

王文兴文集

《王文兴文集》编辑组 编



 科学出版社
www.sciencep.com

王文兴文集

《王文兴文集》编辑组 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一本环境科学研究论文集,其中包括从作者(含与合作者合作)发表的150多篇学术论文中遴选出来的具有代表性的论文。这部分论文反映了我国大气环境和大气环境化学的研究状况和变化趋势。

全书共分为5部分,即大气环境化学、大气酸沉降(酸雨)、环境化学动力学、大气污染物来源与排放、其他。

本书可供从事大气科学、大气环境、水环境、土壤环境、生态以及能源生产和消费领域的科学研究人员、环境保护和管理部门的工程技术人员以及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

王文兴文集/《王文兴文集》编辑组编. —北京:科学出版社,2007
ISBN 978-7-03-020728-9

I. 王… II. 王… III. ①王文兴-文集②环境科学-文集 IV. X-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第188733号

责任编辑:杨震朱丽/责任校对:张琪

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

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

*

2007年12月第一版 开本:787×1092 1/16

2007年12月第一次印刷 印张:27 3/4 插页:8

印数:1—1 000 字数:615 000

定价:120.00元

如有印装质量问题,我社负责调换

序 一

王文兴院士是我国著名的环境化学家。半个多世纪以来，他孜孜不倦，用其毕生精力，从事物理化学、环境化学研究和人才培养。为我国环境科学事业的发展，做出了重要贡献。

王文兴院士从事科学研究工作已经 55 年。他早期从事工业催化研究，特别是烃类催化氧化研究，利用放射性同位素示踪技术、电磁泵流动循环法，研究烃类催化氧化反应机理与动力学，其研究结果在烃类氧化工业催化剂的研制方面具有指导意义。所撰写《工业催化》一书为我国该领域第一本专著。20 世纪 70 年代，王文兴院士转向环境科学研究，主要从事环境化学研究工作。他参与了中国环境科学研究院的创建领导工作。同时，他始终坚持在科研工作第一线，主持现场观测、实验室实验和应用基础研究；先后承担多项国家科技攻关项目。在大气光化学污染规律和防治对策、煤烟型大气污染与防治、大气环境容量、酸沉降化学等方面，组织进行了大量的现场观测和实验室模拟工作，建立了室内、室外光化学反应模拟试验装置，与合作者发现我国兰州光化学烟雾和煤烟型污染形成的机理与长距离传输规律。

王文兴院士连续承担国家“六五”至“九五”科技攻关项目，特别是在酸沉降的观测和实验研究方面，取得了重大成果。他首次计算了全国大气二氧化硫和氨的排放量与排放强度，查清了全国酸雨现状及其分布规律和沉降通量，发现我国酸雨面积已达 300 多万平方公里，继欧洲和北美之后，已成为世界上第三大酸雨区。同时，还建立了我国第一套材料暴露自动试验装置，得到了材料损伤函数式等。这些研究结果，对我国大气环境立法和污染控制对策制订起到了重要作用。近几年来，又开展了环境物理化学的新领域研究和试验工作，并取得了重要进展。

王文兴院士先后获得多项研究成果奖，其中有：国家科技进步奖一等奖 1 项，二等奖 3 项，三等奖 1 项，以及省部级奖多项。

王文兴院士先后担任过化工部北京化工研究院物化室主任、科研指挥部副主任，化工部天津化工研究院副院长，天津市环保局副局长，中国环境科学研究院副院长、学术委员会主任，并兼任北京化工大学教授，山东大学教授、环境研究院院长等职。主要社会兼职有：国家环境咨询委员会委员，中国环境与发展国际合作委员会中方委员，国家环境保护总局科学技术顾问委

员会原委员，中国环境科学学会顾问，1~4届常务理事，大气环境分会理事长，中华环境奖评委会主任，《中国环境科学》杂志主编，《环境科学学报》杂志顾问，以及美国 *Environment Research* 杂志前副主编和国际大气科学及其应用学术会议 (ASAAQ) 组织委员等。

王文兴院士科学研究工作成就卓著。在半个多世纪里，他撰写和编著了多部学术专著，发表了 150 多篇学术论文（含与合作者合作）。这本文集中的论文，就是从中选出来的代表性论文。文集中提供的资料和信息，不仅可供广大的科技工作者参考，而且我们还可以从中学习到王文兴院士严谨的治学作风，科学创新精神和严谨的学术思想。

王文兴院士德高望重，学识渊博，治学作风严谨。他十分关心青年学子们的学习和生活，关怀青年们的学业进步和思想提高。他经常鼓励他们要刻苦钻研，积极上进，求真务实，要有真才实学，要有为祖国、为人民服务的崇高理想和无私奉献的高尚思想情操。几十年来，他培养和造就了几十位青年科学工作者。王文兴院士是中青年学者们的良师益友，受到大家的敬仰和爱戴。

1973 年，我曾经与王文兴院士一道，作为中国科学技术代表团的成员，赴英国参加国际环境学术会议，并进行了为期一个月的科学考察活动。我与王文兴院士，经常有业务工作联系，对作者的业务水平和工作成就比较了解。

2007 年，适逢王文兴院士八十华诞和从事科学研究工作 55 周年，中国工程院和中国环境科学研究院决定召开庆祝盛会，并出版《王文兴文集》，我感到十分高兴。在此，我谨对王文兴院士表示衷心的祝贺，祝愿他身体健康，工作愉快，继续为祖国的环境科学事业做出新的贡献。

中国科学院院士

刘东生
2007-10-30 日于
北京

序 二

王文兴院士是我国环境科学领域的杰出科学家。他从事科研工作长达55年，出版了多部学术专著，发表了大量的学术论文，为我国环境科学研究事业培养了一批业务骨干。在环境科学领域里，取得了多项重大研究成果，获得多项国家和省部级科技进步奖。王文兴院士平易近人，治学作风严谨，孜孜不倦，硕果累累，为我国环保事业做出了突出贡献。

当前，我国环境与发展的关系正在发生重大变化。党的十六大以来，党中央提出了树立和落实科学发展观、构建社会主义和谐社会的重大战略思想，提出建设资源节约型、环境友好型社会。党的十七大又指出，要“建设生态文明，基本形成节约能源资源和保护生态环境的产业结构、增长方式、消费模式”。党中央的一系列战略决策表明，环保工作正处于越来越重要的战略地位，环境容量成为区域布局的重要依据，环境管理成为宏观调控的重要手段。这些重大变化，标志着环境保护成为优化经济增长的重要内容，为推动历史性转变带来了难得的历史机遇。

环境科技是环境保护事业的重要基石之一。我国环境保护事业发展的历程，也是环境科技不断进步的历程。上世纪70年代，围绕着工业污染源治理，综合治理技术取得较大突破，环境保护事业开始起步。进入新世纪，开展了持久性有机污染物、污染物迁移转化等基础研究；研发了脱硫除尘、有机污染物去除、水体生态修复等一大批关键技术；组织实施了国家环境管理的关键支撑技术，为完善国家法规标准、强化宏观环境管理、加强国际环境合作做出了积极贡献。

新时期我国环境保护的形势仍然严峻，任务十分艰巨，我们必须不断提高环境科技创新能力和支撑能力，实施科技兴环保战略。科学研究应为环境管理、决策提供依据和方法。要进一步提高科技队伍素质，大力培养优秀的中青年科技人才，并鼓励他们投身于环保科技主战场。要形成稳定的环境科技投入机制，改善科研基础条件。通过切实加强环境科技创新和推动环保技术进步，使我国在世界环境科技中占有一席之地；通过实施国家环境科技工程，全面提高科学技术对环境保护的支撑能力；通过发挥环境科技的平台作用，构建最广泛的环保“统一战线”，促进环保事业更快更好地发展。

今年适逢王文兴院士八十华诞。中国工程院和中国环境科学研究院决定

举行王文兴院士八十华诞庆祝盛会及学术研讨会，并出版《王文兴文集》。在此，我谨代表国家环境保护总局，对王文兴院士表示衷心的祝贺，祝王老健康长寿，在科学园地里，继续耕耘，培育新人，为我国的环境保护和环境科学事业做出新的更大的贡献。

国家环境保护总局局长

A handwritten signature in black ink, consisting of the characters '周世强' (Zhou Shiqiang) in a cursive style.

2007年10月

前 言

现代工业、农业生产，交通运输，商业经营，以及人类从事的其他各种社会活动，产生和排放大量的污染物，造成严重的环境污染；人类赖以生存的自然环境遭到严重破坏；生态系统、气候系统的稳定和安全面临巨大的威胁。目前，大气环境污染，空气质量恶化，是人们十分关注和忧虑的环境问题。人类活动对大气环境的严重污染，可以追溯到 18 世纪发生的工业革命。随着科学技术的进步和社会的发展，人类利用和改造自然的能力大大增强，对能源和其他自然资源的消耗数量越来越大；与此同时，人类向环境排放的污染物也越来越多。在大气环境中，大量有害物质的无限制排放，不仅使空气中原有的微量有害成分含量急剧升高，而且还增加了原来大气中不存在的新的有害物质，从而破坏了大气中物质成分的动态平衡，使人类已适应的大气环境遭到严重的破坏。在我国以及世界其他许多地区，人类活动排放的大气污染物已经产生了一系列重大环境问题，如空气颗粒物污染，光化学烟雾，酸雨，臭氧层破坏，气候变暖等。

为了科学地解决严重的大气环境污染问题，提出和制定经济、有效的控制对策，预防或减轻大气污染对环境产生的不良影响，迫切需要揭示大气环境问题产生的原因，需要研究和阐明大气污染的化学机理。于是，古老的大气科学的又一个新的分支学科——大气环境化学应运而生了。大气环境化学的研究方法和任务，主要是根据无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、胶体化学等基础化学学科的基本理论，应用大气化学、地球化学、土壤化学、辐射化学、降水化学，以及生物化学等分支学科的研究成果，揭示大气污染的原因，阐明大气污染物的化学变化过程和污染机理，对人类活动造成的不良影响进行分析、预测和评估，研究控制和解决大气污染问题的理论和方法，提出减少和预防不良环境影响的对策和措施，有效地改善和提高空气环境质量，为人类社会的进步和经济的发展，提供一个清洁的、适宜生存的大气环境。

在过去几十年里，伴随着我国大气环境污染及其发展变化的轨迹，本文集作者进行了大量的实验观测和研究工作，其内容主要包括大气污染物的来源及其排放，光化学烟雾发生原因及其化学机理，煤烟型大气污染特征和规律，大气酸沉降，环境化学动力学等问题。文集集中的论文是从作者（含与合作者合作）发表的 150 多篇论文中遴选出来且具有代表性的文章，基本上反映了作者过去半个多世纪以来，在大气环境化学方面取得的重要研究成果，同时在某种程度上反映了我国大气环境化学学科的产生和发展的历程。

本书共分 5 部分。其中，第一部分：大气环境化学；第二部分：大气酸沉降（酸雨）；第三部分：环境化学动力学；第四部分：大气污染物来源与排放；第五部分：其他。

本书的读者对象主要是环境科学研究机构和高等院校中从事环境化学、大气环境、水环境和土壤环境，以及其他相关专业的研究人员；此外，也可以供环境保护和管理部门的工程技术人员参考。

本文集的出版问世，是在国家环境保护总局，中国工程院，中国环境科学研究院，山东大学，北京化工大学等单位领导同志的亲切关怀和大力支持下完成的。在此，谨向他们表示衷心的感谢。

本文集的资料收集和编辑工作是在短时间内完成的，疏漏和不妥之处在所难免，欢迎各位专家和读者朋友们批评指正。

《王文兴文集》编辑组

2007年10月

目 录

| | |
|---|--|
| 序一 | 刘东生 (i) |
| 序二 | 周生贤 (iii) |
| 前言 | 《王文兴文集》编辑组 (v) |
| 大气环境化学 | |
| 可抽真空光化学烟雾箱的结构和性能 | |
| 王文兴, 唐孝炎, 井上元, 王德辉, 刘玉敏, 丁惠玲, 张国民 (1) | |
| 甲烷光氧化反应速率常数及其在大气中的寿命 | |
| 王文兴, 谢 英, 林子瑜, 王 慧 (7) | |
| 甲烷光化学反应机理模式模拟研究 | 王文兴, 谢 英, 林子瑜, 王 慧 (11) |
| 煤烟粒子中 PAHs 光化学降解的动力学 | 王文兴, 束勇辉, 李金花 (15) |
| 兰州西固地区大气光化学氧化剂污染控制对策的研究 | |
| 王文兴, 唐孝炎, 刘希玲, 周 舟, 洪少贤 (21) | |
| 氨对光化学反应中丙烯的衰减及臭氧形成的影响 | |
| 王文兴, 翁建华, 张雨田, 汤大纲, 唐孝炎, 李金龙 (32) | |
| 二氧化硫在潮湿气溶胶表面的氧化速率研究 | 姚小红, 崔 平, 王文兴 (35) |
| 航测火电厂烟羽中二氧化硫转化速率 | 林子瑜, 王德辉, 任阵海, 王文兴 (39) |
| 在烯烃-臭氧气相反应中, Criegee 中间物的反应动力学及其反应性 | |
| 林子瑜, 王文兴 (42) | |
| 峨嵋山大气臭氧的时空分布规律 | 洪少贤, 王文兴, 蔡乙乞, 齐立文 (54) |
| WPS TM -TEOM TM -MOUDI TM 的对比及大气气溶胶密度研究 | |
| 高 键, 周 扬, 王 进, 王 韬, 王文兴 (61) | |
| Measurement of Hydrogen Peroxide in the Lower Troposphere in the South of China | Wenxing Wang, Xiaoyan Tang, W. E. Wilson, Yiqi Cai, Jinyou Liang, Yanbo Pang, Keshen Shao, Junfeng Zhang (67) |
| Influence of Meteorological Conditions and Particulate Matter on Visual Range Impairment in Jinan, China | Lingxiao Yang, Dongcheng Wang, Shuhui Cheng, Zhe Wang, Yang Zhou, Xuehua Zhou, Wenxing Wang (73) |
| 大气酸沉降 (酸雨) | |
| 中国酸雨现状及发展趋势 | 王文兴, 丁国安 (83) |
| 中国降水酸度和离子浓度的时空分布 | 王文兴, 丁国安 (94) |
| 我国东部沿海地区酸雨来源研究 | 王文兴, 刘红杰, 张婉华, 丁国安 (101) |
| 论北京降水的酸性 | 王文兴, 张婉华 (107) |
| 图们地区酸雨来源研究 | 王文兴, 张婉华, 周泽兴, 吴京泽, 许英录, 南熙国 (111) |

- 辽宁凤凰山酸雨来源研究 王文兴, 刘红杰, 汤大钢, 张婉华, 吕晓红 (119)
- 影响我国降水酸性因素的研究 王文兴, 张婉华, 石 泉, 洪少贤, 岳燕珍 (124)
- 中国酸雨成因研究 王文兴 (131)
- 华南地区酸沉降区域源解析 王文兴, 梁金友, 陈延智 (137)
- 我国酸沉降监测网质量保证与质量控制的实验研究 齐立文, 王文兴 (143)
- 广州市酸沉降对材料破坏的经济损失估算 ... 郭 婧, 王文兴, 海热提·涂尔逊 (149)
- 泰山降水化学及大气传输的研究
 ... 王 艳, 葛福玲, 刘晓环, 高 健, 程淑会, 王文兴, 朱 晨, 岳大星 (152)
- 泰山降水的离子组成特征分析
 王 艳, 葛福玲, 刘晓环, 王文兴, 贾汉奎, 王德众 (160)
- 衡山地区酸性降水来源和成因的研究 王 玮, 张孟衡, 庞燕波, 王文兴 (165)
- 大气颗粒物与降水相互影响及其在酸雨形成中作用的探讨
 ... 王 玮, 王文兴, 赵德山, 陈延智, 汤大钢, 姜振远, 韩应健, 宁 洁 (175)
- 湿沉降离子平衡参数取值范围的计算
 王 艳, 刘晓环, 张宜升, 葛福玲, 王文兴 (188)
- 酸沉降对材料破坏的损伤函数的研究 王文兴, 洪少贤, 张婉华 (193)
- 酸沉降破坏材料的经济损失估算研究 杨志明, 王文兴, 张婉华 (202)
- 酸雨与二氧化硫排放标准 王文兴, 庞燕波, 王 玮 (206)
- On the Origion and the Trend of Acid Precipitation in China
 Wenxing Wang, Tao Wang (210)
- 我国低纬度、亚热带地区的降水化学及其雨水酸化趋势分析 ... 齐立文, 王文兴 (216)
- 中国酸雨的分布及控制 任阵海, 王文兴, 冯宗炜, 陈 复 (225)
- 环境化学动力学**
- Ab Initio and Variational Transition State Approach to Atmospheric Photooxidation:
 Mechanism and Kinetics for the Reaction of HN_3 with OH Radicals
 Shanqing Li, Qingzhu Zhang , Wenxing Wang (255)
- Degradation Mechanism of Benzene by NO_3 Radicals in the Atmosphere: A DFT
 Study Xiaohui Qu, Qingzhu Zhang, Wenxing Wang (261)
- Mechanism and Kinetics Properties for the Reaction; Chloroethane with Atomic
 O (^3P) Qingzhu Zhang, Tingli Sun, Shanqing Li, Wenxing Wang (268)
- Mechanism for OH-Initiated Photooxidation of Naphthalene in the Presence of O_2
 and NO_x : A DFT Study ... Xiaohui Qu, Qingzhu Zhang, Wenxing Wang (278)
- Mechanism of OH-Initiated Atmospheric Photooxidation of Dichlorvos; A Quantum
 Mechanical Study Qingzhu Zhang, Xiaohui Qu, and Wenxing Wang (287)
- Mechanism and Direct Dynamics Studies for the Reaction of Monoethylsilane EtSiH_3
 with Atomic O (^3P)
 Tingli Sun, Qingzhu Zhang , Xiaohui Qu, Wenxing Wang (295)
- DFT Studies on the Isomerization of Butene Double Bond Catalyzed by 1-Butyl-3-
 Methyl-Imidazolium in Ionic Liquid

| | |
|--|--|
| Li Yingxia, Pu Min, Chen Biaohua, Li Huiying, Liu Kunhui, Wang Wenxing (301) | |
| A Theoretical Investigation for the Reaction of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ with Atomic H: Mechanism and Kinetics Properties | |
| Qingzhu Zhang, Haining Wang, Tingli Sun, Wenxing Wang (308) | |
| Theoretical Study on Mechanism for NO_3 -initiated Atmospheric Oxidation of Naphthalene | |
| Xiaohui Qu, Qingzhu Zhang, Wenxing Wang (317) | |
| 大气污染物来源与排放 | |
| 我国 SO_2 和 XO_x 排放强度地理分布和历史趋势 | |
| 王文兴, 王 玮, 张婉华, 洪少贤 (327) | |
| 中国氨的排放强度地理分布 | |
| 王文兴, 卢筱凤, 庞燕波, 汤大纲, 张婉华 (334) | |
| 区域源解析模式的建立 | |
| 梁金友, 王文兴 (340) | |
| 两广地区自然硫释放量的研究 | |
| 庞燕波, 王文兴 (350) | |
| 广州地区 SO_2 转化规律及其形成气溶胶特征的研究 | |
| 林子瑜, 唐孝炎, 王文兴, 黄 腾, 黄新民, 简建杨 (357) | |
| 峨嵋山金顶云水化学性质的研究 | |
| 王 玮, 王文兴, 宁 洁, 陈延智, 齐立文, 蔡乙乞, 叶 芹, 黄星源, 孙文舜 (364) | |
| 含氮化合物的环境问题 | |
| 王文兴 (370) | |
| 全球机动车污染控制 | |
| 王文兴 (372) | |
| 其他 | |
| MCM-22 沸石的孔结构和酸分布特性对苯与丙烯烷基化反应产物分布的影响 | |
| 李英霞, 陈标华, 孟伟娟, 李成岳, 王文兴, 曹 钢 (376) | |
| VPT 法制备 MCM-22 分子筛催化剂颗粒及其烷基化性能 | |
| 李英霞, 陈标华, 穆致君, 李成岳, 王文兴 (381) | |
| 中国环境科学研究の進展 | |
| 王文兴 (386) | |
| 现代受体模式评述 | |
| 梁金友, 王文兴 (388) | |
| 严防科学界的不道德行为 | |
| 王文兴 (396) | |
| The Development of a Regional Receptor Model | |
| Jinyou Liang, Wenxing Wang (397) | |
| The Effect of Urbanization on the Ambient Air Environment in China | |
| Zhe Wang, Wenxing Wang (409) | |
| Analysis of the formation of air pollution and acid rain in China | |
| Wang Wenxing, Shi Quan (419) | |
| 王文兴院士简历 | |
| (427) | |
| 后记 | |
| (429) | |
| 致谢 | |
| (430) | |

可抽真空光化学烟雾箱的结构和性能*

王文兴 王德辉 刘玉敏 丁惠玲 张国民

(中国环境科学研究院, 北京)

唐孝炎

井上元

(北京大学技术物理系, 北京)

(国立公害研究所, 日本)

提要 本文描述了我国第一套可抽真空并配有长光程付立叶红外光化学烟雾箱的结构和性能。烟雾箱箱体由两截石英管组成, 体积为243l, 箱体连接有真空泵系统、空气净化系统、样品气混合系统。太阳光模拟器由环绕箱体的36根40W黑光灯构成。应用长光路付立叶红外检测箱体内光化学反应反应物和生成物的浓度, 多重反射镜之间的基础光程为330cm, 反射次数为124次, 总光程为415.2m, 可检测箱体内ppb级反应体系的浓度。

关键词: 光化学烟雾箱; 长光程付立叶红外。

自从1943年美国洛杉矶发生光化学烟雾以来, 光化学烟雾事件在许多国家不断发生, 已成为世界上空气污染的主要类型之一。美国、日本等一些国家先后建造了各种类型模拟大气光化学反应的烟雾箱^[1-3], 用于研究光化学烟雾的成因、机理、产物、反应模式等^[4], 取得了大量有价值的科学资料。烟雾箱还用于研究二氧化硫和有机硫化物向硫酸盐的转化^[5]、多环芳烃的光化学氧化^[6]等。日本国立公害研究所应用可抽真空的烟雾箱研究平流层臭氧层破坏的原因和地球温室效应气体的光化学。我国兰州西固区曾发生了光化学烟雾^[7], 北京、天津、广州等一些大城市频繁地出现臭氧超标现象, 我国西南地区以及华东、华中、华南部分地区严重的酸雨污染, 都迫切需要建造先进的、能进行精确实验的光化学烟雾箱, 以对我国光化学烟雾产生的趋势、酸雨的成因等大气光化学过程进行较深入地研究, 为制定防治对策提供科学依据。为此, 我们对美国、日本等国各类烟雾箱的结构、性能、材料、用途及其优缺点进行了综合分析比较, 结合我国具体实际, 设计了我国第一个可抽真空并配有FTIR的烟雾箱。该系统性能先进、操作维修简便。

一、烟雾箱的设计和技术指标

根据模拟大气光化学反应的要求, 烟雾箱的设计满足了以下基本技术指标:

(一) 烟雾箱可模拟真实大气中污染物浓度的光化学反应。能够模拟浓度低于0.1ppmNO_x、0.1ppmSO₂和低于1ppmC的碳氢化合物的光化学反应。

(二) 模拟系统的光源对箱体内光化学反应体系的光幅射的光谱范围相当于对流层真实大气中的太阳光谱, 即在290—430nm的近紫外区。

(三) 可较准确地控制和测定箱体内模拟反应体系反应物的浓度、压力、光强, 并能保证整个光化反应过程在一定的温度和湿度下进行。

(四) 能较快地分析和确定模拟光化反应过程中的反应物和生成物。

这套模拟光化学反应器在日本加工完成后, 1986年11月在日本国立公害所和1987年9月在中国环境科学研究院两次安装调试, 试验结果基本相同, 各项技术指标均达到设计要求。箱体的可抽真空特性、红外总光程、模拟太阳光总光强等方面达到了世界上现代光化学烟雾箱的技术水平。

收稿期: 1988年2月10日

* 本文由王德辉执笔。林子瑜、袁怡、卢建云、赵玲、丁亚参加部分工作。

二、烟雾箱的结构

整个烟雾箱系统可分为箱体、模拟太阳光光源、真空系统、光转换系统、反应物和生成物的检测系统、反应气体配制系统等六部分。其结构示意图见图 1。

(一) 烟雾箱箱体

箱体由两个长 145cm、直径为 30cm、壁厚为 0.35cm 的石英玻璃管构成。两个石英玻璃管与带有抽真空出口、采样口的不锈钢接头相连。每个石英管的另一端分别与一个不锈钢接头相连。箱体的支架高 100cm。远离光转换系统的不锈钢接头, 装有 4 个 90 度扇形的镀金镜, 另一个不锈钢接头装有 4 个矩形镀金镜, 并有两个溴化钾材料制成的红外光进出口, 整个箱体长 353cm, 表面积体积比为 12.8m^{-1} , 总体积为 243l。

(二) 光源系统

模拟太阳光光源系统有 4 个半圆形灯罩, 每个灯罩内侧各装有日本东芝公司产的 9 支长 120cm、功率为 40W 黑光灯灯管, 总功率为 1.44kW, 两个半圆形灯罩组合围绕一个石英管反应器。黑光灯与石英管相距 1.5cm。每个半圆形灯罩均有一个进气孔和一个排气孔, 用于输入环境空气和排出黑光灯照射烟雾箱外的空气时所产生的臭氧, 并冷却发热

的灯管。4 条排气管共用一条排风道。模拟反应开始时打开排风扇, 可使箱体温度与实验室的温度大致相同。每根黑光灯串联有辉光灯和开关, 以观察黑光灯的工作状态和调节模拟光化学反应的光强。

(三) 真空系统

真空系统由一台英国产、EM12 型的旋片泵和一台英国产的 63/150 型扩散泵组成。旋片泵的抽气速率为 290l/min, 可抽真空度达 $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 。扩散泵的抽气速率为 135l/s, 可抽真空度达 $2.3 \times 10^{-8}\text{Torr}$, 真空系统通过不锈钢中间接头与箱体相通。箱体内真空度由英国产的 PRM10 型的 Pirani 压力传感器和英国产的 CP25 型的 Penning 压力传感器以及英国产、1105 型压力显示组合测定。可测压力范围 $10-5.0 \times 10^{-8}\text{Torr}$ 。

(四) 光转换系统

光转换系统有一个长 47cm、宽 47cm、高 30cm 的光学台, 在其不锈钢底板上装有一套光转换镜片。两面球面镜把红外光经过光入口窗射到箱体内镀金镜上。另一个球面镜把经箱体内反射 124 次、从光出口窗射出的红外光束聚集到 MCT 检测器上。此光路系统可用与红外光同轴的激光进行光路调整。

(五) 样品气配制系统

本系统包括一台无油空气压缩机(天津产 WK 9 型)、一台空气净化器(日本产、105 型)和一套

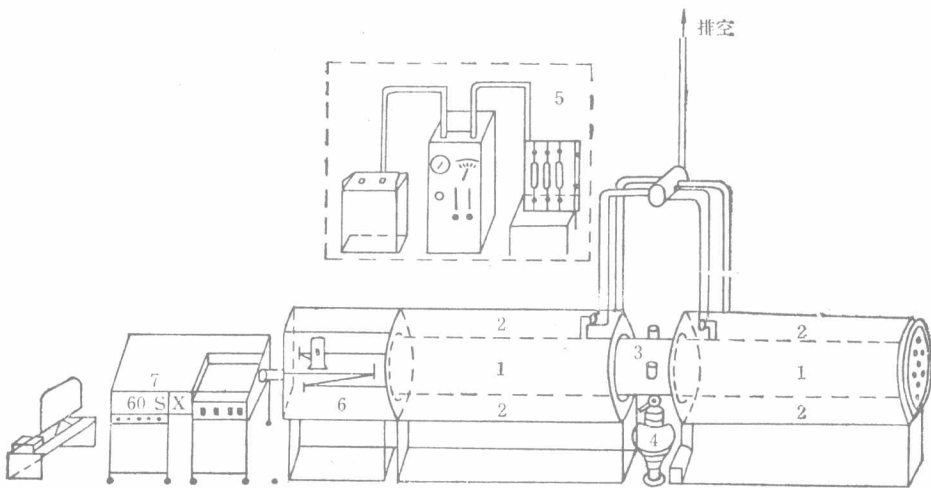


图 1 烟雾箱系统示意

1—石英管反应器; 2—模拟太阳光光源; 3—箱体间接头; 4—真空系统; 5—样品气配制系统; 6—光转换系统; 7—Nicolet 60SX 检测系统

玻璃的气体混合器。气体净化器有一个铂催化剂罐和两个分子筛吸附罐。催化剂在电脑控制下加热至500°C。以氧化无油压缩机输出空气流中的碳氢化合物。分子筛由电脑控制加热至250°C活化4小时,再冷却4小时,可吸附空气流中的CO₂、SO₂、NO_x、H₂O。两个分子筛吸附罐交替吸附、再生(加热活化、冷却),8小时变换一次。经净化后的空气流,其碳氢化合物含量小于100ppbC,水含量小于1ppm,二氧化碳含量小于1ppm,二氧化硫含量小于10ppb,氮氧化物含量小于2ppb。根据模拟光化反应的需要,可利用本系统,用气体玻璃混合器,配制一定量的反应物,经净化后的空气稀释并输进烟雾箱。

(六) 检测系统

美国Nicolet公司产的60sx型长光程系统付立叶红外仪作为烟雾箱检测系统,其波长范围为5000—400cm⁻¹,最高分辨率为0.25cm⁻¹,最大扫描速度为60次/s,烟雾箱的基础光程为330cm,红外光在箱体内存往返反射124次,红外总光程为415.8m。此系统可检测光化反应体系中ppb级的反应物和生成物。付立叶红外联有计算机、绘图仪、打印机等数据处理系统。编制一套自动程序,可自动同步绘出检测物质的光谱图和打印出检测结果。

三、烟雾箱的性能

(一) 箱体的真空特性

当箱体内存的气压为正常大气压时,起动旋片泵,9min内箱体内存的真空度可达5×10⁻²Torr,随即起动扩散泵,15min内箱体内存的真空度为4×10⁻⁶Torr,1小时内箱体内存的真空度可达1.0×10⁻⁵Torr。当箱体内存的真空度为1.0×10⁻⁵Torr时,关闭真空阀,进行箱体泄漏试验,10min后,箱体内存的气压增至7.7×10⁻⁵Torr,1小时后气压增至6.×10⁻⁴Torr,5小时后的气压增至6.5×10⁻³Torr。此结果表明5小时内箱体内存压力增加速率为5×10⁻⁵Torr/min,箱体外气体进入箱体内存的速率为2×10⁻⁴Torr·l/s,此烟雾箱的真空特性优于日本公害所6m³烟雾箱^[7]及其他同类烟雾箱。可抽真空速率见图2。

(二) 箱体的壁衰减试验

烟雾箱安装后,对箱体内存的内壁进行了预处理。

首先将约5-10ppm的O₃净化空气通入烟雾箱,放置约48小时,使箱体内存的内壁“老化”,降低其化学活性。然后将箱体内存气压抽至约10⁻⁵Torr充入净化空气,以“清洗”箱体,反复“清洗”三次后,可根据模拟反应要求,利用样品气配制系统,通入一定量的反应气体,在暗条件下放置30分钟左右,使箱体内存的反应物充分混合均匀,便可开始壁衰减试验。

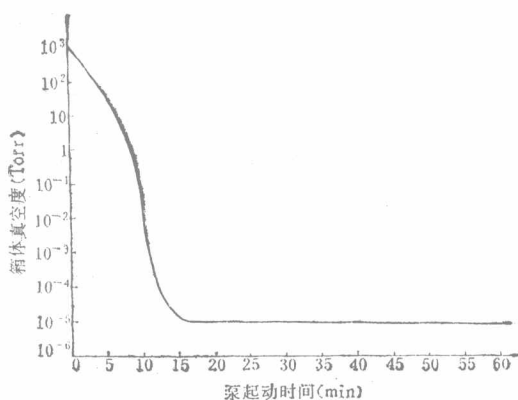


图2 烟雾箱的可抽真空速率

在烟雾箱内存入约1ppm的NO₂-N₂的混合物,30分钟后,测定NO₂浓度随时间的变化,在暗条件下,由箱体内存壁吸附引起NO₂的衰减属于一级反应。

根据:

$$\frac{-dc}{dt} = K_1 C \quad (1)$$

可得

$$K_1 = \ln \frac{C_0}{C} / t \quad (2)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1} \quad (3)$$

从式(2)、(3)可计算实验室温度下,NO₂在N₂的暗衰减速率和半衰期。试验结果表明,当[NO₂]₀ ≈ 1ppm时, t_{1/2} = 25.1h(室温25°C)。

(三) 光源的光谱分布和光强的测定

1. 光源光谱分布的测定

此烟雾箱用黑光灯(日本东芝公司产)为模拟太阳光光源,经光谱仪(日本产Nikon P250型)测定,其光谱范围为290-420nm之间,最强的光谱在352nm处,可较好地模拟对流层的太阳光。黑光灯的光谱分布见图3。

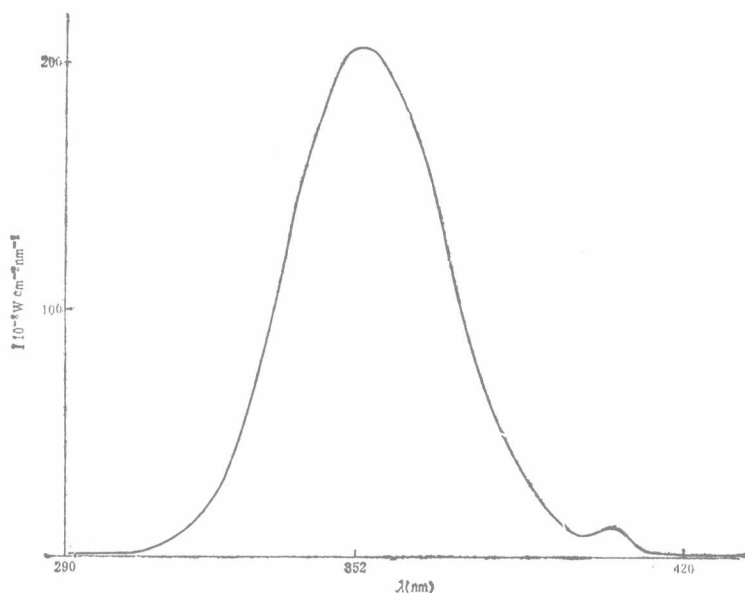


图 3 烟雾箱模拟太阳光源(一支40W 黑光灯, 日本东芝公司产)的光谱分布

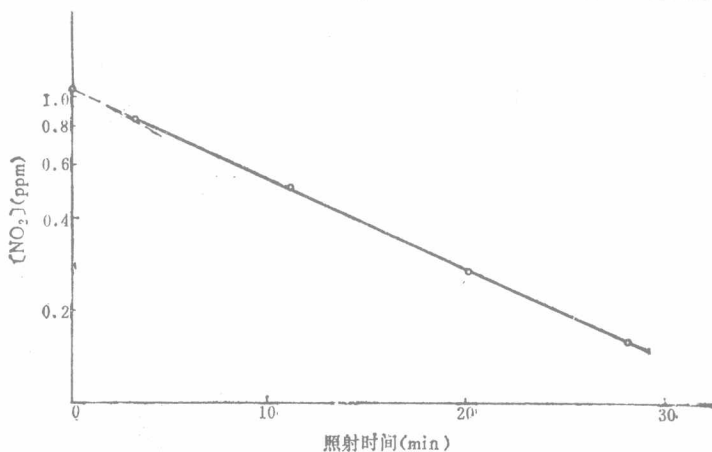


图 4 NO_2 在 N_2 中的光衰减, NO_2 浓度随光照时间变化的关系
 $[\text{NO}_2]_0 \approx 1.1 \text{ ppm}$ 2支40W黑光灯

2. 有效光强的测定

烟雾箱的模拟光源的光强可用 ppm 级的 NO_2 在高纯 N_2 中或在净化空气中的光解来测定^[8], 本实验把约 1 ppm 的 NO_2 - N_2 的混合气体通入烟雾箱, 打开两支黑光灯(每个石英反应器各一支)。用付立叶红外测定 NO_2 浓度随照射时间的变化, 结果如图 4 所示。

根据 NO_2 浓度随照射时间的变化, 计算 NO_2

的光解速率, 两支黑光灯的有效光强 $K_1 = 0.07 \text{ min}^{-1}$, 整个光源系统 36 支黑光灯, 其总的有效光强为 1.26 min^{-1} 。可根据模拟光化反应的需要, 打开不同数目的黑光灯, 来控制光化反应的光强。

(四) NO_2 - C_3H_6 -Air 体系的试验

为验证烟雾箱的性能, 进行了 NO_2 - C_3H_6 -Air 体系的实验。用样品气配制系统, 通入一定量 NO_2 、 C_3H_6 , 并用净化空气稀释, 使 $[\text{NO}_2]_0 \approx$

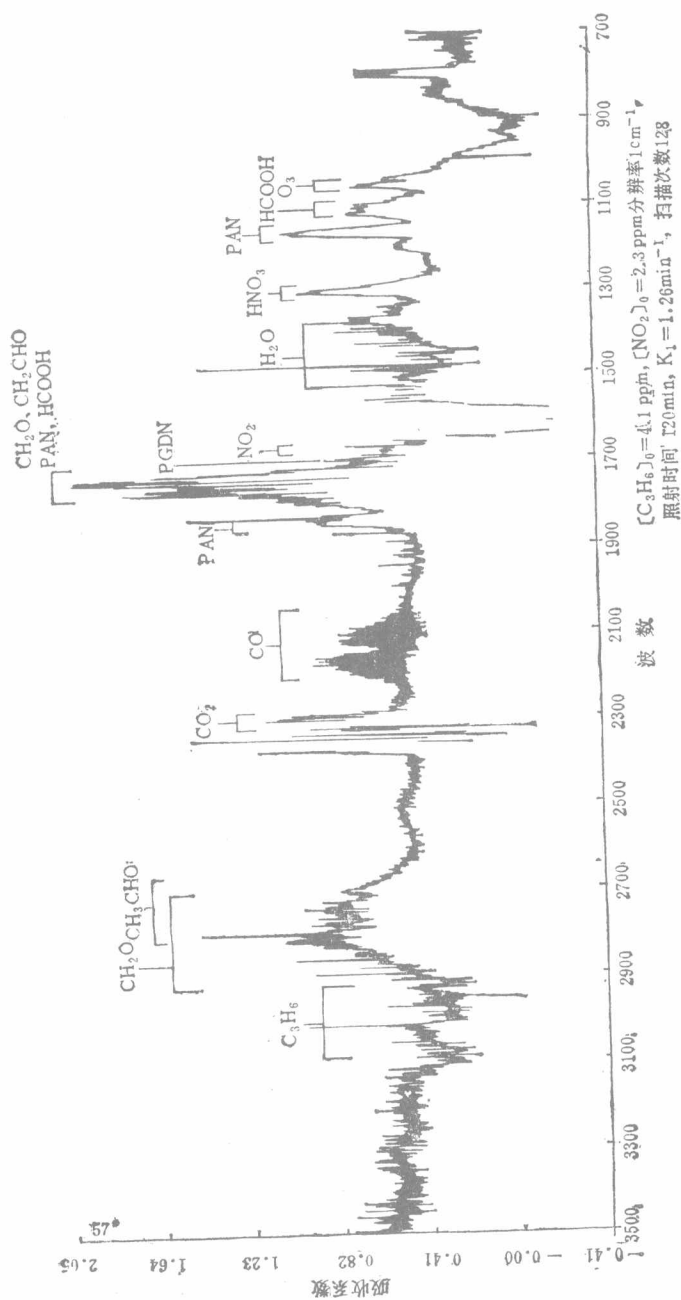


图 5 NO₂-C₃H₆-Air 反应体系光氧化吸收谱图