

大气化学非均相反应摄取系数的测定*

李宏军 朱彤** 李雷 徐冰焯

(北京大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京, 100871)

摘 要 摄取系数是表征大气非均相反应的重要物理化学参数,也是大气颗粒物表面摄取气体能力的重要量化指标.本文综述了摄取系数的主要概念、主要测定方法和影响因素,以 NaCl 与 NO₂ 非均相反应为例,讨论了用漫反射傅立叶转换红外原位反应器扩散实验方式测定反应摄取系数的方法和误差,分析了气体扩散深度与红外穿透厚度对测定结果的影响,并测定了初始反应摄取系数.

关键词 大气化学非均相反应, 摄取系数, 漫反射傅立叶转换红外光谱, 测定误差, NO₂.

大气颗粒物如海盐气溶胶、矿物气溶胶等表面的非均相化学反应,可以改变大气颗粒物和气相物种的化学组成^[1,2],关系到大气的氧化能力、颗粒物对人体健康的影响、气溶胶光学性质及吸湿性,影响气候变化,近年来被认为是大气化学的一个重要部分^[3],日益受到人们的关注.

评估大气非均相反应与气相反应的相对重要性,模拟大气非均相反应对气相物种转化、大气氧化能力、颗粒物吸湿性等的影响,需要确定其反应速率.而计算痕量气体在颗粒物表面被摄取的大气化学非均相反应速率 k (如图 1) 需要: 大气颗粒物 (Y) 的表面积 (A) 和大气颗粒物 (Y) 的体积浓度 (V)、气体分子 (X) 的分子平均运动速率和摄取系数 (γ), 其中的前两项可由外场观测和基本物理化学参数计算而得. 摄取系数则需要由实验室模拟测定,是定量气-固大气化学非均相反应的重要参数^[4-16],是指非均相反应中痕量气体被颗粒物表面摄取的几率,是大气颗粒物摄取或反应能力的重要量化指标.测定方法及测定过程不同,摄取系数有不同的概念;由于非均相反应的复杂性,使其测定存在着很多不确定性.

本文综述了摄取系数的主要概念和主要测定方法,在综合测定主要误差的基础上,以 NaCl 与 NO₂ 非均相反应为例,讨论了漫反射傅立叶转换红外原位反应器 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy DRFTS) 扩散实验方式测定反应摄取系数的方法和测定误差,分析了气体扩散深度与红外穿透厚度,并测定了初始反应摄取系数.

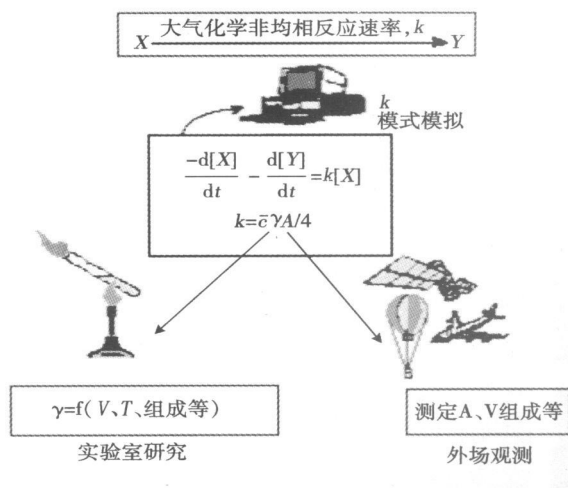


图 1 大气化学非均相反应速率计算示意图 (参考 Ravishankara 文章的插图^[17])

Fig 1 A schematic picture of the calculation of the rates of heterogeneous reaction in the atmosphere

* 国家重点基础研究发展规划项目 (973) (2002CB410802)、国家自然科学基金项目 (20077001)、教育部重点项目资助.

** 联系人, E-mail tzh@pku.edu.cn

1 摄取系数的主要概念与测定方法

1.1 主要概念

根据气体与固体相互作用方式的不同, 可把摄取系数分为粘着系数和净摄取系数. 粘着系数 S (Sticking coefficient) 是指和固相表面发生碰撞的气体分子被固相表面吸收的几率, 是痕量气体在固相表面上可逆转的吸收系数:

$$S = \text{被固相表面吸附的分子数目} / \text{与固相表面碰撞的分子数目} \tag{1}$$

而净摄取系数 γ_{net} (Net uptake coefficient) 是指痕量气体在凝聚相表面 (液相或固相) 不可逆转的吸收系数, 它包括颗粒物对痕量气体的物理吸附和化学反应, 常用来指实验室测量的摄取系数 γ_{meas}

$$\gamma_{\text{net}} = \text{被凝聚相净吸收的分子速率} / \text{与凝聚相表面碰撞的分子速率} \tag{2}$$

反应摄取系数 γ_{rn} (Reaction uptake coefficient) 是净摄取系数的一种, 它是指气体和凝聚相发生化学反应损耗的分子数与气体和凝聚相碰撞的总分子数之比, 也可用反应速率和碰撞速率之比来表示, 换言之, 就是由化学反应引起的净摄取系数.

$$\gamma_{\text{rn}} = \text{与凝聚相发生化学反应的速率} / \text{与凝聚相表面碰撞的速率} \tag{3}$$

大气颗粒物表面摄取痕量气体是一个逐步饱和的过程, 表征其初始过程快慢的参数是初始摄取系数 γ_0 (initial uptake coefficient), 它是指痕量气体被凝聚相摄取的初始速率和与凝聚相表面碰撞的速率之比, 它代表了大气颗粒物表面的最大摄取能力, 是实验室测定的摄取系数的最大值.

$$\gamma_0 = \text{被凝聚相净吸收的初始速率} / \text{与凝聚相表面碰撞的速率} \tag{4}$$

与之相对应, 初始净摄取系数和初始反应摄取系数分别是指在初始阶段测定的净摄取系数和反应摄取系数, 分别表示颗粒物表面最大的净摄取能力和反应能力.

碰撞频率 (Z) 是指表示单位时间与表面碰撞的气体分子个数:

$$Z = 1/4nAc \tag{5}$$

式中, n 是气体分子浓度, A 是与气体分子碰撞的颗粒物的表面积. 在摄取系数的计算中, A 有时用颗粒物的 BET 表面积, 有时用颗粒物的几何面积, 也有时用样品池的几何面积. 在非均相反应中, 它与气相物种性质、颗粒物粒径和密度、反应活性等因素有关, 难以准确界定, 是摄取系数测定的主要误差来源. c 是气体分子平均运动速率 ($c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$). 它是平衡状态下 Maxwell 速率分布的平均速率. 从宏观上来看, 平衡状态下分子数密度相等, 分子在各个方向上的运动速率的概率相等. 从微观上来看, 其速率遵守 Maxwell 速率分布. 则:

$$Z = \frac{1}{4}nA\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{6}$$

式中, R 是气体常数, M 是气体分子的质量.

假定气体分子与颗粒物的相互作用为一级摄取 (或反应) 过程, 那么摄取速率 (或反应速率) k 可用式 (7) 表示. 它表示气体分子在颗粒物表面摄取或反应的速率.

$$k = Z\gamma = 1/4nAc\gamma \tag{7}$$

1.2 测定方法

实验室测定摄取系数的方法有努森池 (Knudsen cell & QMS)、流动管反应器、漫反射红外傅立叶转换光谱原位反应器、红外傅立叶变换光谱仪、下落液滴装置、鼓泡装置、烟雾箱等. 努森池和 DRIFTS 是最具代表性、最常用的两种方法. 前者通过四级杆质谱分析气体损耗的速率, 测定的是净摄取系数; 后者通过漫反射红外傅立叶转换光谱仪分析颗粒物表面生成物质的速率, 测定的是反应摄取系数. 二者测定结果的不同反映了气-固非均相反应中物理吸附和化学反应过程的不同.

努森池作为低压流动反应器, 目前已成为大气化学非均相动力学研究的最普遍、重要的工具之一. 这项技术尤其适于研究气-液和气-固非均相作用过程, 因为努森池内气体处于分子流状态, 气体分子平均运动自由程大于反应器尺寸, 气体分子之间的碰撞可忽略, 气-壁之间的碰撞占主导; 另外, 气体分子与凝聚相碰撞的过程中气相扩散不复存在, 边界层效应可忽略^[14 6 12 18-20]. 因此, 气体分

子与凝聚相之间的碰撞频率可以根据气体分子运动理论精确计算而得^[21]:

$$\gamma_0 = (A_h/A_s) \cdot [(I_0 - I)/I] \quad (8)$$

式中, A_s 是样品池的几何面积, A_h 是溢出口截面积, I_0 是反应初始的质谱信号, I 是反应后的质谱信号. 用努森池测定时, 初始净摄取系数受气体浓度和溢出口大小的影响, 随气体浓度的减小而增大, 随溢出口的减小而减小, 真实值与低气体浓度和大溢出口的测定值接近.

在实验测定过程中, 这种用样品池的几何面积来表示气体与凝聚相碰撞面积的摄取系数通常叫观测摄取系数 γ_{obs} (observable uptake coefficient), 它往往比实际净摄取系数 γ_t (true uptake coefficient) 偏大. 在观测摄取系数计算式中包含有两个假设: (1) 每个气体分子与凝聚相表面只碰撞一次, 凝聚相表面有无穷反应点位而不存在表面摄取饱和; (2) 气体分子只与凝聚相表层发生碰撞, 不会渗入凝聚相内层, 内层对气体分子摄取没有贡献. 如果凝聚相为液体、单晶体或摄取系数接近为 1 的样品, 上述假设近似成立. 但对于气体与颗粒物反应, 这两项假设不能成立, 因此, 观测净摄取系数与实际净摄取系数存在偏差. 对于初始阶段反应, 表面相对存在足够多的反应点位而不存在表面摄取饱和, 假设 (1) 近似成立, 观测摄取系数与真实摄取系数的偏差主要来自真实的碰撞面积. 因此, 需要进行修正. Keyser 等^[22]提出了气体向内层多孔颗粒物扩散来校正观测摄取系数的半经验模型——KML; 当观测初始摄取系数与样品质量为线性关系时, Underwood 等^[23, 24]发展了在线性范围内摄取系数的校正模型; 当颗粒物内层表面积没有参与反应时, Hanisch 等^[11, 25, 26]直接用表层几何面积来代替真实碰撞面积的几何面积校正; Goodman 等^[8, 27]在以上校正模型的基础上, 提出了基于摄取系数随时间变化的层层模型, 着重解决了摄取系数与反应时间的相关关系, 以及单层饱和的影响和层与层扩散的影响.

ORIFTS 已成功用于分析固体样品. 1992 年, Junkermann^[28]首次用该方法定量研究了 NO_2 和 N_2O_5 与 NaCl 的反应. 随后又有几位学者用 DRIFTS 方法开展大气化学非均相动力学研究^[19, 29, 30]. 该方法样品用量少, 可实时在线分析颗粒相产物的变化, 并得测定反应级数和反应摄取系数等. 在实验室测定中, 反应摄取系数被定义为: 颗粒物表面产物的生成速率与碰撞的总频率之比:

$$\gamma_{\text{rxn}} = \frac{dG^-/dt}{Z} = \frac{(d[\text{int. abs}]/f)/dt}{Z} \quad (9)$$

式中, $d[G^-]/dt$ 是颗粒物表面生成的离子速率, $d[\text{int. abs}]/dt$ 为用 DRIFTS 检测样品表面生成离子特征峰的积分面积的增长率, 离子特征峰的积分面积需要通过转换因子转化为生成的离子数.

影响摄取系数的因素主要有反应速率和颗粒物的碰撞面积. 分析手段将影响反应速率的测定, 而采用不同的样品制备方法将会影响颗粒物的碰撞面积. 为了在实验室中得到明显的反应信号, 需要较多的堆积态的颗粒物样品. 而样品的表面不是十分平滑, 有许多小孔, 反应分子可以渗入, 因此, 计算摄取系数所用的样品的几何外表面积是真实碰撞面积的下限.

Hoffman 等^[31]证实了用几何表面积低估了气-固碰撞的真实面积, 而高估了测定的摄取系数. 用 BET 面积作为碰撞的有效面积, 由于 BET 面积的测定是用无粘性、比较小的 N_2 分子, 它能穿过的孔隙, 反应气体分子未必穿过, 这样会高估气-固碰撞的有效面积, 而低估测定的摄取系数. 为了得到可靠的气-固碰撞面积, 避免反应气体分子的内扩散, 这就需要制备堆积颗粒物样品时, 厚度应该少于一个单分子层, 但这给仪器的检测灵敏度提出了挑战. 采用何种碰撞面积计算摄取系数是大气模式应用中应慎重考虑的问题, 如何得到准确真实的碰撞面积是实验测定摄取系数应着重解决的问题.

2 DRIFTS 测定反应摄取系数

由于 NaCl 对红外透明, 便于观察反应过程, 因此本研究选用 NaCl 与 NO_2 的非均相反应, 讨论 DRIFTS 扩散实验方式测定摄取系数的方法和误差来源, 分析漫反射红外穿透与反应气体分子扩散对测定结果的影响.

2.1 实验装置

漫反射傅立叶转换红外光谱原位反应器^[32]采用带 MCT 检测器的 Thermo Nicolet Xenus 傅立叶转换红外光谱与美国 Harrick 公司漫反射配件 (Model DRA-2CS) 和真空室 (Model HVC-DR2) 相连. 由一质

量流量计 (40 standard m³ m⁻¹ min⁻¹, FC-26Q Tylan 德国)控制的 NO₂(国家标准物质研究中心, 其中含 NO₂为 710mg•m⁻³,其余为 N₂)气体与由另一质量流量计 (1000 standard m³ m⁻¹ min⁻¹, FC-26Q Tylan 德国)控制的 N₂(北京大学力学与工程系, 纯度>99.99%)混合后进入 DRIFTS原位反应器, 通过质量流量计调节流量来控制反应气体浓度, 颗粒物样品堆积在不锈钢材质的圆柱型样品池(直径为 8mm, 深 0.5mm)中, 放入反应器, 气体自由扩散至颗粒物表面并与之发生反应, 由傅立叶转换红外光谱仪观测颗粒物表面, 扫描次数为 128次, 分辨率为 4cm⁻¹, 扫描时间约 80s

2.2 测定方法

对于 NO₂和 NaCl的反应:
$$2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{s}) + \text{NOCl}(\text{g})$$

根据质量作用定律, 式 (10)成立.

$$\frac{d\{\text{NO}_3^-\}}{dt} = k[\text{NaCl}]^p[\text{NO}_2]^n \tag{10}$$

式中, { } 是表面物种浓度, [] 是气相物种浓度, *p*和 *n*分别是 NaCl和 NO₂的反应级数.
在反应过程中, 气相物种浓度恒定, 表面生成的离子相对于表面反应点位很少, 即: {NaCl} 和 [NO₂] 不变, 则上式可写为式 (11).

$$\{\text{NO}_3^-\} = k[\text{NaCl}]^p[\text{NO}_2]^n t \tag{11}$$

从式 (11)可以看出, {NO₃⁻} 的生成与反应时间是直线关系. 由于红外吸收截面积与 {NO₃⁻} 无关, NO₃⁻ 吸收峰面积与时间也是直线关系, 其斜率就是初始反应速率. 由于 1300—1500cm⁻¹吸光度积分面积与 NaNO₃的质量百分含量有很好的线性关系, 因此, 1300—1500cm⁻¹的 ν₃区域可作为 NO₃⁻ 定量区间. 需要说明的是这里的积分面积都是吸光度的积分面积, 而不是常用在 DRIFTS定量的 KubeKaMunk峰面积, 这是因为吸收峰光度积分面积与生成的离子有较好的线性关系, 而 KubeKaMunk峰面积与离子数目的无相关关系^[29].

在测定反应摄取系数时, 需要 NO₃⁻ 离子个数的生成速率, 而 DRIFTS得到的是 NO₃⁻ 在 1300—1500cm⁻¹区间内积分面积的增长率, 那么需要把积分面积转化为离子个数, 如式 (12).

$$(\nu \text{ 吸收峰的积分值}) \times f = \{\text{NO}_3^-\} \tag{12}$$

式中, *f*为转换因子, 它是总生成的离子与吸光度积分面积的比值, *f*与反应时间和 NO₂的浓度无关, 但需要一个条件, 即在吸收峰仍在增长时结束实验. 这是因为在吸收峰不再增长并不代表反应饱和, 只是 DRIFT检测不到样品内层离子的生成. 测定 *f*的方法有红外标准曲线校正^[33]、化学分析校正^[29]和离子色谱分析校正^[19, 30], 测定结果如表 1所示. 其中化学测定法和 IC测定法是把所有样品中的离子与漫反射红外吸光度的积分面积之比所得.

表 1 实验测定转换因子与文献对比
Table 1 The comparison table of the conversion factormeasured in our experiment to that of the references

	<i>f</i> (ions/int abs)	样品质量 /mg	文献	备注
红外法	1. 14×10 ¹⁶ , 1. 57×10 ¹⁶	19Q 190	[33]	NaCl NaCl
化学法	3. 70×10 ¹⁶ , 2. 78×10 ¹⁶	25Q 250	[13]	NaCl 海盐
IC法	1. 90×10 ¹⁶	~ 10	[30]	Al ₂ O ₃
红外法	1. 31×10 ¹⁶	~ 20	本实验	NaCl
IC法	1. 62×10 ¹⁶	~ 20	本实验	NaCl

注: 积分范围均为 1300—1500 cm⁻¹.

本研究采用红外标准曲线校正和离子色谱分析校正两种方法测定转换因子. 红外法测定由红外标准曲线的斜率换算而得, 换算的结果为 *f* (IR) = 1. 62×10¹⁶ ions/int. abs, 离子色谱测定是将反应后样品全部称量, 经前处理, 用 IC分析后, 把单位质量 NO₃⁻离子数与单位质量的积分面积作图, 可回归出 *f*(IC) = 1. 31×10¹⁶ ions/int. abs. 通过转换因子把红外吸光度积分面积转化为离子数目, 可得生成离子的速率, 代入式 (9)可得 NO₂与 NaCl反应中 N₂O₄的初始反应摄取系数为 (1. 69±0. 23) ×10⁻⁵ (2σ); 离子色谱的测定结果为 (3. 29±0. 49) ×10⁻⁵ (2σ); σ值为 15次实验结果的标准偏差 (摄取系数为 NaCl在 723K加热 1h的结果).

由此可以看出, 用两种校正方法计算的初始反应摄取系数不同, 这种差异的主要原因在于离子色谱校正的转化因子偏大, 这是因为离子色谱法分析的是所有样品中生成的硝酸根离子, 而漫反射红外未必能检测所有样品, 所以导致离子色谱校正的转化因子偏大, 所计算的初始反应摄取系数偏大.

2.3 测定误差

DRIFTS扩散实验方法研究大气化学非均相反应动力学的不确定性主要来自实验重复性(粒径研磨、制样方式及样品表面前处理等)、漫反射红外穿透厚度和气体分子扩散深度等方面的影响. 实验重复性可通过以下措施保障: 使用同一批研磨的样品, 以保证各实验粒径一致; 制样程序相同, 以保证样品堆积密度等一致; 样品表面前处理相同, 以尽量保证表面组成及结构一致. 目前的实验证明可以保证实验的重复性.

在反应还远没有达到饱和时, 把反应后样品倒置, 同等条件下测定. 发现表层与底层 $1300\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 区间的积分面积基本(表层为 3.89, 底层为 4.10)一致, 表明反应气体对样品颗粒物是全部扩散的, 气相扩散不是该反应的限制因素. 同时, 在样品池的下层铺 NaCl, 上层铺一薄层 NaCl 和 NaNO_3 标准混合物, $1300\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 内积分面积为 3.21; 在样品池的下层铺高浓度的样品(其 $1300\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 内积分面积为 39.72), 上层铺一薄层 NaCl 和 NaNO_3 标准混合物, $1300\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 内积分面积只有 5.47; 而样品池中全部是 NaCl 和 NaNO_3 标准混合物时, $1300\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 内积分面积为 3.14. 这三种处理后漫反射红外测定的 NO_3^- 浓度没有明显差别, 这说明漫反射红外在 NaCl 颗粒物样品中是表层穿透. 以上结果表明 NO_2 气体对 NaCl 颗粒物样品为全部穿透, 而漫反射红外却是表层穿透.

如果漫反射红外有效穿透厚度为 h_{ei} (cm), 气体分子扩散深度 h_{ed} (cm), 样品厚度为 h (cm), 样品质量为 m (g), 样品堆积密度为 ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 样品池几何面积为 A_g (cm^2), 每个 NO_3^- 积分面积 ($1500\text{--}1300\text{cm}^{-1}$) 对应的离子数为 f , 样品中 NO_3^- 的积分面积为 A_b (int abs), NaCl 样品中 NaNO_3 的质量含量为 x , NaNO_3 分子量为 M , 阿弗加德罗常数为 N_A , 每个 NO_3^- 红外吸收独立并相等.

那么根据式 (12), 则在红外穿透的有效深度 h_{ei} 范围内有:

$$\frac{h_{ei} \cdot m \cdot x \cdot N_A}{h_{ed} \cdot M} = A_b \cdot f \quad (13)$$

碰撞面积取 NaCl 颗粒物的 BET 面积, 虽然气体能够碰撞到所有的颗粒物, $h_{ei} < h_{ed}$, 但为得到计算的真正碰撞面积, 应使扩散的深度与测定深度一致, 即在计算公式中选用漫反射红外的测定厚度作为气体分子的扩散深度, 以保证二者碰撞面积相一致. 根据式 (6), 反应气体分子碰撞频率为:

$$Z = \frac{1}{4} \cdot \frac{h_{ei}}{h_{ed}} \cdot m \cdot A_{\text{BET}} \cdot n \cdot c \quad (14)$$

由式 (13) 求得转换因子 f , 然后把 f 和 Z 代入到式 (9) 可得初始反应摄取系数为:

$$\gamma_0 = \frac{4 \cdot k \cdot N_A \cdot x}{A_{\text{BET}} \cdot n \cdot c \cdot M \cdot A_b} \quad (15)$$

式中, x/A_b 为硝酸根在 NaCl 样品中的质量含量与吸光度积分面积的斜率, 由红外标准曲线回归而得, 其它参数或是定量或为实验测定. 从式 (11) 中可以看出, 在初始反应阶段, 硝酸根的生成速率 k 随气体分子浓度 n 的增加而增加, k/n 为定值, 不会影响初始反应摄取系数. 初始反应摄取系数只与颗粒物的 BET 表面积 A_{BET} 有关, 而与样品的质量 m 和面积无关, 这样就可避免碰撞面积和计算面积不一致带来的误差. 但这只是对 NO_2 与 NaCl 的反应体系和漫反射红外穿透厚度小于气体分子扩散深度的情况而言, 而事实上, 根据 KML 校正模型, 气体分子扩散深度与气体分子的反应活性、颗粒物堆积密度、颗粒物真实密度、粒径、BET 表面积和扭曲系数有关; 同时漫反射红外穿透厚度也与颗粒物的散射系数、颗粒物粒径等有关; 这些因素都可能对反应摄取系数的测定带来误差. 并且由于反应器形状、壁吸附、 N_2 分子干扰和气流的影响, 反应气体分子进入反应器不一定都扩散至颗粒物表面, 而导致反应摄取系数测定的结果偏小.

在大气非均相反应动力学参数的测定中相对较低的精度比较常见^[13]. 这是因为虽然尽力保证样品研磨及制样的一致, 但仍不能避免样品表面的差异. 尽管测定精度较低, 但测定的摄取系数仍能反映出颗粒物表面对痕量气体的摄取能力.

3 结论与展望

摄取系数作为大气化学非均相反应的重要参数，以测定方法及测定过程不同，有不同的概念，由于非均相反应的复杂性，它的测定也存在着很多不确定性。努森池所测摄取系数的误差主要来自于真实碰撞面积的校正，而 DR FTS测定的摄取系数可有效避免这一误差，但漫反射红外穿透、气体分子扩散和高反应气体浓度又带来了其它的误差。二者测定方式的不同反映了所研究的物理化学过程的不同，二者的结合将可以比较全面地研究大气非均相反应的过程。

摄取系数测定的最终目的是在大气模式中应用，以模拟大气颗粒物沉降之前非均相反应在大气化学过程中的作用，但实验测定的初始摄取系数往往是最大的摄取系数，没有随时间变化，因此，在实验室中不但要测定初始摄取系数，还要研究摄取系数随反应时间变化的函数，同时大气模式对摄取系数的选择中需要认真考虑摄取系数测定的过程和相关参数的物理意义。

此外，湿度、温度等因素将影响大气颗粒物表面对痕量气体的摄取系数，这也要求在实验室模拟中，要考虑大气环境因素对摄取系数的影响。对照已经研究充分的气-液多相反应过程的物理模型，建立气-固非均相反应过程的物理模型，考虑时间、粒径、湿度等因素对摄取系数的影响是大气化学非均相反应研究的重要目标之一。

致谢：本文完成过程中，与动力学小组丁杰副教授、陈忠明副教授、尚静副教授等的讨论受益匪浅，致以诚挚谢意。

参 考 文 献

[1] Usher C R, Michel A E, Grassian V H, Reactions on Mineral Dust. *Chemical Reviews*, 2003, **103** (12) : 4883—4939

[2] Rossi M J Heterogeneous Reactions on Salts. *Chemical Reviews*, 2003, **103** (12) : 4823—4882

[3] 丁杰, 朱彤, 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究. 科学通报, 2003, **48** (19) : 2005—2013

[4] Beichert P, Finlayson-Pitts B J, Knudsen Cell Studies of the Uptake of Gaseous HNO₃ and Other Oxides of Nitrogen on Solid NaCl: The Role of Surface-Adsorbed Water. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100** (37) : 15218—15228

[5] Bensen C, Kirchner U, Scheer V et al., Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO₂ or HNO₃ with Alumina as a Mineral Dust Model Compound. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104** (21) : 5036—5045

[6] Caloz F, Fenter F F, Rossi M J Heterogeneous Kinetics of the Uptake of ClONO₂ on NaCl and KBr. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100** (18) : 7494—7501

[7] DeHaan D O, Finlayson-Pitts B J, Knudsen Cell Studies of the Reaction of Gaseous Nitric Acid with Synthetic Sea Salt at 298 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101** (51) : 9993—9999

[8] Goodman A L, Heterogeneous Uptake of Sulfur Dioxide on Aluminum and Magnesium Oxide Particles. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105** (25) : 6109—6120

[9] Grassian V H, Chemical Reactions of Nitrogen Oxides on the Surface of Oxide, Carbonate, Soot, and Mineral Dust Particles: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106** (6) : 860—877

[10] Grassian V H, Heterogeneous Uptake and Reaction of Nitrogen Oxides and Volatile Organic Compounds on the Surface of Atmospheric Particles Including Oxides, Carbonates, Soot, and Mineral Dust: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2001, **20** (3) : 467—548

[11] Hanisch F, Crowley J N, Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitric Acid on Al₂O₃, CaCO₃, and Atmospheric Dust Samples: A Knudsen Cell Study. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105** (13) : 3096—3106

[12] Hoffman R C, Gebel M E, Fox B S et al., Knudsen Cell Studies of the Reactions of N₂O₅ and ClONO₂ with NaCl: Development and Application of a Model for Estimating Available Surface Areas and Corrected Uptake Coefficients. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5** (9) : 1780—1789

[13] Langer S, Pemberton R S, Finlayson-Pitts B J, Diffuse Reflectance Infrared Studies of the Reaction of Synthetic Sea Salt Mixtures with NO₂: A Key Role for Hydrates in the Kinetics and Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101** (7) : 1277—1286

[14] Miller T M, Grassian V H, Heterogeneous Chemistry of NO₂ on Mineral Oxide Particles: Spectroscopic Evidence for Oxide-Coordinated and Water-Solvated Surface Nitrate. *Geophysical Research Letters*, 1998, **25** (20) : 3835—3838

[15] Peters S J, Ewing G E, Reaction of NO₂ (g) with NaCl (100). *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100** (33) : 14093—14102

[16] Ravishankara A R, Longfellow C A, Reactions on Tropospheric Condensed Matter. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, **1** (24) : 5433—5441

[17] Ravishankara A R, Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*, 1997, **276** (5315) : 1058—1065

- [18] Caloz F, Fenter F, Kevin D T et al., Design and Construction of a Knudsen-Cell Reactor for the Study of Heterogeneous Reaction Over the Temperature Range 130—750K: Performances and Limitation *Review of Scientific Instruments*, 1997, **68** (8) : 3172—3175
- [19] Ullerstan M, Johnson M S, Vogt R et al., DRIFTS and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of SO₂ and NO₂ on Mineral Dust *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**: 2043—2051
- [20] Underwood G M, Li P, Al-Abadleh H et al., A Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Nitric Acid on Oxide and Mineral Dust Particles *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105** (27) : 6609—6620
- [21] Stadler D, A Laboratory Study of Heterogeneous Reactions Relevant to the Atmospheric Boundary Layer Soot as a Reactive Substrate, in Laboratory of Air and Soil Pollution Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Lausanne, 2001, 163
- [22] Leon F K, Moore S B, Leu M T, Surface Reaction and Pore Modification in Flow-Tube Reactors *J. Phys. Chem.*, 1991, **95** 5496—5502
- [23] Underwood G M, Li P, Usher C R et al., Determining Accurate Kinetic Parameters of Potentially Important Heterogeneous Atmospheric Reactions on Solid Particle Surfaces with a Knudsen Cell Reactor *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104** (4) : 819—829
- [24] Underwood G M, Miller T M, Grassian V H, Transmission FT-IR and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitrogen Dioxide on Mineral Oxide Particles *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103** (31) : 6184—6190
- [25] Hanisch F, Crowley J N, The Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitric Acid on Authentic Mineral Dust Samples and on Individual Mineral and Clay Mineral Components *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3** (12) : 2474—2482
- [26] Hanisch F, Crowley J N, Heterogeneous Reactivity of NO and HNO₃ on Mineral Dust in the Presence of Ozone *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5** (5) : 883—887
- [27] Goodman A L, Underwood G M, Grassian V H, Heterogeneous Reaction of NO₂: Characterization of Gas-Phase and Adsorbed Products from the Reaction $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{HONO}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{a})$ on Hydrated Silica Particles *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103** (36) : 7217—7223
- [28] Junkermann W, Busuki T, FTIR Spectroscopic Measurements of Surface Bond Products of Nitrogen Oxides on Aerosol Surface - Implications for Heterogeneous HNO₂ Production *Atmospheric Environment*, 1992, **26A**: 3099—3101
- [29] Vogt R, Finlayson-Pitts B J, A Diffuse-Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopic (Drifts) Study of the Surface Reaction of NaCl with Gaseous NO₂ and HNO₃ *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98** (14) : 3747—3755
- [30] Ullerstan M, Vogt R, Langer S et al., The Kinetics and Mechanism of SO₂ Oxidation by O₃ on Mineral Dust *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4** (19) : 4694—4699
- [31] Hoffman R C, Kakuati M A, Finlayson-Pitts B J, Knudsen Cell Studies of the Reaction of Gaseous HNO₃ with NaCl Using Less than a Single Layer of Particles at 298 K: A Modified Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107** (39) : 7818—7826
- [32] 李宏军, 朱彤, 丁杰等, NO₂在NaCl表面的非均相反应研究. 中国科学 B辑: 化学, 2005, **35** (6) : 506—517
- [33] Yoshitake H, Effects of Surface Water On NO₂-NaCl Reaction Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy (DRIRS). *Atmospheric Environment*, 2000, **34** (16) : 2571—2580

DETERMINING REACTIVE UPTAKE COEFFICIENTS OF HETEROGENEOUS REACTIONS IN THE ATMOSPHERE

LI Hong-jun ZHU Tong LI Lei XU Bing-ye

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT

The uptake coefficient is an important physical and chemical parameter characterized the atmospheric heterogeneous reaction and a quantitative value determining to the uptake capacity of the trace gas on the atmospheric particles. The major concepts, measurement methods and influence factors of uptake coefficient were summarized in the paper. Taking the reaction of NO₂ with NaCl for example, the measurement methods and errors of the initial reactive uptake coefficient using the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy were discussed. The diffusing depth of the gaseous molecules and the penetrating depth of the infrared beam were analyzed. In addition, the reactive uptake coefficient was determined.

Keywords heterogeneous reaction, uptake coefficient, DRIFTS, measurement errors