

张泽锋, 朱彤, 尚静, 等. 2011. NO_2 在高岭石表面的非均相反应研究[J]. 环境科学学报, 31(10): 2073-2079

Zhang Z F, Zhu T, Shang J, et al. 2011. Heterogeneous reaction of NO_2 on the surface of kaolinite particles[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(10): 2073-2079

NO_2 在高岭石表面的非均相反应研究

张泽锋^{1,2}, 朱彤^{1,*}, 尚静¹, 赵德峰¹, 叶春翔¹

1. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

2. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044

收稿日期: 2010-12-13

修回日期: 2011-01-19

录用日期: 2011-02-05

摘要: 高岭石是典型的 1:1 型层状结构的硅铝酸盐, 研究其非均相反应对于了解粘土类矿物的非均相反应具有重要的意义. 因此, 试验以原位漫反射红外傅里叶变换光谱 (DRIFTS) 为研究手段, 对 NO_2 在高岭石表面的非均相反应进行了系统的研究. 结果表明, NO_2 在高岭石表面发生歧化反应生成 NO_3^- 和 NO_2^- . 相对湿度对非均相反应具有重要影响, 有水汽存在时会增加反应的持续能力, 但相对湿度的增加会使摄取系数降低. 在干态和湿态条件下, NO_2 在高岭石表面的反应机理不同, 干态下为二级反应, 湿态下为一级反应.

关键词: 非均相反应; 摄取系数; DRIFTS; NO_2 ; 高岭石

文章编号: 0253-2468(2011)10-2073-07

中图分类号: X511, X131.1

文献标识码: A

Heterogeneous reaction of NO_2 on the surface of kaolinite particles

ZHANG Zefeng^{1,2}, ZHU Tong^{1,*}, SHANG Jing¹, ZHAO Defeng¹, YE Chunxiang¹

1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871

2. College of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

Received 13 December 2010;

received in revised form 19 January 2011;

accepted 5 February 2011

Abstract: The studies of heterogeneous reactions on kaolinite, typically a 1:1 layered aluminosilicate, are necessary to understanding heterogeneous reactions on clay minerals. Using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), we investigated the heterogeneous reaction of NO_2 on the surface of kaolinite particles. It is found that NO_3^- and NO_2^- were generated on the surface via the disproportionate reaction. Relative humidity played an important role in the heterogeneous reaction of NO_2 and kaolinite. The reaction extence can be enhanced by the introduction of water vapor, while the uptake coefficient decreased as humidity increased. The reactions under the dry and humid conditions were determined to be second-order and first-order, respectively.

Keywords: heterogeneous reaction; uptake coefficient; DRIFTS; NO_2 ; kaolinite

1 引言 (Introduction)

全球每年约有 3000 ~ 5000 Tg 颗粒物进入大气中, 其中有 1000 ~ 3000 Tg 为矿物颗粒物 (Li *et al.*, 1996). 随着全球荒漠地区面积的扩大, 矿物颗粒物的排放量还可能进一步增加. 由于矿物颗粒物中的细颗粒在大气中停留时间长, 且可以在大气中远距离传输, 因而很可能成为大气中反应活性气体发生非均相反应的重要场所. NO_2 是对流层大气中的重要污染物, NO_2 与大气矿物颗粒物的非均相反应可以改变大气中 NO_2 的浓度及氮氧化物在气固相之间

的分配, 而 NO_2 作为生成 O_3 的重要前体物, 其在大气中的浓度变化将改变 O_3 的浓度. 一些大气化学模式模拟的初步研究发现, 大气矿物氧化物表面的非均相反应将使 O_3 减少 10% ~ 20% (Zhang *et al.*, 1999). NO_2 与大气矿物颗粒物的非均相反应被认为是大气中 HONO 的来源之一 (Febo *et al.*, 1996; Svensson *et al.*, 1987; Jenkin *et al.*, 1988), 而 HONO 是对流层大气 OH 自由基的重要来源 (Baulch *et al.*, 1982), 对大气光化学循环和大气氧化性都会产生重要的影响.

NO_2 与大气矿物颗粒物非均相反应的主要产物

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 41005071, 40490265, 20637020); 国家重点基础研究发展规划 (No. 2002CB410802); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费 (No. 09K01ESPCCP)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41005071, 40490265, 20637020), the National Basic Research Program of China (No. 2002CB410802) and the Special Fund of State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control (No. 09K01ESPCCP)

作者简介: 张泽锋 (1978—), 男, E-mail: zhangzf01@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: tzh@pku.edu.cn

Biography: ZHANG Zefeng (1978—), male, E-mail: zhangzf01@gmail.com; * **Corresponding author**, E-mail: tzh@pku.edu.cn

是硝酸盐. 由于硝酸盐的水溶性比矿物气溶胶高几个数量级, 因此, NO_2 在矿物颗粒物表面反应生成的硝酸盐可以增强颗粒物的吸湿性 (Liu *et al.*, 2008; Al-Abadleh *et al.*, 2003), 在实际大气相对湿度下即可明显改变颗粒物的粒径、形貌、组成和光学性质. 研究发现, CaCO_3 颗粒物与氮氧化物反应的产物硝酸钙与原始颗粒物相比, 其成云凝结核活性大大增强 (Rivera-Figueroa *et al.*, 2003). 矿物颗粒物反应后吸湿性和成云凝结核活性的变化, 可以影响成云, 进而影响颗粒物的间接辐射强迫, 最终通过改变矿物颗粒物的直接辐射强迫和间接辐射强迫影响全球气候变化. 此外, 颗粒物的吸湿变化和潮解相变, 会改变颗粒物表面对 NO_2 和其他反应气体的反应活性, 从而影响到大气化学过程. 大气矿物颗粒物与 NO_2 非均相反应生成的硝酸盐在全球或半球的长距离迁移中, 可以沉降在海洋上, 从而成为海洋生态系统营养盐的重要来源 (Langer *et al.*, 1997).

基于以上认识, 近年来有关 NO_2 与矿物颗粒物表面的非均相反应的研究越来越受到人们的重视 (Mamane *et al.*, 1992; Goodman *et al.*, 1998; Miller *et al.*, 1998; Underwood *et al.*, 1999; Borensen *et al.*, 2000; Underwood *et al.*, 2000; Underwood *et al.*, 2001; Finlayson-Pitts *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2009; Ullerstam *et al.*, 2003), 同时, 对 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等颗粒物表面的非均相反应机制进行了深入的研究, 研究内容主要包括: 颗粒物表面及气相产物的确定、表面吸附和表面饱和的界定、净摄取系数和反应摄取系数的测定、湿度和光照等因素的影响、反应机理的推测等. 但是, 实际矿物颗粒物的晶体结构主要是由硅铝酸盐为骨架结构构成的, 因此, 用颗粒物的氧化物形态测定的摄取系数是否能够直接用于实际矿物颗粒物中还应进行深入探讨 (Zhang *et al.*, 2009). 硅铝酸盐是实际矿物颗粒物的主要成分, 但由于其结构的复杂性, 到目前为止还未见到系统性的研究. 层状硅铝酸盐矿物是硅铝酸盐矿物的重要组成部分, 按照结构可以将层状硅铝酸盐矿物分为 1:1 型矿物和 2:1 型矿物. 高岭石是由一层硅氧四面体层和一层铝氧八面体层构成的层状硅(铝)酸盐矿物, 是 1:1 型层状硅铝酸盐的典型结构. 本研究以原位漫反射红外傅里叶变换光谱 (DRIFTS) 为研究手段, 对 NO_2 在高岭石表面的非均相反应进行系统研究, 这对于认识层状硅铝酸盐

的非均相反应机制有重要的作用.

2 实验 (Experiments)

仪器 DRIFTS 原位反应器采用带 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) 相连而成; 颗粒物样品堆积在不锈钢材质的圆柱形样品池 (直径为 8 mm, 深 0.5 mm) 中, 放入反应器, 气体可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观测颗粒物表面, 扫描次数为 128 次, 分辨率为 4 cm^{-1} , 每次扫描时间约为 120 s.

配气系统 由一质量流量计 ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 七星华创) 控制 NO_2 气体 (梅塞尔, 1938 ppm), 由另外两个质量流量计 ($1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, FC-260, Tylan, 德国; $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 七星华创) 分别控制饱和氮气 (北京大学力学与工程系, 纯度 > 99.99%) 和水汽的流量, 以调节湿度和 NO_2 的浓度. 气体混合后进入 DRIFTS 原位反应器中.

实验方法 取 20 ~ 30 mg 研磨 30 min 的高岭石 (北京化工厂) 置于样品池中, 用载玻片抹平, 置入干燥器中稳定并保存备用. 分批制样, 以保证系列实验制样的重复性 (Li *et al.*, 2006). 实验前用氮气吹扫 1 h, 保证实验系统达到平衡. 用红外标准曲线校正法测定转换因子. 本研究测定的转换因子为 1.73×10^{16} , 这与其它研究者测定的转换因子处于同一数量级 (Li *et al.*, 2006; Ullerstam *et al.*, 2002), 可以认为本研究测定的转换因子是可靠的.

3 实验结果和讨论 (Results and discussion)

3.1 反应产物

3.1.1 干态下非均相反应产物 图 1 为通入 NO_2 气体后, 高岭石表面红外光谱随时间的变化情况. 图中 $1240 \sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ 处对应着 NO_2 的吸附峰, $1300 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 处可以观测到两个较强的红外吸收峰, 其中, $1270 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ 处可能是吸附在颗粒物表面的硝基的伸缩振动、亚硝酸的伸缩振动 ($\text{N}=\text{O}$) 和硝酸的 ν_3 反对称伸缩振动; $1380 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰对应着硝酸根的 ν_3 反伸缩振动吸收峰, 能确定有硝酸的生成, 但其对称中心在 1420 cm^{-1} 处, 而不是在 1375 cm^{-1} 处, 这说明生成的硝酸与颗粒物表面的 Al 形成了单配位的结构并发生了分裂. 根据对称性可判断在 $1300 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ 处必有 NO_3 的 ν_3 反对称伸缩振动峰, 从峰强和峰位可推测 $1300 \sim$

1370 cm^{-1} 范围除硝酸外,还存在亚硝酸峰和硝基峰的振动峰. 1375 cm^{-1} 处对应着自由的硝酸根离子的吸收峰,这可能是硅氧四面体表面的非均相产物. $1450\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 处对应着吸附在 Al 表面桥联的双齿配位的硝酸根吸收峰, $1550\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处对应着

吸附在 Al 表面整合的硝酸根 v_5 的反对称吸收振动峰(Nakamoto,1997). $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处对应着水峰的下降, 3191 cm^{-1} 和 3397 cm^{-1} 处对应着吸附水和结合水的红外吸收峰的下降,这表明水参与了非均相反应.

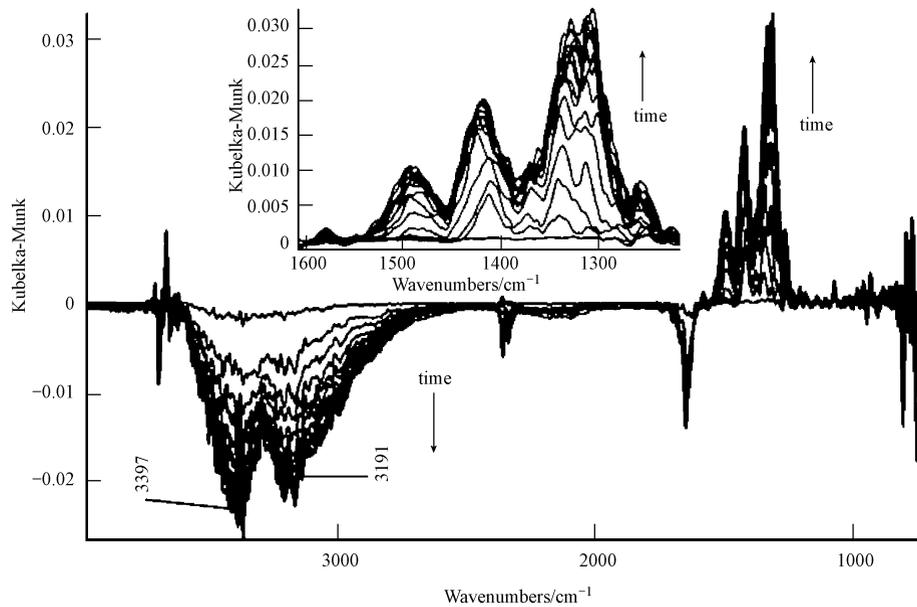


图1 干态下的非均相过程(76 ppm NO_2 , 每条谱线对应时间为 9 min , 插图是 $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱)

Fig. 1 Heterogeneous processes under the dry condition (76 ppm NO_2 , 9 min per spectrum line, inset is the infrared spectra with the region of $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)

图2给出了反应后高岭石表面的原位 XPS 分析结果. XPS 的结果显示,在 402 eV 和 407 eV 处有两个明显的能谱峰,这两个能谱峰分别对应着 N^{5+} 和 N^{3+} ,这一结果与 DRIFTS 的红外指认相一致,由此可以推测, NO_2 吸附到颗粒物表面后发生了歧化反应. 从图2中可以看出,正三价氮的峰面积小于正五价氮的峰面积,这可能是由于部分反应生成的亚

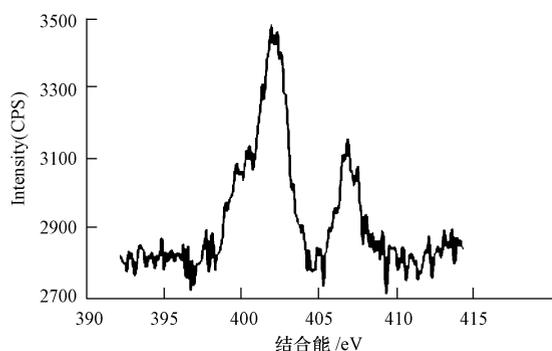


图2 干态下反应饱和后样品的 XPS(N 元素)分析

Fig. 2 XPS (nitrogen element) analysis of sample under the dry condition after reaction saturation

硝酸以 HONO 的形式进入气相.

3.1.2 湿态下非均相反应产物 分析 NO_2 在 80% 相对湿度(RH)条件下与高岭石反应的红外光谱(图3),可以发现,除 $1300\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 NO_3^- 的 v_3 红外光谱外,谱图中 $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处可以指认为晶格水和结合水的反对称振动和 OH^- 的对称伸缩振动,在反应初始阶段,非均相反应生成的 NO_3^- 增长很快,但很快就趋近于饱和. $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处可指认为 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动, 1611 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处分别对应于结晶水和吸附水的弯曲振动,峰面积变化规律与 $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处一致. 1663 cm^{-1} 处对应 $\text{N}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动. 在 $2000\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 这一区域,吸收峰的增长与产物硝酸根的增长有很好的一致性. 2437 cm^{-1} 处对应着硝酸根 $v_1 + v_3$ 合频峰, 2750 cm^{-1} 附近对应着 v_3 的倍频峰,但从已有的文献(Yoshitake, 2000; Underwood *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 1996; Keene *et al.*, 1990) 报道来看,这两个吸收峰的峰强较弱,不可能有这么强的峰强,因此,可以推测有其他峰存在. 分析可

能的反应产物及对比文献 (Finlayson-Pitts *et al.*, 1983; Huong *et al.*, 1975) 可以将其归属为 $[\text{OH}_3]^+$ 的 ν_1 和 ν_3 振动. $[\text{OH}_3]^+$ 的 ν_2 振动在 1135 cm^{-1} 附近, 而 ν_4 振动则在 1680 cm^{-1} 附近, 红外光谱中能够

清晰地找到这两个吸收峰的存在. 这表明湿态下 NO_2 在高岭石表面的非均相产物为强酸性. 由于亚硝酸在酸性条件下溶解度很低, 因此, 在红外光谱中对应于亚硝酸处的吸收峰 (1250 cm^{-1}) 并不明显.

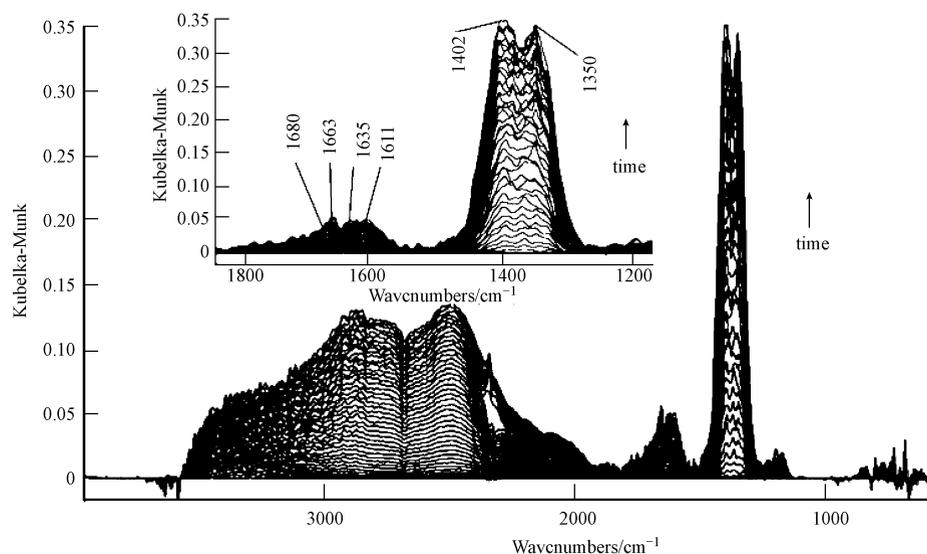


图3 湿态下的非均相反应 (NO_2 58 ppm, 80% RH, 每条谱线对应 20min, 插图是 $1200 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱)

Fig. 3 Heterogeneous reaction under the humid condition (58 ppm NO_2 , 80% RH, 20 min per spectrum line, infrared spectrum, $1200 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$)

图4给出了湿态下反应后高岭石表面的原位 XPS 分析结果, 图4中 $395 \sim 415 \text{ eV}$ 对应氮原子的能谱, 402 eV 对应着五价氮的生成, 在 407 eV 处三价氮对应的能谱峰不显著, 这与 DRIFTS 分析结果相一致. 从 DRIFTS 分析中可观测到 $[\text{OH}_3]^+$ 的吸收峰, 这说明湿态下 NO_2 在高岭石表面的非均相反应会导致高岭石表面的 pH 值降低. 由于在酸性条件下 HONO 的溶解度很低, 因此, 新生成的 HONO 难以存在于颗粒物表面, 而是挥发进气相中.

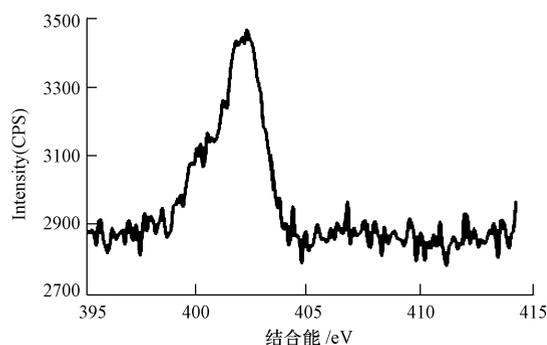


图4 80% RH 条件下反应产物的 XPS 分析

Fig. 4 XPS analysis of reaction product at 80% RH

3.2 相对湿度对非均相反应的影响

3.2.1 相对湿度对非均相反应过程的影响 图5a

给出了在干态下将 NO_2 通入高岭石表面后, NO_3^- 的积分面积随时间的变化情况. 由图5a可知, 在反应开始的 30 min 内反应生成的 NO_3^- 以较快的速度稳定增长, 然后 NO_3^- 的生成速率逐渐减小, 这是由于可供非均相反应的高岭石表面反应点位逐渐减少. 这说明 NO_2 在高岭石表面的非均相反应受到颗粒物表面积的制约, 在干态下非均相反应只发生在表面.

图5b给出了湿态下将 NO_2 通入高岭石表面后, 反应生成的 NO_3^- 峰面积随时间变化情况. 在湿态下非均相反应可分为初始阶段、过渡阶段和稳定增长阶段 (分别对应于图中数字 1、2、3). 在反应初始阶段 ($0 \sim 40 \text{ min}$), 非均相反应发生在高岭石表面, NO_3^- 以稳定的速度飞快增长, 当 NO_3^- 的峰面积接近于干态下饱和阶段的峰面积时, NO_3^- 的增长速率开始减慢, 进入过渡阶段. 在反应过渡阶段 ($40 \sim 240 \text{ min}$) 可以观测到 NO_3^- 的生成速率不断下降, 当 NO_3^- 的峰面积略大于干态下反应饱和时峰面积的两倍时, NO_3^- 的生成速率不再发生变化, NO_3^- 以稳定的速度增长, 进入稳定增长阶段 (240 min 以后). 在过渡阶段和稳定增长阶段, 由于反应生成的硝酸盐的吸湿性, 导致表面的吸附水可以持续增加, 并

形成了新的可供反应的表面,这增加了 NO₂ 在高岭石表面反应的持续能力.对比图 5a 和 5b 可以发现,湿态下在高岭石表面可以生成更多的硝酸盐,同时高岭石表面性质的改变直接影响到 NO₃⁻ 的生成速率.随着高岭石表面的吸附水的增加,可以发现 NO₃⁻ 的生成速率逐渐减慢,这与不同相对湿度下摄取系数变化规律一致(具体见 3.4 节的分析).

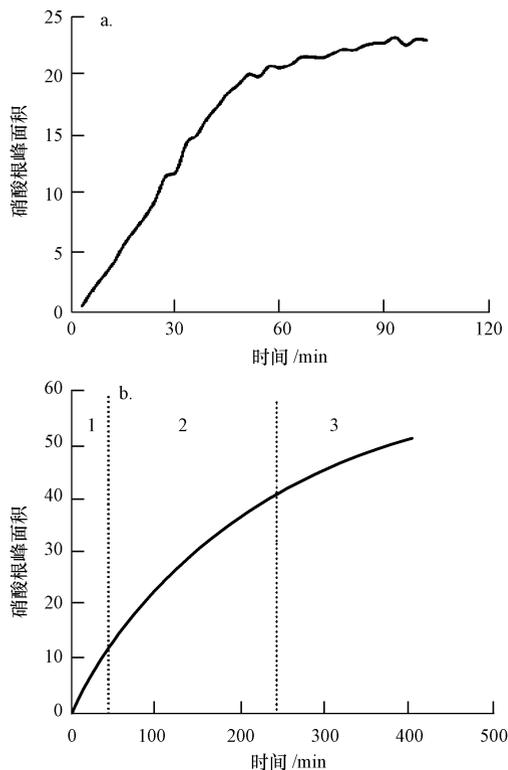


图 5 NO₂ 在高岭石表面的反应过程 (a. 0% RH, b. 80% RH)

Fig. 5 Reaction process of NO₂ on kaolinite surfaces (a. 0% RH, b. 80% RH)

3.2.2 相对湿度对非均相反应机制的影响 图 6 给出了图 1 中 1200 ~ 1700 cm⁻¹ 范围内红外吸收峰峰高随时间的变化情况.从图 6 中可以看出,所有吸收峰几乎同时达到饱和,由此可推测,干态下的非均相反应受颗粒物表面的活性反应点位限制.

向干态下反应后的高岭石表面通入 10% RH 的高纯氮,可观测到红外光谱发生变化,结果如图 7 所示.通入水汽后,螯合和桥联的硝酸根消失 (1578 cm⁻¹, 1483 cm⁻¹),生成更为稳定的单配位的结构.由于吸附水会促进颗粒物表面的分子移动,生成的硝酸以最为稳定的结构存在颗粒物表面,这能够进一步说明干态下的非均相反应是受限于表面反应点位.

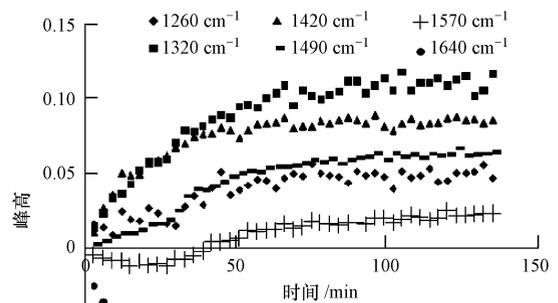


图 6 干态下红外吸收峰高随时间的变化

Fig. 6 Temporal variations of infrared adsorption peak height under the dry condition

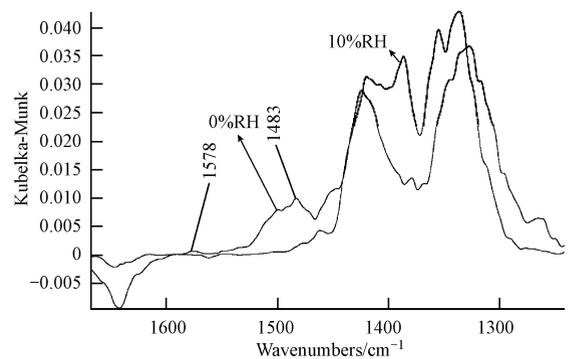


图 7 通入水汽后的红外光谱变化

Fig. 7 Infrared spectrum change after water introduction

3.2.3 相对湿度对非均相反应级数的影响 NO₂ 在高岭石表面的非均相反应速率方程可写为:

$$d\{NO_3^-\}/dt = k \{kaolinite\}^m [NO_2]^n [H_2O]^l \quad (1)$$

式中, $\{ \}$ 表示表面物种浓度, $[\]$ 表示气相物种浓度, m, n, l 分别为 kaolinite、NO₂、H₂O 的反应级数.在反应初始阶段,气相物种浓度恒定,NO₃⁻ 的生成速率恒定, $\{NO_3^-\}$ 与反应时间呈线性关系,反应过程中 $[H_2O]$ 不发生变化.假设颗粒物的表面积恒定,因此,NO₂ 的反应级数就是 NO₃⁻ 初始反应速率与 NO₂ 浓度变化的双对数曲线的斜率.

图 8 给出了干态 (0% RH) 和湿态 (80% RH) 条件下初始反应速率与 NO₂ 浓度变化的双对数曲线.从图 8 中可以看出,干态下 NO₂ 在高岭石表面的反应为二级反应,由此可推测,NO₂ 在大气中聚合成 N₂O₄ 后, N₂O₄ 吸附到颗粒物表面引发了后续反应.而在湿态下 NO₂ 在高岭石表面的反应为一级反应,由此可推测,NO₂ 直接吸附到颗粒物表面,通过表面

的迁移聚合成 N_2O_4 后引发后续反应. 这一结果可与本文中 3.2.2 节的讨论相互验证.

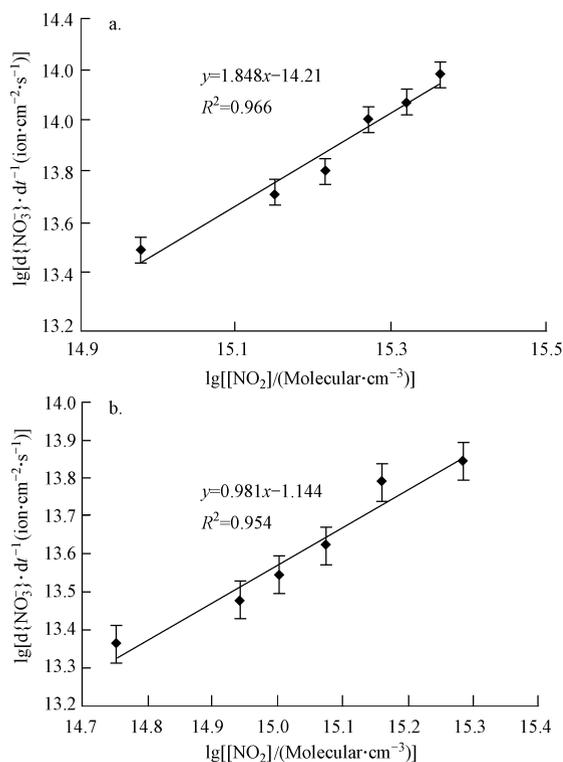


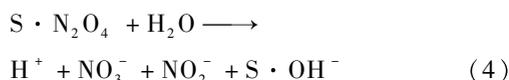
图8 NO_2 在高岭石表面的反应级数 (a. 0% RH, b. 80% RH)

Fig. 8 Reaction order of NO_2 on the surface of kaolinite (a. 0% RH, b. 80% RH)

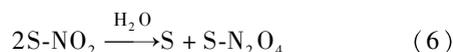
3.3 NO_2 在高岭石表面的反应机理

根据对 NO_2 在高岭石表面非均相反应的反应产物和反应过程的分析,可以推测出干态和湿态下的反应机理.

干态下的反应机理:在干态下,气相中的 NO_2 在气相中聚合成 N_2O_4 后,气相 N_2O_4 吸附在颗粒物(S)表面,这个过程也是反应的决速步. 吸附到颗粒物表面的 N_2O_4 发生歧化反应,生成硝酸和亚硝酸.



湿态下的反应机理:在湿态下, NO_2 直接吸附在高岭石表面,聚合成 N_2O_4 , 并发生歧化反应,生成 NO_3^- 和 HONO. 由于颗粒物表面为酸性,因此, HONO 的溶解性很低,很容易进入气相.



3.4 反应摄取系数

反应摄取系数 γ_0 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的比值,计算公式如下:

$$\gamma_0 = \frac{d\{NO_3^-\}/dt}{Z} \quad (8)$$

$$Z = \frac{1}{4} \omega A [NO_2] \quad (9)$$

式中, Z 是 NO_2 气体与高岭石表面的总碰撞频率, ω 是气体分子平均运动速度 ($m \cdot s^{-1}$), A 为碰撞面积,在本研究中采用 BET 面积,取值为 $23.06 m^2 \cdot g^{-1}$, $[NO_2]$ 为气体浓度, $d\{NO_3^-\}/dt$ 可通过红外光谱吸光度面积变化和转换因子计算而得. 由于 BET 面积包含颗粒物内外表面,而 DRIFTS 测定的是外表面硝酸盐的浓度,因此,本文给出的摄取系数是真实摄取系数的下限.

干态下 NO_2 在高岭石表面的非均相反应为二级反应,因此,反应摄取系数与 NO_2 的浓度呈正比(图 9a). 湿态下 NO_2 在高岭石表面的非均相反应为一级反应,反应摄取系数为常数,但不同相对湿度对反应摄取系数大小有影响(图 9b). 从图 9b 可以看出,

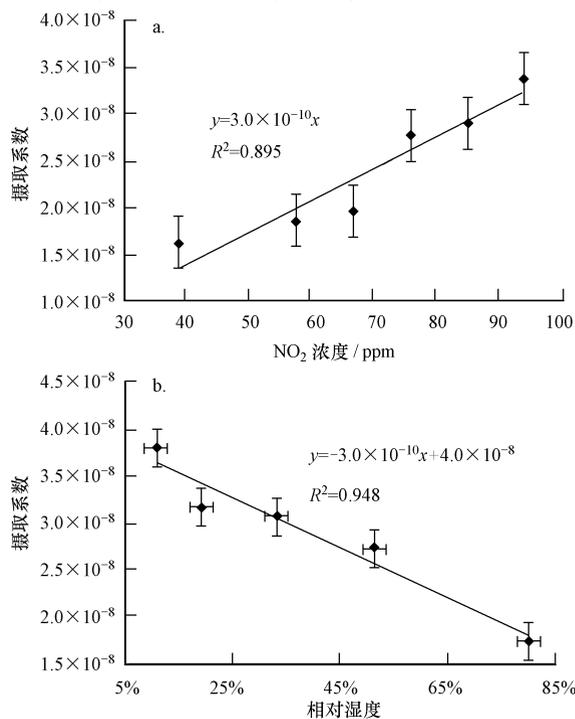


图9 干态(a)和不同相对湿度(b)下 NO_2 在高岭石表面的摄取系数

Fig. 9 Uptake coefficient of the reaction of NO_2 on kaolinite surface under the dry condition (a) and humid condition (b)

相对湿度的增加会导致摄取系数的下降。

4 结论 (Conclusions)

本文以 DRIFTS 为主要研究手段, 对 NO₂ 在高岭石表面的非均相反应机理进行了系统研究, 结果发现, NO₂ 在高岭石表面发生歧化反应生成了硝酸和亚硝酸; 湿度对非均相反应具有重要影响, 干态下 NO₂ 在高岭石表面的非均相反应为二级反应, 湿态下为一级反应; 有水汽存在时会增加非均相反应的持续能力, 但相对湿度的增加会使摄取系数降低。

责任作者简介: 朱彤 (1962—), 男, 教育部长江学者特聘教授, 博士生导师, 国家杰出青年基金获得者, 享受国务院政府特殊津贴. 研究领域为大气化学和大气环境污染, 主要研究方向为大气化学反应动力学、大气环境与健康、青藏高原大气化学、地-气物质交换. E-mail: tzhu@ pku. edu. cn.

参考文献 (References):

- Al-Abadleh H A, Krueger B J, Ross J L, *et al.* 2003. Phase transitions in calcium nitrate thin films [J]. *Chem Commun*, 22: 2796-2797
- Baulch D L, Cox R A, Crutzen P J, *et al.* 1982. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement I. CODATA task group on chemical kinetics [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 11: 327-495
- Borensen C, Kirchner U, Scheer V. 2000. Mechanism and kinetics of the reactions of NO₂ or HNO₃ with alumina as a mineral dust model compound [J]. *J Phys Chem A*, 104(21): 5036-5045
- Febo A, Perrino C, Allegrini I. 1996. Measurement of nitrous acid in Milan, Italy, by DOAS and diffusion denuders [J]. *Atmos Environ*, 30 (21): 3599-3609
- Finlayson-Pitts B J. 1983. Reaction of NO₂ with NaCl and atmospheric implications of NOCl formation [J]. *Nature*, 306(15): 676-677
- Finlayson-Pitts B J, Wingen L M, Sumner A L, *et al.* 2003. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 5(2): 223-242
- Goodman A L, Miller T M, Grassian V H. 1998. Heterogeneous reactions of NO₂ on NaCl and Al₂O₃ particles [J]. *J Vacuum Sci & Technol a-Vacuum Surf Films*, 16(4): 2585-2590
- Huong P V, Desbat B. 1975. Infrared and Raman-spectra of hydroxonium salts, H₃O⁺ Cl⁻, H₃O⁺ Br⁻ and H₃O⁺ S₆Cl₆⁻ [J]. *Spectrochim Acta Part a-Mol Biomol Spec*, 31: 1109-1114
- Jenkin M E, Cox R A, William D J. 1988. Laboratory studies of the kinetics and formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapor [J]. *Atmos Environ*, 22: 487-498
- Keene W C, Pszenny, Sievering H, *et al.* 1990. The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 4(4): 407-430
- Langer S, Pemberton R S, Finlayson-Pitts B J. 1997. Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixtures with NO₂: A key role for hydrates in the kinetics and mechanism [J]. *J Phys Chem A*, 101(7): 1277-1286
- Li H J, Zhu T, Ding J, *et al.* 2006. NO₂ Heterogeneous reaction of NO₂ on the surface of NaCl particles [J]. *Sci China Ser (B: Chemistry)*, 49(4): 371-378
- Li H J, Zhu T, Zhao D F, *et al.* 2010. Kinetics and mechanisms of heterogeneous reaction of NO₂ on CaCO₃ surfaces under dry and wet conditions [J]. *Atmos Chem Phys*, 10, 463-474
- Li X, Maring H, Savoie D, *et al.* 1996. Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds [J]. *Nature*, 380(6573): 416-419
- Liu Y J, Zhu T, Zhao D F. 2008. Investigation of the hygroscopic properties of Ca(NO₃)₂ and internally mixed Ca(NO₃)₂/CaCO₃ particles by micro-Raman spectrometry [J]. *Atmos Chem Phys*, 8: 7205-7215
- Mamane Y G, Gottlieb J. 1992. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles-A single particle approach [J]. *Atmos Environ*, 26: 1763-1769
- Miller T M, Grassian V H. 1998. Heterogeneous chemistry of NO₂ on mineral oxide particles: Spectroscopic evidence for oxide-coordinated and water-solvated surface nitrate [J]. *Geophys Res Lett*, 25(20): 3835-3838
- Nakamoto K. 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A (2nd edition) [M]. New York: John Wiley & Sons. 221-247
- Peters S J, Ewing G E. 1996. Reaction of NO₂(g) with NaCl (100) [J]. *J Phys Chem*, 100(33): 14093-14102
- Rivera-Figueroa A M, Sumner A L, Finlayson-Pitts B J. 2003. Laboratory studies of potential mechanisms of renoxification of tropospheric nitric acid [J]. *Environ Sci & Technol*, 37(3): 548-554
- Svensson R, Ljungstrom E, Lindqvist O. 1987. Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapor [J]. *Atmos Environ*, 21: 1529-1539
- Ullerstam M, Vogt R, Langer S, *et al.* 2002. The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 4(19): 4694-4699
- Ullerstam M, Johnson M S, Vogt R, *et al.* 2003. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust [J]. *Atmos Chem Phys*, 3: 2043-2051
- Underwood G M, Miller T M, Grassian V H. 1999. Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles [J]. *J Phys Chem A*, 103(31): 6184-6190
- Underwood G M, Li P, Usher C R, *et al.* 2000. Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces with a Knudsen cell reactor [J]. *J Phys Chem A*, 104(4): 819-829
- Underwood G M, Li P, Al-Abadleh H, *et al.* 2001. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles [J]. *J Phys Chem A*, 105(27): 6609-6620
- Yoshitake H. 2000. Effects of surface water on NO₂-NaCl reaction studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIRS) [J]. *Atmos Environ*, 34(16): 2571-2580
- Zhang Y, Carmichael G R. 1999. The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia: A model study [J]. *J Appl Meteor*, 38(3): 353-366
- Zhang Z F, Zhu T, Zhao D F, *et al.* 2009. Heterogeneous reaction of NO₂ on the surface of mineral dust particles [J]. *Prog Chem*, 3: 282-287