

大气污染控制技术  
与策略丛书

# 大气化学动力学

Atmospheric Chemistry Kinetics

葛茂发 佟胜睿 等 编著



科学出版社

大气污染控制技术与策略丛书

# 大气化学动力学

葛茂发 佟胜睿 等 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书介绍了自由基大气化学、大气表界面化学、气溶胶新粒子形成、气溶胶的吸湿性、气溶胶的光学性质及成霾模拟等大气化学动力学前沿领域的基本概念、研究方法和最新进展。全书内容丰富,理论联系实际,代表了大气化学动力学的研究热点和发展趋势。

本书是大气污染控制、大气化学领域的科学研究、工程技术人员的实用性参考书,也可以作为综合性大学大气化学、环境科学、污染控制工程专业的本科生、研究生教材和参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

大气化学动力学 / 葛茂发等编著. —北京: 科学出版社, 2016.3

(大气污染控制技术与策略丛书)

ISBN 978-7-03-047628-9

I. ①大… II. ①葛… III. ①大气化学-大气动力学-研究 IV. ①P402  
②P433

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 047280 号

责任编辑: 杨 震 刘 冉 / 责任校对: 韩 杨

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年3月第一版 开本: 720×1000 1/16

2016年3月第一次印刷 印张: 20

字数: 400 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 丛书编委会

主 编：郝吉明

副主编（按姓氏汉语拼音排序）：

柴发合 陈运法 贺克斌 李 锋 朱 彤

编 委（按姓氏汉语拼音排序）：

白志鹏 鲍晓峰 曹军骥 冯银厂 高 翔  
葛茂发 郝郑平 贺 泓 宁 平 王春霞  
王金南 王书肖 王新明 王自发 吴忠标  
谢绍东 杨 新 杨 震 姚 强 叶代启  
张朝林 张小曳 张寅平 朱天乐

## 丛书序

当前,我国大气污染形势严峻,灰霾天气频繁发生。以可吸入颗粒物( $PM_{10}$ )、细颗粒物( $PM_{2.5}$ )为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出,大气污染已呈现出多污染源多污染物叠加、城市与区域污染复合、污染与气候变化交叉等显著特征。

发达国家在近百年不同发展阶段出现的大气环境问题,我国却在近 20 年间集中爆发,使问题的严重性和复杂性不仅在于排污总量的增加和生态破坏范围的扩大,还表现为生态与环境问题的耦合交互影响,其威胁和风险也更加巨大。可以说,我国大气环境保护的复杂性和严峻性是历史上任何国家工业化过程中所不曾遇到过的。

为改善空气质量和保护公众健康,2013 年 9 月,国务院正式发布了《大气污染防治行动计划》,简称为“大气十条”。该计划由国务院牵头,环境保护部、国家发展和改革委员会等多部委参与,被誉为我国有史以来力度最大的空气清洁行动。“大气十条”明确提出了 2017 年全国与重点区域空气质量改善目标,以及配套的十条 35 项具体措施。从国家层面对城市与区域大气污染防治进行了全方位、分层次的战略布局。

中国大气污染控制技术与对策研究始于 20 世纪 80 年代。2000 年以后科技部首先启动“北京市大气污染控制对策研究”,之后在 863 计划和科技支撑计划中加大了投入,研究范围也从“两控区”(酸雨区和二氧化硫控制区)扩展至京津冀、珠江三角洲、长江三角洲等重点地区;各级政府不断加大大气污染控制的力度,从达标战略研究到区域污染联防联控研究;国家自然科学基金委员会近年来从面上项目、重点项目到重大项目、重大研究计划各个层次上给予立项支持。这些研究取得丰硕成果,使我国的大气污染成因与控制研究取得了长足进步,有力支撑了我国大气污染防治的综合防治。

在学科内容上,由硫氧化物、氮氧化物、挥发性有机物及氨等气态污染物的污染特征扩展到气溶胶科学,从酸沉降控制延伸至区域性复合大气污染的联防联控,由固定污染源治理技术推广到机动车污染物的控制技术研究,逐步深化和开拓了研究的领域,使大气污染控制技术与策略研究的层次不断攀升。

鉴于我国大气环境污染的复杂性和严峻性,我国大气污染控制技术与策略领

域研究的成果无疑也应该是世界独特的，总结和凝聚我国大气污染控制方面已有的研究成果，形成共识，已成为当前最迫切的任务。

我们希望本丛书的出版，能够大大促进大气污染控制科学技术成果、科研理论体系、研究方法与手段、基础数据的系统化归纳和总结，通过系统化的知识促进我国大气污染控制科学技术的新发展、新突破，从而推动大气污染控制科学研究进程和技术产业化的进程，为我国大气污染控制相关基础学科和技术领域的科技工作者和广大师生等，提供一套重要的参考文献。



2015年1月

# 前 言

随着我国经济的持续高速发展,环境污染问题日益严峻,严重影响了人民的身体健康和国民经济的可持续发展。自伦敦、洛杉矶光化学污染事件以来,西方发达国家开展了大量的大气化学研究,积累了丰富的大气污染控制经验。但当我们也面临同样的大气污染问题,却难以利用这些西方国家 20 世纪六七十年代逐渐建立起来的理论体系来解释。这意味着大气化学理论体系正经历着自我完善的过程,还有很大的发展空间,这也是近年来我国大气化学研究队伍迅速扩大、学术思想百家争鸣的原因。

在大气化学的研究范畴中,大气化学动力学主要研究污染物在大气中的扩散、转化及归趋动力学过程、机制及影响因素,而这些也直接决定着污染物在大气中的累积浓度,从而对人体产生危害。因此,大气化学动力学在大气污染控制理论中处于核心和基础的位置。大气中污染物多种多样,各种化学反应纵横交错,这也是大气科学纷繁复杂的原因。大气化学动力学研究的使命在于:在可控的条件下,还原大气污染物的反应现象,梳理出污染物动力学归趋的规律,这也是大气化学动力学常用的研究手段。

本书在中国科学院化学研究所大气化学与环境污染控制课题组多年研究成果的基础上,结合笔者对大气化学动力学科学内涵的理解及领域内的最新进展编撰而成。本书共分为五章,第 1 章是关于自由基大气化学的基本概念、研究方法和最新研究进展。第 2 章从气-液、气-固非均相反应和气-液-固多相化学三方面介绍大气表界面化学的最新进展。第 3 章介绍大气气溶胶新粒子形成的研究方法及其研究进展。第 4 章探讨大气气溶胶的吸湿性质及其在大气科学中的重要性。第 5 章是关于气溶胶的光学性质及成霾模拟。

除参与本书编撰的作者外,本课题组的博士研究生王静、刘启帆、李坤、李俊玲、彭超、周力、张莹、谭芳、侯思齐,硕士研究生荆波,博士后郭郁葱,北京理工大学张焜宏教授、张秀辉副教授以及研究生李浩、刘玲、张海杰也参与了资料的收集和整理工作,在此一并感谢。

编撰本书的目的不是全面系统地描述大气化学动力学的全貌,而是期望凝练出大气化学动力学发展趋势和热点,以帮助读者更好地把握大气化学动力学的动态趋势,启发读者从新的角度来研究和解读我国大气环境问题,提出创新性的污

染控制技术路线。本书得到了中国科学院战略性先导科技专项、国家自然科学基金等的支持，在此表示感谢。

由于笔者水平有限，书中的缺憾和疏漏难免，一些学术观点还有待未来进一步验证，敬请广大读者和同行朋友的批评和赐教！

葛茂发

2015年10月



## 缩略词及符号说明

ACDC	大气团簇动力学模型 (Atmospheric Cluster Dynamics Code)
AFT	气溶胶流动管 (反应器) (Aerosol Flow Tube)
AMS	气溶胶质谱 (Aerosol Mass Spectrometer)
ATR-IR	衰减全反射红外光谱 (Attenuated Total Reflection-Infrared Spectroscopy)
BBCEAS	宽带腔增强吸收光谱 (Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)
BC	黑碳 (Black Carbon)
CCN	云凝结核 (Cloud Condensation Nuclei)
CIMS	化学电离质谱 (Chemical Ionization Mass Spectrometry)
CNT	经典成核理论 (Classical Nucleation Theory)
CPC	凝聚核粒子计数器 (Condensation Particle Counter)
CRDS	光腔衰荡光谱 (Cavity Ring Down Aerosol Spectrometry)
CRM	比较反应性方法 (Comparative Reactivity Method)
DACM	动态大气成簇模型 (Dynamical Atmospheric Cluster Model)
DMA	微分迁移率分析仪 (Differential Mobility Analyzer)
DNT	动力学成核理论 (Dynamic Nucleation Theory)
DOAS	差分吸收光谱技术 (Differential Optical Absorption Spectroscopy)
DRH	潮解点 (Deliquescence Relative Humidity)
DRIFTS	漫反射红外傅里叶变换光谱仪 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
EC	元素碳 (Elemental Carbon)
EDB	电动天平 (Electrodynamic Balance)
ERH	风化点 (Efflorescence Relative Humidity)
GAC-IC	气态污染物和气溶胶在线检测装置与离子色谱联用 (Gas and Aerosol Collector With IC)
GF	吸湿增长因子 (Growth Factor)
H-TDMA	吸湿性串级微分迁移率分析仪 (Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer)

IBBCEAS	非相干宽带腔增强吸收光谱 (Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)
IEPOX	环氧二醇 (Isoprene-Derived Epoxydiols)
IIN	离子诱导成核 (Ion-Induced Nucleation)
IMN	离子介导成核 (Ion-Mediated Nucleation)
LIF-FAGE	激光诱导荧光-气体扩张荧光分析 (Laser-Induced Fluorescence-Fluorescence Assay by Gas Expansion)
LLPS	液液相分离 (Liquid-Liquid Phase Separation)
LOPAP	长光程吸收光谱 (Long Path Absorption Photometer)
LOPES	长光程消光谱仪 (Long Path Extinction Spectrometer)
OC	有机碳 (Organic Carbon)
PAS	光声法 (Photoacoustic Absorption Spectrometer)
PERCA	过氧自由基化学放大法 (Peroxy Radical Chemical Amplification)
POZ	初级臭氧氧化物 (Primary Ozonide)
PSAP	烟尘粒子吸收光度计 (Particle Soot Absorption Photometer)
PTR-MS	质子转移反应质谱 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrum)
RAOS	雷诺气溶胶光学研究 (Reno Aerosol Optics Study)
RH	相对湿度 (Relative Humidity)
RI	复折射率 (Refractive Index)
SJAC-MOBIC	蒸汽喷射气溶胶采集与移动离子色谱联用 (Steam Jet Aerosol Collector Combined with Mobile Ion Chromatograph System)
SMPS	扫描迁移粒径谱仪 (Scanning Mobility Particle Sizer)
SOA	二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol)
WINSOC	不溶性有机物 (Water-Insoluble Organic Compound)
WSOC	水溶性有机物 (Water-Soluble Organic Compound)
WSR	水盐摩尔比 (Water Solute Mole Ratio)
$\alpha$	质量集聚系数
$k$	非均相反应速率
$k_{\text{gas-liquid}}$	气-液非均相反应速率常数
$k_{\text{obs}}$	表观速率常数
$\gamma$	摄取系数
$\gamma_0$	初始摄取系数
$\gamma_{\text{net}}$	净摄取系数
$\gamma_{\text{rxn}}$	反应摄取系数
$\gamma_{\text{ss}}$	稳态摄取系数

# 目 录

丛书序

前言

缩略词及符号说明

第 1 章 自由基大气化学.....	1
1.1 概述.....	1
1.1.1 自由基大气化学.....	1
1.1.2 大气中的自由基.....	1
1.1.3 自由基反应对大气环境的影响.....	2
1.2 研究方法.....	3
1.2.1 烟雾箱模拟系统.....	3
1.2.2 外场观测.....	13
1.2.3 理论计算.....	17
1.2.4 模式计算.....	18
1.3 HO <sub>x</sub> 自由基化学.....	19
1.3.1 气相化学反应动力学基础.....	19
1.3.2 HO <sub>x</sub> 反应机理以及产物分析.....	25
1.3.3 HO <sub>x</sub> 大气氧化性研究.....	27
1.3.4 OH 大气反应性研究.....	31
1.4 NO <sub>3</sub> 自由基夜间化学.....	34
1.4.1 NO <sub>3</sub> 自由基的源汇.....	34
1.4.2 NO <sub>3</sub> 自由基与 VOCs 的反应过程.....	34
1.4.3 动力学研究.....	35
1.5 O <sub>3</sub> 化学.....	37
1.5.1 气相化学反应动力学基础.....	38
1.5.2 反应机理以及产物分析.....	51
1.5.3 Criegee 中间体气相反应研究.....	56
1.5.4 O <sub>3</sub> 与大气氧化性研究.....	65

1.6 卤素自由基化学.....	71
1.7 HONO 化学.....	78
1.7.1 HONO 的源汇简介.....	78
1.7.2 HONO 的汇机制.....	86
1.7.3 HONO 的检测方法.....	88
参考文献.....	93
<b>第 2 章 表界面化学.....</b>	<b>115</b>
2.1 大气表界面化学.....	115
2.2 气-液非均相化学.....	117
2.2.1 研究方法.....	120
2.2.2 水溶液表面的非均相反应.....	123
2.2.3 酸性溶液表面的非均相反应.....	124
2.2.4 盐溶液表面的非均相反应.....	132
2.2.5 有机溶液表面的非均相反应.....	136
2.2.6 云水化学.....	139
2.2.7 自由基非均相化学.....	141
2.3 气-固非均相化学.....	144
2.3.1 研究方法.....	145
2.3.2 矿尘气溶胶表面的非均相反应.....	151
2.3.3 Soot 表面的非均相反应.....	161
2.3.4 光照的非均相反应.....	168
2.3.5 冰雪表面的非均相反应.....	170
2.3.6 自由基的非均相化学.....	172
2.4 气-液-固多相化学.....	176
参考文献.....	177
<b>第 3 章 新粒子生成、成核、生长.....</b>	<b>190</b>
3.1 研究方法.....	190
3.1.1 理论研究方法.....	190
3.1.2 现场检测.....	193
3.2 大气中粒子的成核作用.....	197
3.2.1 二元物质参与的成核.....	197
3.2.2 三元物质参与的成核.....	199
3.2.3 多元物质参与的成核.....	203
3.2.4 碘氧化物的成核及研究进展.....	205

3.2.5 离子诱导成核及研究进展 .....	206
参考文献 .....	208
<b>第 4 章 大气气溶胶的吸湿性质 .....</b>	<b>211</b>
4.1 大气气溶胶吸湿性质概述 .....	211
4.1.1 大气气溶胶吸湿性质相关概念 .....	211
4.1.2 大气气溶胶的化学组成 .....	213
4.1.3 大气气溶胶吸湿性质测量手段 .....	215
4.2 大气气溶胶吸湿特性的研究 .....	221
4.2.1 大气气溶胶吸湿特性的研究方法 .....	221
4.2.2 大气中重要无机物的吸湿性质 .....	223
4.2.3 大气中重要有机物的吸湿性质 .....	233
4.2.4 大气中重要无机与有机组分混合物的吸湿性质 .....	241
4.2.5 大气气溶胶吸湿过程的相态及形貌演变 .....	251
4.2.6 实际大气气溶胶的吸湿性质 .....	253
4.3 大气气溶胶吸湿性质研究总结与展望 .....	254
参考文献 .....	255
<b>第 5 章 气溶胶光学性质及成霾模拟 .....</b>	<b>262</b>
5.1 大气污染过程中气溶胶与太阳辐射的相互作用 .....	262
5.1.1 气溶胶的光散射与光吸收 .....	262
5.1.2 能见度 .....	265
5.1.3 使用米氏散射理论计算散射、吸收和消光效率 .....	267
5.2 气溶胶光学辐射特性的研究方法与技术 .....	268
5.2.1 气溶胶光散射的测量方法 .....	268
5.2.2 气溶胶光吸收的测量方法与技术 .....	270
5.2.3 气溶胶消光及反照率的测量方法与技术 .....	273
5.2.4 对比与小结 .....	276
5.3 气溶胶光学辐射特性的研究 .....	277
5.3.1 混合气溶胶的光学性质研究进展 .....	277
5.3.2 光吸收有机气溶胶的研究进展 .....	285
5.3.3 气溶胶反照率研究 .....	287
5.3.4 大气氧化过程对二次粒子生成及成霾的影响 .....	289
5.4 总结 .....	295
参考文献 .....	296
索引 .....	300

# 第 1 章 自由基大气化学

## 1.1 概 述

### 1.1.1 自由基大气化学

研究自由基的化学称为自由基化学<sup>[1]</sup>。自由基含有一个或多个不成对电子，性质非常活泼，倾向于以各种方式与其他原子或者基团结合以达到更稳定的结构，因此具有强氧化性。1971 年，Levy 提出对流层大气具有氧化性，是以自由基化学反应为核心的氧化性大气环境<sup>[2]</sup>。在对流层大气中含有较多人类排放的污染物，能够与自由基发生氧化反应而被消除，因而自由基能够影响大气中重要痕量气体组分的浓度和变化情况。同时有些污染物又可以发生光化学反应而形成自由基，使自由基作为中间体能在大气中保持一定的浓度，具有很高的化学活性，决定了大气的氧化性，控制污染物的转化清除过程，体现了大气的自我清洁或净化能力<sup>[3,4]</sup>。随着对自由基形成、反应以及归宿等方面的深入研究，自由基大气化学成为大气环境化学的重要研究领域。

人类活动和自然界每年都向大气中排放大量挥发性有机物（VOCs）<sup>[5-8]</sup>，绝大多数的 VOCs 主要通过光解以及与 OH 自由基、NO<sub>3</sub> 自由基、O<sub>3</sub> 的反应而发生化学转化。除此之外，在卤素化学起重要作用的极地对流层和海洋边界层，卤素（Cl 和 Br）原子与 VOCs 的化学反应过程也很重要<sup>[9,10]</sup>。VOCs 在大气化学反应过程中扮演了极其重要的角色，对大气氧化性造成严重扰动，影响对流层 O<sub>3</sub> 的浓度以及二次有机气溶胶（secondary organic aerosol, SOA）的形成，对一些区域或全球性气候和环境问题都有重要影响<sup>[11,12]</sup>。因此，VOCs 是对流层大气中非常重要的组分，本章将以 VOCs 和自由基的光氧化反应为主，重点讲述大气中自由基的气相均相反应过程。而自由基的非均相反应研究是目前大气化学的新兴领域，也受到越来越多的关注，关于这一内容将在第 2 章中详细讲述。

### 1.1.2 大气中的自由基

大气中存在的重要自由基包括 HO<sub>x</sub> 自由基（包括 OH 和 HO<sub>2</sub>）、NO<sub>3</sub> 自由基、活性卤素物种以及 RO（烷氧自由基）、RO<sub>2</sub>（过氧烷基自由基）、Criegee 中间体（Criegee intermediates, CIs）等。

$\text{HO}_x$  自由基是白天的主要氧化物种, 其氧化能力最为活跃, 一经生成, 能与大气中绝大多数痕量组分发生化学反应, 决定了绝大部分 VOCs 在大气中的存留寿命, 同时也决定了对流层大气的氧化能力<sup>[13,14]</sup>。因此其反应去除方式也多种多样, 具有很强的地域性。

在对流层夜间化学中, 是以  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{N}_2\text{O}_5$  为中心展开的。由于夜间没有光化学反应发生,  $\text{HO}_x$  自由基的浓度急剧降低,  $\text{NO}_3$  自由基则成为主要氧化剂, 决定局地大气对痕量污染气体的氧化能力<sup>[15]</sup>。 $\text{NO}_3$  自由基在陆地边界层和海洋边界层中同时存在, 不仅能与一系列 VOCs 发生氧化反应而清除, 与雨滴或者气溶胶颗粒物发生的非均相反应也是大气中  $\text{NO}_x$  的主要清除过程<sup>[16,17]</sup>。

活性卤素物种是大气中的重要成分, 主要通过其前体物在太阳紫外光及其他化学物种作用下产生。参与大气中的多种化学过程, 影响许多重要物种的源与汇, 在海洋边界层、自由对流层及平流层大气中起着非常重要的作用<sup>[18]</sup>。

$\text{RO}$ 、 $\text{RO}_2$  自由基是 VOCs 光氧化反应过程中的有机活性中间体, 其随后的化学反应不仅影响  $\text{NO}$ - $\text{NO}_2$  的转化程度以及  $\text{NO}_2$  的大气浓度, 对于对流层大气中  $\text{O}_3$  和 SOA 的产生的影响也尤为深刻<sup>[19]</sup>。

臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 是大气化学中的核心物种。高浓度的  $\text{O}_3$  是大气环境的重要污染物, 对人类生存环境产生重大威胁<sup>[20]</sup>; 同时它本身也是一种反应性极高的气体, 是对流层大气中重要的氧化剂, 能够清除很多天然和人为释放的污染物, 可作为大气氧化能力的重要指示剂。不仅如此,  $\text{O}_3$  与大气中的自由基之间也存在着复杂的耦合关系, 不仅可与 VOCs 反应产生重要的大气活性物种 Criegee 中间体, 还决定着  $\text{OH}$  和  $\text{NO}_3$  自由基的生成<sup>[21]</sup>。

HONO 是大气中较为活泼的一种  $\text{NO}_y$ , 被认为是城市污染的一种典型代表物。HONO 的光解是  $\text{OH}$  自由基的重要来源, 为  $\text{HO}_x$  ( $\text{OH}/\text{HO}_2/\text{RO}_2$ ) 的积累提供贡献, 并且还能在 VOCs- $\text{NO}_x$  体系中影响  $\text{O}_3$  的形成。因此 HONO 在大气化学中具有重要意义<sup>[22]</sup>。

基于  $\text{O}_3$  和 HONO 与大气中自由基之间的耦合关系, 本章中将会对  $\text{O}_3$  和 HONO 的大气化学一并进行阐述。

### 1.1.3 自由基反应对大气环境的影响

Kesarkar 等提出“一个大气”的概念, 即大气环境是一个有机整体, 其中各要素相互作用, 相互影响, 构成了大气环境现状<sup>[23]</sup>。随着我国经济的高速发展和城市化进程的不断加快, 大量的污染物集中排放到大气中, 使得多种污染物同时高浓度存在, 并发生复杂的相互作用, 大气污染呈现出煤烟型和机动车污染共存的区域大气复合污染特征<sup>[24,25]</sup>。由自由基主导的大气中 VOCs 的光氧化过程是城

市地区 O<sub>3</sub> 污染形成的主要化学反应过程，同时也是产生 SOA 及其重要前体物的重要途径，是细颗粒污染的重要转化过程。以自由基大气化学为核心的大气氧化性主导了污染物的大气环境行为，决定了大气污染的形成，是区域大气复合污染的驱动力。

自由基反应是大气化学反应过程中的核心反应，它们在城市光化学烟雾、臭氧污染和灰霾形成等大气污染中起着关键性的氧化作用。要评估对大气环境的影响，需要了解它们在大气中的关键反应过程和环境效应。通过研究大气化学反应速率以及反应机理，判断典型大气条件下的关键反应，对大气复合污染控制理论的建立和完善具有重要的现实意义。

## 1.2 研究方法

### 1.2.1 烟雾箱模拟系统

烟雾箱模拟系统是用来在简化条件下进行光化学反应模拟的装置，可以避免气象、地形和污染物排放等诸多环境因素的影响，将自由基化学反应从复杂的大气环境中分离出来，严格控制实验条件，如温度、湿度、光照强度等，便于重复和改变，从而模拟大气化学过程，对大气中的自由基反应进行规律性研究。

#### 1. 烟雾箱模拟系统概述

烟雾箱模拟系统通常为一个由透光性较好的惰性材料制成的容器，充入洁净空气或氮气来模拟对流层大气。根据所用光源的不同，烟雾箱实验系统可以分为采用自然光源的室外烟雾箱系统和采用人造光源的室内烟雾箱实验系统。室外烟雾箱一般体积较大，最高可达几百立方米，表面积体积比较小，可以有效地降低壁损失对反应的影响；而且直接利用太阳光作光源，其光照条件符合真实的对流层大气状况。但是室外烟雾箱的缺点在于，其光强随着自然条件的变化而变化，同时其他实验条件如温度、湿度等也无法准确控制，使得室外烟雾箱实验结果很难重复。相比之下，室内烟雾箱使用紫外灯或者紫外灯组模拟真实光照，虽不能保证光谱分布与对流层太阳光光谱完全一致，模拟结果与自然界真实情况存在一定的偏差，但是在设计之初就考虑了各种实验条件的精准控制，可以在精确控制温度、湿度等前提下进行光化学反应模拟，从而保证了实验结果的重复性。

国外的烟雾箱模拟研究始于 20 世纪 70 年代，迄今为止，已有众多研究组建立了烟雾箱模拟反应系统。

在欧洲，12 家研究机构于 2004 年 6 月启动 EUROCHAMP (Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes) 计划项目。



在 EUROCHAMP 网络中的烟雾箱主要如下:

地址	负责单位	烟雾箱大小 (m <sup>3</sup> )	类型	用途
西班牙	地中海环境研究中心基金会 (CEAM)	400	室外烟雾箱	用于大气污染物的气相化学反应过程、自由基循环过程的研究; 实验数据还曾用于评价 MCM (Master Chemical Mechanism) v3 和 MCM v3.1 芳香烃的反应机理; 并可用于研发和验证新仪器, 以及改进已有的仪器 <sup>[26-29]</sup>
法国	国家科学研究中心奥尔良燃烧、空气动力学、反应动力学与环境研究所 (ICARE-CNRS-Orleans)		室内、室外烟雾箱	研究真实条件下的大气化学过程, 开展了 VOCs 的反应动力学过程和产物的研究, 并可用于验证光催化材料的有效性 <sup>[30,31]</sup>
瑞典	保罗谢勒研究所 (Paul Scherrer Institut, PSI)		中型室内 PSI-SCAC (Simulation Chamber for Atmospheric Chemistry) 烟雾箱	关注气相氧化机制, 气溶胶成核, 以及 SOA 的形成、化学组成和老化研究, 也用于光化学模型评估 <sup>[32]</sup>
英国	利兹大学		HIRAC (Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry) 烟雾箱	用于 MCM 模型的评估和发展, 外场检测设备的改进和校准, 以及 SAR (Structure-activity Relationships) 方法的发展 <sup>[33,34]</sup>
丹麦	哥本哈根大学		UCPH 烟雾箱	用于大气污染物 (特别是 CFCs 的替代化合物) 的动力学、光谱学以及颗粒物成核增长特征 <sup>[35,36]</sup>

除了 EUROCHAMP 网络中的烟雾箱外, 其他国外单位建立的烟雾箱如下:

地址	负责单位	烟雾箱大小 (m <sup>3</sup> )	类型	用途
德国	Jülich 研究中心	270	SAPHIR 室外烟雾箱	主要关注自然条件下对流层化学的定量实验研究, 在真实浓度和太阳辐射下进行光化学模型的评估, 以及进行对流层痕量化合物的实验验证 <sup>[37,38]</sup>
美国	加州理工大学		双烟雾箱系统	利用两个平行烟雾箱研究大气气溶胶的物理化学特征, 关注 SOA 的形成、产率、化学组成等 <sup>[39,40]</sup>
美国	加州大学河边分校 (UCR)		双烟雾箱系统	用于在低反应物浓度条件下研究臭氧和 SOA 的生成过程, 并评估大气化学机制 <sup>[41,42]</sup>
加拿大	多伦多大学			用于研究大气中非均相反应过程以及 VOCs 的气相大气化学过程的烟雾箱等 <sup>[43,44]</sup>
日本	国立环境研究所			研究 SOA 的形成、化学组成以及各种环境因素的影响作用等 <sup>[45,46]</sup>
韩国	科技研究所 (KIST)			研究首尔光化学反应过程中光强与 O <sub>3</sub> 形成之间的关系 <sup>[47,48]</sup>