化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

研究论文
Article

DOI: 10.6023/A18090401

# $NH_3$ 与 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物表面的非均相反应

唐思群[a,b] 马玲玲*[,a] 罗敏[a] 张朝晖[c] 邱烨[c]
冯烁[c] 夏传琴[b] 金永东[b] 徐殿斗*[,a]

([a]中国科学院高能物理研究所核技术应用研究中心 北京 100049)
([b]四川大学化学学院 成都 610064)
([c]北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心 北京 100026)

**摘要** 使用离子色谱分析了常温、常压、湿润和氧气存在条件下, $NH_3$ 和 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物表面非均相反应的产物及其受 $NH_3$ 浓度、反应时间等的影响; 并定量分析了 $NH_3$、$Cl_2$、$SO_2$ 和 $NO_2$ 单独及共存条件下, $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 等二次无机颗粒物的生成总量. 结果表明: $NH_3$ 和 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面具有协同作用, 2 h 后 $Cl^-$的生成总量可达 589.65 μg, 其生成量随时间延长而不断增加. 表面氯化物的生成量在 $NH_3$ 浓度为 400 ppm 时达到峰值, 且随 $NH_3$ 浓度的增加呈先增加而后减少的趋势. 活性氯存在下, $NH_3$ 对颗粒物表面 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的生成有促进作用, 且四种气体共存时复合正反馈效应最明显. 同时, 本研究对 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 在颗粒物表面的非均相反应机理及活性氯和氨的排放对大气中二次无机颗粒物的贡献进行了探讨.

**关键词** 非均相反应; 二次无机颗粒物; $NH_3$; $Cl_2$

# Heterogeneous Reaction of $NH_3$ and $Cl_2$ on the Surface of $\gamma$-$Al_2O_3$ Particles

Tang, Siqun[a,b] Ma, Lingling*[,a] Luo, Min[a] Zhang, Zhaohui[c] Qiu, Ye[c]
Feng, Shuo[c] Xia, Chuanqin[b] Jin, Yongdong[b] Xu, Diandou*[,a]

([a] *Division of Nuclear Technology and Applications, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)
([b] *College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064*)
([c] *Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Technology Centre, Beijing 100026*)

**Abstract** The effect of $NH_3$ concentration, reaction time and other conditions on the heterogeneous reaction of $NH_3$ and $Cl_2$ on the surface of $\gamma$-$Al_2O_3$ particles was investigated at the room temperature, pressure and in the presence of oxygen by ion chromatography (IC). The formation of the surface species ($Cl^-$, $NO_3^-$, and $SO_4^{2-}$) via both individual reaction and co-existing reaction of $NH_3$, $Cl_2$, $SO_2$ and $NO_2$ on the surface of $\gamma$-$Al_2O_3$ was investigated as well. The results revealed that $NH_3$ (400 ppm) and $Cl_2$ (400 ppm) had synergistic effect on the surface $\gamma$-$Al_2O_3$, and the total yield of $Cl^-$ was 589.65 μg after reaction of 2 h. The formation of the surface chlorides increased firstly and then decreased with the increase of ammonia concentration, and the maximum yield of $Cl^-$ was reached at 400 ppm of $NH_3$. In the presence of active chlorine, $NH_3$ significantly promoted the generation of the adsorptive species on the surface, such as $Cl^-$, $NO_3^-$ and $SO_4^{2-}$, and the most obvious synergistic effect was induced to form on the conditions of four gases co-existence. The heterogeneous reaction mechanism of $NH_3$ with $Cl_2$ and the influence on the atmospheric environment were also discussed as well. Additionally, the mixing ratios used in the study are extremely high compared with ambient levels, which could be as a simulation to explore whether the synergistic effect obtained in this paper are also present in the real ambient conditions. We have studied a relatively low mixing ratios for heterogeneous reaction experiments, but the content of nitrate and chloride on the surface of $\gamma$-$Al_2O_3$ were lower than the limit of detection of ion chromatography. Therefore, other researches such as Knudsen cell and smog chamber study, field monitoring, and mode study are also worth for exploring in future study. The results of this study could provide reference data for the study of the contribution of active chlorine and ammonia to the formation of secondary inorganic particles.

**Keywords** heterogeneous reaction; secondary inorganic particles; $NH_3$; $Cl_2$

* E-mail: malingling@ihep.ac.cn; xudd@ihep.ac.cn
Received September 25, 2018; published December 3, 2018.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U1832212, 11405184, 11575210, 91643206) and the Key Deployment Projects of Chinese Academy of Sciences (No. ZDRW-CN-2018-1).
项目受国家自然科学基金(Nos. U1832212, 11405184, 11575210, 91643206)和中科院重点部署项目(No. ZDRW-CN-2018-1)资助.

 © 2019 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

## 1 引言

近年来, 灰霾污染已经成为一个严重的环境问题, 也是诱发各种疾病的重要因素之一[1]. 水溶性无机盐离子是灰霾天气中气溶胶的重要化学组分, 其中 $NH_4^+$、$Na^+$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$等阳离子和 $SO_4^{2-}$、$NO_3^-$、$Cl^-$等阴离子, 主要是由 $NH_3$、$SO_2$、$NO_2$ 等大气前体污染物通过均相成核或在大气细颗粒物表面的非均相反应产生. 这些水溶性无机盐离子是可吸入颗粒物的主要成分, 可通过吸收和散射太阳辐射直接影响气候, 也可以通过云凝结核的形式改变云的分布和光学性质而间接影响气候, 且在灰霾天气条件下的浓度比清洁天高出数倍, 是雾霾形成的主要推手之一[2,3].

$NH_3$ 作为大气中最重要的碱性气体, 是灰霾天气二次无机颗粒物爆发式增长的重要前体物, 对气溶胶的形成和老化至关重要[4]. 外场监测发现大气中 $NH_3$ 的浓度越高, $NO_2$ 和 $SO_2$ 的衰减速率越快, 尤其是在高浓度气溶胶存在时, 更容易发生气-粒转化[5]. $NH_3$ 排入大气后与 $SO_2/NO_2$ 转化形成的硫酸/硝酸反应, 生成硫酸铵/硝酸铵等二次无机颗粒物, 铵盐是 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子的主要存在形式[6]. 近年来, 随着对灰霾成因认识的加深, $NH_3$ 排放量及其在大气复合条件下对新粒子生成和增长的影响已成为大气环境领域的研究热点. $NH_3$ 排放源包括农牧业源和工业源等人为源和海洋源等自然源. 我国每年 $NH_3$ 的排放量超过美国和欧洲的总和, 大约为 1000 万 t, 而畜牧养殖和氮肥施用约占大气 $NH_3$ 排放量的 90%[7]. 作为农业大国, 研究有 $NH_3$ 参与的非均相反应对探究我国大气中二次无机颗粒物的形成转化机制及灰霾的成因具有重要意义.

目前, 关于典型气态物质非均相反应过程的实验室研究较多, 但主要集中于 $NO_2$、$SO_2$、$O_3$、$H_2O_2$、$NH_3$ 和挥发性有机物等气相部分的研究[8~12], 而对于大气中另一类重要的氧化性物质——活性卤素的研究鲜有报道. 活性卤素(RHS)是大气对流层中另一类氧化性极强的物质, 主要包括 X、$X_2$、XO、OXO、HOX、$XNO_2$ (X 和 Y 代表 F、Cl、Br、I 等卤素原子)等活性物质. RHS 主要来源于海盐气溶胶的光化学反应、垃圾焚烧、工业生产等过程, 能参与大气对流层中许多化学过程, 影响大气气溶胶的生成[13,14]. 分子氯($Cl_2$)可以 10～100 ppt $Cl_2$ $h^{-1}$ 的速率光解产生 Cl•, 从而影响大气中硫和碳氢化合物的氧化、硝酸的产生、OH•/$HO_2$ 和 NO/$NO_2$ 的比率等[15~17]. $Cl_2$ 不仅存在于相对洁净的空气中, 如海洋或沿海地区, 也存在于受污染的大气中[18,19]. 目前, 国内对 $Cl_2$ 在大气化学中作用的研究尚未得到足够的关注, 尤其是其对硝酸盐、硫酸盐等物质的产生、氯化物的形成以及与其他污染物质的相互作用缺乏深入系统的实验研究. 目前, 国内外有关 $NH_3$ 与 $Cl_2$ 在细颗粒表面气-粒转化影响的模拟研究鲜有报道.

本工作以 $\gamma$-$Al_2O_3$ 作为细矿质颗粒物的代表, 利用离子色谱(Ion chromatography, IC)技术定量分析 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面非均相反应的产物, 讨论了 $NH_3$ 浓度、反应时间对表面氯化物生成量的影响及 $NH_3$、$Cl_2$、$SO_2$ 和 $NO_2$ 单独和共存条件下, $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的生成情况, 并对 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物表面非均相反应的可能机理进行了推导.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面的非均相反应

图 1 为三种组合的无机气体在各体系中分别反应 2 h 后, 反应产物提取液中 $Cl^-$的生成情况. 采用合成空气(Air)将 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 的浓度均稀释到 400 ppm. 由图 1 可知, 当空气与颗粒物作用时, $Cl^-$的生成量小于 15 μg, 可看做空白对照实验. 当反应体系中只存在 $Cl_2$ 时, $Cl^-$的生成量为 29.55 μg, 主要来源于反应管中的微弱的气相反应. 但是, 当反应体系中 $Cl_2$、$\gamma$-$Al_2O_3$ 同时存在时, $Cl^-$的生成量为 324.43 μg, 远远高于气相反应时 $Cl^-$的生成量, 说明 $Cl_2$ 主要在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面发生多相反应生成了 $Cl^-$, 这与我们前期的实验结果一致[20]. 当 $NH_3$ 引入后, 在不含 $\gamma$-$Al_2O_3$ 情况下, $Cl^-$的生成量是 $Cl_2$ 单独反应时的 3 倍, 说明 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 之间可以发生气相反应. 当三者共存时, $Cl^-$的生成量最大, 即颗粒物的存在极大地促进了表面氯离子的生成. 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 共存下, $NH_3$ 和 $Cl_2$ 组合中 $Cl^-$的生成量是 $Cl_2$ 单独存在时的 2 倍, 可见, $NH_3$ 对 $Cl^-$的形成有明显的促进作用.

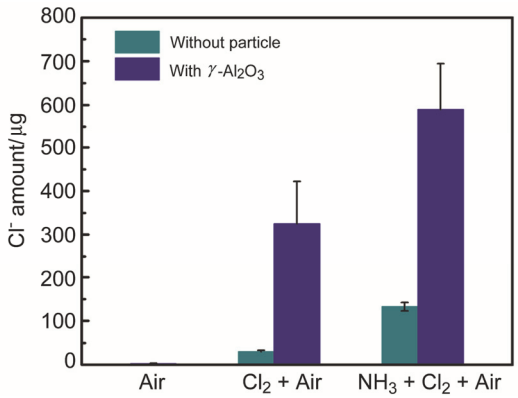


**图 1** 400 ppm $Cl_2$ 和 400 ppm $NH_3$ 单独或共存条件下在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面反应 2 h 后 $Cl^-$的生成量($n$=3)

**Figure 1** IC results of chloride ($Cl^-$) production formed on $\gamma$-$Al_2O_3$ during exposure to different pollution gases for 2 h. T=room temperature; P=1 Torr; RH≈80%; $[Cl_2]_0$=400 ppm, $[NH_3]_0$=400 ppm. Error bars represent the sample standard deviation ($n$=3)

$\gamma$-$Al_2O_3$ 作为典型的矿质气溶胶, 具有比表面积大、分布广泛、粒径小等特点, 在大气传输过程中不仅可以跨区域吸附和释放污染物, 而且其活性表面为大气物理和化学转化提供了天然的反应床, 有利于污染物的进一步转化和积聚[21,22]. 在本实验中, $\gamma$-$Al_2O_3$ 可以促进分子氯向氯化物的转化, 证实了大气中的 $Cl^-$除了来源于海

 © 2019 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

洋气溶胶的远距离传输和化石燃料的燃烧外，还可能来源于大气非均相反应. 另外，$NH_3$ 和 $Cl_2$ 在非均相反应中具有复合正反馈效应，这种效应将改变大气中 $Cl_2$ 的浓度和含氯物质在气-固相之间的分配，而 $Cl_2$ 作为 Cl•生成的重要前体物，其在大气中的变化将改变大气的氧化性和大气光化学循环，进而可能对灰霾的形成产生贡献.

## 2.2 $NH_3$ 浓度对非均相反应的影响

图 2 为 400 ppm $Cl_2$ 共存下，$\gamma$-$Al_2O_3$ 表面 $Cl^-$ 生成量随 $NH_3$(0～800 ppm)浓度的变化关系图. 由图 2 可知，颗粒物表面 $Cl^-$ 生成量随着 $NH_3$ 浓度先增加，在 400 ppm $NH_3$ 浓度时，$Cl^-$ 生成量达到峰值(589.65 μg)，随后 $NH_3$ 浓度再增加，$Cl^-$ 生成量则急速降低. 此结果表明，少量 $NH_3$ 的存在能在一定 $Cl_2$ 浓度范围内提高 $Cl_2$ 的转化速率并增加表面氯化物的生成量. 然而，当 $NH_3$ 的浓度超过 400 ppm 时，随着 $NH_3$ 浓度的增加，$Cl^-$ 的生成量大大降低. 这可能是由于高浓度的 $NH_3$ 与 $Cl_2$ 在混合球中发生气相反应的几率增加，从而导致进入反应管的气体的实际浓度大大降低. 因此，在大量 $NH_3$ 存在时，$NH_3$ 与 $Cl_2$ 的气相反应占主导地位.

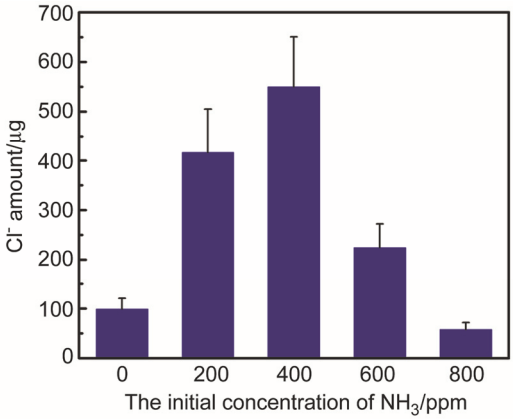


**图 2** 不同 $NH_3$ 浓度和 400 ppm $Cl_2$ 反应时 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面氯化物的生成量(已扣除空白，$n$=3)

**Figure 2** The amounts of $Cl^-$ formed on the $\gamma$-$Al_2O_3$ with $Cl_2$ under different initial $NH_3$ concentrations. T=room temperature; P=1 Torr; RH≈80%; $t$=120 min; $[Cl_2]_0$=400 ppm. Error bars represent the sample standard deviation ($n$=3)

上述结果表明，少量 $NH_3$ 的存在，将改变原有矿质气溶胶的表面性质，颗粒物表面非均相反应为主导，促进了污染气体向无机颗粒的转化，有利于大气中二次无机粒子的增加，这种影响可通过颗粒物的生成造成区域性的气候变化，亦可通过长程传输影响全球气候. 在富氨区，气相反应和非均相反应相互竞争，增加了污染气体对气候、空气质量影响的复杂性. 因此，氨的排放增加了大气颗粒物的浓度，合理控制氨的排放量，有利于减少大气中无机气溶胶(SIA)的含量进而可降低灰霾天气发生的几率.

## 2.3 反应时间对非均相反应生成物的影响

图 3 比较了 $Cl_2$ 单独和与 $NH_3$ 共存时表面产物随时间变化的规律. 当反应体系中只有 $Cl_2$ 时，$Cl^-$ 在反应初期呈线性增长，且在反应开始后 60 min 时，$Cl^-$ 的生成量可达 190.65 μg. 反应 240 min 后，$Cl^-$ 的生成量趋于稳定，可能是由于 $Cl^-$ 吸附于 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面，占据了表面羟基等活性位点而使反应达到相对平衡所致. 相对于单独反应，$NH_3$ 和 $Cl_2$ 共存明显促进了表面产物 $Cl^-$ 的生成，且在 420 min 内，反应仍未达到平衡，说明 $NH_3$ 和 $Cl_2$ 的复合正反馈效应在一定时间范围内具有持续性.

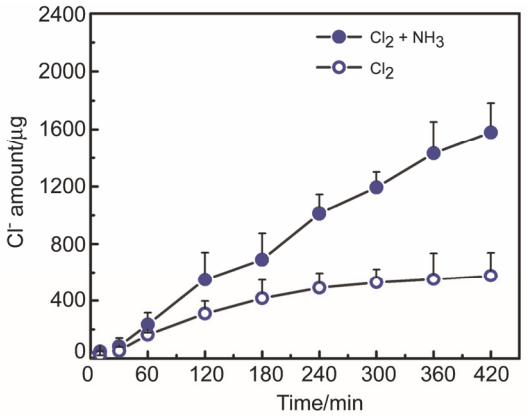


**图 3** 400 ppm $NO_2$ 和 400 ppm $Cl_2$ 单一或共存时在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物上 $Cl^-$ 生成量随时间变化的关系曲线(已扣除空白，$n$=3)

**Figure 3** The amounts of $Cl^-$ formed on the $\gamma$-$Al_2O_3$ as a function of reaction time: $[NH_3]_0$=400 ppm; $[Cl_2]_0$=400 ppm; T=room temperature; P=1 Torr. RH≈80%; Error bars represent sample standard deviation ($n$=3)

## 2.4 $NH_3$、$Cl_2$、$SO_2$ 及 $NO_2$ 单独和共存的非均相反应

图 4 是 $NH_3$、$Cl_2$、$SO_2$ 及 $NO_2$ 单独和共存条件下，$\gamma$-$Al_2O_3$ 表面 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的生成量. 由图 4 可知，当气体浓度相同反应时间相同时，$NH_3$ 的共存均促进了三种表面无机离子的生成($Cl_2$+$SO_2$ 除外)，表明 $NH_3$ 的存在增强了气体之间的反应，同时有 $Cl_2$ 参与的非均相反应的无机离子的生成量也大于没有 $Cl_2$ 的气氛，这可能是湿润条件下，$Cl_2$ 的氧化性促进了 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面的气-粒转化. 如图 4B 和 4C 所示，$Cl_2$ 和 $NO_2$ 共存和 $SO_2$ 和 $NO_2$ 共存的复合正反馈效应对表面 $NO_3^-$ 贡献量远大于 $NH_3$ 和 $NO_2$ 共存时的贡献量，$Cl_2$ 和 $SO_2$ 共存及 $SO_2$ 和 $NO_2$ 共存的复合正反馈效应对表面 $SO_4^{2-}$ 贡献量远大于 $NH_3$ 和 $SO_2$ 共存时的贡献量，这可能是由于 $NH_3$ 与其他气体的酸碱相互作用不会改变原有的氧化路径，只是增加了其吸附；而 $Cl_2$ 和 $NO_2$、$SO_2$ 和 $NO_2$、$Cl_2$ 和 $SO_2$ 的共存则增加了氧化的新路径，因此对于 $NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的生成促进更为明显. 由图 4C 可知，各体系表面 $SO_4^{2-}$ 的生成总量远小于表面 $Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 的生成总量，可能是因为 $SO_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面的反应主要生成亚硫酸盐[23]. 当四种气体共存时，表面 $Cl^-$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的生成量最大，分别为 1138.79、1173.54 和 32.81 μg. 因此，四种气体共存时在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面的 SIA 的生成量最大.

 © 2019 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

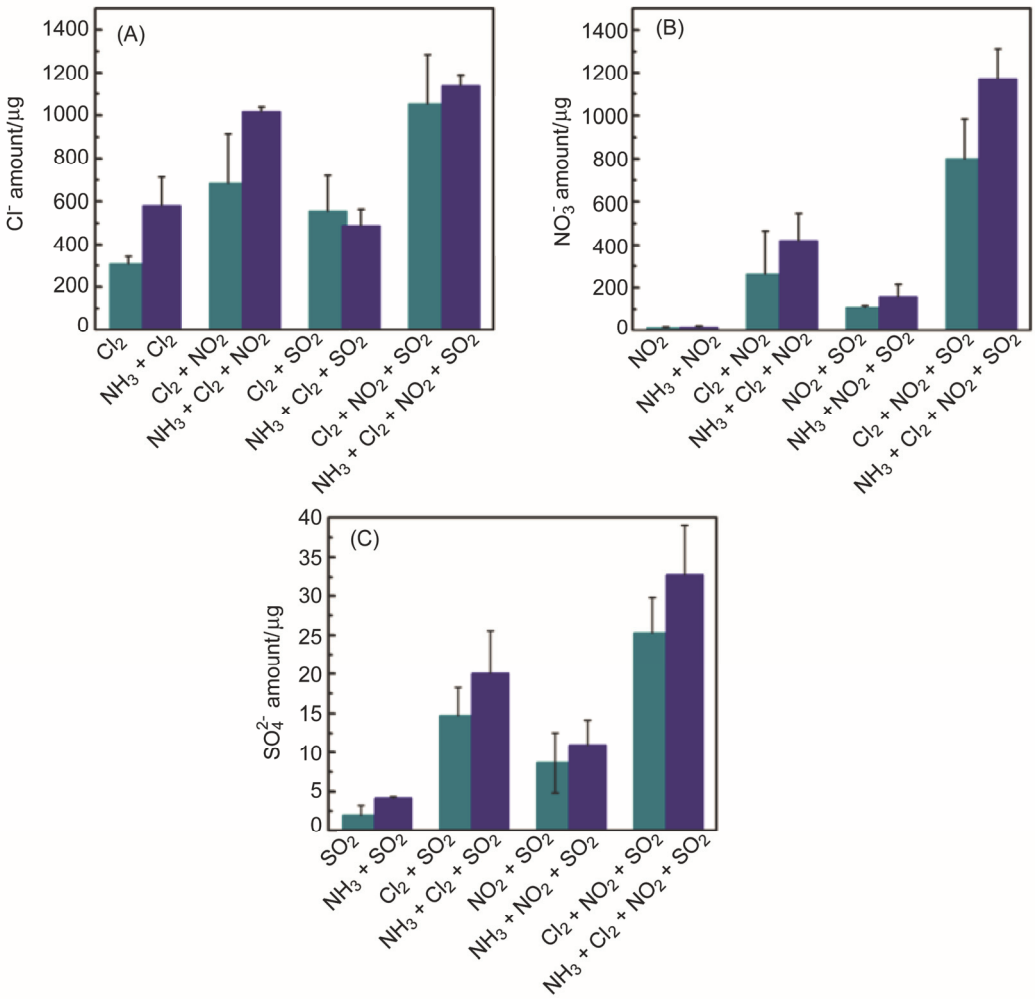


**图 4** 400 ppm $NO_2$、400 ppm $SO_2$、400 ppm $NH_3$ 和 400 ppm $Cl_2$ 单独和共存反应相同时间后(2 h)表面(A) $Cl^-$、(B) $NO_3^-$ 和(C) $SO_4^{2-}$ 吸附物种的生成总量(已扣除空白, $n$=3)

**Figure 4** Comparison of the amounts of (A) $Cl^-$, (B) $NO_3^-$ and (C) $SO_4^{2-}$ formed on the $\gamma$-$Al_2O_3$ as a function of reaction time: $[NH_3]_0$=400 ppm; $[Cl_2]_0$=400 ppm; $[SO_2]_0$=400 ppm; T=room temperature; P=1 Torr; RH≈80%. Error bars represent sample standard deviation ($n$=3)

我国相继开展了 $SO_2$、$NO_x$、颗粒物和挥发性有机物等大气污染物的减排工作, 而对 $NH_3$ 的排放控制则进展缓慢[24~26]. 2005 至 2012 年, 我国每年 $NH_3$ 排放总量在 8.4～18.3 Tg 之间, 是全世界氨排放量最大的国家, 且随着快速的经济发展, 我国 $NH_3$ 的排放量也在不断递增[27,28]. 上述研究结果表明, $NH_3$ 排放量的增加会抵消部分 $NO_x$ 和 $SO_2$ 减排所带来的细颗粒物浓度的降低, 不利于改善空气质量. $NH_3$ 与大气污染气体的共存, 会加速颗粒物表面二次无机水溶性离子生成速率, 因此, 合理的控制 $NH_3$ 的排放是降低灰霾发生的手段之一.

## 3 反应机理初探

$NH_3$ 与 $Cl_2$ 的气相反应生成铵盐[29,30], 如式(1); $Cl_2$ 和 $\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物的反应生成表面氯化物[31], 如式(2). 在较高相对湿度条件下, 颗粒物表面会形成水膜, 使反应接近液相反应, $Cl_2$ 吸附并与水分子作用, 生成吸附 HOCl 和吸附 HCl, 如式(3). $NH_3$ 与产生的吸附物质反应生成铵盐, $NH_2Cl$ 可以和吸附水继续反应生成新的吸附物质和 $NH_3$[32,33], 如式(4)～(6). 因此, $NH_3$ 这种碱性气体可以看做是催化剂和中和物质, 其存在可以不断促进表面氯化物的产生.

$$Cl_{2(g)}+2NH_{3(g)}\rightarrow NH_2Cl_{(g)}+NH_4Cl_{(s)} \quad (1)$$

$$Al_2O_3+3Cl_{2(ad)}\Leftrightarrow 2AlCl_{3(surface)}+3/2O_{2(g)} \quad (2)$$

$$Cl_{2(g)}+H_2O_{(ad)}\leftrightarrow HOCl_{(ad)}+HCl_{(ad)} \quad (3)$$

$$NH_{3(g)}+HOCl_{(ad)}\rightarrow NH_2Cl_{(g)}+H_2O \quad (4)$$

$$NH_{3(g)}+HCl_{(ad)}\rightarrow NH_4Cl_{(s)} \quad (5)$$

$$NH_2Cl_{(g)}+H_2O_{(ad)}\rightarrow 3HCl_{(ad)}+HOCl_{(ad)}+N_{2(g)}+2NH_{3(g)} \quad (6)$$

$NO_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面生成 $NO_2^-$ 和 $NO_3^-$, $NO_2^-$ 已被广泛证实是该非均相反应的中间产物, 它可以通过 Eley-Rideal (ER)型机理和气态的 $NO_2$ 反应生成 $NO_3^-$ 或者通过 Langmuir-Hinshelwood (LH)型机理与 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表

 © 2019 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

面的另一个 $NO_2^-$ 反应生成 $NO_3^-$，体系中的 $O_2$ 再将 NO 氧化为 $NO_2$，使反应不断循环进行[34,35]，如式(7)～(10). $SO_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面主要生成 $SO_3^{2-}$ [36,37]，如式(11)，(12)，但在 $NO_2+SO_2$ 体系中可能生成了新的 $N_2O_4$ 中间体，将 $SO_3^{2-}$ 氧化为 $SO_4^{2-}$ [38]. $Cl_2$ 具有较强的氧化性，可以把 $NO_2^-/SO_3^{2-}$ 转化为 $NO_3^-/SO_4^{2-}$，同时也增加了 $Cl^-$ 的生成量[39~42]，如式(13)～(16). $NH_3$ 与 $\gamma$-$Al_2O_3$ 相互作用时，活性位点吸附 $NH_3$ 后提高了氧化物表面的碱性，更容易与 $NO_2^-$、$SO_3^{2-}$ 等质子接受体形成复合物，从而利于表面亚硝酸盐和亚硫酸盐的稳定存在并进一步氧化. 因此，当四种气体共存时，在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面的二次无机颗粒物的生成量最大.

$$2NO_{2(g)}+2(AlO)-OH\rightarrow (AlO)^+NO_{3\ (ad)}^-+(AlO)^+NO_{2\ (ad)}^-+H_2O \quad (7)$$

$$2(AlO)^+NO_{2}^-(ad)\rightarrow (AlO)^+NO_{3\ (ad)}^-+NO_{(g)}\ LH \quad (8)$$

$$2(AlO)^+NO_{2}^-(ad)+NO_{2(g)}\rightarrow (AlO)^+NO_{3\ (ad)}^-+NO_{(g)}\ ER \quad (9)$$

$$NO+O_2\rightarrow NO_2 \quad (10)$$

$$SO_{2(g)}+2(AlO)-OH\rightarrow [(AlO)^+]_2SO_{3\ (ad)}^{2-}+H_2O_{(ad)} \quad (11)$$

$$SO_{2(g)}+H_2O_{(ad)}\leftrightarrow H_2SO_{3(ad)}\leftrightarrow H^+ + HSO_{3\ (ad)}^- \quad (12)$$

$$NO_{2\ (ad)}^-+Cl_2+H_2O\rightarrow NO_{3\ (ad)}^-+2Cl_{(ad)}^-+2H^+ \quad (13)$$

$$Cl_{2(g)}+NO_{2\ (ad)}^-\rightarrow ClNO_{2(g)}+2Cl_{(ad)}^- \quad (14)$$

$$ClNO_{2(g)}+H_2O_{(ad)}\rightarrow HCl+HNO_3 \quad (15)$$

$$HOCl_{(ad)}+HSO_{3\ (ad)}^-\rightarrow HCl+HSO_{4\ (ad)}^{2-} \quad (16)$$

## 4 结论

$\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物的存在对 $Cl_2$ 向 $Cl^-$ 转换有促进作用，$NH_3$ 的存在加速了该转换，$NH_3$ 和 $Cl_2$ 在 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面存在明显的复合正反馈效应. $Cl_2$ 在颗粒物上的吸附随着氨气浓度的提高而呈现先增加后降低的趋势. 在一定湿度和时间范围内，$NH_3$ 和 $Cl_2$ 的复合效应具有持续性. 将 $SO_2$ 或 $NO_2$ 引入 $NH_3+Cl_2$ 体系后显著提高了 $Cl^-$ 的生成量，且 $NO_2+NH_3+Cl_2$ 条件下较 $SO_2+NH_3+Cl_2$ 条件下更明显. 在 $NO_2+SO_2+NH_3+Cl_2$ 体系中，各气体与 $\gamma$-$Al_2O_3$ 表面活性位点相互作用，使复合效应明显，生成的硫酸盐、硝酸盐和氯化物等 SIA 的总量最大. 本文的研究结果可为研究典型气体在矿质颗粒物表面的化学反应过程、耦合机理和影响因素提供数据参考，也可以为研究我国大气复合污染条件下灰霾的形成机制提供新的视角. 另外，本实验中所有典型气态污染物的浓度远高于真实大气环境下的浓度，需要探究本论文所得到的协同效应是否也存在于真实复合污染的大气环境中，因此可以考虑采用诸如烟雾箱等其他实验室模拟手段来进行真实环境情况下的模拟，或者结合野外监测，深入研究其具体的反应机制.

## 5 实验部分

### 5.1 试剂与仪器

矿质细颗粒物的代表物为 $\gamma$-$Al_2O_3$(纯度≥99.999%，美国 Alfa Aesar 公司). 使用前，用蒸馏水反复洗涤、离心，直到上清液中水溶性无机离子的浓度在离子色谱仪检测限以下. 将洗净的 $\gamma$-$Al_2O_3$ 烘干并研磨 30 min，干燥恒重后，置于干燥器中保存. 由 ASAP 2020 BET 比表面仪和孔径分布测得处理后颗粒物的比表面积为 291.81 $m^2\cdot g^{-1}$，平均孔径为 6.53 nm.

配气系统包括五路气体: $NH_3$ 标准气体(1.0%，$N_2$ 填充)、$NO_2$ 标准气体(0.99%，$N_2$ 填充)、$SO_2$ 标准气体(1.0%，$N_2$ 填充)、$Cl_2$ 标准气体(1.0%，$N_2$ 填充)和合成空气(80% $N_2$+20% $O_2$，纯度≥99.999%)，根据实验需要使用质量流量控制器(MFC)控制各路气体的流量，总流量为 100 sccm. 携带水汽的合成空气作为稀释气体，也用于控制反应室中的相对湿度. 实验所用的气体均购置于北京海谱气体有限公司.

用配有 KOH 自动淋洗发生器的 ICS-5000 离子色谱仪(美国 Dionex 公司)来分析无机离子. 分析柱(IonPac™ AS19)、保护柱(IonPac™ AG19)和电解抑制器(ASRS-4mm)采用 5～50 $mmol\cdot L^{-1}$ KOH 溶液梯度洗脱. 梯度洗脱程序为: 流速为 1.0 $mL\cdot min^{-1}$，进样量为 25 μL，检测时间为 55 min. 阴离子标准曲线的相关系数均优于 0.997，方法检出限(以信噪比为 3 计算)均低于 0.020 $mg\cdot L^{-1}$. 检测中使用的不同浓度阴离子溶液由阴离子标准溶液(国家标准物质中心)稀释获得.

### 5.2 实验过程

准确称取 200 mg 处理后的 $\gamma$-$Al_2O_3$ 颗粒物，平铺于反应管中段的 G2 砂芯板上，放置于暗室中. 以空气为载气，反应气体在混合球内充分混合后带入非均相反应管，并与颗粒物进行作用. 在室温[(291±1) K]下反应一定时间后，将颗粒物全部取出，并用二次水冲洗砂芯板和反应管内壁，电热板上将水溶液蒸发至约 1 mL 左右. 用 10 mL 二次水超声提取 30 min，离心后取上清液，经 0.22 μm 的针式水性微孔过滤膜过滤，采用 IC 检测，最后换算出颗粒物表面阴离子生成的总质量(单位为 μg)，每个样品重复测量三次. 实验装置如图 5 所示.

 © 2019 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

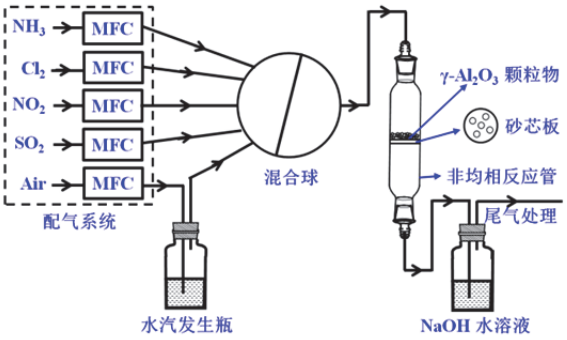


**图 5** 非均相反应装置和气路图

**Figure 5** Schematic diagram of experimental setup. MFC: mass flow controller

## References


[1] Kang, W.-B.; Xia, Y.; Wang, J.; Wang, W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 694. (康文斌, 夏耘, 王骏, 王炜, 化学学报, **2016**, *74*, 694.)

[2] Zhu, T.; Sang, J.; Zhao, D.-F. *Sci. Sinica Chim.* **2010**, *40*, 1731. (朱彤, 尚静, 赵德峰, 中国科学: 化学, **2010**, *40*, 1731.)

[3] Hu, M.; Shang, D.-J.; Guo, S.; Wu, Z.-J. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 385. (胡敏, 尚冬杰, 郭松, 吴志军, 化学学报, **2016**, *74*, 385.)

[4] Zhang, R.; Wang, G.; Guo, S.; Zamora, M.-L.; Ying, Q.; Lin, Y.; Wang, W.; Hu, M.; Wang, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3803.

[5] Behera, S. N.; Sharma, M. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 4015.

[6] Yu, X.-C.; He, K.-B.; Ma, Y.-L.; Duan, F.-K.; Yang, F.-R. *China Environ. Sci.* **2004**, *24*, 53. (余学春, 贺克斌, 马永亮, 段凤魁, 杨复沫, 中国环境科学, **2004**, *24*, 53.)

[7] Xu, W.-B.; Xu, Y.-L.; Tang, X.-L.; Lei, Y.; Wang, J.-N. *China Environ. Sci.* **2016**, *36*, 3531. (薛文博, 许艳玲, 唐晓龙, 雷宇, 王金南, 中国环境科学, **2016**, *36*, 3531.)

[8] Zhao, D.-F.; Song, X.-J.; Zhu, T.; Zhang, Z.-F.; Liu, Y.-J.; Shang, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18*, 2481.

[9] Wu, L.-Y.; Tong, S.-R.; Wang, W.-G.; Ge, M.-F. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 6593.

[10] Clegg, S. M.; Abbatt, J. P. D. *Atmos. Chem. Phys.* **2001**, *1*, 73.

[11] Huang, L. B.; Zhao, Y.; Li, H.; Chen, Z. M. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 10797.

[12] Xie, S. D.; Yu, T.; Zhang, Y. H.; Zeng, L. M.; Qi, L.; Tang, X. Y. *Sci. Total Environ.* **2005**, *345*, 153.

[13] Bedjanian, Y.; Poulet, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4639.

[14] Ge, M.-F.; Ma, C.-P. *Prog. Chem.* **2009**, *21*, 307. (葛茂发, 马春平, 化学进展, **2009**, *21*, 307.)

[15] Agarwal, H.; Stenger, H. G.; Wu, S.; Fan, Z. *Energ. Fuel* **2006**, *20*, 1068.

[16] Ariya, P. A.; Khalizov, A.; Gidas, A. *J. Phy. Chem. A* **2002**, *106*, 7310.

[17] Faxon, C.; Bean, J.; Ruiz, L. *Atmosphere* **2015**, *6*, 1487.

[18] Liao, J.; Huey, L. G.; Liu, Z.; Tanner, D. J.; Cantrell, C. A.; Orlando, J. J.; Flocke, F. M.; Shepson, P. B.; Weinheimer, A. J.; Hall, S. R.; Ullmann, K.; Beine, H. J.; Wang, Y. H.; Ingall, E. D.; Stephens, C. R.; Hornbrook, R. S.; Apel, E. C.; Riemer, D.; Fried, A.; Mauldin, R. L.; Smith, J. N.; Staebler, R. M.; Neuman, J. A.; Nowak, J. B. *Nat. Geosci.* **2014**, *7*, 91.

[19] Liu, X. X; Qu, H.; Huey, G.; Wang, Y. H.; Sjostedt, S.; Zeng, L.; Lu, K. D.; Wu, Y. S.; Hu, M.; Zhu, T.; Zhang, Y. H. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 9588.

[20] Tang, S. Q.; Ma, L. L.; Luo, M.; Zhang, Z. H.; Cao, X. Z.; Huang, Z. L.; Xia, R.; Qiu, Y.; Feng, S.; Zhang, P.; Xia, C. Q.; Jin, Y. D.; Xu, D. D. *Atmos. Environ.* **2018**, *188*, 25.

[21] Gard, E. E.; Kleeman, M. J.; Gross, D. S.; Hughes, L. S.; Allen, J. O.; Morrical, B. D.; Fergenson, D. P.; Dienes, T.; Galli, M. E.; Johnson, R. J.; Cass, G. R.; Prather, K. A. *Science* **1998**, *279*, 1184.

[22] Chen, H. H.; Navea, J. G.; Young, M. A.; Grassian, V. H. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 490.

[23] He, H.; Wang, Y. S.; Ma, Q. X.; Ma, J. Z.; Chu, B. W.; Ji, D. S.; Tang, G. Q.; Liu, C.; Zhang, H. X.; Hao, J. M. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4172.

[24] Xue, W.-B.; Fu, F.; Wang, J.-N.; Tang, G.-Q.; Lei, Y.; Yang, J.-T.; Wang, Y.-S. *China Environ. Sci.* **2014**, *34*, 1361. (薛文博, 付飞, 王金南, 唐贵谦, 雷宇, 杨金田, 王跃思, 中国环境科学, **2014**, *34*, 1361.)

[25] Wang, L.-H.; Zeng, F.-G.; Xiang, W.-L.; Wang, Z.-F.; Yang, W.-Y. *China Environ. Sci.* **2015**, *35*, 2546. (王凌慧, 曾凡刚, 向伟玲, 王自发, 杨文夷, 中国环境科学, **2015**, *35*, 2546.)

[26] Liu, J.; An, X. Q.; Zhu, T.; Zhai, S.-X.; Li, N. *China Environ. Sci.* **2014**, *34*, 2726. (刘俊, 安兴琴, 朱彤, 翟世贤, 李楠. 中国环境科学, **2014**, *34*, 2726.)

[27] Zhang, L.; Chen, Y. F.; Zhao, Y. H.; Henze, D. K.; Zhu, L. Y.; Song, Y.; Paulot, F.; Liu, X. J.; Pan, Y. P.; Lin, Y.; Huang, B. X. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18*, 339.

[28] Liu, L.; Zhang, X. Y.; Xu, W.; Liu, X. J.; Li, Y.; Lu, X. H.; Zhang, Y. H.; Zhang, W. T. *Atmos. Chem. Phys.* **2017** *17*, 9365.

[29] Pepi, F.; Ricci, A.; Rosi, M. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 2085.

[30] Veirs, D. K.; Berg, J. M.; Worl, L. A.; Narlesky, J. E; Dunn, K. A.; Louthan, J. M. R. *J. Nucl. Mat. Manag.* **2010**, *38*, 25.

[31] Réti, F.; Josepovits, V.; Perczel, I. *Appl. Surf. Sci.* **1993**, *65*, 271.

[32] Sisler, H. H.; Neth, F. T.; Drago, R. S.; Yaney, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3906.

[33] Oldfield, J. W.; Todd, B. *Brit. Corros. J.* **1991**, *26*, 173.

[34] Goodman, A. L.; Miller, T. M.; Grassian, V. H. *J. V. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 2585.

[35] Miller, T. M.; Grassian, V. H. *Geophy. Res. Lett.* ***1998***, *25*, 3835.

[36] Mitchell, M. B.; Sheinker, V. N. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7550.

[37] Waqif, M.; Saad, A. M.; Bensitel, M.; Bachelier, J.; Saur, O.; Lavalley, J. C. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1992**, *88*, 2931.

[38] Ma, Q.; Liu, Y.; He, H. *J. Phy. Chem. A* **2008**, *112*, 6630.

[39] Rossi, M. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4823.

[40] Schweitzer, F.; Mirabel, P.; George, C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3942.

[41] Keene, W. C.; Sander, R.; Pszenny, A. A. P.; Vogt, R.; Crutzen, P. J.; Galloway, J. N. *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29*, 339.

[42] Huang, Z. L.; Zhang, Z. H.; Kong, W. H.; Feng, S.; Qiu, Y.; Tang, S. Q.; Xia, C. Q.; Ma, L. L.; Luo, M.; Xu, D. D. *Atmos. Environ.* **2017**, *166*, 403.


(Lu, Y.)

 © 2019 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 