

# NaCl 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物对 SO<sub>2</sub> 的有效吸收

尹 勇, 陈海涵, 孔令东, 陈建民

(复旦大学环境科学与工程系, 大气化学研究中心, 上海 200433)

**摘要** 采用 DRIFTS 和 XPS 等方法研究了 SO<sub>2</sub> 在 NaCl 和  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物表面的复相反应, 并计算了反应的吸附常数. 结果表明, 反应生成物主要为硫酸盐、硫酸氢盐以及少量的亚硫酸(氢)盐; SO<sub>2</sub> 与 NaCl 和  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物的反应符合零级反应动力学规律; NaCl 的含量对反应有影响, 随着混合物中 NaCl 含量的增加, BET 吸附常数呈现先上升而后再下降的变化规律, 当 NaCl 的质量分数达到 70% 左右时, BET 吸附常数达到最大( $4.62 \times 10^{-6}$ ), 是纯  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $5.72 \times 10^{-7}$ ) 的 8.08 倍; 反应生成的 FeCl<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中间体作为 SO<sub>2</sub> 的储存库, 促进了更多的硫酸盐生成.

**关键词** 矿尘与海盐混合物; 红外漫反射; 复相反应; 吸附常数; 硫酸盐

**中图分类号** O643.1

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)07-1337-05

来自大陆的矿尘气溶胶经过长程传输到达近海岸或海洋上空, 与海盐气溶胶通过直接碰撞或凝结成核作用形成混合气溶胶<sup>[1~4]</sup>, 其表面发生的反应过程对大气化学循环具有重要影响<sup>[5]</sup>. SO<sub>2</sub> 是重要的大气污染物, 在大气中可以转化生成硫酸盐等二次污染物, 对人体健康造成更为不利的影响<sup>[6]</sup>. 大气中的硫酸盐气溶胶, 既直接散射衰减到达地表的太阳光线, 又作为凝结核改变云层的微物理特性, 进而间接地影响地气平衡, 对全球气候变化带来巨大影响<sup>[7,8]</sup>. 观测数据<sup>[9,10]</sup>表明, 矿尘与海盐混合气溶胶表面覆盖有硫酸盐, 同时硫酸盐含量也增加 3 ~ 12 倍. 迄今为止, 矿尘与海盐混合气溶胶表面的反应动力学过程及其是否有助于 SO<sub>2</sub> 的气固转化及硫酸盐的生成尚不清楚.

利用红外漫反射傅里叶变换光谱(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)和努森池(Knudsen Cell)等手段, 研究工作者已对不同反应物, 如撒哈拉沙尘<sup>[11]</sup>、金属氧化物<sup>[12~14]</sup>、中国黄土<sup>[13]</sup>颗粒表面的 SO<sub>2</sub> 反应机理和吸附动力学进行了研究, 实验观察到 SO<sub>2</sub> 在颗粒物表面吸附并被氧化成硫酸盐, 并可认为实际矿尘的反应吸附常数可以根据其组分的反应吸附常数与所占比例乘积和获得<sup>[14]</sup>. 然而有关 SO<sub>2</sub> 在矿尘与海盐混合气溶胶上的反应研究尚未见报道.

本文以 NaCl 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别模拟海盐和矿尘, 利用漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)研究了 SO<sub>2</sub> 在 NaCl 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物表面的反应过程, 并初步计算了动力学数据. 实验结果表明, 两者混合对硫酸盐形成速率的影响并不是简单的效果叠加, 而是在一定混合比例条件下极大地提高吸收 SO<sub>2</sub> 的能力, 这对于揭示大气中 SO<sub>2</sub> 气-固复相反应的转化机制, 提供更准确的大气化学模型研究所需要的数据和重新评估硫酸盐的生成量及其对气候变化等影响具有重要意义.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通过化学沉淀法制得. 将 40.4 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, 16.8 g KOH 和 4.2 g NaHCO<sub>3</sub> 分别溶解于 500, 300 和 50 mL 去离子水中, 加热至 363 K 后搅拌混合. 将混合物移至聚乙烯容器中密封沉淀. 用 HCl 和 KOH 混合溶液调节悬浮液的 pH 至 8 ~ 8.5, 恒温 363 K 陈化 48 h. 陈化后的悬浮液经水洗, 离心过滤后移至烘箱, 恒温 373 K 干燥 4 h, 冷却至室温. 经测定其比表面积为 37.6 m<sup>2</sup>/g.

收稿日期: 2006-10-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 40533017, 40605001)和教育部博士学科点基金(批准号: 20030246029)资助.

联系人简介: 陈建民(1964 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境化学研究. E-mail: jmchen@fudan.edu.cn

不同比例的 NaCl 和  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物采用等体积浸渍法制得, 比例以 NaCl 的质量分数依次计为 5%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 和 90%. 相应的比表面积分别为 35.7, 31.6, 24.3, 22.2, 19.5, 14.3, 9.01, 4.85 和 2.84 m<sup>2</sup>/g. 将所配制的样品置于饱和盐基中平衡 48 h.

实验所用的气体购自上海云光工业气体有限公司, 其中 SO<sub>2</sub> 的体积分数为  $95.3 \times 10^{-6}$ , 用氮气平衡, 载气 Ar 气和反应气 O<sub>2</sub> 气均为高纯气体, 纯度大于 99.999%. NaCl 为分析纯试剂.

Nicolet Avatar 360 型 FTIR 光谱仪及红外漫反射附件, 温度控制仪(Thermo Spectra-Tech), MCT 检测器, ESP 和 Gaussian 软件.

Perkin-Elmer 公司 PHI 5000C 型 XPS 仪, 使用 ESCA SYSTEM, Al K $\alpha$  为放射源, 操作功率 250 W, 工作电压 14.0 kV, 标准 C<sub>1s</sub>(284.5 eV) 内标.

用 DX-500 离子色谱仪(美国 Dionex 公司)测定硫酸盐, 采用 AS14 离子交换树脂柱, 流动相为 3.7 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 1.0 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 的混合液, 流速为 1.5 mL/min.

## 1.2 实验过程

将粉末状混合物样品直接放入红外漫反射附件的样品池中, 通过温控装置将反应温度保持在 25 °C. 扫描空池的谱图作为反应背景, 以 Ar 为载气, 将反应气 O<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 充分混合后带入样品池与样品进行反应. 总流量为 120.9 mL/min, 其中载气 Ar 气流量为 94.1 mL/min, 反应气 O<sub>2</sub> 的流量为 25.6 mL/min, SO<sub>2</sub> 的流量为 1.2 mL/min. 反应开始前 30 min 每分钟测 1 次, 30 min 后每隔 5 min 扫描 1 次, 原位监测样品池中的反应情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应产物的 DRIFTS 原位监测

图 1 是以质量分数为 60% 的 NaCl 为样品时, 不同时间阶段的反应池中样品表面产物生成的 DRIFTS 谱图(Kubelka-Munk 函数是漫反射光谱的一种表示方法, 反映的是漫反射率和样品浓度的关系), 总反应时间为 120 min, 间隔 5 min 扫描 2 次谱图.

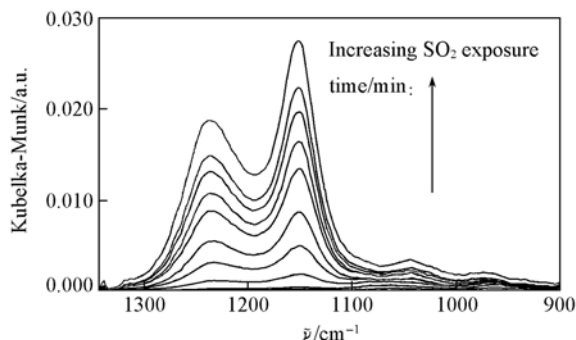


Fig. 1 *In situ* DRIFTS spectra of the products with variation of time

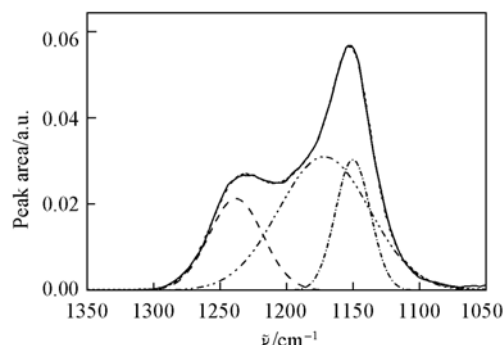


Fig. 2 Fitting of the spectra of the products

— Raw data; --- peak fitting; - - - peak A(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);  
· · · peak B(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>); - · - · peak C(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

SO<sub>2</sub> 的初始浓度为  $2.69 \times 10^{13}$  molecule/cm<sup>3</sup>. 反应一段时间后, 在 1150 cm<sup>-1</sup> 处先出现一个比较明显的宽峰, 随着反应的进行, 1232, 1050, 966 cm<sup>-1</sup> 处也出现新峰, 但 1150 和 1232 cm<sup>-1</sup> 处为主要产物峰, 随着反应的进行而增强, 并逐渐尖锐. 根据文献[15~18]所述, 在这个范围内存在不同的硫酸根形式, 其中 1135 和 1245 cm<sup>-1</sup> 为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 结合的双齿耦合振动峰, 1185 cm<sup>-1</sup> 附近为 Fe(III)-HSO<sub>4</sub> 的振动峰. 文献所描述的位置与反应产物比较接近, 同时结合反应过程中峰的生成变化, 运用 Gaussian 软件对此处的宽峰进行了分峰(图 2), 3 个峰拟合的结果与实际观察到的图谱非常一致, 相关系数为 0.9988, 标准差为 0.00055. 由此可以认定, 此处的宽峰是双齿耦合的硫酸根峰 1150, 1250 cm<sup>-1</sup> 和硫酸氢根峰 1180 cm<sup>-1</sup> 的混合.

### 2.2 反应动力学计算

反应吸附常数定义为单位时间内反应气体分子与表面碰撞引起的缺失或表面硫酸盐的生成和总碰

撞分子数的比值, 计算公式如下:

$$\gamma_{\text{obs}} = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]/dt}{N} \quad (1)$$

$$N = \frac{1}{4} \times A_s \times [\text{SO}_2] \times v_{\text{SO}_2} \quad (2)$$

式中,  $v$  为平均分子运动速率, 根据  $\sqrt{8RT/\pi M_{\text{SO}_2}}$  计算而得,  $A_s$  为反应表面积即样品池表面积,  $[\text{SO}_2]$  为反应的 SO<sub>2</sub> 浓度,  $d[\text{SO}_4^{2-}]/dt$  为硫酸盐形成速率, 可以通过离子色谱定量结果和红外吸收面积的对对应关系获得, 二者的转化系数  $f$  为  $2.58 \times 10^{18}$  (ion · g<sup>-1</sup> · ABU<sup>-1</sup>). 考虑到反应气体可能扩散到样品内部, 使用 BET 面积来计算其真实的吸附系数, 计算公式如下:

$$\gamma_{\text{BET}} = \gamma_{\text{obs}} \frac{A_s}{A_{\text{BET}}} \quad (3)$$

反应吸收常数及其真实吸附常数随 NaCl 比例的变化趋势如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 在只考虑表面反应的情况下, 随着 NaCl 含量的增加, 产物的生成速率先略微下降, 然后逐渐增加, NaCl 含量为 60% 时速率 ( $1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) 最快, 是纯  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  反应速率 ( $5.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) 的 1.93 倍, 但是 NaCl 含量再增加则反应速率下降. 如果考虑到体相发生部分反应, 从 BET 反应常数可以看出, NaCl 含量为 70% ( $4.62 \times 10^{-6}$ ) 时反应最快, 是纯  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $5.72 \times 10^{-7}$ ) 反应能力的 8.08 倍, 混合物能够增加对 SO<sub>2</sub> 的吸收.

### 2.3 表面产物的 XPS 分析

图 4(A) ~ (F) 分别为反应前后的 Fe, Na 和 O 元素的电子能谱. 反应前铁的吸收峰分别出现在 Fe<sub>2p</sub> (710.4 eV), Na<sub>1s</sub> (1072.6 eV) 和 O<sub>1s</sub> (529.6 eV), 对应的是 NaCl 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收峰. 经过拟合发现反应后铁的吸收峰由 710.9 和 713.3 eV 组成, 前者对应 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰, 后者对应 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的吸收峰; 反应后 Na 的吸收峰位置为 1072.8 eV, 对应的吸收峰为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 NaCl, 反应后 O 的吸收峰经过拟合由 529.3 和 531.2 eV 组成, 前者对应的吸收峰为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 后者对应的吸收峰为 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. 结合 XPS 数据和 DRIFTS 光谱数据, SO<sub>2</sub> 和混合物发生复相反应, 能够生成亚硫酸(氢)根, 并在氧气存在的条件下, 进一步氧化生成硫酸(氢)根.

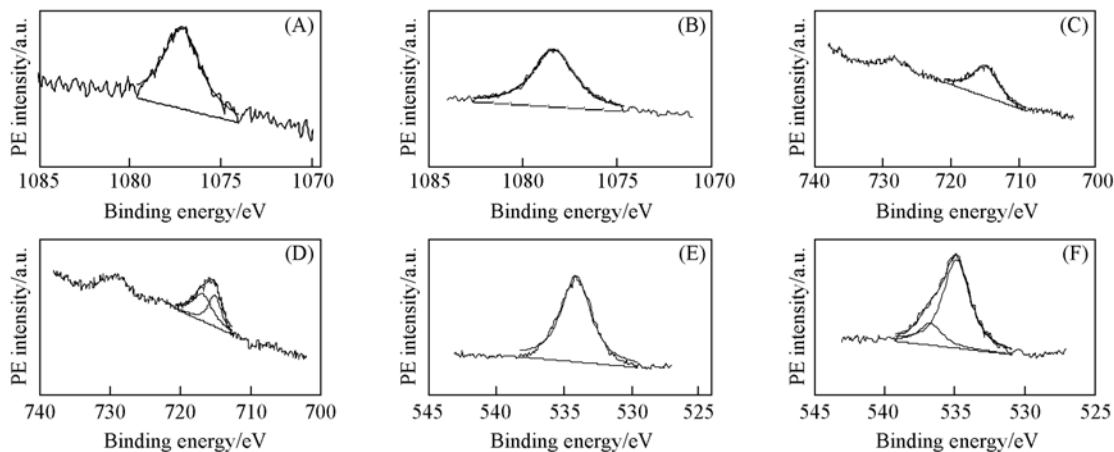


Fig. 4 XPS spectra of Na<sub>1s</sub>, Fe<sub>2p</sub> and O<sub>1s</sub>

Before reaction: (A) Na<sub>1s</sub>; (C) Fe<sub>2p</sub>; (E) O<sub>1s</sub>. After reaction: (B) Na<sub>1s</sub>; (D) Fe<sub>2p</sub>; (F) O<sub>1s</sub>.

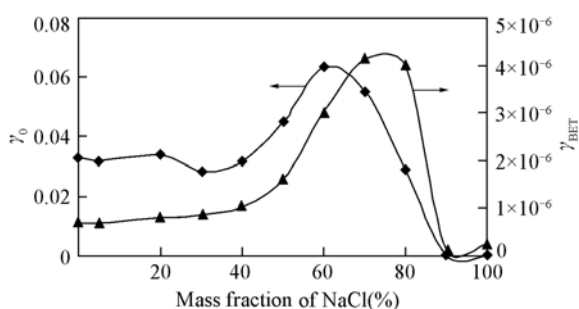


Fig. 3 Uptake coefficient plotted as a function of mass fraction of NaCl in mixture

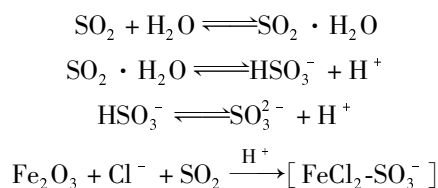
$\gamma_{\text{obs}}$  was determined using geometric area and  $\gamma_{\text{BET}}$  using BET area.

## 2.4 表面产物的离子色谱分析

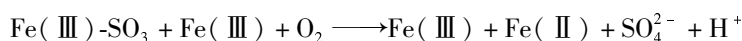
利用离子色谱技术验证了表面反应生成物主要为硫酸盐. 同时定量了表面硫酸盐的产量, 纯氧化铁及其 30%, 60% 和 80% 的混合物单位 BET 表面的硫酸盐生成量分别为 46.7, 31.2, 120.1 和 83.9  $\mu\text{g}$ . 60% 混合物的硫酸盐生成量最多, 分别是其它三者的 2.57, 3.85 和 1.43 倍. 野外观测结果表明, 在混合气溶胶中, 海盐所占的比例超过 50%, 这与上述结果相吻合, 一定比例的混合物增强了对  $\text{SO}_2$  的吸收.

## 2.5 反应机理初步推测

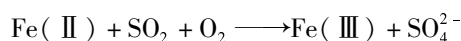
根据实验结果和讨论可知,  $\text{SO}_2$  与混合物反应的主要产物为  $\text{Fe(III)}\text{-HSO}_4$ ,  $\text{Fe(III)}\text{-SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Bassett 等<sup>[19]</sup>指出, 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和氯化物存在条件下,  $\text{SO}_2$  会吸附形成  $\text{FeCl}_2\text{-SO}_3^-$  的络合物, 有利于  $\text{SO}_2$  的吸收. 由此推测, 反应初期  $\text{SO}_2$  与表面的  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ . 此外, 表面还会形成  $\text{FeCl}_2\text{-SO}_3^-$  的络合物:



在三价铁和  $\text{O}_2$  的作用下, 亚硫酸根氧化生成硫酸(氢)根, 同时部分三价铁被还原成二价铁, 这一结果已被张秋菊等<sup>[20]</sup>的研究结果所证实.



由于硫酸盐可以强烈地吸附或结合在许多金属表面, 与其它化合物竞争表面位点<sup>[21]</sup>, 反应过程中形成的硫酸盐可以占据  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的表面与  $\text{SO}_2$  竞争活性位点, 使反应达到相对平衡. 同时由于  $\text{HSO}_4^-$  的生成, 表面酸度增加, 使更多的  $\text{Fe(III)}$  溶出, 也会降低  $\text{SO}_2$  的吸附. 但实验中的结果显示反应仍会继续进行, 而且反应速率更快, 由此进一步推测  $\text{NaCl}$  的存在可以形成  $\text{FeCl}_2\text{-SO}_3^-$ , 破坏了  $\text{Fe(III)}\text{-Fe(II)}$  的平衡, 使更多的  $\text{Fe(II)}$  参与到  $\text{O}_2$  氧化  $\text{SO}_2$  的过程中, 构成了  $\text{Fe(III)}\text{-Fe(II)}$  催化氧化  $\text{SO}_2$  的循环体系.



## 3 结 论

$\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  在  $\text{NaCl}$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  混合物表面发生反应, 主要生成产物  $\text{Fe(III)}\text{-HSO}_4$ ,  $\text{Fe(III)}\text{-SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . 混合物配比对  $\text{SO}_2$  反应速率的影响显示了有别于单一  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{NaCl}$  和  $\text{SO}_2$  反应的性质. 反应随着  $\text{NaCl}$  含量的变化而变化, 在  $\text{NaCl}$  的质量分数为 70% 左右时反应能力最强, 是纯  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  反应能力的 8.08 倍. 同时反应中形成  $\text{FeCl}_2\text{-SO}_3^-$  的中间体, 可以作为  $\text{SO}_2$  的临时储存库, 有利于硫酸盐的生成. 其详细的反应机制还有待进一步研究.

## 参 考 文 献

- [1] Andreae M. O., Charlson R. I., Bruynseels F., *et al.*. Science[J], 1986, **232**: 1620—1623
- [2] Niemi J. V., Tervahattu H., Virkkula A., *et al.*. Atmos. Res. [J], 2005, **75**: 301—321
- [3] Zhang D. Z., Iwasaka Y., Shi G. Y., *et al.*. J. Geophys. Res-Atmos[J], 2003, **108**: 4760—4771
- [4] Chang J. M., Susumu T., Mikio K., *et al.*. Atmos. Environ. [J], 2004, **38**: 1133—1143
- [5] Ravishankara A. R.. Science[J], 1997, **276**: 1058—1065
- [6] Dockery D. W., Pope C. A., Xu X. P., *et al.*. N. Engl. J. Med. [J], 1993, **329**(24): 1753—1759
- [7] Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O., *et al.*. Nature[J], 1987, **326**: 655—661
- [8] Charlson R. J., Schwartz S. E., Hales J. M., *et al.*. Science[J], 1992, **255**: 423—430
- [9] Okada K., Naruse H., Tanaka T., *et al.*. Atmos. Environ. [J], 1990, **24**: 1369—1378
- [10] Nishikawa M., Kanamori S., Kanamori N., *et al.*. Sci. Total Environ. [J], 1991, **107**: 13—27

- [11] Ullerstam M. , Vogt R. , Langer S. , *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J] , 2002 , **4** : 4694—4699
- [12] Goodman A. L. , Li P. , Usher C. R. , *et al.* . J. Phys. Chem. A[J] , 2001 , **105** : 6109—6120
- [13] Usher C. R. , Al-Hosney H. , Carlos-Cuellar S. , *et al.* . J. Geophys. Res. [J] , 2002 , **107** : 4713—4721
- [14] Zhang X. , Zhuang G. , Chen J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2006 , **110**(25) : 12588—12596
- [15] Hug S. J. . J. Colloid Interface. Sci. [J] , 1997 , **188**(2) : 415—422
- [16] Watanabe H. , Gutleben C. D. . Seto. J. Solid State Ionics[J] , 1994 , **69** : 29—35
- [17] Peak D. , Ford R. G. , Sparks D. L. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1999 , **218** : 289—299
- [18] Meyer B. , Ospina M. , Peter L. B. . Analytica Chimica Acta[J] , 1980 , **117** : 301—311
- [19] Bassett H. , Parker W. A. . J. Chem. Soc. [J] , 1951 : 1540—1560
- [20] ZHANG Qiu-Ju(张秋菊) , WANG Xiao(王晓) , CHEN Jian-Min(陈建民) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2006 , **27**(7) : 1347—1350
- [21] Ali M. A. , Dzombak D. A. . Environ. Sci. Technol. [J] , 1996 , **30** : 1061—1071

## Internal Mixture of NaCl and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Serving as an Efficient Scavenger for Sulfur Dioxide

YIN Yong, CHEN Hai-Han, KONG Ling-Dong, CHEN Jian-Min\*

(Center for the Atmospheric Chemistry Study, Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** Internal mixing of sea-salt and mineral dust is often observed in coastal regions and the adjacent marine boundary layer, but the influence on atmospheric chemistry is not well known. In this paper the investigation of the reaction of SO<sub>2</sub> on the surface of mixed particles composed of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaCl was made by means of DRIFTS and XPS and the corresponding reactive uptake coefficients were calculated. The main products were sulfate/bisulfate and the minor product was sulfite/bisulfite. It was shown that the reaction rates with SO<sub>2</sub> are correlated with zero order kinetics. The reactive uptake coefficient for SO<sub>2</sub> oxidation by O<sub>2</sub> was determined. Different proportions of NaCl resulted in distinct reaction abilities. With increasing the proportion of NaCl, the BET uptake coefficient increased at first and decreased afterwards. When NaCl accounted for 70% of the mixture, the BET uptake coefficient accounted to  $4.62 \times 10^{-6}$ , which is 8.07 times as much as that of pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $5.72 \times 10^{-7}$ ). The FeCl<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> formed and served as a temporal reservoir of sulfur species, which can be used to explain the experiment results. The mixture shows a significant capacity to scavenge SO<sub>2</sub>, it is important to implicate the heterogeneous gas-to-particle conversion mechanism of atmospheric SO<sub>2</sub>, reevaluate the impact involving mineral dust mixed with sea salt and the influence of the aerosol radiative forcing and the sulfate cooling effect.

**Keywords** NaCl mixed with hematite; DRIFTS; Heterogeneous reaction; Uptake coefficient; Sulfate

(Ed. : V, I)