化实验确定的反应器内·OH 源,并进行了乙烯-NO<sub>x</sub> 和苯-NO<sub>x</sub> 光氧化的初步实验.结果表明,O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在新反应袋中壁损失受湿度影响很小,而在旧反应袋中影响较大.在旧反应袋 中,当湿度分别为 5% 和 91% 时,臭氧壁损失速率常数对应为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  和  $4.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; 而 NO<sub>2</sub> 在旧反应袋中壁损失速 率常数在湿度为 5% 和 75% 时分别为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  和  $0.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  和  $4.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; 而 NO<sub>2</sub> 在旧反应袋中壁损失速 率常数在湿度为 5% 和 75% 时分别为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  和  $0.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .通过 CO-NO<sub>x</sub> 光氧化实验确定了低湿(RH = 5%)和高 湿(RH 75% ~77%)时, $k_{\text{NO}_{2}\to\text{HONO}}$ 分别为( $4.2 \times 5.2$ )  $\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和( $2.3 \times 2.5$ )  $\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,该值与文献中报道的结果一致.通过 CO 与·OH 的反应速率常数估算了反应器内·OH 的平均浓度为( $2.1 \pm 0.4$ )  $\times 10^{6}$  molecules/cm<sup>3</sup>.分析了各个辅助反应对臭氧 生成的灵敏度,发现 NO<sub>2</sub>→HONO 在反应起始阶段对臭氧影响最大,而 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O → 2HNO<sub>3</sub> 对臭氧峰值有明显的消减作用, 而 O<sub>3</sub> 与 NO<sub>2</sub> 的壁损失对 O<sub>3</sub> 的影响很小.乙烯-NO<sub>x</sub> 以及苯-NO<sub>x</sub> 光氧化实验结果与 MCM 数值模拟比较一致,反映了烟雾箱在 研究 VOC 光化学产生 O<sub>3</sub> 和 SOA 等二次污染时的可靠性,表明所用烟雾箱装置可以用于大气化学反应过程的深入研究. **关键词**:烟雾箱表征; 臭氧; 二次有机气溶胶; •OH;MCM 机制

中图分类号:X515 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)02-0351-11

## **Characterization of Photochemical Smog Chamber and Initial Experiments**

JIA Long<sup>1,2</sup>, XU Yong-fu<sup>1</sup>, SHI Yu-zhen<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A self-made new indoor environmental chamber facility for the study of atmospheric processes leading to the formation of ozone and secondary organic aerosols has been introduced and characterized. The characterization experiments include the measurements of wall effects for reactive species and the determination of chamber dependent • OH radical sources by CO-NO, irradiation experiments. Preliminary ethene-NO, and benzene-NO, experiments were conducted as well. The results of characterization experiments show that the wall effects for  $O_3$  and  $NO_2$  in a new reactor are not obvious. Relative humidity has a great effect on the wall losses in the old reactor, especially for  $O_3$ . In the old reactor, the rate constant for  $O_3$  wall losses is obtained to be 1.0 × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> (RH =5%) and 4.0 × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> (RH = 91%), whereas for NO<sub>2</sub> it is 1.0 × 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> (RH = 5%) and 0.6 × 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> (RH = 75%). The value for  $k_{N0_{2}\rightarrow H0N0}$  determined by CO-NO<sub>x</sub> irradiation experiments is (4.2-5.2) × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> and (2.3-2.5) × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> at RH = 5% and RH 75% -77%, respectively. The average  $\cdot$  OH concentration is estimated to be  $(2.1 \pm 0.4) \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup> by using a reaction rate coefficient of CO and  $\cdot$  OH. The sensitivity of chamber dependent auxiliary reactions to the O<sub>3</sub> formation is discussed. Results show that NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HONO has the greatest impact on the O<sub>2</sub> formation during the initial stage, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  2HNO, has a minus effect to maximum O3 concentration, and that the wall losses of both O3 and NO2 have little impact on the O3 formation. The results from the ethene-NO, and benzene-NO, experiments are in good agreement with those from the MCM simulation, which reflects that the facility for the study of the formation of secondary pollution of ozone and secondary organic aerosols is reliable. This demonstrates that our facility can be further used in the deep-going study of chemical processes in the atmosphere. Key words: chamber characterization; ozone; secondary organic aerosol(SOA); •OH; MCM mechanism

烟雾箱是研究大气化学过程的基础工具.在过 去的几十年里,烟雾箱在光化学烟雾产生的臭氧污 染和二次颗粒物污染研究方面发挥了重要作用.烟 雾箱通常分室外和室内2种,室外烟雾箱最大特点 是采用太阳光辐射,但实验受天气影响大,不可控因 素多,难以重复.国外发展了众多的室外烟雾箱系 统,典型的有西班牙的 EUPHORE(http://euphore. es) 及德国的 SAPHIR (http://www.fz-juelich.de/ icg/icg-2/saphir). 这些系统已广泛用于 VOC 的降 解机制研究以及 SOA 形成研究. 室内烟雾箱光源一

- 收稿日期:2010-03-18;修订日期:2010-05-06
- 基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q02-03)
- **作者简介:**贾龙(1980~),男,博士研究生,主要研究方向为大气环 境化学, E-mail: jialong@ mail. iap. ac. cn
  - \* 通讯联系人, E-mail: xyf@ mail. iap. ac. cn
    - 画 叭 砍 东 八, E-mani:xyi@ man. nap. ac.

般采用与太阳紫外光谱比较接近的黑光灯或其它 灯.因为采用模拟光源,因此受外界干扰少,可重复 性强.典型的有 Seinfeld 研究小组搭建的 2 × 28 m<sup>3</sup> 双体烟雾箱系统<sup>[1]</sup>.为了更好地模拟低浓度 VOC 的 大气化学过程, Carter 等<sup>[2]</sup>新建了体积 90 m<sup>3</sup> 的室 内烟雾箱,并对其进行了较详细的表征和测试实验.

国内早期的烟雾箱是由唐孝炎研究小组 1982 年建立的<sup>[3]</sup>,随后王文兴研究小组分别在 1986 年和 1997 年建立了 2 套烟雾箱<sup>[4,5]</sup>.在最近 10a 中,国内 众多研究小组相继发展了烟雾箱,并开展了反应动 力学及光化学烟雾研究<sup>[6-10]</sup>.另外还有一些小型反 应器,主要用于研究气相反应动力学<sup>[11-13]</sup>.任凯 锋<sup>[8]</sup>、聂劲松<sup>[14]</sup>、Wu<sup>[15]</sup>、赵喆<sup>[16]</sup>、刘宪云<sup>[17]</sup>等对烟 雾箱进行过表征实验.不过这些实验主要限于各活 性物种的反应器壁损失,以及反应器的重复性实验 等,尚未开展温度、湿度对烟雾箱特性的影响的研 究,另外确定来自反应器本身的•OH 源对认识烟雾 箱模拟也至关重要,需要详细的表征.

本课题组于 2004 年搭建第一套烟雾箱系统,随 后用其研究了一些烯烃与 O<sub>3</sub> 的反应动力学<sup>[18-21]</sup>以 及典型 VOC 的光化学 O<sub>3</sub> 生成活性<sup>[22,23]</sup>等,目前正 在研究 VOC 在氧化过程中对 SOA 的贡献.最近发 展了一套新的烟雾箱系统,并对其进行了较全面的 表征,同时还建立了适用于小型烟雾箱的 SOA 采集 和分析方法.

#### 1 烟雾箱系统

#### 1.1 烟雾箱构造介绍

本烟雾箱外部为密封保温箱,内部为紫外灯模 拟光源系统和袋状反应器,如图 1. 保温箱内壁衬有 镜面不锈钢板以提高紫外光利用率,同时防止紫外 线泄漏和外界光线进入,并对称布置有 2 个倒流的 风扇以保持反应箱内的温度均匀. 模拟光源系统为 16 根功率 40 W 的黑光灯管(美国 GE 公司,F40BLB 型),其发射波长的主峰在 368 nm 附近,与太阳光 谱中紫外光部分相吻合. 为使反应器内受光和温度 均匀,灯管距反应器壁保持在 30 cm 以上.反应器为 厚度 0.05 mm Teflon 膜制成,容积 145 L,比表面积 为 12 m<sup>-1</sup>,保温箱内置有 2 个精度均为 0.2℃的温 度探头.

烟雾箱的主体是反应器,相对于国外许多大型 烟雾箱(从几m<sup>3</sup>到上百m<sup>3</sup>不等),本研究的烟雾箱 (145 L)属于小型,较易于清洗和维护.其中反应开 始时袋状反应器内部压力稍大于室外大气压力(最 多约 32 Pa),在采样过程中其内部压力基本保持不变,产物浓度受采样影响很小,很适合研究大气化学反应机制.



图 1 烟雾箱 Fig. 1 View of the smog chamber

#### 1.2 气源及配气方法

背景空气采用合成空气(体积比为 8:2的高纯 N<sub>2</sub>和高纯 O<sub>2</sub>),并采用 5 μm 孔径的 PTFE 膜过滤器 去除背景空气中的颗粒物.经纳米粒子检测器发现, 过滤后气源中的 > 2.5 nm 的粒子浓度接近 0.背景 空气的湿度 < 5%.烟雾箱中背景气体的湿度是通过 对高纯水鼓泡得到,湿度大小可以通过调节气体流 速和液态水的水位高度来控制.为了排除鼓泡过程 中在烟雾箱中带入液态水滴,在加湿器的出口加装 了一个 PTFE 滤膜.在本实验条件下,该装置可稳定 产生湿度在 5% ~95% 范围的背景气体.

配气指参与光化学反应的物种与背景空气混合 制成反应气的过程.设备主要由磨口单颈配气瓶、进 样针管、真空泵等构成.配气流程如下:先将配气瓶 中空气抽出,用背景空气反复清洗瓶子后,再将其抽 空,随后用进样针把一定量的高纯度 VOC 注入配气 瓶中,再充入背景空气至一个大气压力,待稀释混勾 后导入烟雾箱.配气瓶中 VOC 的浓度根据注入 VOC 的量和稀释气量及配气瓶容积计算得知.这种配气 法的优点是设备简单、操作容易.

## 1.3 种子气溶胶及其干燥

为了研究特定气溶胶对 VOC 光化学过程的影响,需要向反应体系中引入种子气溶胶.实验采用可产生恒定粒径分布的恒流雾化气溶胶发生器(美国 TSI公司,3076型).由于出口气体的湿度接近饱和,可看到明显的水雾,因此为排除水的影响,采用自制

#### 2 测量系统

## 2.1 气相产物的分析方法

气相中 O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO 通过美国热电系列仪器在线分析,它们的流量是 1.0 L/min,每个样品稳定测量需要 60 s 以上,详见表 1. 当有物种对 Model

49C 臭氧分析仪产生影响时,用傅立叶红外测量. Model 42C 氮氧化物(NO、NO<sub>2</sub>)分析仪在测量过程 中会将 HNO<sub>3</sub>等可被转化为 NO 的含氮化物包括在 "NO<sub>2</sub>"中.本工作中为了去除 HNO<sub>3</sub> 的影响,在采样 管中加装尼龙滤膜.CO 分析仪在使用过程中,每间 隔 2 h 采用霍加拉特吸附剂进行基线校准.对于 VOC 可同时采用色谱和傅立叶红外进行分析,红外 分析时每次需要 8.6 L 气量.在进行高湿实验时,采 用相同湿度的背景气来消除水汽对产物吸收峰的 影响.

表 1	烟雾箱仪器配套	
-----	---------	--

Table 1      List of analytical instrumentation					
仪器	型号	检测物	精度	备注	
臭氧分析仪	Model 49C	03	$1 \times 10^{-9}$	在 200~300 nm 有吸收的物种会产生干扰	
氮氧化物分析仪	Model 42C	$NO-NO_2-NO_x$	$1 \times 10^{-9}$	NO <sub>2</sub> 中包括了 HNO <sub>3</sub> , HONO 等	
一氧化碳分析仪	Model	CO	50 $\times 10^{-9}$	需要用零气校正	
臭氧校正仪	Model 49 PS	校正臭氧仪	$1 \times 10^{-9}$		
气相色谱	GC-2000	检测 VOC		含双 FID 检测器	
紫外可见光谱仪	Lambda 25	透过率/含共轭键物种	±0.1 nm	硅光二极管检测器	
傅立叶红外光谱仪	Nicolet iS10	VOC, O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , SOA, 33 m 长光程怀 特池, 对特定 VOC 检测线达 10 <sup>-9</sup> 量级	10 -9	MCT 和 DTGS 双检测器	
粒子计数器	TSI 3776	检测颗粒物数浓度	2.5 nm	醇基	
颗粒物粒径选择器	TSI 376060	粒径筛分范围 10~445 nm		11 层筛分网	
气溶胶发生器	TSI 3076	产生恒定粒径分布的气溶胶,浓度可 高达10 <sup>7</sup> 个/cm <sup>3</sup>	20~300 nm	流量 3.0~3.5 L/min	
温湿度计	JM111A			湿度精确度为 ± 2.5%, 湿度最低检测到 5%, 温度精确度为 ± 0.3 ℃	

## 2.2 烟雾箱中气溶胶的研究方法

虽然由于反应器体积限制,不适合大体积采样, 使得 SOA 采样分析比较困难,但是通过不断摸索, 笔者找到了一套适用于小型烟雾箱 SOA 采样和分 析的有效分析方法.

烟雾箱中颗粒物数浓度采用纳米粒子计数器 (TSI 3776)得到,可对 2.5 nm 以上的二次有机气溶 胶进行实时检测,并可通过粒径分级器得到粒径分 布.为了分析 SOA 的化学组成,实验采用膜富集的 方法对 SOA 进行富集,采样装置为 25 mm 不锈钢过 滤器,采样膜为孔径 0.2 µm 的 PTFE 薄膜,每次采 样体积为 100 L. SOA 的一个重要特点是其富含有 极性官能团,如羟基(一OH)、羰基(一C==O)等, 羟基和羰基在红外谱图中均有很强的特征吸收,因 此可用傅立叶红外光谱对富集在 PTFE 膜上的 SOA 进行检测分析.

## 3 数值模拟方法

在烟雾箱实验中,数值模拟是重要的辅助手段.

一方面,由于 VOC 降解过程极其复杂,需要数值模 拟进行辅助研究;另一方面,应用于大气化学模式或 空气质量模式的大气化学反应机制需要通过烟雾箱 数据获取和验证. VOC 光氧化机制模型主要分归纳 机制和特定机制两类,目前比较成熟的归纳机制包 括:碳键机制、SAPRC 机制、RADM 机制、RACM 机 制、MPRM 机制等;比较成熟的特定机制有英国 Leeds 大学发展的 MCM 机制<sup>[24]</sup>. MCM 机制是一种 近显式的化学反应机制,其新版本提供了 135 种 VOC 在对流层中的详细降解过程. 与归纳机制不 同,MCM 机制可提供单个 VOC 的详细反应过程. 烟 雾箱实验与 MCM 模拟结合,将非常有助于认识一 些二次污染物的发生机制.因此,本研究在烟雾箱实 验的同时辅助了基于 MCM 机制的数值模拟.

特定 VOC 子机制需要从 MCM 中提取,并根据 反应机制写出各物种的速率微分方程组,然后选择 合适的方法求解所得到的常微分方程组.以苯光氧 化机制为例,共有 158 个独立物种和 448 个基元反 应.需要编写 158 个微分方程,考虑到各个反应的速

)

率常数和各物种间的浓度相差太大,整个方程组存 在严重的刚性,需要采用变步长算法来求解.为了降 低输入错误,所有速率方程组用 C 语言编写,所有 程序在 Matlab 中调试运行.计算所用到的反应动力 学常数主要参考了 IUPAC 2006 最新版及 MCM v3.1(http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/)中附带的反 应速率常数.

#### 4 烟雾箱系统表征

#### 4.1 光源系统

## 4.1.1 反应器透过率

为了确定反应器内的光强,要确定 Teflon 薄膜的透过率.用于烟雾箱的 Teflon 膜常见的有 0.1 mm 和 0.05 mm 厚度.0.1 mm 膜比较结实,常用于暗反应器;0.05 mm 膜适用于光化学反应器.用 Perkin Elmer 公司生产的紫外可见光谱仪(Lambda 25 UV/VIS Spectrometer)对 2 种 Teflon 薄膜的透过率进行了测定,结果见图 2.得到 0.1 mm 厚度的 Teflon 膜在 300 nm 处的透过率约为 58%,在黑光灯的主波峰 368 nm 处为 68%,在 400 nm 处约为 75%.0.05 mm Teflon 薄膜在 300 nm、368 nm 以及 400 nm 处的透过率分别为 78%、86% 和 87%,可见 0.05 mm Teflon 薄膜在紫外区拥有更好的透过率,更适合于光化学反应器.





#### 4.1.2 反应器内的有效光强

在已知光源的光强和反应器的透过率后,需要确定反应器里面的真实光照强度.在烟雾箱系统中, 衡量反应器内光强的最普遍方法是等效光强法,即 用 NO<sub>2</sub> 的光解速率 *J*(NO<sub>2</sub>)来间接描述光源有效强 度. NO<sub>2</sub> 的光解反应被视为生成 O<sub>3</sub> 的起始步,在 NO<sub>2</sub>-air 反应体系中,光照时会发生反应 R1~R3:

$$NO_2 + h\nu = NO + O^3P \qquad R1$$

$$O^{3}P + O_{2} + M = O_{3} + M \qquad R2$$

 $O_3 + NO = NO_2 + O_2$  R3

由于上述反应非常迅速,反应开始几 min 后, NO、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>三者浓度将维持动态平衡,称为光稳 定状态.产物间关系可用式(1)表示:

$$[0_3] \simeq \frac{J(NO_2) \times [NO_2]}{k_3 \times [NO]} \tag{1}$$

式中 $k_3$ 为 R3 的反应速率常数,当温度为 298 K 时,  $k_3 = 1.73 \times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup> · (molecules · s)<sup>-1</sup>,将实验数 据代入式(1)即可得到  $J(NO_2)$ .光源相同情况下, 0.05 mm 薄膜反应器内的有效光强(0.238 min<sup>-1</sup>) 是 0.1 mm 薄膜反应器内有效光强(0.169 min<sup>-1</sup>)的 1.4 倍.说明透过率对有效光强影响非常明显.

## 4.1.3 光解速率常数

NO<sub>2</sub> 以外物种的光解速率可通过 2 种方法得 到,①比照 NO<sub>2</sub> 在反应器中和太阳光下的光解速 率,即  $J(i) = ratio \times J(i-IUPAC)$  [ratio =  $J(NO_2)/J(NO_2-IUPAC)$ ],式中, *i* 指某一物种, J(i-IUPAC)为由 IUPAC 得到的该物种的光解速率常数;②对于 某些关键物种的光解常数可由式(3)得到.首先确 定反应器内的光化通量  $F(\lambda)$ ,可由式(2)得到:

$$F(\lambda) = F_{\rm rel}(\lambda) \frac{J(\rm NO_2)}{\sum_{\lambda} F_{\rm rel}(\lambda) \sigma_{\rm NO_2}(\lambda) \varphi_{\rm NO_2}(\lambda)}$$
(2)

式中, $F(\lambda)$ 为光化通量; $F_{rel}(\lambda)$ 为相对光照强度分 布,由黑光灯辐射相对强度及 Telfon 膜的透过率计 算得到; $\sigma_{NO_2}$ 和  $\varphi_{NO_2}$ 分别是 NO<sub>2</sub> 的吸收截面和量子 产率,由 IUPAC 报道得到; $\lambda$  为波长.由(3)式得到 的反应器内光化通量可用于计算物种 *i* 的光解速率 J(i):

$$J(i) = \sum_{\lambda} F(\lambda) \sigma_i(\lambda) \varphi_i(\lambda) \qquad (3)$$

4.2 烟雾箱辅助反应

4.2.1 壁效应实验

通常将 O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>(NO、NO<sub>2</sub>)以及 VOC 的壁效应 反应作为一级反应处理,其反应动力学方程可表 示为:

 $[C] = [C]_0 e^{-k_w t} \quad (C: O_3 \setminus NO_2 \setminus VOC) \quad (4)$ 

通过对实验数据的拟合,可得到各物种的壁损 失速率常数  $k_w$ . 在烟雾箱实验中,典型的关键活性 物种有  $O_3$ 、 $NO_2$ 等,由于 NO 会在空气中被氧气氧化 为  $NO_2$ ,因此只测量  $NO_2$ 的壁损失反应速率常数. 而一般的 VOC 活性很低,通过测量也证实一般 VOC 在 Teflon 反应器内损失极小.下面将重点讨论不同 环境因子对 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 壁损失的影响.

(1)温度与湿度对 O3 壁损失的影响

图 3 给出了臭氧在新旧 2 种反应袋中壁损失速 率常数随湿度的变化情况. 新反应袋指除了壁效应 实验外,没有做过其它类型反应的 Teflon 反应器,旧 反应袋指已经做过约 25 次光化学实验,并充分清洗 的 Teflon 反应器.根据笔者的经验,在模拟光化学实 验时,Teflon 反应袋寿命约 40 次.多次使用之后,反 应袋边缘会变脆,容易导致漏气.

在新反应袋中,温度相同的情况下,湿度在 5% ~90%时,臭氧的壁损失速率变化并不明显.而对照旧反应袋,当温度固定为 297 K,湿度在 5% ~91% 范围内变化时,臭氧的壁反应速率常数明显随湿度升高而增大.与旧反应袋相比,臭氧在新反应袋中的壁效应要明显小.而且壁损失速率常数随湿度增大变化很不明显.这说明新反应器壁反应惰性更好.由于光化学过程中产生的一些活性自由基可能会对Teflon器壁造成破坏,从而降低了其反应惰性.通过测试不同温度时的臭氧壁损失速率发现,当湿度相同时,温度对臭氧壁损失速率常数的影响并不明显.



loss rate constant for the different reactors

(2) 光照对 O<sub>3</sub> 衰减的影响

为了进一步研究光照条件下,不同湿度对臭氧 衰减的影响,同时也可以测试 MCM 机制对该反应 过程的模拟情况.在测过壁损失的新反应袋中分别 测试了湿度为5%和85%时,臭氧在有光照情况下 的衰减情况,结果如图4所示.发现湿度5%时,臭 氧衰减速率常数是8.30×10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup>;当湿度提高到 85%时,相同光照条件下,臭氧的衰减速率比低湿条 件下加快了 1 倍, 衰減速率常数变为 1.70 × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>. 同时用 MCM 机制进行了模拟,发现模拟结果与 实验结果非常吻合.分析发现,在 O<sub>3</sub>-空气光照体系 中,O<sub>3</sub> 光解会产生 O<sup>1</sup>D 自由基,在没有 H<sub>2</sub>O 分子 时,O<sup>1</sup>D 会因碰撞变为 O<sup>3</sup>P 后与 O<sub>2</sub> 反应重新产生 O<sub>3</sub>, 而当反应体系中加入 H<sub>2</sub>O, 湿度变大加速了反 应 H<sub>2</sub>O + O<sup>1</sup>D =  $\cdot$  OH +  $\cdot$  OH. 从而减少了 O<sup>1</sup>D,因此 O<sub>3</sub> 在有光照时, 臭氧损失速率会明显随着湿度的增 加而加大.



## (3)湿度对 NO2 壁效应的影响

相比 O, 壁效应, NO, 的壁效应更加复杂. NO, 的壁效应可分为两类,第一类是物理吸附,其过程可 以表示为 NO<sub>2</sub>→ NO<sub>2wall</sub>;第二类是化学吸附,其主要 过程可表示为 NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + wall → HNO<sub>3(surface)</sub>,  $NO_2 + H_2O + wall \rightarrow HONO_{(gas)}$ ,这些反应已经有 大量报道<sup>[25,26]</sup>,后者不包括在本工作的壁效应中. 另外,根据报道<sup>[26]</sup>,高湿度时反应器表面上会形成 一层水膜,部分新生成的 HONO 会溶解在水膜中, 并与 HNO<sub>3</sub> 反应生成 NO,即: HONO<sub>(surface)</sub> + HNO<sub>3(surface)</sub>→2NO + H<sub>2</sub>O<sub>(surface)</sub> + O<sub>2</sub>. 如 2. 1 节指出 的那样, Thermo 42C 测到的"NO,"实际上还包括了 气相中 HONO. 如果只考虑 NO, 的净壁表面损失, 而不考虑返回气相中 HONO 与 NO,则因为 NO,界 面反应释放的 HONO 与 NO 已经包含在 NO<sub>2</sub>(NO + "NO,")中,所以通过 NO,计算得到的壁损失速率常 数  $k_{w NO}$  已排除 HONO 和 NO 的干扰,其结果等于 NO<sub>2</sub> 的壁损失速率常数  $k_{w_{-}NO_{2}}$  (NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NO<sub>2wall</sub>, NO<sub>2</sub> +  $H_2O$  + wall  $\rightarrow$  HNO<sub>3(surface)</sub>).

为了测试湿度对 NO<sub>2</sub> 壁损失的影响,分别在新旧 2 种反应袋中测了低湿(5%)和高湿(61%~75%)时的壁损失速率常数,结果见表 2. 高湿度时, 旧反应袋中的 NO<sub>2</sub> 的壁损失速率比低湿时明显降低了,同时旧反应袋中的 NO 浓度随时间明显增加, 7 h增加了  $6.0 \times 10^{-9}$ ,而低湿时只增加  $2.0 \times 10^{-9}$ . 在新反应袋中,湿度对 NO<sub>2</sub> 几乎没有影响.高湿度时,由于部分 HNO<sub>3(surface)</sub>转化为 NO 从器壁释放出来,从而导致高湿度时 NO<sub>2</sub> 壁损失速率常数降低. 而新反应袋表面更加光滑,湿度对表面水膜影响小, 新生成的 HONO 随即进入空气中,HNO<sub>3</sub>则吸附在 反应器壁上,因此 NO 没有明显的增加,湿度增加  $k_{x NO_2}$ 几乎没有变化.

虽然 NO<sub>2</sub> 壁损失过程比较复杂,尤其是 NO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 在反应器壁上的反应机制还有很多未知因素. 但是低湿和高湿时 NO<sub>2</sub> 的壁损失速率常数均很小, 其对 VOC-NO<sub>2</sub> 光化学过程的影响可以排除.

表 2 湿度对 NO<sub>2</sub> 壁效应的影响

Table 2 Effects of relative humidity on NO2 wall loss

实验序号	温度/K	湿度/%	$k_{\rm w_NO_2}/$ s $^{-1}$	$\Delta NO \times 10^{-9} (7 h)$
1 (old bag)	292	5	$1.0 \times 10^{-6}$	2.0
2 (old bag)	293	75	0.6 × 10 $^{-6}$	6.0
3 (new bag)	295	5	1.7 × 10 $^{-6}$	1.0
4 (new bag)	296	61	1.7 $\times 10^{-6}$	1.0

#### (4) 光照对 NO, 衰减速率常数的影响

在有光照情况下,NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> 三者处于光稳态, 因此,这里只讨论 NO<sub>x</sub>(NO + NO<sub>2</sub>)的衰减速率常数. 在低湿时(5%)NO<sub>x</sub>的衰减速率常数为1.50 ×  $10^{-5}$  s<sup>-1</sup>,高湿度(90%)时,NO<sub>x</sub>的衰减速率常数为 0.850×10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>.高湿度时的衰减速率常数比低湿 时减少了约40%.NO<sub>x</sub>光照后衰减速率常数比无光 照时 NO<sub>x</sub> 壁损失整体提高了约一个数量级,其主要 原因是 HONO 光解产生的·OH 与 NO<sub>2</sub>反应生成了 HNO<sub>3</sub>,而 HNO<sub>3</sub> 壁损失比较大,会很快沉降到反应 反应器壁,从而增加了 NO<sub>x</sub> 的衰减.

4.2.2 背景气体中 VOC 的臭氧活性

图 5 是背景空气在光照情况下所产生的少量臭 氧.背景空气在光照 11 h 后,臭氧值由 0 增加到了 12.4 ×10<sup>-9</sup>,而背景气中 NO 和 NO<sub>2</sub> 浓度变化很 小.NO 维持在 0.9 ×10<sup>-9</sup>,NO<sub>2</sub> 几乎为 0. NO<sub>2</sub> 的浓 度多数低于检测仪的检测线.臭氧增加的可能原因 是背景气源中含有少量的 VOC,不过这并不会对 VOC 光化学实验产生影响.因为臭氧与 VOC 和 NO<sub>x</sub> 呈非线性关系,不能简单的直接扣除由背景气所产 生的 O<sub>3</sub>. 一般情况下,实验中所加入的氮氧化物浓度至少几十×10<sup>-9</sup>. 此时,如果不加入其他 VOC,背景气中微量的 VOC 几乎不会对臭氧值产生任何影响,背景气-NO,体系将维持光稳态.



#### 4.2.3 依附于反应器壁的·OH源

在 VOC-NO<sub>x</sub> 光反应体系中,VOC 氧化需要·OH 引发.如果实验体系中没有·OH,NO、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>将 维持光稳态,体系中不会有高浓度O<sub>3</sub>的累积.因此 在烟雾箱模拟 VOC-NO<sub>x</sub> 的光化学前,首先要确定反 应器内的·OH 源.目前,已有众多文献对 Teflon 材 料反应器内的·OH 源进行了报道<sup>[25-27]</sup>.比较一致 的结论是 NO<sub>2</sub> 在湿表面上生成的 HONO 光解后成 为烟雾箱中重要的·OH 源.

在模拟 VOC-NO<sub>x</sub> 光氧化时,最关心有多少·OH 来自反应器壁,而不关心发生在反应器壁的具体界 面化学反应过程.因此,为了确定 NO<sub>2</sub> 最终对气相 中 HONO 的贡献,本研究不考虑 NO<sub>2</sub> 与反应器壁的 具体反应过程,只考虑 NO<sub>2</sub> 转化为气相 HONO 的总 反应,即 NO<sub>2</sub>→HONO(gas),并将其作为一级反应 处理.通过比照 CO-NO<sub>x</sub> 光氧化体系实验结果与数 值模拟结果得到  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ .需要说明的是,通过模拟 得到的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 只反映脱离反应器壁的 HONO 量, 不能反映 NO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 在器壁上的真实界面反应过 程.虽然通过实验模拟获得的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 不是 NO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 在反应器表面反应的真实速率常数,但是它可 以提供 NO, 对气相中 HONO 的真实贡献.

选择 CO-NO<sub>x</sub> 光反应体系的原因是其反应过程 简单,而且反应机制作为大气化学的基础反应已经 得到了广泛证实. CO-NO<sub>x</sub> 光反应体系与一般 VOC- NO<sub>x</sub> 光反应过程类似,如果反应器中有·OH,将会发 生如下反应:CO + ·OH  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub>·+CO<sub>2</sub>,即,通过 CO 将·OH 转化为 HO<sub>2</sub>·,生成的 HO<sub>2</sub>·迅速将 NO 转 化为 NO<sub>2</sub>: HO<sub>2</sub>·, NO  $\rightarrow$ ·OH + NO<sub>2</sub>,从而实现了 NO $\rightarrow$ NO<sub>2</sub> 循环,使 O<sub>3</sub> 浓度积聚.为了使反应开始时 反应器中有足够的·OH,当反应器中加入 NO<sub>x</sub> 后静 止 1 h,使少量 NO<sub>2</sub> 在反应器壁上转化为 HONO, HONO 受光后快速光解为·OH 和 NO,从而为 VOC 光氧化提供了·OH 源.

为了确定烟雾箱器壁对·OH的贡献,本研究在烟雾箱中模拟了低湿和高湿2种条件下的 CO-NO.

光氧化实验. 各个反应的条件以及各反应物初始浓度见表 3. CO-NO<sub>x</sub> 光化学机制采用 MCM 中的无机反应模块及依赖与烟雾箱的一些辅助反应. 通过调整反应: NO<sub>2</sub>→HONO(gas)的速率常数  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ , (gas)的速率常数  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ , (gas)的变量, (gas)  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ , (gas)的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ , (gas)的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ , (gas)  $k_{NO_2}$ , (gas)  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ , (gas)  $k_{NO_2 \rightarrow HONO$ 

表 3 CO-NO<sub>x</sub> 光化学实验初始条件及臭氧峰值信息 Table 3 Initial conditions and maximum ozone information for the CO-NO irritations

实验序号	NO $\times 10^{-9}$	$\mathrm{NO}_2 \times 10^{-9}$	$CO \times 10^{-6}$	温度 /K	湿度 /%	$O_{3max}$ × 10 <sup>-9</sup>	O3 峰值出现时间 /min
5	6.0	164	63.4	298	5	568.4	540
6	7.0	283	63.9	299	5	597.8	660
7	5.9	161	69.8	299	75	410.1	420
8	7.0	275	66.5	299	78	379.6	480



results for the  $\text{CO-NO}_x$  irradiation

表 4 是通过模拟得到的 HONO 生成速率常数 和 HONO 初始浓度值.比较两组不同湿度时的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 发现,低湿时通过模拟得到的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 比 高湿度时大,这与 NO<sub>x</sub> 壁损失随湿度的变化趋势一 致.说明当 NO<sub>2</sub> 浓度较低(200 × 10<sup>-9</sup> ~ 300 × 10<sup>-9</sup>) 且高湿度时,反应器表面生成的少量 HONO 可能会 有部分溶解在水膜中与器壁的硝酸反应生成 NO, 从而降低气相中的 HONO 量.2 组不同湿度的实验 数据并不能充分说明湿度与  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 的关系,通过 模拟得到的  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 值只是反映气相中 HONO 受 湿度的影响,并没有真正反映器壁上的化学过程.因 此,还需要更详细的实验数据来理清  $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 与湿 度的关系. Carter 等<sup>[28]</sup>在研究了高湿度在烟雾箱模 拟实验中的作用后,也曾指出反应器内湿度在 50% 以下时有利 VOC 降级机制的验证,当湿度超过 50% 时,反应器壁上的未知界面反应会影响模拟 结果.

在相近条件下,本研究通过 CO-NO<sub>x</sub> 光氧化体 系获得的 HONO 生成速率常数  $k_{\text{NO}_2 \to \text{HONO}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} (T = 299 \text{ K}, \text{RH} = 75\%, \text{S/V} = 12 \text{ m}^{-1}), 与 Svensson 等<sup>[29]</sup>获得的结果 <math>k_{\text{NO}_2 \to \text{HONO}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} (T = 295 \text{ K}, \text{RH} = 54\%, \text{S/V} = 13 \text{ m}^{-1}) 非常接近, 也与 Meagher 等<sup>[25]</sup>通过 CO-NO<sub>x</sub> 光$  $氧化实验得到的 <math>k_{\text{NO}_2 \to \text{HONO}} = (2.0 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} (T = 298 \text{ K}, \text{RH} = 30\%, \text{S/V} = 2.1 \text{ m}^{-1}) 非$  $常相近. Finlayson-Pitts 等<sup>[26]</sup>综述了文献中大量的研究结果,发现 <math>k_{\text{NO}_2 \to \text{HONO}}$ 值一般小于 2.0 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>. 这些结果说明本研究通过 CO-NO<sub>x</sub> 光氧化体 系获得的  $k_{\text{NO}_3 \to \text{HONO}}$ 值是合理的.

除了采用数据拟合的方法得到反应器内·OH 浓度外,还可以根据 CO 的反应量 Δ[CO] 和 CO 与 ·OH的反应速率常数,估算出反应器内·OH的平均

表4 湿度对  $NO_2 \rightarrow HONO$  的影响

Table 4 Effects of relative humidity on the reaction of NO<sub>2</sub>→HONO

实验序号	$NO_2 \times 10^{-9}$	温度 /K	湿度 /%	HONO 生成速率常数 /s <sup>-1</sup>	$[HONO]_0 \times 10^{-9}$
5	164	298	5	5. 2 × 10 $^{-5}$	15
6	283	299	5	4. 2 × 10 <sup>-5</sup>	23
7	161	299	75	2. 3 × 10 $^{-5}$	16
8	275	299	77	2. 5 × 10 $^{-5}$	25

浓度,如式(5).

$$\frac{\Delta \text{CO}}{\Delta t} = k_{\text{CO-OH}} \times [\text{CO}]_{\text{mean}} \times [\cdot \text{OH}]_{\text{mean}} \quad (5)$$

式中, $\Delta CO = [CO]_0 - [CO]_t; \Delta t$  为整个反应过程 所持续的时间;  $k_{\text{CO,OH}} = 2.02 \times 10^{-13}$ cm<sup>3</sup>·(molecules·s)<sup>-1</sup>(温度为 298 K); [CO]<sub>mean</sub>指 在反应前后 CO 的平均浓度; [·OH] mean 指在反应前 后·OH 的平均浓度. 该方法可以直接确定烟雾箱内 的·OH浓度水平,为直接验证·OH提供了帮助.以7 号实验为例,整个反应持续11 h,CO浓度共减少了 1.3×10<sup>-6</sup>,根据式(5)可得到该反应体系中·OH的 平均浓度是2.4×10<sup>6</sup> molecules/cm<sup>3</sup>. 在无光照情况 下,由 NO,→HONO 产生的 HONO 平均浓度为 9.6 ×10<sup>11</sup> molecules/cm<sup>3</sup>. 在有光照时,通过数值模拟得 到烟雾箱反应体系中·OH平均浓度为1.5×10<sup>6</sup> molecules/cm<sup>3</sup>,该值与式(5)估算的结果相当.当关 闭来自 HONO 的自由基源后,反应体系中的·OH 将 主要来自 H,O 与 O<sup>1</sup>D 的反应,计算得到由 H,O 产 生的·OH 的平均浓度仅为0.1×10<sup>6</sup> molecules/cm<sup>3</sup>, 与有 HONO 时相差近 15 倍. 说明由 NO, 与器壁反 应产生的 HONO 是 CO-NO, 光反应体系的主要·OH 源.同样,通过式(5)可得到其它几个 CO-NO, 实验 的结果,这些结果表明·OH 平均浓度为(2.1±0.4)  $\times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

## 4.2.4 各辅助反应的灵敏度分析

从表 3 发现,在温度和反应物初始浓度相同或 接近的条件下,CO-NO<sub>x</sub> 光化学体系中臭氧的峰值 以及臭氧的峰值出现的时刻均随着湿度的增大而减 小.扣除 O<sub>3</sub> 在高湿环境下的较高的壁损失,以及反 应 H<sub>2</sub>O + O<sup>1</sup>D = ·OH + ·OH,仍然不能完全解释 臭氧大幅减少.只有考虑了反应:N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O → 2HNO<sub>3</sub> 后,才能很好解释高湿度引起的臭氧峰值减 少.因此 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O → 2HNO<sub>3</sub> 也作为一个辅助反 应包括在本研究的计算中.

通过前面的讨论,可以知道与烟雾箱关系密切 的反应分别是 O<sub>3</sub> 与 NO<sub>2</sub> 的壁效应损失,以及 NO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 在反应器壁生成 HONO 的反应,以及与湿度 关系非常密切的  $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ . 为了分析 这 4 个反应在 CO-NO<sub>x</sub> 光化学过程中的作用和影 响,采用去耦合直接灵敏度分析方法(DDM)<sup>[30]</sup> 对 上述 4 个基元反应的速率常数做了灵敏度分析. 反 应速率常数对臭氧的敏感度( $S_i$ )如式(6):

$$S_{ki} = \left(\frac{d \ln[O_3]}{d \ln k_i}\right)_t \approx \frac{[O_3]_{(t;ki+\delta ki)} - [O_3]_{(t;ki-\delta ki)}}{2\delta[O_3]_{(t;ki)}}$$
(6)

式中, $[O_3]$ 为 t 时刻臭氧的浓度, $k_i$  为各基元反应的反应速率常数, $\delta = 0.05$ .

为了更直观地比较速率常数对臭氧灵敏度的贡献大小,对灵敏度  $S_{ki}$ 做了归一化处理,即, $S_{ik} = \frac{S_{ki}}{\sum S_{ki}}$ ,得到了相对灵敏度.由于  $S_{ki}$ 是时间依赖的,

为了研究上述反应在反应起始阶段以及臭氧达到峰 值时刻的灵敏度,本研究分别选择 t = 60 min 以及 t=412 min 作为研究点,对实验 7 号做了灵敏度分 析,结果如图 7 所示.可以看出无论在 t = 60 min 还 是 t = 412 min,对 CO-NO<sub>x</sub> 光反应体系中臭氧生成贡 献最大的是 NO<sub>2</sub> →HONO,随着时间增加,该反应对 臭氧的贡献在减少.这是由于随着反应进行,反应体 系中的 NO<sub>2</sub> 浓度在减少导致的.其它 3 个辅助反应 在 2 个不同时间点均对臭氧贡献为负值,尤其是 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的反应随着时间的增长,其对臭氧的 负贡献在增大,这是由于在臭氧值达到最大值时, NO<sub>2</sub> 浓度已经很低了,反应体系处于 NO<sub>2</sub> 的限制 下,而此时 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 H<sub>2</sub>O 反应去除 NO<sub>2</sub>,会放大其对 臭氧的消减作用.

#### 5 烟雾箱的初步应用

烟雾箱 2 个关键应用是模拟 VOC 的臭氧生成 活性,以及模拟 SOA 的生成机制. 笔者在烟雾箱系 统中已经模拟研究了乙炔、乙醇、乙烯、异戊烷以及 苯系物的光化学臭氧活性,发现烟雾箱能很好地模 拟以上各物种的降解过程,烟雾箱实验具有很高的 可重复性. 这里以分子结构最简单的烯烃乙烯为例, 介绍烟雾箱系统在模拟 VOC 臭氧活性方面的应用.





乙烯的初始浓度是 826 × 10<sup>-9</sup>, NO 是 4.8 × 10<sup>-9</sup>, NO<sub>2</sub> 是 163.2 × 10<sup>-9</sup>. 整个反应过程中反应器平均 温度 303 K, 湿度 5%, 有效光强为 0.16 min<sup>-1</sup>. 同 时对烟雾箱实验结果与基于 MCM 机制的数值模拟 结果做了比较,结果见图 8.可以看出本研究的烟雾 箱已经能较好地模拟臭氧生成规律,下面将重点探 讨烟雾箱对 SOA 的模拟情况.





本研究选择 SOA 活性很低的苯作为对象,分别 分析了其气相反应产物和颗粒态产物. 在苯-NO<sub>x</sub> 光 氧化体系中,苯初始浓度为 19.6 × 10<sup>-6</sup>, NO 为 10.0×10<sup>-9</sup>, NO<sub>2</sub> 为 400×10<sup>-9</sup>, 湿度 5%, 反应过程 中温度为(298.5±1.0)K, 反应体系内的有效光强 为 0.310 min<sup>-1</sup>, 结果如图 9 所示. 发现臭氧中间段 模拟值与实验值相差较大外,其它几种物种的实验 值与模拟值非常接近. 但是臭氧的峰值以及臭氧峰 值出现的时刻和 MCM 模拟结果非常一致. 通过分 析苯的红外谱图,发现其反应前后共减少了 660 ×  $10^{-9}$ .式(5)计算得到,苯-NO<sub>2</sub> 光反应体系中,·OH 的平均浓度为1.95 ×  $10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>,该值与 Healy 等<sup>[31]</sup>在6 500 L 反应箱中·OH 的平均浓度非常接近.



图 10 是反应体系中 SOA 数浓度随时间变化曲线,前2h内,SOA 的数浓度几乎没有增加,2h以后 SOA 的数浓度急剧增大,到达峰值后又开始减少,这种趋势与臭氧的变化趋势很接近,其原因是反应 体系中 NO<sub>2</sub> 耗尽所致.图 11 是通过 PTFE 膜采集到 的 SOA 红外特征谱图,采气量为 100 L. 苯光解产生 的 SOA 红外特征谱图与 Jang 等<sup>[32]</sup>所得到的甲苯光 解产生的 SOA 很相似.其中3 270 cm<sup>-1</sup>处的宽峰为 酚、醇或者羧酸中的羟基—OH;2925 cm<sup>-1</sup>出的尖峰





Fig. 10 Plot of particle number concentrations vs irradiation time

来自甲基或者亚甲基中的—C—H伸缩振动;1740 cm<sup>-1</sup>来自羰基—C==O 的典型吸收峰;1640 cm<sup>-1</sup> 处的小宽峰来自苯环上的—C==C—;1521~ 1383 cm<sup>-1</sup>处是硝基的吸收峰.通过上述表征实验, 以及苯氧化产生 SOA 的实验,可以看出,所采用烟 雾箱能很好地用于 SOA 模拟研究.



图 11 由苯-NO<sub>x</sub> 光氧化体系采集到的 SOA 红外特征谱图

Fig. 11 Spectrum of SOA collected from the benzene-NO $_x$ irradiation experiment

#### 6 结论

(1)测量了 0.05 mm 和 0.10 mm 这 2 种薄膜的 透过率,并分别测量了 2 种膜厚时,反应器内 NO<sub>2</sub> 的光解速率常数,发现 0.05 mm 膜厚反应器内的有 效光强是 0.1 mm 厚度时的 1.4 倍.

(2)分别测量了 O<sub>3</sub>和 NO<sub>2</sub>在低湿和高湿 2种条件下的壁损失速率常数.湿度对新反应袋中的 O<sub>3</sub> 壁损失影响很小.在旧反应袋中,高湿度对 O<sub>3</sub> 壁损 失有较大影响,当湿度由 5%提高到 91%时,O<sub>3</sub>的 壁损失增大了近 4倍.在新旧 2种反应袋中,虽然 NO<sub>2</sub>的壁损失过程较复杂,但是湿度对 NO<sub>2</sub> 壁损失 的影响均很小.还测量了有光照时 O<sub>3</sub>和 NO<sub>2</sub> 在反 应器内的衰减情况,并分析了背景空气的反应活性, 分析发现背景气中的痕量物种对 VOC-NO<sub>x</sub> 反应体 系的影响可以忽略.

(3) 通过 CO-NO<sub>x</sub> 光氧化体系确定了 2 种湿度 条件时反应器内的·OH 源,即 NO<sub>2</sub>→HONO 的反应 速率常数. 低湿(RH = 5%)时, $k_{NO_2 \to HONO}$  为 4.2 ×  $10^{-5} \sim 5.2 \times 10^{-5} s^{-1}$ ,高湿(RH 75% ~ 77%)时,  $k_{NO_2 \to HONO}$ 为 2.3 ×  $10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} s^{-1}$ ,该值与文献 结果非常接近.并通过 CO 与·OH 的反应速率常数, 估算了反应器内·OH 的平均浓度为(2.1 ± 0.4) ×  $10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

(4)讨论了湿度在反应器中的作用,特别是湿度对光氧化体系臭氧峰值的影响机制.并通过灵敏度分析了各辅助反应在反应起始阶段和臭氧达到峰值时刻的影响权重,发现 NO<sub>2</sub>→HONO 在反应起始阶段对光氧化体系起关键作用,而 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O → 2HNO<sub>2</sub> 对臭氧峰值的消减作用最明显.

(5)最后以乙烯和苯为例,分别验证了烟雾箱 对光氧化臭氧生成活性及 SOA 生成活性. 通过与前 人的研究结果比较,发现本研究烟雾箱系统可靠,非 常适合 VOC 光氧化过程以及 SOA 的生成机制 分析.

#### 参考文献:

- [1] Cocker III D R, Flagan R C, Seinfeld J H. State-of-the-Art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (12): 2594-2601.
- [2] Carter W P L, Cocker III D R, Fitz D R, et al. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40): 7768-7788.
- [3] 唐孝炎,毕木天,李金龙,等.光化学烟雾箱的试制和性能 实验[J].环境化学,1982,1(5):344-351.
- [4] 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.
- [5] 王文兴, 東永辉, 李金花. 煤烟粒子中 PAHs 光化学降解的 动力学[J]. 中国环境科学, 1997, 17(2): 97-102.
- [6] 吴海,牟玉静,张晓山,等.相对速率法测 OH 自由基与几
  种低碳醇的反应速率常数[J].环境科学学报,2001,21(5):
  525-529.
- [7] Wu H, Mu Y J. Rate constant and products for the reaction of Cl atom with n-butyaldehyde [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39(3): 168-174.
- [8] 任凯锋,李建军,王文丽,等.光化学烟雾模拟实验系统
  [J].环境科学学报,2005,25(11):1431-1435.
- [9] 武山,郝吉明,吕子峰,等. 硫酸铵气溶胶对甲苯-NO<sub>x</sub>空气体 系光化学反应的影响[J]. 环境科学,2007,28(6):1183-1187.
- Ga Y B, Ge M F, Wang W G. Kinetic studies of O<sub>3</sub> reactions with 3-bromopropene and 3-iodopropene in the temperature range 288-328 K[J]. Atmospheric Environment. 2009, 43 (22-23): 3467-3471.
- [11] 邰菁菁,付洪波,孔令东,等. SO<sub>2</sub> 与矿物气溶胶组分 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光化学反应机制[J].中国环境科学,2008,28(5):401-406.
- [12] 陈忠明, 张远航, 唐孝炎, 等. 长光路傅立叶变换红外光谱技术研究氯氟烃替代物与氢氧自由基反应速率常数[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 41-44.
- [13] 陈忠明,史飞,朱李华. 臭氧过量条件下异戊二烯氧化生成 羰基化合物的产率[J].环境化学,2005,24(5):216-519.

- 要う
- [14] 聂劲松,秦敏,杨勇,等.一种用于研究光化学反应烟雾腔的构和性能[J].原子与分子物理学报,2002,19(2):186-190.
- [15] Wu S, Lü Z F, Hao J M, et al. Construction and characterization of an atmospheric simulation smog chamber [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2007, 24(2): 250-258.
- [16] 赵喆, 郝吉明, 李俊华, 等. 大气模拟烟雾箱中 HONO 的表征[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2465-2469.
- [17] 刘宪云,黄明强,王振亚,等.用于模拟 SOA 形成的烟雾腔 的构造和表征[J].环境科学与技术 2009, **32**(9):105-109.
- [18] Xu Y F, Jia L, Ge M F, et al. A kinetic study of the reaction of ozone with ethylene in a smog chamber under atmospheric conditions [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51 (23): 2839-2843.
- [19] 贾龙,徐永福,葛茂发,等.烟雾箱研究丙烯的臭氧化反应动 力学[J].物理化学学报,2006,22(10):1260-1265.
- [20] Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. Rate constant for the reaction of ozone with diethyl sulfide [J]. Atmospheric Environment. 2007, 41(35): 7434-7439.
- [21] Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. Rate constant of the gas phase reaction of dimethyl sulfide with ozone [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 436(1-3): 36-40.
- [22] 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 烟雾箱模拟乙炔和 NO<sub>x</sub> 的大气 光化学反应[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 482-488.
- [23] Jia L, Xu Y F, Ge M F, et al. Smog chamber studies of ozone formation potentials for isopentane [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(24): 4624-4632.
- [24] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCMv3 (PartA): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, 3(1):161-180.
- [25] Meagher J F, Olszyna K J, Simonaitis R. Smog chamber study of

 $H_2O_2$  formation in ethane- $NO_x$  and propene- $NO_x$  mixtures [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1990, **22**(7): 719-740.

- [26] Finlayson-Pitts B J, Wingen L M, Sumner A L, et al. The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism [J]. Chemical Physics and Biophysical Chemistry, 2003, 5(2):223-242.
- [27] Akimoto H, Takagi H, Sakamaki F. Photoenhancement of the nitrous acid formation in the surface reaction of nitrogen dioxide and water vapour: extra radical source in smog chamber experiments [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1987, 19(6): 539-551.
- [28] Carter W P L, Luo D, Malkina I L. Environmental chamber studies for development of an updated photochemical mechanism for voc reactivity assessment [R]. Final Report to California Air Resources Board, Contract 92-345, Coordinating Research Council, Inc., Project M-9, National Renewable Energy Laboratory, Contract ZF-2-12252-07. November 26, 1997.
- [29] Svensson R, Ljungstrom E, Lindqvist O. Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapor [J]. Atmospheric Environment, 1987, 21(7):1529-1539.
- [30] Dunker A. The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics [J]. Chemical Physics, 1984, 81(5): 2385-2393.
- [31] Healy R M, Temime B, Kuprovskyte K, et al. Effect of relative humidity on gas/particle partitioning and aerosol mass yield in the photooxidation of p-xylene [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 1884-1889.
- [32] Jang M, Richard M K. Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (24): 4758-4766.