

水蒸汽对光化学烟雾中臭氧形成的影响

李金龙 苏绍辉 吕 闯 唐孝炎

(北京大学技术物理系)

摘 要

本文讨论了用聚F4.6薄膜烟雾箱进行水蒸汽对光化学烟雾中臭氧形成的影响的研究。结果表明在 NO_x -HC-空气体系中,水蒸汽浓度对HC的衰减速度、体系中的OH游离基平均浓度有较大影响。同时它对 O_3 形成速度、体系中 O_3 达到的最大浓度的大小也都有影响。

一、引 言

大气中含有一定量的水蒸汽,随着天气的变化,水蒸汽的浓度时有高低。它对光化学烟雾形成的影响问题,有过一些报道,但不够全面。特别是有关水蒸汽对臭氧形成的影响问题,报道很少。*Dimitriadis*⁽¹⁾和*Wilson*⁽²⁾等报道NO和HC的衰减速度随湿度的增加而增加。*Dimitriadis*⁽¹⁾指出当湿度从1.5%增至35%(34℃)时, NO_2 形成速度从1.9ppb/分增至4.8ppb/分(在乙烯为1.65ppm C, NO为0.5ppm时)。*Wilson*等⁽²⁾报告相对湿度从0增至65%(28℃)时, NO_2 和 O_3 达到最大值的时间分别由65分变为35分和100分变为55分。*Sakamaki*等⁽³⁾的工作说明相对湿度从0增至60%时, C_3H_8 被OH游离基破坏的速度以及NO衰减速度分别增加80%,*R. M. Kamens*等⁽⁴⁾的室外烟雾箱的实验证明,当水蒸汽浓度增加时, O_3 形成速度有所加快,但 O_3 的最大值减少。

鉴于我国目前光化学烟雾征象主要发生在有大型石油化学工业的地区⁽⁵⁾,与石油化学工业排放较多的乙烯、丙烯和氮氧化合物有关,所以我们选择 NO_x - $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ -空气体系。本文根据实验结果,讨论了湿度的大小对OH自由基平均浓度、碳氢化合物衰减速度、臭氧最大值、臭氧形成平均速度及最大速度的影响。

二、实验部分

实验是在体积为 1.2m^3 的圆柱形聚全氟乙丙烯塑料(F4.6)薄膜烟雾箱中进行的。有关烟雾箱的详细构造及性能已有另文报道⁽⁶⁾,这里只作简单介绍。烟雾箱为圆柱形。直径约1.1m,高约1.25m。由F4.6薄膜焊接而成,烟雾箱周围装有160根20W黑光荧光灯,其最大发射波长在376nm处。进样口和出样口都装在底部。与烟雾箱相联接的测量仪器主要有:

(1) 气相色谱仪,2305型,内径3mm不锈钢柱。柱长3米,填充涂有17% β , β -氧二丙腈的 Al_2O_3 小球,氢火焰鉴定器, N_2 为载气,采用5ml定量管—六通阀进样。主要用于测量碳氢化合物的量。

(2) 化学发光式臭氧测定仪, GSH-20型, 北京分析仪器厂出品。

(3) 化学发光式氮氧化物测定仪, TE14B/E型, 可同时测量 NO 、 NO_2 和 NO_x 。

不同水蒸汽浓度的配制方法: 将净化空气通过SQL-1型湿式流量计(内充蒸馏水), 则出气为此时温度下的饱和水蒸汽。控制向箱中通入的饱和水蒸汽和净化空气的比例, 求得烟雾箱中的水蒸汽浓度。净化空气中的水蒸汽含量用浸有发烟硫酸的硅胶吸收增重的方法测定, 本实验净化空气中水蒸汽含量为 5mg/l 。

在每次进行实验前, 用 ppm 级的 O_3 老化烟雾箱, 以降低箱壁的反应活性。

表 1 实 验 条 件

序 号	$(H_2O)_0$ (mg/l)	$(NO)_0$ (ppm)	$(NO_2)_0$ (ppm)	$(C_2H_4)_0$ (ppm)	$(C_2H_6)_0$ (ppm)	反 应 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	5.0	0.001	0.050		0.723	27—29
2	5.0	0.003	0.098		0.716	27—29
3	6.0	0.002	0.119		0.823	29—31
4	7.0	0.020	0.093		0.972	30—32
5	11.3	0.006	0.08		0.605	28—30
6	10.8	0.006	0.064		0.781	29—31
7	20.7	0.008	0.124		0.898	33—35
8	22.7	0.014	0.214		0.953	34—36
9	24.1	0.006	0.201	0.888	0.838	31—34
10	24.1	0.013	0.319	1.651	0.839	31—33

光强度 $K_1 = 0.13 \pm 0.02\text{分}^{-1}$

三、结果和讨论

1、水蒸汽浓度对碳氢化合物衰减速度和 OH 自由基平均浓度的影响

在 NO_x-HC —空气体系中, 碳氢化合物的衰减, 主要是由于 HC 与 O 、 OH 、 O_3 、 HO_2 、 NO_3 等反应的结果, 所以, 它的衰减速度可用下式表示:

$$-\frac{d[HC]}{dt} = K_{OH}[HC][OH] + K_{O_3}[HC][O_3] + K_O[HC][O] + K_{HO_2}[HC][HO_2] + \dots = [HC]\sum K_i[C_i] \quad (1)$$

$$\text{或} -\frac{d\ln[HC]}{dt} = \sum K_i[C_i] \quad (2)$$

其中 K_{OH} 、 K_{O_3} 、 K_O 、 K_{HO_2} 等分别为 OH 、 O_3 、 O 、 HO_2 与 HC 反应的反应速度数。

用最小二乘法由每次实验的碳氢化合物浓度的对数与 t 求其线性回归方程, 其相关系数的绝对值都在0.98以上, 因此, 我们可以把碳氢化合物的衰减看作是一级衰减。至少在反应的中间阶段, OH 、 O_3 、 O 、 HO_2 等粒种的浓度变化缓慢时, 可以认为 $\sum K_i[C_i]$ 是常数, 即:

$$-\frac{d\ln[HC]}{dt} = K \quad (3)$$

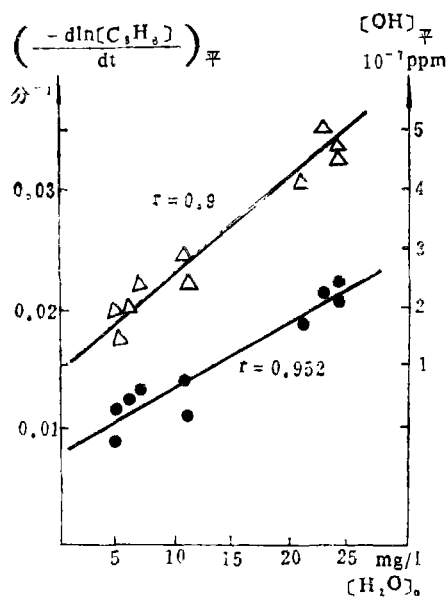


图1 HC衰减速度、OH平均浓度
与水蒸汽浓度的关系

起的碳氢化合物的平均一级衰减速度,可用 $(-d\ln[HC]/dt)$ 表示,因此OH自由基平均浓度可由下式算出。

$$[OH]_{\text{平均}} = \frac{1}{K_{OH}} \left(-\frac{d\ln[HC]}{dt} \right)_{\text{平均}} \quad (6)$$

在计算时, $K_{O_3^{C_2H_6}}$ 取 $2.8 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{分}^{-1}$, $K_{O_3^{C_3H_8}}$ 取 $1.68 \times 10^{-2} \text{ ppm}^{-1} \text{分}^{-1}$, $K_{OH^{C_2H_6}}$ 取 $1.45 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{分}^{-1}$, $K_{OH^{C_3H_8}}$ 取 $3.64 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{分}^{-1}$ ⁽⁸⁾。

结果见表2,水蒸汽浓度与 $[OH]_{\text{平均}}$ 的关系见图1。从图1可以看出, $[OH]_{\text{平均}}$ 与水蒸汽浓度成线性关系(相关系数 $r=0.979$),水蒸汽浓度越大, $[OH]_{\text{平均}}$ 也越大。当水蒸汽浓度由5毫克/升增加到20毫克/升时, $[OH]_{\text{平均}}$ 由 $1.8 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ 增至 $4.2 \times 10^{-7} \text{ ppm}$,约增加133%。此结果与秋元肇等的报告相一致,他们的结果是在NO衰减期间,当湿度由0增至60%时, $[OH]_{\text{平均}}$ 由 $0.73 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ 增至 $1.28 \times 10^{-7} \text{ ppm}$,约增加75%⁽³⁾,OH自由基平均浓度也与秋元肇等的报道相近。他们曾计算过在干燥的 $NO_x-C_3H_8$ -空气体系中 $[OH]_{\text{平均}}$ 在 $(1.3-6.6) \times 10^6$ 分子/厘米³,也即 $(0.5-2.7) \times 10^{-7} \text{ ppm}$ 之间⁽⁷⁾。

2、水蒸汽浓度对 O_3 形成速度和臭氧最大值的影响

秋元肇等指出⁽⁹⁾在碳氢化合物过量时, $[O_3]_{\text{最大}}$ 与 $[O_3]_{\text{PS}}$ 成正比,其中 $[O_3]_{\text{PS}}$ 是当该体系碳氢化合物不存在时, O_3 的稳态浓度,它可由下面二个反应导出:

图1示出了水蒸汽浓度与按上法求出的HC的一级衰减速度常数 K 的关系。从图1可以看出, K 与 $[H_2O]$ 存在线性关系(相关系数0.952)。水蒸汽浓度越大, K 越大,也即碳氢化合物衰减速度越大。

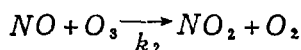
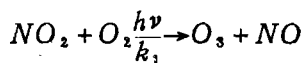
OH自由基平均浓度的估算:主要引起碳氢化合物衰减的粒种是OH和 $O_3(^1T)$,因此(1)式可简化为:

$$-\frac{d\ln[HC]}{dt} = K_{O_3}[O_3] + K_{OH}[OH] \quad (4)$$

把(4)式进行积分并重排得:

$$Y = \ln \frac{[HC]_0}{[HC]_t} - K_{O_3} \int_0^t [O_3] dt = K_{OH}[OH]_{\text{平均}} \cdot t \quad (5)$$

其中 $[OH]_{\text{平均}}$ 是从反应开始至 t 时之间的OH自由基平均浓度。根据(5)式计算出每次实验中不同时刻的 Y 值。并用此值对时间 t 进行线性拟合求得 $K_{OH}[OH]_{\text{平均}}$ 的值,实际上就是由OH自由基引



$$[O_3]_{PS} = \frac{K_1 [NO_2]_{PS}}{K_2 [NO]_{PS}}$$

其中 $[NO]_{PS}$ 、 $[NO_2]_{PS}$ 为 NO 和 NO_2 的稳态浓度。从上式可以导出

$$[O_3]_{PS} = \frac{-([NO]_0 K_1 + K_1) + \sqrt{([NO]_0 K_2 + K_1)^2 + 4K_1 K_2 [NO_2]_0}}{2K_2} \quad (8)$$

取 $K_1 = 0.13 \text{分}^{-1}$, $K_2 = 27.5 \text{ppm}^{-1} \text{分}^{-1}$ (3), 可以计算出各次实验的 $[O_3]_{PS}$ 值, 其计算结果见表2。表2还列出了各次实验中臭氧最大值 $[O_3]_{max}$, 反应头一小时的平均臭氧形成速度

表2 各次实验的结果

序号	$(H_2O)_0$ (mg/l)	$(OH)_{\text{平}}$ 10^{-7}ppm	$(O_3)_{max}$ (ppm)	$(\frac{d(O_3)}{dt})_1^{\text{平}}$ (ppb/分)	$(\frac{d(O_3)}{dt})_2^{\text{平}}$ (ppb/分)	$(\frac{d(O_3)}{dt})_{max}$ (ppb/分)	$(O_3)_{PS}$ (ppm)	$(HC)_0$ (ppmC)
1	5.0	1.99	0.296	4.11	1.88	7.8	0.0128	2.169
2	5.0	1.49	0.303	4.72	2.46	7.0	0.0180	2.148
3	6.0	2.08	0.302	4.60	2.33	8.5	0.0206	2.469
4	7.0	2.40	0.295	4.25	2.26	12.8	0.0120	2.916
5	11.3	2.43	0.218	2.23	1.23	3.6	0.0148	1.815
6	10.8	2.97	0.215	1.92	1.29	3.1	0.0128	2.343
7	20.7	4.19	0.318	2.70	1.79	3.3	0.0187	2.694
8	22.7	5.07	0.337	2.38	1.74	4.3	0.0238	2.859
9	24.1	4.67	0.350	2.50	1.79	3.6	0.0259	4.29
10	24.1	4.77	0.449	2.40	3.16	9.2	0.0310	5.819

$(d[O_3]/dt)_1^{\text{平}}$ 、前二小时平均臭氧形成速度 $(d[O_3]/dt)_2^{\text{平}}$ 、以及臭氧形成的最大速度 $(d[O_3]/dt)_{max}$, 因为臭氧的最大值与氮氧化物和碳氢化合物的起始浓度有关, 因此为了对各次实验进行比较, 我们把每次实验的臭氧的最大值除以 $(HC)_0$ 和 $[O_3]_{PS}$ 再对水蒸汽浓度作图(图2), 发现它们之间存在比较好的线性关系。相关系数为 -0.833 , 比信度为 0.01 时的相关系数起码值 0.765 要高。说明二者之间存在较好的线性相关。从图2可以看出, 水蒸汽浓度越大, O_3 可能达到的最大值越低。此结果也与秋元肇的报告结果一致, 他指出在干燥空气系统中, 在过量 C_3H_8 存在下, $[O_3]_{max} = (12.4 \pm 1.5)[O_3]_{PS}$ 而在相对湿度为 50% 的情况下, $[O_3]_{max} = (9.21 \pm 0.02)[O_3]_{PS}$ (3)。

水蒸汽浓度大小对光化学臭氧形成的影响还可以从臭氧形成速度快慢看出, 因为在光化学烟雾形成反应中, 臭氧形成速度在开始几小时较大, 因此我们求出了每次试验第一小时平均臭氧形成速度

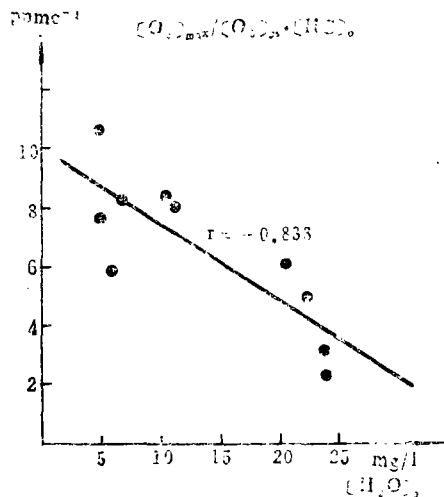


图2 臭氧最大值与水蒸汽浓度的关系

$\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_1^{\frac{1}{2}}$, 前2小时平均臭氧形成速度 $(d[O_3]/dt)_2^{\frac{1}{2}}$ 以及臭氧形成最大速度 $(d[O_3]/dt)_{\max}$ (见表2)。与处理臭氧最大值的方法一样, 分别把它们除以 $[HC]_0$ 和 $[O_3]_{ps}$ 并对 $[H_2O]_0$ 作图 (图3—5), 发现都有较好的线性关系, 相关系数分别为 -0.929 , -0.934 。

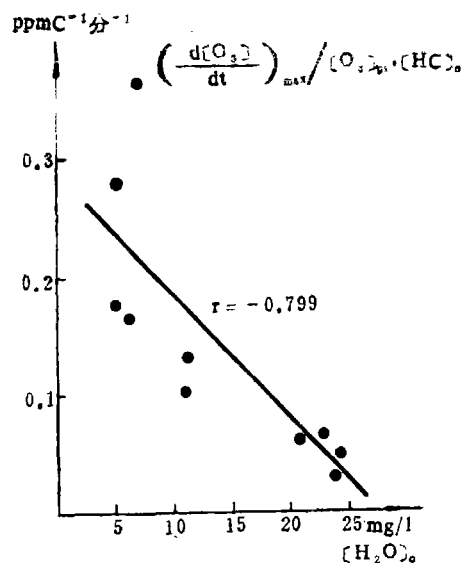


图3 臭氧形成最大速度与水蒸汽浓度的关系

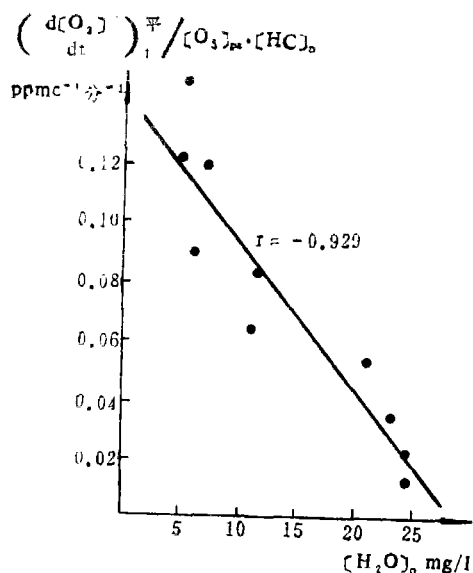


图4 第一小时臭氧形成平均速度与水蒸汽浓度的关系

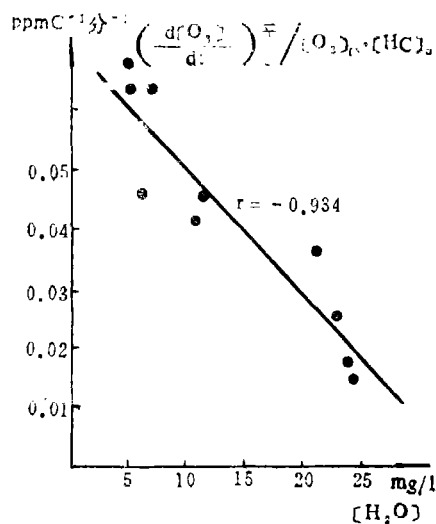


图5 前二小时臭氧形成平均速度与水蒸汽浓度的关系

-0.799 , 都在信度为 0.01 时要求的相关系数的起码值 0.765 之上, 从图3—图5及相关系数都可以看到, 水蒸汽浓度越大, 单位浓度碳氢化合物的 O_3 形成速度越小, 其原因可能是因为水浓度增大后, 它与 NO 、 NO_2 、 N_2O_5 等反应形成 HNO_2 、 HNO_3 的速度加快, 而使 NO_x 减少从而使 O_3 形成速度减少, 而形成的 HNO_2 、 HNO_3 由于我们实验手段的限制而未能测定。也有可能是水蒸汽浓度增大时, O_3 的壁衰减速度增大之故。

(1983年4月11日收到)

北京大气颗粒物与地面土中元素的 污染及来源初探

汪安璞 黄衍初 马慈光 杨淑兰 李 民

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

1981年在北京七个地点按季度采集了大气颗粒物及地面土的样品。用 α 射线荧光光谱及原子吸收光谱分析了17种元素。用富集因子法处理数据所得结果表明:在北京通常气候条件下,大气颗粒物中的壤土主要来自当地的地面土。在某些采样点的地面土中有人为污染元素的影响,如Cu、Pb、Zn、Mn等,它们对该地颗粒物亦有一定的贡献。

一、前 言

颗粒物是城市大气污染的重要污染物之一。特别是以燃煤为主要能源的地区,工业与民用煤的排放物中有大量颗粒物进入大气中。由于不同地区、城市的工业布局、燃料结构以及地理环境、气象条件的不同,大气颗粒物在物理的和化学的性质方面各具特点;由此,对环境污染的影响与人体健康的危害亦有较大的差异。近十年来对颗粒物的问题研究甚多,其中利用颗粒物元素组成与污染来源的关系已有各种各样的探讨与研究⁽¹⁾。

结合我国北方地区的特点,气候干燥,风砂尘土较大,冬春季节采暖烧煤,平时民用炉灶、锅炉茶炉到处皆是,颗粒物的污染比较突出。我们曾探讨了北京、天津地区大气颗粒物的某些化学特性^(2, 3),并估算了该地区颗粒物中壤土所占的比例。在北京七个采样点(首钢、焦化厂、东单、中关村、北辛安或有色金属研究总院、环化所和怀柔水库),用八、九种元素(Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Mn、K、Na)的氧化物,根据富集因子的原理,计算得壤土约占50%左右(范围30—73%)。并得知:采暖期颗粒物中壤土约占2/5,非采暖期约占3/5。

参 考 文 献

- (1) Dimitriadis, B. J., Air Pollut. Control Assoc., 17, 460(1967).
- (2) Wilson, W. E. et al., J. Air Pollut. Control Assoc., 20, 305(1970).
- (3) Sakmaki, F. et al., Environ. Sci. Technol., 14, 985(1980).
- (4) Kamens, R. M. et al., "Smog Chamber Experiments to Test Oxidant Related Control Strategy", Grant No. 805726. Prepared for U. S. EPA Office of Research and Development, Washington, D. C. 20460(1981).
- (5) 甘肃省环保所大气室, 环境科学, 5, 24(1980).
- (6) 唐孝文等, 环境化学, 1, 344(1982).
- (7) Akimoto, H. et al., Environ. Sci. Technol., 14, 93(1980).
- (8) Sakamaki, F. et al., Environ. Sci. Technol., 15, 665(1981).
- (9) Akimoto, H. et al., Environ. Sci. Technol., 13, 53(1979).