

大气颗粒物与气相污染物的化学热力学平衡 及与酸化作用的关系

刘丽君* 汪安璞

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

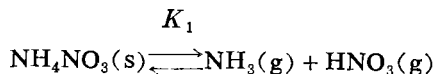
本文以大气中 NH_3 - HNO_3 - NO_3^- - SO_4^{2-} 气溶胶体系为研究对象,从热力学基本理论出发,建立了计算不同大气条件下颗粒物中 NH_4NO_3 的离解常数和平衡时气相 NH_3 , HNO_3 及颗粒物中 NH_4NO_3 浓度的理论模式和计算程序。此模式用于西南酸雨地区和北京非雨地区的大气气溶胶体系,结果表明理论计算与现场监测结果之间有一致性。气相 NH_3 在西南地区空气颗粒物和降水中的浓度与北方大不相同,在西南地区比在北方颗粒物中更可能形成硝酸铵。

大气中天然与人为排放的气体、蒸气、固液态颗粒物,构成了一个多组分的复杂气溶胶体系。悬浮于大气中的颗粒物或小液滴与周围的大气处于化学平衡状态,这一假设已由许多研究者用理论和实验方法所证实^[1-3]。根据这一平衡性质,利用必要的气象参数和物质的化学热力学参数,可确定在某一简化的气溶胶体系中颗粒物的物理状态、化学组成及其与气相组分之间的关系。

本文在基本热力学理论基础上,探讨了 NH_3 - HNO_3 - NO_3^- - SO_4^{2-} 气溶胶体系的平衡性质,并从理论和实验两个方面探讨了污染物在气、液、固相的分配关系,以期找出大气气溶胶体系的物理化学特性与环境酸化之间的某些关系。

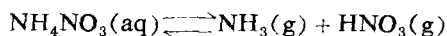
气溶胶体系中 NH_4NO_3 的离解平衡常数的计算

大气颗粒物一般由水溶性和非水溶性物质组成,由污染源排放的颗粒物和一次性气体污染物 SO_2 , NO_x 等扩散到大气中,通过光化学反应或催化反应, NO_x 氧化为 HNO_3 , SO_2 氧化为 H_2SO_4 ,同时大气中的 NH_3 也参与反应,这些反应的发生即伴随着由气体向颗粒物的物质转移,颗粒物的组成不断调整以维持与周围环境温度和湿度的平衡。 NH_4NO_3 是研究气相与颗粒物平衡关系的一个重要组分,由于它的挥发性,根据大气中的湿度条件,存在着下述平衡:



*现在铁道部第四勘测设计院环境影响评价研究所

$$K_2$$



25℃时〔4〕:

$$K_1 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ppm}^2$$

$$K_2 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ppm}^2$$

NH_4NO_3 的离解常数为:

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HNO}_3}$$

当大气的相对湿度 (RH) 低于 NH_4NO_3 的潮解相对湿度 (RHD) 时, NH_4NO_3 以固态存在; 当 RH 高于 RHD 时, NH_4NO_3 将以水溶液存在. RHD 与温度间存在下述关系〔5〕:

$$\ln(RHD) = \frac{723.7}{T} + 1.7037 \quad (1)$$

由大气温度可得出相应的 RHD 值, 并由大气中的相对湿度判定 NH_4NO_3 的存在状态.

离解常数 K_p 的值随气溶胶体系和 NH_4NO_3 的物理状态而异.

1. 纯 NH_4NO_3 颗粒物中 NH_4NO_3 的 K_p 值计算

当 $RH < RHD$ 时, NH_4NO_3 为固体,

$$K_p = K_1 \quad (2)$$

当 $RH \geq RHD$ 时, NH_4NO_3 存在于水溶液中

$$K_p = \frac{K_2}{\alpha_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \quad (3)$$

式中 $\alpha_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ 为溶液中 NH_4NO_3 的活度.

对于不饱和溶液, 温度为 T 时与溶液平衡的气相的 RH 值为〔5〕:

$$RH_T = 100 \cdot \alpha_w = 100 \cdot \exp\left(\frac{\nu \cdot m \cdot M \cdot \phi_T}{1000}\right) \quad (4)$$

式中, α_w 为溶液中水的活度, ν 为溶质离解产生离子的摩尔数, m 为溶液摩尔浓度, M 为水的分子量, ϕ_T 为温度为 T 时的渗透系数.

$$\phi_T = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d(\ln r_i)_T \quad (5)$$

由 (4)、(5) 两式结合大气中实际的相对湿度, 用逐步逼近法, 可求出相应大气条件下颗粒物中 NH_4NO_3 的摩尔浓度和活度, 从而求出 NH_4NO_3 的离解常数 K_p .

2. 与硫酸盐共存的 NH_4NO_3 颗粒物的 K_p 值计算

当有其它盐共存时, 对 NH_4NO_3 的离解平衡将产生影响. 硫酸铵盐有两种形式 NH_4HSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 当大气中 NH_3 浓度足够高时, 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 存在.

25℃时, NH_4HSO_4 的 RHD 值为40%, NH_4NO_3 的 RHD 值为62%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 RHD 值为80%.

当 $RH < (RHD)_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}$ 时, 颗粒物为干燥固体, 几种化合物之间以混合物的形式存在, $K_p = K_1$. 当 $(RHD)_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} < RH < (RHD)_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ 时, NH_4NO_3 以固体或饱和溶液存在, 它的离解常数由它的溶解度决定. 当 $RH > (RHD)_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ 时, NH_4NO_3 以不同浓度的水溶液存在, NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的存在将影响溶液的离子强度, 从而改变水的活度和 NH_4NO_3 的活度系数, 此时溶液中水的活度 α_w , NH_4NO_3 的活度系数

$\gamma_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ 可根据情况采用 Stelson^[5], Basset^[6] 等的方法进行近似计算, 从而由 (3) 式求出 K_p .

平衡状态下气相 NH_3 , HNO_3 及颗粒物中 NH_4NO_3 浓度的计算

1. NH_4NO_3 在气相和颗粒物中的分配

颗粒物中 NO_3^- 均以 NH_4NO_3 形式存在时, 若已知大气中 NH_3 和 HNO_3 的总浓度, 利用 NH_4NO_3 的离解平衡, 即可得出它们在气相和颗粒物中的分配关系:

$$[\text{NH}_3]_{\text{T}} = [\text{NH}_3]_{\text{g}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{p}} \quad (6)$$

$$[\text{HNO}_3]_{\text{T}} = [\text{HNO}_3]_{\text{g}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{p}} \quad (7)$$

下标 T, g, p 分别代表总量、气相和颗粒物中的量.

设 x 表示 NH_3 的总浓度, y 表示 HNO_3 的总浓度, a 为形成 NH_4NO_3 的浓度, 则气相 NH_3 和 HNO_3 的浓度分别为 $(x-a)$, $(y-a)$.

若 $x \cdot y < K_p$, 说明大气中 NH_3 和 HNO_3 的总浓度太低, 不足以形成 NH_4NO_3 , $a = 0$;

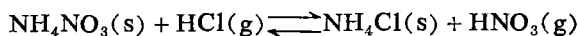
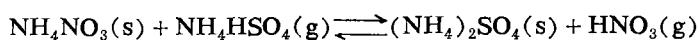
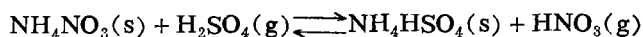
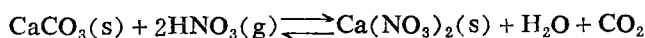
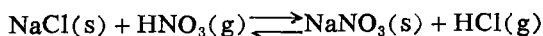
若 $x \cdot y > K_p$, 则有: $[\text{NH}_3]_{\text{g}} \cdot [\text{HNO}_3]_{\text{g}} = (x-a) \cdot (y-a) = K_p$

从而可求出气相 NH_3 , HNO_3 和颗粒物中 NH_4NO_3 的浓度.

NH_3 , HNO_3 在大气中的总浓度可根据当地污染源的排放量和化学动力学过程来得, 也可用现场采样分析的方法得到.

2. 粒径分级气溶胶体系气相 NH_3 , HNO_3 和颗粒物中 NH_4NO_3 浓度的计算

实际的大气颗粒物是复杂的多组分体系. 除了硫酸铵盐外, 还含有少量金属化合物, 它们之间可能发生下述一些反应:



这些反应的发生, 使得颗粒物中 NO_3^- 并不完全以 NH_4NO_3 存在, 甚至根本不以 NH_4NO_3 存在. Mamane 等^[7] 对某沿海工业城市 $3.0\mu\text{m}$ 颗粒物进行物相分析, 发现在 $0.7-3.0\mu\text{m}$ 的颗粒物中主要是硝酸盐, 它们具有 NaNO_3 的结构, 对于 $0.7\mu\text{m}$ 以下的颗粒物, 主要是硫酸盐; 但在两种粒径的颗粒物中都没有发现 NH_4NO_3 的存在. 尽管总颗粒物的水溶性组分是很容易测定的, 但要了解其中金属离子以硝酸盐形式存在所占的比例尚有困难.

颗粒物中的硫酸盐、铵盐及大部分硝酸盐集中在粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细颗粒中, 这一部分的颗粒物是经化学反应而形成的, 而金属离子大多数存在于粗颗粒中, 因此, 在计算过程中根据分级样品的粒径范围, 按粒径分级法来简化处理. 以 $2.0\mu\text{m}$ 为分界点, 在 $2.0\mu\text{m}$ 以下的颗粒物中, 总 NH_3 首先满足与 H_2SO_4 的中和, 然后再与 HNO_3 形成 NH_4NO_3 , Russel 等^[8] 的研究证实了这一假设.

模式计算及现场实测结果的比较与讨论

于1987年夏天在西南两个酸雨城市进行了采样和分析。采样时间持续7d,同期在北京市区进行了对照采样分析。

1. 实测气相 NH_3 与 HNO_3 的浓度积 (C_p) 与计算得到 NH_4NO_3 离解常数的比较

(1) 假设颗粒物中 NO_3^- 均以 NH_4NO_3 的形态存在, 气相 NH_3 , HNO_3 只与 NH_4NO_3 发生化学平衡关系, 所得实测与计算结果见图1至图3。

由图1至图3可以看出, 西南地区实测值 C_p 一般都低于计算值 K_p , 有的低一、二个数量级, 只有当 RH 值接近100%, 而温度较低的情况下, 两者才比较接近。导致这种差别可能有两个原因: (a) 由于 NH_3 和 HNO_3 在大气中的浓度都很低, 其浓度积低于离解常数而不可能形成 NH_4NO_3 ; (b) 由颗粒物的水溶性组成测定得知, 颗粒物中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的当量比约为1:10, 根据前一部分的讨

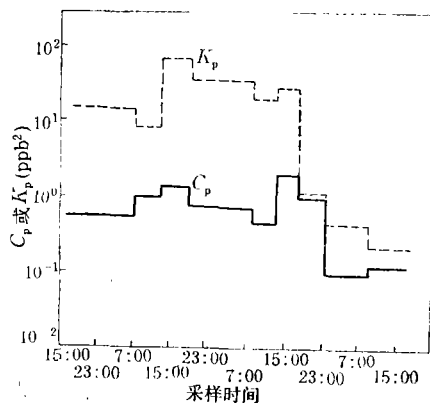


图1 西南城区计算离解常数与实测浓度积的比较

Fig.1 Comparison of dissociation constant predicted and concentration product observed in southwestern urban areas

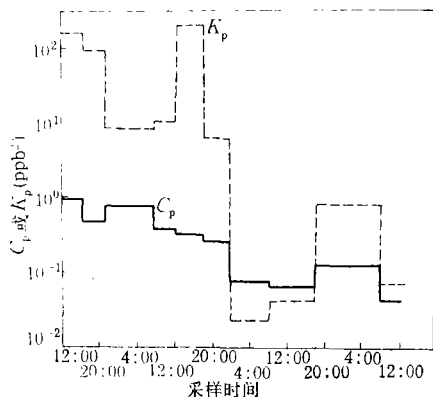


图2 西南郊区计算离解常数与实测浓度积的比较

Fig.2 Comparison of dissociation constant predicted and concentration product observed in southwestern rural areas

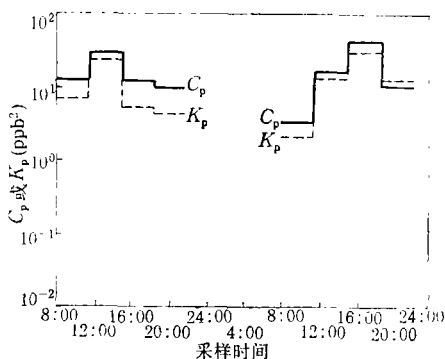


图3 北京市区计算离解常数与实测浓度积的比较

Fig.3 Comparison of dissociation constant predicted and concentration product observed in Beijing area

论得知, 颗粒物中硫酸盐的大量存在, 会影响 NH_4NO_3 的离解平衡, 使 NH_4NO_3 的实际离解常数比只考虑纯 NH_4NO_3 颗粒物的值要低得多, C_p 与 K_p 之间的差别亦较大。而对于

气候干燥的北京地区, C_p 与 K_p 值很接近, C_p 比 K_p 值稍高。

(2) 考虑颗粒物中硫酸铵盐的存在对 NH_4NO_3 离解平衡的影响, 并假设二者在颗粒物中的当量比为 1:10, 将计算值 K_p 与实测值 C_p 进行比较, 所得西南地区的结果见图 4 至图 5。

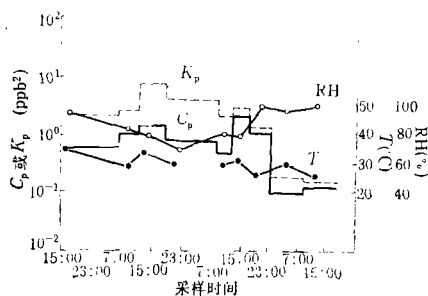


图 4 西南城区计算离解常数与实测浓度积的比较

Fig.4 Comparison of dissociation constant predicted and concentration product observed in southwestern urban areas

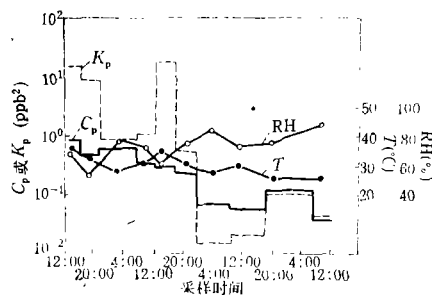


图 5 西南郊区计算离解常数与实测浓度积的比较

Fig.5 Comparison of dissociation constant predicted and concentration product observed in southwestern rural areas

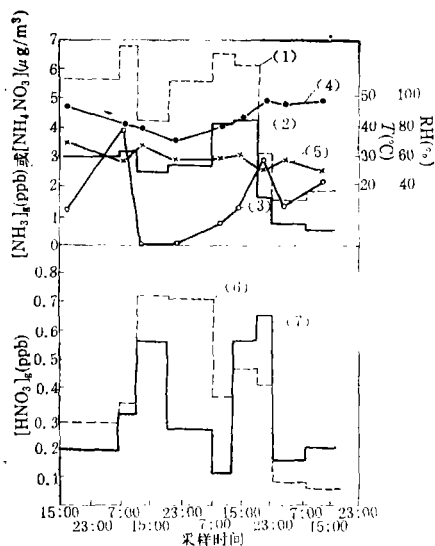


图 6 西南城区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较

1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ 计算值; 4—RH; 5—T; 6— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 7— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.6 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in southwestern urban areas

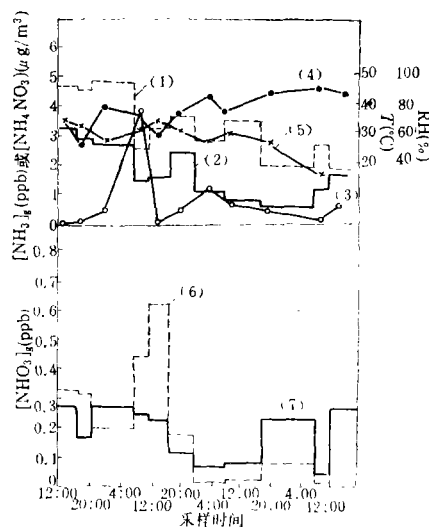


图 7 西南郊区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较

1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ 计算值; 4—RH; 5—T; 6— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 7— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.7 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in southwestern rural areas

由图4至图5可以看出,考虑了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等对 NH_4NO_3 离解常数的影响后, K_p 与 C_p 值比较接近,测定值一般都在计算值上下波动。

2. 气相 HNO_3 , NH_3 , 颗粒物中 NH_4NO_3 的计算浓度与实测结果的比较

假设颗粒物中 NO_3^- 均以 NH_4NO_3 存在,并考虑颗粒物中 SO_4^{2-} 对 NH_4NO_3 离解常数的影响,所得结果表示于图6至图9中。

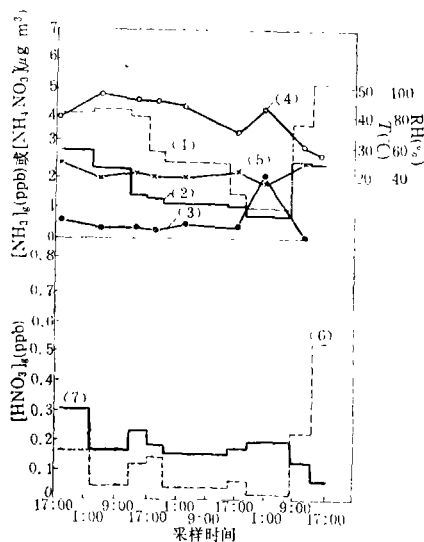


图8 西南远郊区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较

1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_p$ 计算值; 4— RH ; 5— T ; 6— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 7— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.8 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in southwestern remote areas

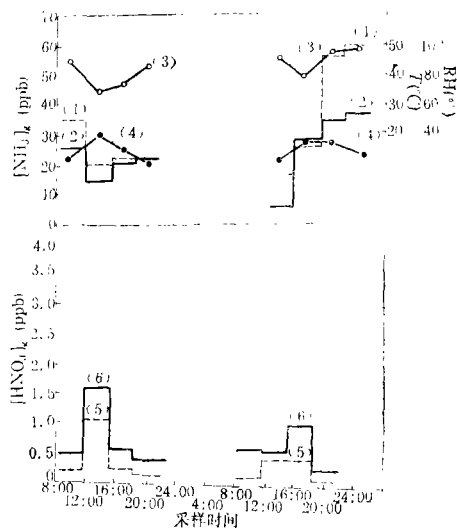


图9 北京市区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较

1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— RH ; 4— T ; 5— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 6— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.9 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in downtown Beijing

由上述几个图中可以看出,对西南地区除远郊区外 HNO_3 计算浓度比实测值略低外,其余几个采样点 HNO_3 和 NH_3 计算浓度普遍高于实测浓度,但它们之间有着比较一致的变化趋势;而对于北京地区,气相 HNO_3 和 NH_3 浓度实测值与计算值之间比较一致。因此,假设颗粒物中 NO_3^- 均以 NH_4NO_3 形式存在,与西南地区实际的大气气溶胶体系不太相符。

3. 粒度分级模式所得计算浓度与实测值的比较

按前述粒度分级的方法计算出西南和北京地区气相 NH_3 , HNO_3 及颗粒物中 NH_4NO_3 的浓度,并与实测结果一同表示于图10至图13中。

由图10至图13可以看出,无论 HNO_3 或 NH_3 ,无论西南和北京,其计算值与测定值之间都有较好的一致性。同时也表明,气相 NH_3 优先与 H_2SO_4 形成硫酸盐,然后根据平衡条件,决定可否形成 NH_4NO_3 。当 $[\text{NH}_3]_T/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$ 时,可能形成 NH_4NO_3 。当 $[\text{NH}_3]_T/[\text{SO}_4^{2-}] < 2$ 时,一般不会形成 NH_4NO_3 。

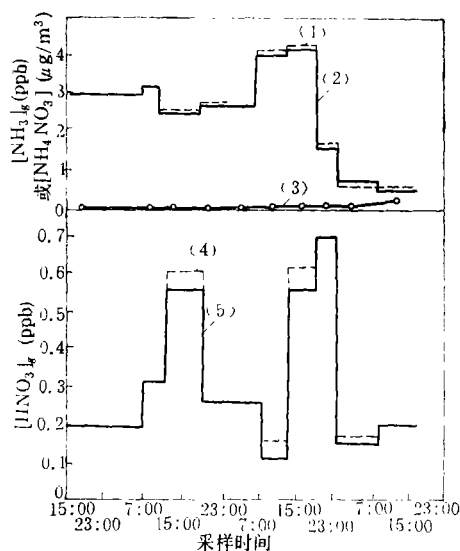


图 10 西南城区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较 (不同粒度)
1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_g$ 计算值; 4— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 5— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.10 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in southwestern urban areas (different particle sizes)

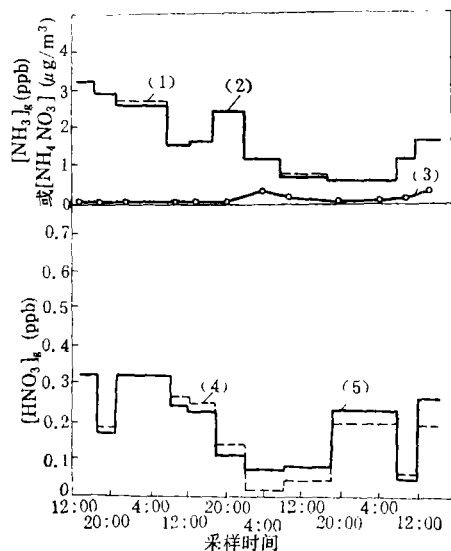


图 11 西南郊区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较 (不同粒度)
1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_g$ 计算值; 4— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 5— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.11 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in southwestern rural areas (different particle sizes)

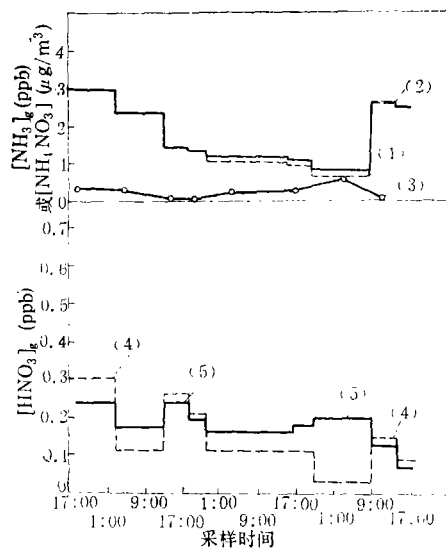


图 12 西南远郊区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较 (不同粒度)
1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_g$ 计算值; 4— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 5— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.12 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in southwestern remote areas (different particle sizes)

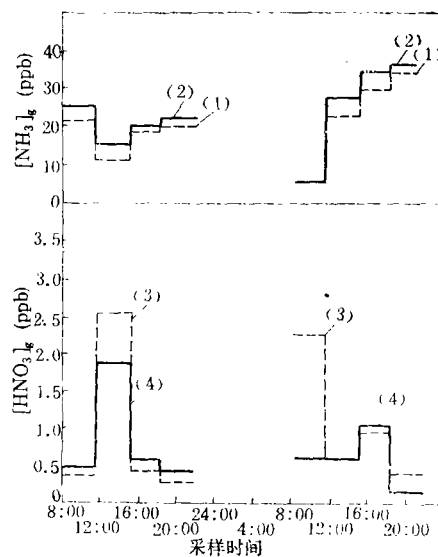


图 13 北京市区 NH_3 和 HNO_3 计算浓度与实测浓度的比较 (不同粒度)
1— $[\text{NH}_3]_g$ 计算值; 2— $[\text{NH}_3]_g$ 实测值; 3— $[\text{HNO}_3]_g$ 计算值; 4— $[\text{HNO}_3]_g$ 实测值

Fig.13 Comparison of predicted and observed NH_3 and HNO_3 concentrations in downtown Beijing (different particle sizes)

对于非酸雨的北京地区,气相 NH_3 和颗粒物中 NO_3^- 浓度都很高,颗粒物中 NO_3^- 以 NH_4NO_3 形式存在的比例也较大,图16中给出了 NH_4NO_3 浓度与实测颗粒物中 NO_3^- 浓度的比较,二者之间有较好的一致性;对于大气中 NH_3 和 HNO_3 浓度都很低的西南地区,一般都不形成 NH_4NO_3 。

4. 温度和湿度对 K_p , C_p 及 NH_3 , HNO_3 浓度的影响

通过对不同时段 K_p , C_p 和 NH_3 , HNO_3 浓度与相应温度和湿度的分析,发现以下的情况:

- (1) 在大多数情况下 K_p 和 C_p 都随温度降低而增大;
- (2) 随温度升高,湿度降低,气相 HNO_3 和 NH_3 浓度相应增大,但同时受到大气中总浓度的影响;
- (3) 温度升高,湿度降低, NH_4NO_3 浓度越低,在西南地区,能产生 NH_4NO_3 的时段一般都在夜间。

结 论

1. 大气中 NH_4NO_3 的离解常数和 NH_3 、 HNO_3 在气固相中的分配可采用热力学平衡的方法进行预测,只要选择的简化体系合适,预测与实测结果之间可以有较好的一致性,粒度分级模式是符合酸雨和非酸雨地区实际情况的简化模式;

2. NH_3 是影响酸化作用的重要因素,它优先与 H_2SO_4 中和,然后再与 HNO_3 形成 NH_4NO_3 ,能否在颗粒物中形成 NH_4NO_3 ,是区别酸雨与非酸雨地区的一个重要特征;

3. 温度和湿度对气溶胶体系的平衡有着重要的影响,一般来说,随温度升高,湿度降低,离解常数 K_p ,浓度积 C_p ,气相 NH_3 和 HNO_3 的浓度都相应增大,而颗粒物中 NH_4NO_3 的浓度则降低。

参 考 文 献

- [1] George J, 1979, Simultaneous Concentrations of Nitric Acid in a Polluted Atmosphere and Their Equilibrium Relationship to Particulate Ammonium Nitrate. *Environ. Sci. Technol.*, 13: 1416
- [2] Harrison R M, Sturges W T, 1983, An Investigation of the Atmospheric HNO_3 - NH_3 - NH_4NO_3 Equilibrium Relationship in a Cool, Humid Climate. *Tellus.*, 35B: 155
- [3] Stelson A W, Seinfeld J H, 1981, Chemical Mass Accounting of Urban Aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 671
- [4] Stelson A W, Seinfeld J H, 1982, Relative Humidity and pH Dependence of the Vapor Pressure of Ammonium Nitrate-Nitric Acid Solutions at 25° C. *Atmos. Environ.*, 16: 993
- [5] Stelson A W, Seinfeld J H, 1982, Thermodynamic Prediction of the Water Activity, NH_4NO_3 Dissociation Constant, Density and Refractive index for the NH_4NO_3 -(NH_4)₂ SO_4 - H_2O System at 25°C. *Atmos. Environ.*, 16: 2507
- [6] Bassete M, Seinfeld J H, 1983, Atmospheric Equilibrium Model of Sulfate and Nitrate Aerosols. *Atmos. Environ.*, 17: 2337
- [7] Mamane Y, Mehler M, 1987, On the Nature of Nitrate Particles in a Coastal Urban Area. *Atmos. Environ.*, 9: 1989
- [8] Russel A G, Cass G R, 1984, Acquisition of Regional Air Quality Model Validation Data for Nitrate, Sulfate, Ammonium Ion and Their Precursors. *Atmos. Environ.*, 18: 1815

1990年9月17日收到。

CHEMICAL THERMODYNAMIC EQUILIBRIUMS OF ATMOSPHERIC AEROSOLS SYSTEM AND THEIR RELATIONSHIP WITH ACIDIFICATION

Liu Lijun Wang Anpu

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

The atmospheric $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}$ system has been studied. A theoretical model and an available computer program were established for calculating NH_4NO_3 dissociation constant under different atmospheric conditions and concentrations of gaseous NH_3 , HNO_3 and particulates of NH_4NO_3 according to basic thermodynamic theory. This model was applied to the atmospheric system in southwestern (acidic) and northern (non-acidic) areas in China. The theoretical results from the model calculating were compatible with those observed from monitoring in both areas. The concentrations of ammonium in air, and those of ammonium salts in particles and precipitations are different in southwestern and northern areas. It is more possible to have ammonium nitrate formed in the southwestern aerosols than that in the northern areas.