

大气中PAN的测定及其与前体物的关系

张剑波 唐孝炎

(北京大学环境科学中心, 北京, 100871)

摘 要

对北京中关村地区大气中PAN的监测结果表明: 在强日照条件下, PAN浓度随汽车等排放和NO_x浓度的增加而增加, 高PAN浓度水平与高O₃浓度相关联; 夏季的PAN浓度明显高于春季。模拟实验的结果证实: C₂H₄是大气中重要的PAN前体物, 在一定范围内, 其浓度越高, PAN浓度越大; C₂H₄生成PAN是困难的, H₂O₂的存在对C₂H₄反应生成PAN有促进作用; 大气中SO₂的存在可降低PAN的生成速率。在<400nm光照条件下, PAN光解迅速; 而其热解则需较高温度, 在室温下其热解的半衰期达17.3h, 这说明大气中PAN的长距离传输和深夜PAN的存在是重要的。

关键词: 大气, PAN, 监测, 模拟实验。

PAN (Peroxyacetyl Nitrate) 是形成光化学烟雾时主要的二次污染物, 是衡量大气污染程度的重要指标之一, 其来源于有机分子在二氧化氮存在时的光化学氧化。近年来的研究表明, PAN普遍存在于对流层中^[1,2], 通过大气传输可输运到未污染的清洁地区。

由于PAN在大气中仅以ppb级存在, 且稳定性差, 在持续高温下分解, 在痕量碱性物质作用下即可催化水解, 给监测工作带来了一定的困难。本文用装有电子捕获检测器的气相色谱仪进行PAN浓度的监测^[3]。

在光化学烟雾污染的研究中, 烟雾箱模拟实验是了解其成因和反应历程的重要工具, 通过这一工具来研究前体物(HC, NO_x)与PAN之间的关系, 以及O₃, SO₂, H₂O₂等对PAN生成的影响, 更具有实际意义。

本工作进行了PAN的合成^[4]、测定条件的研究, 并对北京地区大气进行了实际监测, 还应用室内烟雾箱进行了一系列模拟工作。

实 验 部 分

1. PAN的合成

在一个50ml的圆底烧瓶中, 加入25ml正十二烷, 将烧瓶放入盐-冰浴中, 于电动搅拌下冷却至0℃。然后加入3.0ml过氧乙酸和3.0ml浓硫酸, 搅拌冷却约5min。以1滴/s的速度滴加0.5ml浓硝酸, 继续搅拌5min。反应完毕, 加入25ml冰水, 用分液漏斗

将含PAN的有机层分离, 并贮存在约 -20°C 的冰室备用。利用溶剂正十二烷的低蒸汽压达到在气相PAN与溶剂的分离。

合成的PAN用红外光谱仪分析鉴定^[3]。

2. 大气中PAN的测定

用装有电子捕获检测器的SP-2305气相色谱仪(色谱柱长100cm, 直径0.4 cm的螺旋玻璃柱; 填充5%Carbowax E400, 涂在ChromoSorb-W-DMCS, 60/80上)分析; 冷凝富集管采用装在气相色谱仪进样口前的六通阀和不锈钢样品管, 以液氮为冷却剂。

分析条件: 仪器输入高阻 $10^9\Omega$, 脉冲选择2, 输出衰减2, 高纯氮作为载气, 流速为35ml/min, 色谱柱柱温 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, 检测器温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

样品采集: 由于PAN为不稳定化合物, 采集的样品不宜保存, 需立即测定。用采样器抽取定量气体样品, 立即注入液氮冷却下的冷凝富集管, 样品在液氮温度下富集, 而后转动六通阀开关, 使样品在室温下气化进入色谱柱测定。

取不同浓度的PAN标样100ml, 用气相色谱仪分析测定, 得峰高-浓度标准曲线(图1)。PAN色谱峰保留时间10min。

由于电子捕获检测器的性质所决定, 当样品浓度超过一定值后, 峰高与浓度偏离线性关系。在测含PAN浓度较高的样品时, 可先用高纯氮将样品稀释。

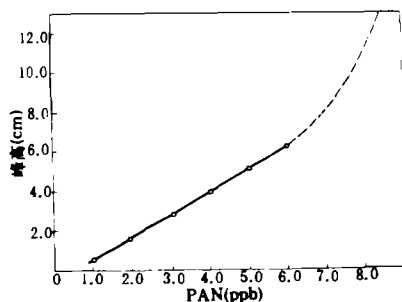


图1 峰高-PAN浓度关系曲线

Fig. 1 Calibration curve for determination of PAN

对大气的实测工作于1990年春季和夏季在北京海淀地区完成。其属高教、科技中心, 远离工业区, 污染主要来自汽车排放, 在测定PAN的同时, 还测定了 NO_x , O_3 等污染物的浓度。

3. 室内烟雾箱模拟实验

模拟实验在室内烟雾箱内进行。该烟雾箱为圆柱型, 高约1.2m, 底部直径约1.1m, 体积约 1.2m^3 , 由聚氟乙烯丙烯(FEP)薄膜($50\mu\text{m}$)焊接而成。烟雾箱周围对称设置160根20W的

黑光荧光灯, 以提供反应所需紫外光源, 其发射光谱为290—450nm的近紫外区, 最大值在376nm处。

烟雾箱的有效紫外光强由净化空气中 NO_2 的光解速率常数衡量^[5]。经测定, 光强值 k 为 $0.120\pm 0.004\text{min}^{-1}$ 。

每次实验前通入含5ppm以上 O_3 的净化空气, 老化烟雾箱内表面4h以上, 而后通入净化空气洗涤烟雾箱两次, 每次通气30min。然后定量通入净化空气, 并依次注入HC和 NO_x 及各反应体系相应的化学物种。静置20min, 使箱内气体混合均匀。开灯照射, 记录不同时刻的各化学物种浓度。

在模拟实验中共设计了五个不同体系, 分别观察 C_3H_6 , C_2H_4 , H_2O_2 , CH_3CHO 和 SO_2 对PAN生成的影响。

结 果 与 讨 论

1. 影响大气中PAN浓度的因素

1.1 大气中PAN浓度与NO_x浓度的关系

大气中NO主要来自汽车和固定源的排放,而NO₂的直接排放很少,是NO在大气中氧化的结果。NO₂在阳光作用下光解提供氧原子,在形成光化学污染中起着关键作用。我们所观测到的NO₂日最高浓度在40ppb左右。观测结果列于表1,并将1990年5月25日的测定结果绘制成图2。

表 1 大气监测数据 (单位: ppbv)
Table 1 Data of ambient air monitoring

日 期(1990年)	3,20	3,22	3,23	3,25	3,26	3,27	3,28	3,29
天 气	晴	晴	晴	多云	晴	晴	晴	晴
[PAN] _{max}	1.3	1.8	2.6	1.1	1.9	2.2	2.4	2.5
[O ₃] _{max}	23	26	30	25	25	28	28	29
[NO ₂] _{max}	28	30	35	30	32	34	39	38

日 期(1990年)	5,21	5,23	5,25	5,27	5,29	6,09	6,11	6,12
天 气	雨	晴	晴	多云	晴	晴	多云	晴
[PAN] _{max}	1.2	4.2	5.6	2.4	5.5	6.8	3.2	6.4
[O ₃] _{max}	20	55	60	42	50	102	38	110
[NO ₂] _{max}	30	34	42	42	32	32	35	25

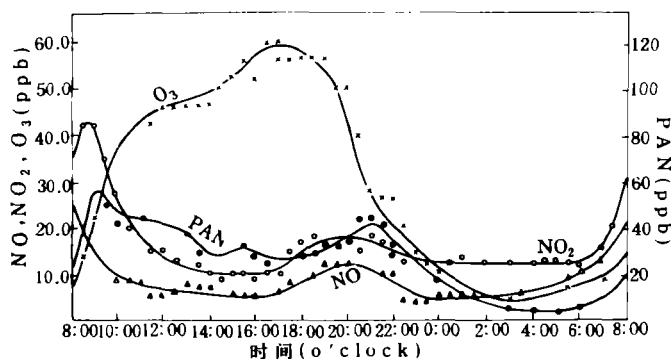


图 2 大气污染物浓度日变化曲线

(1990年5月26日至5月27日,夏时制)

Fig. 2 Daily variation of atmospheric PAN concentration

从观测结果可以看出, 在白天, 特别是中午前后, PAN浓度随NO₂浓度的增加而增加。这样的行为被认为是在强日照条件下, 在污染大气中由于光化学作用导致PAN的很快生成。而在夜间, PAN逐渐分解, 并在凌晨浓度达到最小值, 而NO₂的浓度却变化不大。在晴天条件下, 高的PAN浓度值与高的NO₂浓度值相联系。

1.2 大气中PAN浓度与O₃浓度的关系

臭氧已传统地被用作衡量光化学烟雾的尺度。碳氢化合物和氮氧化物在阳光作用下产生大量的氧化剂, 其中大部分为O₃, 其次为PAN。从测定结果可以看出, 在白天, 当O₃浓度较高时, 也一定会出现较高的PAN浓度, 尽管它们并不是同步的, 而在晚间, 它们一致地呈下降趋势, 直至达到最小值。

1.3 PAN浓度的日变化

在一天的过程中, 由于交通量的不同和阳光照射强度的变化, PAN浓度也相应变化。图2绘出了PAN浓度的日变化曲线, 为便于比较, 同时绘出了O₃, NO和NO₂的浓度曲线。清晨, 交通处于第一个高峰期, 大量的烃和NO由汽车等排放进入大气, NO, NO₂浓度迅速上升; 在九点左右出现PAN浓度的第一个峰值, 随后缓慢下降, 此时, NO, NO₂浓度平稳, O₃浓度仍呈上升趋势。可以认为, O₃在阳光照射下是稳定的, 而PAN则由于气温的升高, 汽车等的排放减少, 分解速度增大, 造成浓度的减少。午后, PAN浓度出现小的峰值, O₃浓度继续上升, 这时阳光照射强度最大, 光化学反应迅速。晚八点(夏时制)前后, 出现了PAN, NO, NO₂和O₃浓度峰值, O₃峰、NO峰在前, NO₂峰居中, PAN峰明显延迟。这时, 日照已不是很强, 由于经过了交通高峰期, 污染物排放量大, 故出现上述现象。在这以后, 随夜幕降临, 排放减少, PAN, O₃, NO, NO₂浓度呈下降趋势, 至次日清晨又开始回升。可以看出, PAN浓度明显受汽车等的排放和日照强度的影响。

1.4 季节和天气变化对PAN浓度的影响

从表1可以看出, 夏季PAN浓度明显高于春季, 且峰值出现的时间不同(上午九点左右和晚八点左右), 而春季的峰值一般出现在午后一点左右。在同一季节, 天气晴朗、日照强, PAN浓度高; 阴雨天气PAN浓度明显降低。

2. 模拟实验结果

在阳光照射下, 含有NO_x的空气中三个最重要的反应是:

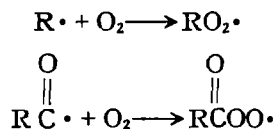


此处M是任何第三者(一般为N₂或O₂)。

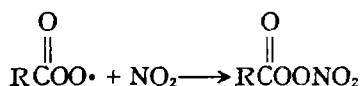
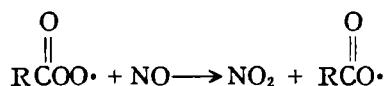
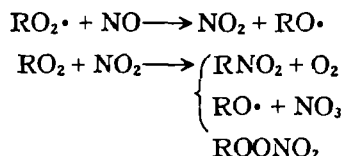
在上述反应中, 反应(1)是大气光化学反应的诱发者, 是形成光化学烟雾的起始反应。但仅有这三种反应尚不致产生光化学烟雾, 因为此时只有NO₂和O₃的不断更替。当空气中存在碳氢化合物时, 上述反应中生成的O₃, O₃和NO₂均可与碳氢化合物反应, 生成一系列中间产物和最终产物, 导致烟雾的形成。

在O₃, O₃和·OH与烃反应时, 会产生下面各类自由基: R·, $\text{RC}\cdot$, RO·, 而它

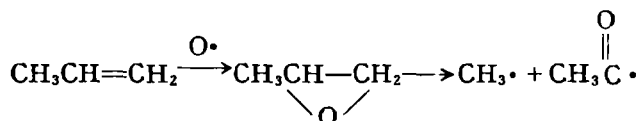
们又极易发生下列反应:



这些过氧基将进行各种反应, 其中最重要的是与NO和NO₂的反应:



丙烯的光氧化反映了光化学烟雾的主要特征, 其可被O₃氧化, 或与OH基作用, 通过链反应, 丙烯可转化为乙醛和甲醛。在与氧原子的反应中, 一般是氧原子加成到烯的双键上, 生成激发态环氧化物, 再分解成一个烷基和一个酰基:



而酰基在O₂和NO₂存在下, 即可生成PAN。

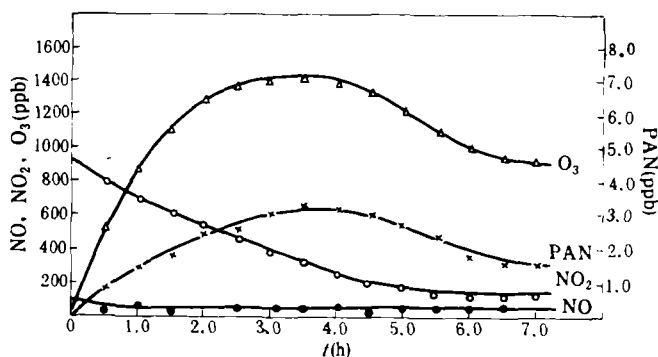
在城市大气中, 烯烃的平均值约0.10ppm, 其中乙烯在0.06ppm左右, 丙烯在0.018ppm左右, 可见乙烯、丙烯的反应对光化学烟雾的形成是十分重要的。

大气中对PAN的形成有重要贡献的另一污染物是乙醛, 通常报道的城市乙醛浓度为0.2—20ppb。其可直接光解产生酰基, 也可与O₂, O₃, HO, R₂等反应, 生成的酰基在O₂和NO₂作用下生成PAN。另外, H₂O₂和SO₂也影响大气中PAN的形成。H₂O₂做为过氧化物与烯烃反应, 生成PAN的前体物进而生成PAN; 而SO₂则很易与过氧乙酰基反应, 降低PAN产生的速率。

2.1 C₃H₆-NO_x-空气模拟体系

体系中PAN, O₃, NO₂浓度随光照时间的变化曲线示于图3。光照开始后, NO₂不断消耗, 浓度呈下降趋势; O₃则在光照约3h达到浓度最大值, 而后平缓下降, 这是由于生成的O₃参与烯烃氧化反应的缘故; PAN生成的浓度最大值迟于O₃浓度最大值出现, 变化趋势与其类似。

其他条件不变, 改变C₃H₆的初始浓度, 由表2可以看到, 在一定的浓度范围内, 随着C₃H₆初始浓度值的增大, PAN所达到的最大浓度值也随之增大。考虑到大气中丙烯浓度的实际水平, 没有在更高浓度水平进行丙烯反应的模拟实验。

图 3 C_3H_6 - NO_x -空气体系光照下的浓度变化曲线[C_3H_6] $_0$ =150ppbFig. 3 Concentration variation curves of PAN, NO_x , O_3 in the modeling system表 2 C_3H_6 - NO_2 -空气体系数据 (单位: ppbv)Table 2 Irradiation of C_3H_6 - NO_2 -air systems

No	[HC] $_0$	[NO_2] $_0$	$T(K)$	[O_3] $_{max}$	[PAN] $_{max}$	MCAT ¹⁾ (h)
1	70	95	298	82	1.8	3.5
2	100	92	300	105	2.6	3.6
3	150	90	300	142	3.3	3.5
4	180	98	298	155	4.3	3.8
5	210	95	301	180	5.5	3.8

1) PAN浓度峰值出现时间

2.2 C_2H_4 - NO_2 -空气模拟体系

实验结果表明: PAN生成量很小, 只有1ppb左右, 改变体系中 C_2H_4 的初始浓度 (0.20—4.0ppm) 对PAN的形成没有大的影响. 这是由于乙烯在与 O_3 , $O\cdot$, OH 基反应时很难生成PAN的前体物, 而是分解为更小的基团碎片, 仅有极小的一部分可氧化生成乙醛, 进一步反应生成PAN.

2.3 C_2H_4 - H_2O_2 - NO_2 -空气模拟体系

体系中加入 H_2O_2 , 对 C_2H_4 反应生成PAN有明显的促进作用. 在其他反应物浓度不变的情况下 (见表3), 生成的PAN最大浓度由1ppb提高到2ppb以上; 改变体系中 H_2O_2 的初始浓度, 随 H_2O_2 浓度增加, 产生的PAN浓度最大值几乎不变, 但达到最大值所需的光照时间不同.

C_2H_4 反应生成PAN, 必须首先生成环氧化物, 进而生成乙醛:

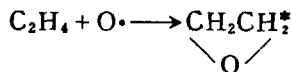
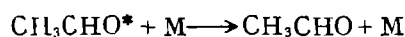
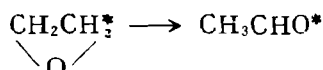
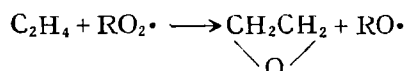


表 3 $C_2H_4-NO_2-H_2O_2$ -空气体系数据 (单位: ppbv)Table 3 Irradiation of $C_2H_4-NO_2-H_2O_2$ -air systems

No	$[HC]_0$	$[NO_2]_0$	$[H_2O_2]_0$	$T(K)$	$[O_3]_{max}$	$[PAN]_{max}$	MCAT ¹⁾ (h)
1	250	95	5	301	162	1.1	6.2
2	250	95	25	300	90	2.0	4.2
3	250	100	120	300	92	2.7	1.6
4	250	98	250	298	95	2.5	1.0

1) PAN浓度峰值出现时间

海克伦^[6]提出, 对于乙烯的氧化, 环氧产物大概是由过氧基氧化产生的:加入 H_2O_2 后, 体系中生成的PAN增多, 可以认为是 H_2O_2 促进了乙烯环氧产物的生成。2.4 $C_2H_4-CH_3CHO-NO_2$ -空气模拟体系

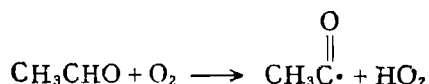
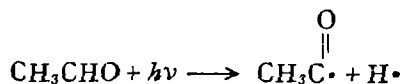
在这个体系中, 生成的PAN具有很高的浓度, 但同相应的 $C_2H_4-NO_x$ -空气模拟体系相比, 产生的 O_3 浓度大大降低。在原体系中, 产生的 O_3 最大浓度为 167ppb。不改变其他条件, 加入乙醛后, 产生高浓度的PAN(表4), 而 O_3 的最大浓度值降到30ppb左右。

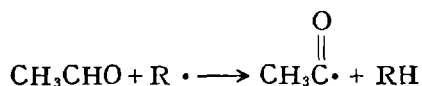
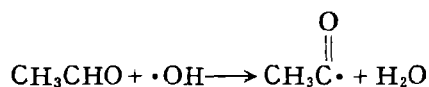
表 4 $C_2H_4-CH_3CHO-NO_2$ -空气模拟体系数据 (单位: ppbv)Table 4 Irradiation of $C_2H_4-CH_3CHO-NO_2$ -air systems

No	$[HC]_0$	$[NO_2]_0$	$[CH_3CHO]_0$	$T(K)$	$[O_3]_{max}$	$[PAN]_{max}$	MCAT ¹⁾ (h)
1	250	90	0	300	167	1.1	6.2
2	250	85	10	305	30	5.6	1.0
3	250	90	30	303	23	9.0	1.0
4	250	85	50	305	20	13.0	1.1

1) PAN浓度峰值出现的时间

实验证实了乙醛是形成PAN的重要前体物, 其可直接光解产生酰基, 也可与其他自由基反应:





生成的酰基在 O_2 和 NO_2 作用下生成PAN.

2.5 C_3H_6 - SO_2 - NO_2 -空气模拟体系

SO_2 向 SO_3 转化的重要途径之一是光化学氧化, 它能与其他物质的各种光化学反应产物如 HO , HO_2 , O , O_3 , NO_3 , N_2O_5 , RO , RO_2 等反应转化为 SO_3 . 特别需要指出的是, SO_2 很容易与 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OO}\cdot$ 反应: $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OO}\cdot + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{O} + \text{SO}_3$. 上述反应将与

NO_2 的反应: $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OO}\cdot + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OONO}_2$ 竞争, 降低PAN产生的速率.

从表 5 可以看到, 光照开始后, SO_2 浓度迅速下降, 在其他条件不变的情况下, 加入 SO_2 到 C_3H_6 - NO_2 -空气体系, 产生的 PAN 浓度最大值降低, 同样的现象对 O_3 也有发生. 加入 SO_2 的初始浓度越大, 这一影响愈显著.

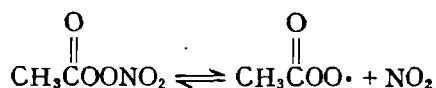
表 5 C_3H_6 - SO_2 - NO_2 -空气模拟体系数据 (单位: ppbv)

Table 5 Irradiation of C_3H_6 - SO_2 - NO_2 -air systems

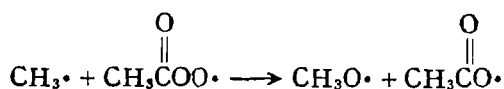
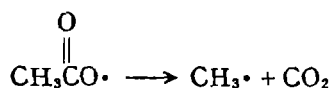
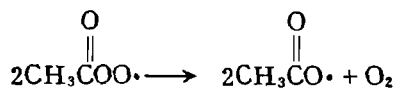
No	$[\text{HC}]_0$	$[\text{NO}]_{20}$	$[\text{SO}_2]_0$	$T(\text{K})$	$[\text{O}_3]_{\text{max}}$	$[\text{PAN}]_{\text{max}}$
1	150	90	0	300	144	3.3
2	150	92	.56	303	97	1.5
3	150	95	80	301	66	1.0
4	150	87	97	298	47	0.8

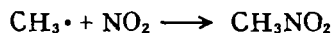
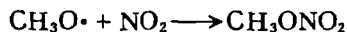
3. PAN的分解

Bruckmann^[7]曾详细研究了 PAN 的红外光谱及其衰减产物, 指出衰减的第一步是经历一个平衡:



由于过氧基的不稳定性, 经历自由基反应而产生分解产物:





PAN的分解分为光解和热解两种形式。PAN在 $>400\text{nm}$ 光照下是较稳定的, 当光照 $<400\text{nm}$ 时被有效光解, 产物为 CO_2 , CO , NO , CH_3ONO_2 , H_2O 和 NO_2 。在热分解中, PAN的寿命依赖于温度和其分压。

3.1 光解实验

PAN初始浓度 8.6ppb , 在烟雾箱中光照 4h , 测其浓度变化情况。以 $-\ln C$ 对时间 t 作图得一直线, 直线斜率 $k=0.674$, 相关系数 $r=0.99$ 。求得 PAN 光解速率常数 $k=0.674\text{h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2}=1.0\text{h}$ 。

3.2 热解实验

PAN初始浓度 8.3ppb , 烟雾箱箱内温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 在无光照条件下, 测定其浓度变化。以 $-\ln C$ 对时间 t 作图得一直线, 直线斜率 $k=0.040$, 相关系数 $r=0.99$ 。求得 PAN 热分解常数 $K=0.040\text{h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2}=17.3\text{h}$ 。

小 结

1. 通过对北京海淀中关村地区大气的监测表明, 大气中存在污染物 PAN。春季其最大浓度值 2ppb 左右, 夏季可达 5ppb 左右。在强日照条件下, PAN 浓度随 CH 排放和 NO_2 浓度的增加而增加, 高 PAN 浓度水平与高 O_3 浓度相关。

2. 模拟实验的结果表明, C_3H_6 是大气中重要的 PAN 前体物。在一定范围内, 其浓度越高, PAN 浓度越大; C_2H_4 生成 PAN 是困难的, H_2O_2 的存在有利于 C_2H_4 生成 PAN 的反应; 在自由基和 O_2 , NO_2 存在下, CH_3CHO 大部分可转化为 PAN; SO_2 的存在可降低 PAN 的生成。在 $<400\text{nm}$ 光照条件下, PAN 光解迅速; 而其热解则需较高的温度条件, 在室温下其热解半衰期达 17.3h , 这对说明 PAN 在大气中的长距离传输和深夜 PAN 的存在是重要的。

参 考 文 献

- [1] Spicer C W, Holdren M W, Keigley G W, 1983. The Ubiquity of Peroxyacetyl Nitrate in the Continental Boundary Layer. *Atmospheric Environment*, 17: 1055—1058
- [2] Singh H B, Salas L J, 1983. Peroxyacetyl Nitrate in the Free Troposphere. *Nature*, 302: 326
- [3] Stephens E R, Price M A, 1973. Analysis of an Important Air Pollutant: Peroxyacetyl Nitrate. *J. Chem. Education*, 50: 351—354
- [4] Gaffney J S, Fajer R, Senum G I, 1984. An Improved Procedure for High Purity Gaseous Peroxyacetyl Nitrate Production; Use of Heavy Lipid. *Atmospheric Environment*, 18: 215—218
- [5] Wu C H, Niki H, 1975. Methods for Measuring NO_2 Photodissociation Rate Application to Smog Chamber Studies. *Environ. Sci. Technol.*, 9: 46—52
- [6] 海克伦 J 著, 莫天麟等译, 1983. 大气化学. 科学出版社
- [7] Bruckmann P W, 1983. Infrared Spectroscopic Study of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) and Its Decomposition Products. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 352—357

1992年8月26日收到。

ATMOSPHERIC PAN MEASUREMENTS AND THE FORMATION OF PAN IN VARIOUS SYSTEMS

Zhang Jianbo Tang Xiaoyan

(Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 10071)

ABSTRACT

PAN(peroxyacetyl nitrate) was prepared by Gaffney's method for calibration of gas chromatograph used for ambient air monitoring as determined by Fourier Transform Infrared spectroscopy. Concentrations of PAN in atmosphere were measured in Haidian region of Beijing, China, during March 20—June 12, 1990. The observed range of gaseous PAN concentration was 1.3—6.8 ppbv. High values of gaseous PAN were determined in summer, whereas the lower in spring. The concentration of PAN are generally associated with NO_2 and O_3 under high SR. From diurnal variations of PAN, the maximum value up to 6.8ppbv was recorded at time 12:00—14:00 on June 9, 1990, and the minimum was less than 1 ppbv during night. Indoor smog chamber experiments were conducted to assess the productions of PAN from several systems. The results are shown as follows: in propene- NO_x -dry air systems, the peak concentration of PAN depends mainly upon the initial concentration of hydrocarbon $[\text{HC}]_0$. High content of SO_2 in the systems was strongly associated with low PAN concentration. In ethylene- NO_x -dry air systems, PAN takes approximately hours of time to reach the maximum and then maintains at low level. The formation of PAN can be promoted in the presence of H_2O_2 .

Keywords: atmosphere, peroxyacetyl nitrate, monitoring, indoor smog chamber experiments.