

北京市区大气中单个硝酸盐粒子的特征^{*}

张代洲

(北京大学环境科学中心, 北京 100871)

摘 要 本文采用试剂薄膜法和 X 射线能谱分析了北京市区大气中含硝酸盐的单个气溶胶粒子特征。粒子按粒径分为粗粒子 ($d > 1 \mu\text{m}$) 和细粒子 ($1 \mu\text{m} \geq d > 0.1 \mu\text{m}$)。结果表明: 粗粒子和细粒子中都有含硝酸盐的粒子, 而且发现了许多纯硝酸盐细粒子, 文中对这些粒子的形成机制进行了详细讨论。

关键词 硝酸盐 单个气溶胶粒子 薄膜法 X 射线能谱

1 引言

硝酸盐是大气气溶胶中的重要成分之一, 与硫酸盐相比, 它并不是主要存在于细粒子中, 在粗粒子中也有大量硝酸盐存在^[1]。一般认为硝酸盐粒子的产生主要有两种途径, 一是氮氧化物通过气-粒转化形成硝酸, 硝酸再与其他成分反应形成硝酸盐粒子, 或者气溶胶粒子吸收硝酸或硝酸盐转化成含硝酸盐的粒子; 另一途径是在气溶胶粒子表面通过氮氧化物的非均相氧化形成硝酸盐的过程。近年来由于人为氮氧化物排放量的增加导致了大气中硝酸盐含量的上升, 在一些城市, 大气气溶胶中硝酸盐的含量达到甚至超过了硫酸盐的含量^[2]。

气溶胶粒子是一个一个孤立地存在于大气中的, 因此要了解硝酸盐粒子的形成过程及其对环境的影响, 单个粒子的特征尤其重要, Bigg 等首次提出用含有 Nitron ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$) 的薄膜采集粒子, 经蒸汽处理后, 用电子显微镜观察粒子在薄膜上的特征, 如果粒子周围有放射针状结晶出现, 就可确定粒子中含有硝酸盐^[3], Isawa 和 Ono 详细论证了这种方法并对其进行了改进^[4], 许多外场观测已经证明了这种方法的有效性^[5,6]。但是这些外场观测都是研究硝酸盐在粗粒子中的特征, 而没有涉及到含硝酸盐的细粒子, 一个很重要的原因是这些观测的采样地点是海洋环境或者沿海污染较轻地区, 大气环境不适合产生纯硝酸盐粒子。为了研究在内陆污染的城市大气中含硝酸盐粒子的特征, 我们利用薄膜法的透射电镜分析 (TEM) 并辅助以 X 射线能谱 (EDX), 从 1994 年秋季到 1995 年春季对北京大气中的含硝酸盐粗粒子和细粒子进行了分析, 本文介绍具有代表性的两次观测结果。

2 观测

观测地点是北京大学物理大楼的楼顶, 距地面约 15 m, 在观测地点的附近是

1995-06-05 收到, 1995-08-02 收到修改稿

* 中国博士后基金资助项目

居民住宅和公路，没有特殊污染源，在其西南方向约 700 m 处有一建筑工地，因此这里的气溶胶粒子具有北京市区大气气溶胶粒子代表性。采样是用一个两级撞击式采样器将粒子采集到采样膜片上，两级采样器的孔径分别是 1.0 mm（第一级）和 0.5 mm（第二级），抽气速度是 4.5 L/min，如果假设气溶胶粒子的密度是 2.0 g cm⁻³，则两级的 50% 采集率粒子的半径分别为 0.15 μm 和 0.05 μm，所以这个采集系统的粒子收集精度足以满足本研究目的。在实际分析时，粗粒子（ $d > 1 \mu\text{m}$ ）和细粒子（ $1 \mu\text{m} \geq d > 0.1 \mu\text{m}$ ）是按粒子在膜片上的真实粒径区分的。采样膜片是用电子显微镜铜网制成的，在铜网表面先用方华膜做底膜并用真空喷碳进行加固和防静电，然后再在 $0.133 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 真空下喷涂厚度约 9~16 nm 的 Nitron 膜。采集时间根据天气情况从一到三分钟不等。采样后的膜片在辛烷蒸汽中放置 16 小时以促进粒子中的硝酸盐与 Nitron 的反应。

NO₃ 与 Nitron 的反应生成放射针状结晶，因此通过电子显微镜观察促进反应后的膜片，粒子周围有放射针状结晶出现的粒子就是含硝酸盐的粒子。为了确定粒子的元素组成，用 X 射线能谱在电子显微镜观察拍照后进行元素分析，需要说明的是我们所用的 X 射线能谱仪测不出元素顺序在钠以下的元素。

3 结果

表 1 给出了观测日期、天气状况和两级上检出硝酸盐的情况。从表可知，在粗粒子和细粒子中均有硝酸盐的存在，表明粗粒子和细粒子对硝酸盐的产生都有重要作用。

表 1 采样日期、天气条件和检出硝酸盐的情况

采 样 日 期	温 度 / °C	相对湿度 / %	风 向	风 速 / m s ⁻¹	气 压 / hPa	能见度 / km	粗粒子	细粒子
1994-12-16 12:00~12:30	-2	27	SSW	2.5	1036	5	+	+
1995-04-01 09:00~09:30	10	30	NE	3.5	1016	8	+	+

注：+ 表示检出大量硝酸盐粒子

从含硝酸盐粒子与 Nitron 薄膜反应后残渣物的形态来区分，北京大气中的硝酸盐粒子可以分为两类，第一类是除了反应生成的不可溶性的 Nitron-Nitrate 放射针状结晶外，还有明显的残渣核（图 1，见图版 I），具有这种特征的粒子主要集中在粗粒子中，细粒子中几乎没有，残渣核的存在说明这类粒子中含有不溶性（在辛烷中）物质，粒子中的硝酸盐是通过发生在粒子表面的非均相化学反应形成的或者粒子吸收了大气中光化反应形成的硝酸或硝酸盐。用形态分析法的研究表明北京大气气溶胶粒子从形态上可分为三种：不规则外形、立方体结晶和圆球状^[7]，本工作发现只有很少一部分圆球状粒子含有硝酸盐，而且反应特征也不明显（图 2，见图版 I），大部分圆球状粒子不含硝酸盐，说明这种粒子本身最初不是硝酸盐粒子，在其表面发生非均相反应形成硝酸盐也很困难；而对于立方体结晶状粒子，辛烷蒸汽处理后，膜片上几乎看不到它们的存在，这可能是由于这种粒子在辛烷蒸汽中发生潮解引起了外形变化造成的。

第二类含硝酸盐的粒子是反应后除了反应生成的不可溶性的 Nitron-Nitrate 放射针状结晶外没有明显的残渣物（图 3，见图版 I），它们呈透明或半透明状，这类粒子在

两级的采样膜上都有,但在第二级采样膜上的数浓度要比在第一级采样膜上的数浓度大得多,特别引人注意的是许多这类粒子反应后只有“飘叶”状生成物,同时我们发现反应后生成的“飘叶”在强的电子显微镜光线照射下会很快分解,反应生成物及粒子消失,所以这类粒子一定是纯的硝酸盐粒子。大量纯硝酸盐粒子的存在说明均相过程也是硝酸盐形成的一个重要途径。

对第一类粒子的统计表明,在具有不溶性核的粒子中(不包括圆球状粒子)、含硝酸盐的粒子所占比例约为45%,而同类粒子中含硫酸盐的粒子的比例约为20%^[7],在一定条件下,北京大气气溶胶粗粒子中硝酸盐粒子的比例远大于硫酸盐粒子的比例。我们发现细粒子中有大量的硝酸盐粒子存在,由于一些不确定因素无法给出细粒子中硝酸盐粒子的比例。

下面用EDX分析粒子的元素组成,由于Nitron-Nitrate结晶在强的电子显微镜光线照射下会很快分解,并且所用的X射线能谱仪不能测出元素顺序在钠以下的元素,我们没能得到第二类含硝酸盐粒子的X射线能谱,这里所述结果均为第一类硝酸盐粒子的结果。从元素组成来看第一类硝酸盐粒子主要有三种类型,一种类型如图4(见图版II)所示,粒子含的钠以上元素主要是硅,并有铝、铁、钾和钙,残渣核的存在和元素组成表明这种粒子源于土壤或燃煤;另一种类型如图5(见图版II)所示,粒子中主要含有钙,其他元素相对较少,这类粒子是源于建筑工地的建筑粉尘^[7]。上述两种类型粒子的特征证明,在空气中土壤或煤烟粒子和建筑粉尘的表面通过非均相转化,有硝酸盐形成。还有一种类型粒子的元素组成与前两种的完全不同,在元素顺序是钠以上的元素中,它们只含氯和硫,且峰也不明显(图6,见图版II),尽管多元统计回归的研究表面北京气溶胶粒子有许多源于海洋^[8],但由于我们所用的能谱仪对钠并不十分有效,不能确定是否含有钠,所以还不能确定是否是海盐粒子。

另外,图6中能谱都有硫的峰,说明粒子中很可能含有硫酸盐,这也间接地证明了北京大气中硝酸盐和硫酸盐内部混合粒子的存在。

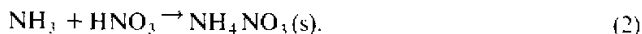
4 讨论

如前所述,均相过程和非均相过程对北京大气气溶胶中硝酸盐的产生都很重要。一般认为,通过均相的气相反应氮氧化物可被氧化形成硝酸,如果有氨存在,硝酸会很快与氨发生反应生成硝酸铵,即纯硝酸盐粒子;通过表面的非均相反应或对硝酸的吸收以及与硝酸盐粒子的碰并过程,原生粒子可以转化为含硝酸盐的粒子^[9]。

过去对单个硝酸盐粒子的研究表明,如果大气中硝酸蒸汽和氨的浓度未达到形成硝酸铵细粒子的程度,则硝酸盐主要存在于粗粒子中^[10]。北京市近年来汽车数量的迅速增加,导致了大量的含氮化合物通过汽车尾气排放到大气中,为气相反应形成硝酸提供了基础。首先通过光化学反应形成硝酸,反应的简略形式可表示为



在标准大气条件下,硝酸呈气态,若能与氨发生反应就可形成埃根核尺度的硝酸铵微粒。



反应 (2) 是可逆的且对温度相当敏感, 但若大气中氨在中和了硫酸后仍有剩余, 通过这个反应形成硝酸铵是可能的。Cadle 等的研究表明在污染的城市大气中, 如果有硝酸的存在, 硝酸盐的含量往往相当高^[11], 这是由于埃根核尺度硝酸铵微粒除分解的部分外, 其余会迅速凝并成纯硝酸铵气溶胶粒子^[12~14]。根据 1987 年的《我国酸雨的来源和影响及其控制对策》总报告, 1985 年北京市区大气中氨和硝酸的含量十分接近 Stelson 等^[12]给出的形成硝酸铵的临界值, 而北京市的人口已从 1985 年的九百万增加到 1995 年的一千一百万, 这必然导致氨排放的增加, 因此现在北京大气中硝酸铵的含量一定比用 Stelson 等的平衡模式计算出的量多, 也就是说反应 (2) 的平衡偏向右侧。外场观测也已经证明北京大气中硝酸铵存在的可能性^[15]。

硝酸盐粒子的特征不仅与大气中的硝酸和氨的浓度有关, 而且与粒子的化学组成成分和气象条件有关^[16,17]。近年来华北和西北地区风蚀变得越来越严重, 从而导致了大气中土壤粒子浓度的增加^[18], 同时北京的建筑业也在迅速发展, 有大量的建筑粉尘从建筑工地释放到空气中, 多元统计回归分析表明, 北京大气气溶胶总量的 50% 来自地面扬尘和煤烟^[8]。硝酸盐可以通过非均相过程在这些粒子表面形成, 这个复杂过程可简略表示为



NO_2 和 N_2O_5 也可在一定条件下在粒子表面与 H_2O 反应形成硝酸盐^[19], Mamane 和 Gottlieb 的计算表明在严重污染的大气中每克土壤或煤烟粒子的表面可以形成 0.9~4.5 mg 的 NO_3 ^[20]。另外一种硝酸盐的形成途径是通过自由基的氧化形成有机硝酸盐, 原生粒子吸收这些硝酸盐变为含硝酸盐的粒子^[21], 但本文所用的方法确定不了这种过程是否发生。

比较分析本文的观测结果还发现碰并过程对含硝酸盐粒子的形成并不重要, 如果有许多如图 1 所示的含硝酸盐粒子是通过碰并过程形成的, 则必然有相当一部分圆球状粒子通过同样的途径变成含硝酸盐的粒子, 图 2 清楚地表明很少有含硝酸盐的圆球状粒子, 这个结果也证明圆球状粒子吸附硝酸的能力很小。形态和 X 射线能谱分析表明北京大气中的圆球状粒子既不是挥发性的也很少含元素序数在钠以上的元素^[1], 所以它们可能是由有机物组成的。考虑到每一次的观测都发现有大量的这种粒子的存在, 因此我们推测它们是汽车尾气排放的有机粒子, 而除此之外没有其他稳定的源维持它们的存在。尽管在土壤和煤烟粒子表面可通过非均相过程形成硝酸盐, 而在有机粒子表面是否发生非均相化学转化目前还不清楚。

5 结论

用薄膜法和 X 射线能谱对北京大气中含硝酸盐粒子的分析表明, 无论在粗粒子还是细粒子中都有大量的硝酸盐粒子的存在。粗粒子中含硝酸盐粒子主要是土壤和煤烟粒子及建筑粉尘通过表面的非均相化学过程形成的, 碰并过程并不重要, 这些粒子在与

Nitron 薄膜发生反应后都有明显的残渣核; 细粒子中有大量的纯硝酸盐粒子, 它们在与 Nitron 膜反应后呈透明或半透明状, 没有残渣核, 这些粒子的形成首先是通过大气中的均相反应形成硝酸, 硝酸又与氨反应形成硝酸铵, 硝酸铵分子再凝聚成粒子。由此可见, 均相过程和非均相过程对北京大气气溶胶中硝酸盐的形成都起着重要作用。

本文上面所述结果是北京大气中硝酸盐粒子在一般天气条件(能见度较差, 相对湿度较小)下的特征, 如有特殊天气系统(如降水、寒潮、黄沙等)过境时的结果可能会完全不同。

致谢: 北京大学地球物理系秦瑜教授、环境科学中心唐孝炎教授和电子显微镜实验室的盖秀贞老师对本文的完成给予了很大帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Kadowaki, S., 1977, Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area, *Atmos. Environ.*, **11**, 671~675.
- 2 Lundgren, D.A., 1970, Atmospheric aerosol composition and concentration as a function of particle size and of time, *J. Air Poll. Control. Assoc.*, **20**, 603~608.
- 3 Bigg, E.K., A. Ono and J.A. Williams, 1974, Chemical tests for individual submicron aerosol particles, *Atmos. Environ.*, **8**, 1~13.
- 4 Isawa, Y. and A. Ono, 1979, Nitron thin film method for detection of submicron nitrate particles and its application to atmospheric aerosols, *J. Meteor. Soc. Japan*, **57**, 599~605.
- 5 Mamane, Y. and M. Mehler, 1987, On the nature of nitrate particles in a coastal urban area, *Atmos. Environ.*, **21**, 1989~1994.
- 6 Parungo, F. et al., 1993, Individual particle analysis of Arctic aerosol samples collected during AGASP-III, *Atmos. Environ.*, **27A**, 2825~2837.
- 7 Zhang Daizhou et al., 1995, Tests for individual sulfate-containing particles in urban atmosphere in Beijing, *Advan. Atmos. Sci.*, **12**(3), 343~350.
- 8 邵敏, 1994, AMS 方法在大气气溶胶来源研究中的应用, 北京大学博士论文, 77 页.
- 9 Hirai, E. et al., 1991, Effect of KOSA aerosol on inorganic components in rainwater collected from circum-pan-Japan-sea area, *Proc. Second IUAPPA Regional Con. on Air Poll.*, 280~17, Korea Air. Poll. Asso., II, 27~34.
- 10 Wu, P. M., Ono A. and Okada K., 1987, On the mixture of submicronmeter nitrate-containing particles in the atmosphere, *J. Meteor. Soc. Japan*, **65**, 1005~1010.
- 11 Cadle, S.H., R.J. Countess and N.A. Kelly, 1982, Nitric acid and ammonia in urban and rural locations, *Atmos. Environ.*, **16**, 2501~2506.
- 12 Stelson, A.W., S.K. Friedlander and J.H. Seinfeld, 1979, A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric and particulate ammonium nitrate, *Atmos. Environ.*, **13**, 369~371.
- 13 Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld, 1982, Thermodynamic prediction of the water activity, NH_4NO_3 dissociation constant, density and refractive index for the $\text{NH}_4\text{NO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C, *Atmos. Environ.*, **16**, 2507~2514.
- 14 Tanner, R. L., 1982, An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system: aerosol H^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , HNO_3 , *Atmos. Environ.*, **16**, 2935~2942.
- 15 杨建亮、王明早, 1994, 大气气溶胶的酸化与相对湿度的关系, 第五届全国气溶胶学术会议论文集, 8~13.
- 16 Tang, I. N., 1980, On the equilibrium partial pressures of nitrate acid and ammonia in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **14**, 819~828.
- 17 Bassett, M. and J.H. Seinfeld, 1983, Atmospheric equilibrium model of sulphate and nitrate aerosols, *Atmos. Environ.*, **17**, 2237~2252.

- 18 全浩, 1994, 关于黄沙研究和进展, 环境科学研究, 7(6), 1~12.
- 19 Zhang, Y. et al., 1994, Photochemical oxidant processes in the presence of dust: an evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *J. Appl. Meteor.*, **33**, 813~824.
- 20 Mamane, Y. and J. Gottlieb, 1989, Heterogeneous reactions of minerals with sulfur and nitrogen oxides, *J. Aerosol. Sci.*, **20**, 303~311.
- 21 Orel, A.E. and J.H. Seinfeld, 1977, Nitrate formation in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Tech.*, **11**, 1000~1007.

Features of Individual Nitrate-Containing Particles in the Urban Atmosphere over Beijing

Zhang Daizhou

(Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The chemical thin film test and X-ray energy dispersive technique were applied to analyze individual nitrate-containing particles collected in Beijing. The particles are classified into coarse ($d > 1 \mu\text{m}$) and fine ($1 \mu\text{m} \geq d > 0.1 \mu\text{m}$) modes according to their diameters. It is found that nitrate existed in both coarse and fine particles. In the fine mode, there were a lot of pure nitrate particles. The mechanisms of the formation of these particles are discussed.

Key words nitrate individual aerosol particles thin film test X-ray energy spectrometry

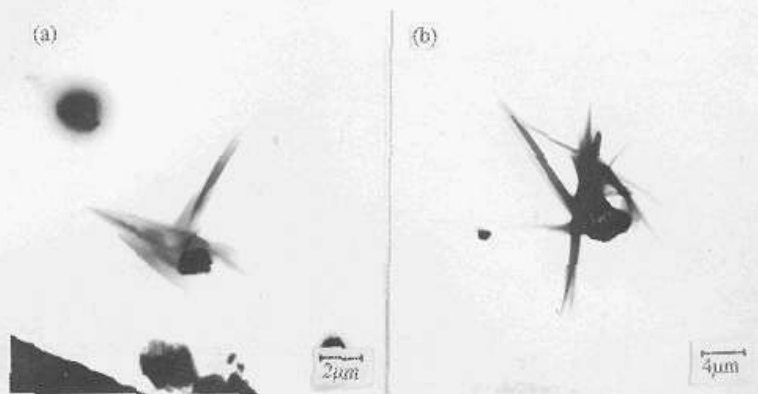


图1 第一级采样电子显微照片：(a) 1994-12-16 样品；(b) 1995-04-01 样品

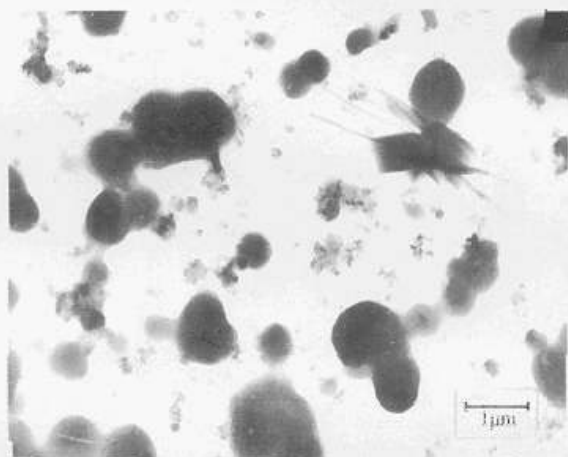


图2 圆球状粒子的电子显微照片：1994-12-16 样品

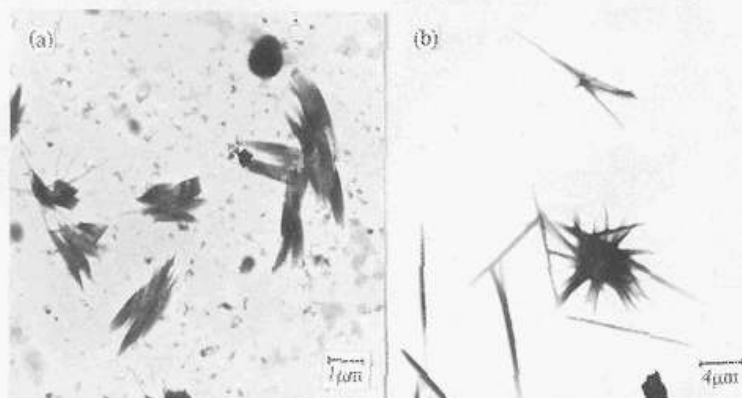


图3 第二级采样的电子显微照片：(a) 1994-12-16 样品；(b) 1995-04-01 样品

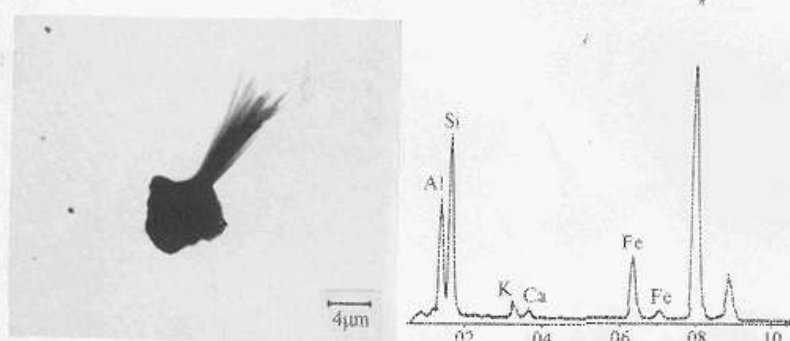


图 4 一个硝酸盐粒子的电子显微照片和它的 X 射线能谱：1995-04-01 样品

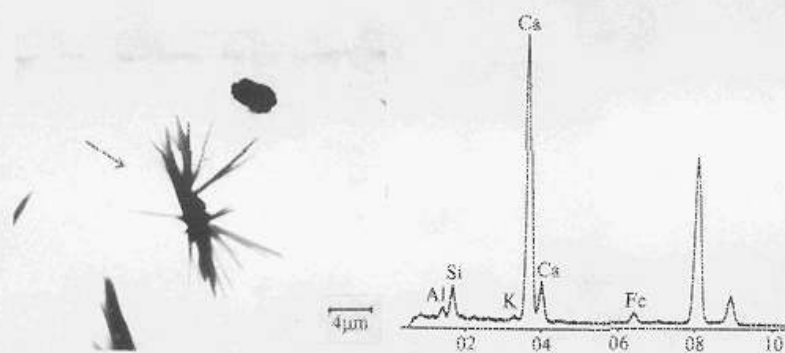


图 5 一个硝酸盐粒子 (箭头所指) 的电子显微照片和它的 X 射线能谱：1995-04-01 样品

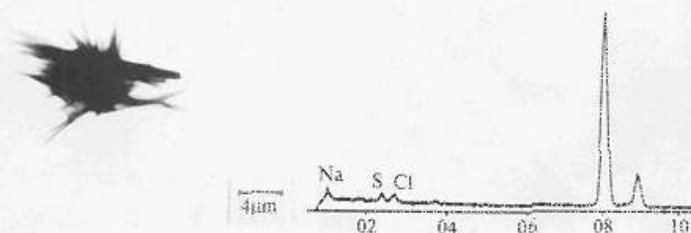


图 6 一个硝酸盐粒子的电子显微照片和它的 X 射线能谱：1995-04-01 样品