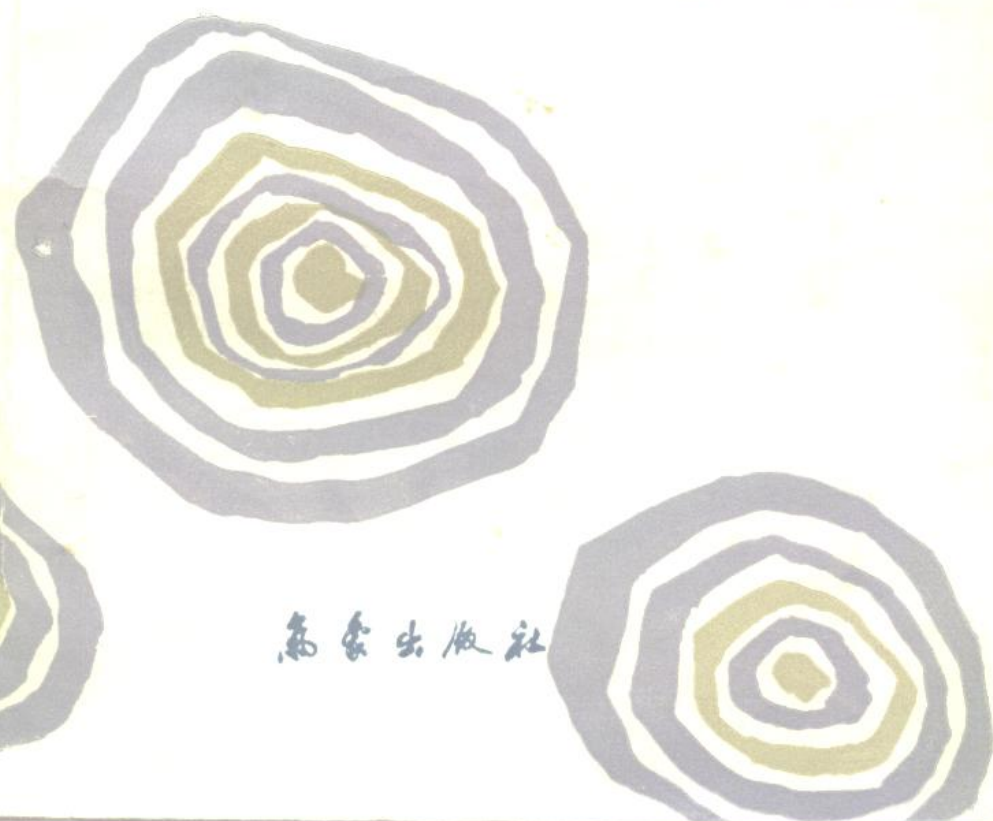




• DAQIHUA
XUEJICHU

大气化学基础

● 莫天麟



气象出版社

大气化学基础

气象出版社

内 容 简 介

本书是以南京大学“大气化学基础”课程的讲义为基础,结合作者近年来的实际工作和国内外的一些研究成果编写而成的。全书共分十二章,分别介绍了大气的组成和性状;化学热力学基础;化学动力学;化学模式;采样和分析测试方法;光化学反应和链反应;大气放射性;大气气溶胶;云雾降水物理和化学;大气污染化学;大气化学与气候变化等。

本书以大专院校大气物理、大气环境及环境化学专业的师生为主要读者对象,还可供气象、环保等部门的科研和实际工作者参考。

大气化学基础

莫天麟 编著

责任编辑 谷真真

* * *

高等教育出版社 出版

(北京西郊白石桥路46号)

燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 全国各地新华书店经售

* * *

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.5 字数: 375 千字

1988年6月第一版 1988年6月第一次印刷

印数: 1—1500 定价: 2.80元

ISBN7-5029-0088-8/P·0058(课)

序

几年前，在担任大气物理专业的大气化学教学和从事实际工作期间，我阅读并收集了有关大气化学方面的文献资料。在编写教材时考虑到以前没有开设化学课，因此编入一些有关化学知识的章节，试图为学生们进一步探索大气化学问题打下一定的基础。

从我国大气化学事业的发展来看，需要一本既包含大气和化学两门学科的基础理论，又能反映国内外最新的一些成果的教材。这是国内外的一些大气化学著作所不能完全满足的。因此，在《大气化学》讲义的基础上，结合自己的实际工作和国内外的一些近况，进一步修改、增补而编写成本书。

本书以大专院校的大气物理、大气环境以及环境化学专业的师生为主要读者对象，气象、环保部门的科技人员也可从中找到一些感兴趣的内容。

本书的完成曾得到下列同志的帮助和支持：石宗祥、金仪璐协助制图；赵亢生阅读其中一些章节后提出宝贵的建议，并提供若干资料；最后，初稿完成后，承蒙我的老师裘家奎教授详加审阅，并提出许多宝贵的意见。在此一并向他们表示衷心的感谢。

大气化学是一门新兴的边缘学科，涉及面较广，近年来，有关大气化学的文献资料正在飞速增长，加之自己水平较低，挂一漏万，谬误之处在所难免，恳请读者不吝指正。

莫天麟于南京大学
一九八四年冬初稿
一九八六年修改稿

目 录

第一章 引论	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 大气化学的主要内容	(3)
第三节 大气中物质浓度的表示方法	(7)
思考题	(10)
参考文献	(10)
第二章 大气的组成和性状	(12)
第一节 大气的演化	(12)
第二节 大气层的气体组成	(17)
第三节 大气中的臭氧	(20)
第四节 大气层的粒子组成	(33)
第五节 大气的范围及其温度、压力廓线	(35)
思考题	(42)
参考文献	(42)
第三章 化学热力学基础	(44)
第一节 基本概念	(44)
第二节 热力学第一定律	(47)
第三节 热效应	(48)
第四节 热力学第二和第三定律	(52)
第五节 不可逆过程热力学与耗散结构理论	(61)
思考题	(67)
参考文献	(67)
第四章 化学动力学	(68)
第一节 化学反应速度	(68)
第二节 反应速度与浓度的关系	(70)
第三节 碰撞理论和过渡状态理论	(73)
第四节 活化能	(77)

第五节	反应速度和温度的关系	(80)
第六节	催化剂	(84)
第七节	均相催化和多相催化	(85)
第八节	反应速度常数资料	(88)
思考题		(93)
参考文献		(94)
第五章	化学模式	(95)
第一节	化学平衡	(95)
第二节	电解质的电离平衡	(104)
第三节	配位化合物	(118)
第四节	化学模式的一些例子	(123)
思考题		(138)
参考文献		(139)
第六章	采样和分析测试方法	(140)
第一节	采样方法	(140)
第二节	比色分析和分光光度法	(145)
第三节	原子吸收分光光度法	(153)
第四节	荧光光度法	(157)
第五节	原子荧光分析法	(159)
第六节	X射线荧光光谱分析法	(160)
第七节	电子探针X射线显微分析	(161)
第八节	离子选择性电极	(165)
第九节	气相色谱法	(173)
第十节	质谱分析法	(180)
第十一节	中子活化分析	(182)
第十二节	光电子能谱法	(184)
第十三节	离子色谱法	(187)
思考题		(192)
参考文献		(192)
第七章	光化学反应和链反应	(194)
第一节	概述	(194)
第二节	光化学定律	(196)

第三节	量子效率.....	(197)
第四节	感光反应.....	(200)
第五节	光化平衡和温度对光化学反应的影响	(202)
第六节	冷光现象.....	(203)
第七节	自由基.....	(205)
第八节	链式反应.....	(209)
第九节	链反应动力学的一般公式.....	(213)
第十节	光化学反应的一些典型的例子.....	(214)
思考题		(216)
参考文献		(216)
第八章	大气放射性	(218)
第一节	概述.....	(218)
第二节	天然放射性.....	(219)
第三节	天然放射系.....	(221)
第四节	宇宙辐射产生的放射性同位素.....	(225)
第五节	人工放射性.....	(227)
第六节	放射性物质及其污染.....	(230)
思考题		(233)
参考文献		(233)
第九章	大气气溶胶	(235)
第一节	概述.....	(235)
第二节	气溶胶粒子的物理性质.....	(237)
第三节	大气气溶胶粒子的形成.....	(243)
第四节	无机气溶胶化学.....	(249)
第五节	有机气溶胶化学.....	(277)
第六节	大气气溶胶粒子的来源.....	(286)
第七节	放射性气溶胶.....	(287)
第八节	大气气溶胶的化学组成.....	(290)
思考题		(298)
参考文献		(299)
第十章	云雾降水物理和化学.....	(301)
第一节	水的物理和化学性质.....	(302)

第二节	冷云播撒剂的性质·····	(308)
第三节	从大气中除去微量物质·····	(319)
第四节	降水的化学组成·····	(327)
第五节	酸雨·····	(337)
第六节	云雾和雨滴化学·····	(350)
第七节	降水中的天然放射性核素·····	(355)
思考题	·····	(362)
参考文献	·····	(363)
第十一章	大气污染化学 ·····	(366)
第一节	碳的氧化物·····	(366)
第二节	氮的氧化物·····	(370)
第三节	空气污染的光化学·····	(373)
第四节	硫化合物·····	(384)
第五节	金属和微粒物质的污染·····	(390)
第六节	卤代烃·····	(394)
第七节	气象条件与空气污染的关系·····	(404)
第八节	大气污染的预测预报·····	(409)
第九节	大气污染的一些防治方法·····	(420)
思考题	·····	(425)
参考文献	·····	(426)
第十二章	大气化学与气候变化 ·····	(427)
第一节	概述·····	(427)
第二节	气候理论和气候模式·····	(430)
第三节	二氧化碳温室效应·····	(432)
第四节	气溶胶粒子的影响·····	(437)
第五节	卤代化合物的气候效应·····	(440)
第六节	热污染影响·····	(447)
第七节	其它微量气体·····	(449)
思考题	·····	(451)
参考文献	·····	(452)
附录	元素原子量表 (1985) ·····	(453)

第一章 引 论

第一节 概 述

大气化学是大气科学的一个重要的分支，又是一门新兴的边缘学科。它研究地球大气和行星大气本身以及其中悬浮物的各种化学组分的形成、演化、输送、扩散、积累和转化的机制，出现的现象以及在质和量方面的变化规律。

大气化学研究的范围主要涉及地球大气，特别是对流层和平流层大气，即约50公里高度以下的整个大气层。本书主要介绍与此有关的一些内容。

大气化学的研究始于十九世纪，至今已有一百多年的历史，而其主要进展是在近二、三十年。本世纪六十年代前，大气化学尚很少为人们所注意；而六十年代后，由于大气污染研究的兴起，因而迫切需要研究污染物对人类的短期和长期的影响，这就赋予大气化学新的活力。

地球大气的主要成分是氮和氧，但其中包含的微量气体和气溶胶粒子的成分及浓度不仅对于大气结构、热辐射状况、气候等物理因素有重要的影响，而且通过它们在四大圈层（大气圈、生物圈、水圈和岩石圈）中的循环和化学变化，对生命及生态系统也有着不可忽略的影响。因此，大气中微量组成的本底、源、汇及其在大气和其它圈层间的化学性状，尤其是人类活动对区域性或全球性大气的潜在影响，已成为众所瞩目的问题，这些正是大气化学的研究内容。

大气从组成上或从迁移转化上，都是一个复杂的体系，受很

多因素的制约。目前，虽然大气化学是有关大气研究中了解得尚少的领域之一，但已经显示出它在大气科学中的重要性。大气化学的研究成果对大气科学的其它分支的研究都有重要的价值。例如，在云雾物理、高空大气、气候变迁、生物气象、农业气象等各项研究领域中，均与大气化学交叉渗透。

现在可以认为常规的温、压、湿、风、日照、蒸发、降水等气候资料还是不够完整的，完整的气候学资料必须包含大气中微量化学物质的浓度。对预期会影响天气气候和植物生长的那些物质必须给予特别的考虑和研究。

由于微量分析技术（目前已有条件在 10^{-9} s甚至 10^{-12} s的时间尺度上研究化学反应的初级过程；而在化学反应产物的分析上也可以测定低到几万个甚至几个分子的浓度）、实验模拟技术、高速电子计算机以及遥感技术的应用，使大气化学的研究扩展到定量和大气模式计算的方面。

虽然在大气污染形成的机制、污染物对平流层臭氧浓度的影响等研究方面，取得了较大进展，但在大气化学这一广阔领域中大量的问题，还有待我们去探索 and 解决。

大气化学作为大气科学的分支具有如下的特点：

（1）大气化学是一门新兴的边缘性学科，既涉及大气科学又涉及化学，两者相辅相成，缺一不可。

（2）大气既吸收太阳辐射，又向空间发射长波辐射，因此，大气化学过程必然与光化学过程密切相关。

（3）各种物质向大气的输入以及在大气中的迁移、扩散、混合和反应，在时间和空间上都是变化的，因此，大气化学的反应模式要与大气扩散联系起来考虑；当考虑云雾降水化学成分及其酸化时，大气化学的反应模式还必须与云雾降水物理相联系。

（4）大气的组成有气体，也有悬浮着的液体和固体，有天然的，也有人类活动输入的以及大气中化学反应所产生的。由于气溶胶（指气体介质和固态或液态分散相的分散体系）在大气化

学中起着重要的作用，所以除研究大气中的均相反应（气体与气体之间的反应）外，还要研究大气中的多相反应（气体与液体或固体之间的反应）以及表面效应。

（5）大气化学中最基本、最重要的就是对现场实际状态进行观测测量，当采样时还涉及试样的代表性、保存和分析问题。大气组成物大多以微量存在，所以需要微量化学（或物理）分析技术和遥感技术。

此外，实验室模拟和数学模式模拟也是大气化学的重要研究方法。

第二节 大气化学的主要内容

一、大气的化学组成

主要包括对流层大气的主要成分和微量成分的含量、起源和演化；平流层大气的主要成分以及臭氧层和气溶胶层的形成等。从本世纪五十年代开始，由于化学分析技术的进展及高速电子计算机的应用，使人们对大气组成的知识获得了激增。同时通过实验室模拟，对大气中可能存在的成分特别是痕量成分参与的各种多样化学反应进行了系统的测定，获得了大量有关这些反应的速率常数和光化学反应常数。实际上，大气层是痕量气体和气溶胶的“仓库”，而它们又对大气环境产生重大的影响，例如它们有些可以通过“温室效应”而影响着气候。

二、对流层化学

对流层化学主要包括碳氧化物、硫氧化物、氮氧化物、碳氢化物和气溶胶的源、汇及循环，对流层中污染物的形成，相互间的作用和转化。

近十多年来对流层化学方面最重要的进展是肯定了OH、HO₂、RO和RO₂等活性自由基（也称游离基，见第七章第七节）在大气化学过程中的作用。目前国外在对流层化学研究方面主要的

内容有：(1)结合环境污染问题研究污染物在大气中的化学转化及相互作用，采用实验室模拟和数学模拟的方法研究污染物的形成机制，发展描述污染物时空分布的气质模拟模式；(2)研究对流层痕量气体的温室效应对气候的影响，以及碳、氮、硫等微量元素的源、汇及循环等；(3)研究对流层光化学反应，测定反应速度常数；(4)改进和开发痕量物质的测量分析技术，目前侧重在激光方法和遥感技术方面，例如对NO要求测到1pptv（见第一章第三节）；(5)大规模系统地研究对流层化学，例如，美国在1983年已开始执行一个为期十年的“全球对流层试验计划”，内容包括模式、数据处理、实验室研究和现场测量技术发展四个方面，目的是研究对流层化学和动力学与平流层、陆地、海洋之间的相互作用等。

在我国，关于对流层化学研究，主要结合环境污染问题进行。自七十年代中期起在二氧化硫转化为硫酸盐，光化学烟雾形成方面初步进行了实测、模拟和模式计算等工作；还建立了简易的光化学模拟装置，进行了光化学反应的初步研究。

三、平流层化学

七十年代以来，人类活动对平流层中臭氧浓度的影响和具有温室效应气体（如二氧化碳，甲烷，氟氯烃类化合物等）的气候效应等受到极大的关注，有一时期这方面的研究发展很快。研究主要集中在平流层臭氧减少的化学机制，提出了各种平流层化学模式及大气动力学化学模型（参见第五章）。对氟氯烃类化合物的影响已有一致的意见，西欧经济共同体要求所属会员国停止生产氟氯烃类化合物。然而，随着一些重要的反应速度常数的调整，有些结论还会变更。国外当前研究的主要方面有：(1)发展大气动力学化学模型；(2)进行化学活性物质和大气动力学数据的实测；(3)平流层化学反应速度常数的测定；(4)新的活性自由基反应的探讨等。

我国目前已建立了两个臭氧观测站（北京和昆明），从1979

年开始观测工作，现已积累了不少实测资料，并分别地进行了初步的分析工作。这方面的研究工作尚待深入。

四、气溶胶化学

气溶胶化学是过去研究得极不充分的一个领域，长期以来着重于气溶胶微粒物理性质的研究，近年来逐渐对化学问题引起注意。主要包括气溶胶的化学组成（如硫酸盐气溶胶、硝酸盐气溶胶和有机物气溶胶），气溶胶的形成机制，气溶胶的光学特性、远距离传输以及多相反应化学等。

目前国际上对气溶胶研究的主要内容有：（1）气溶胶的光学性质及其对地球大气辐射收支的影响；（2）气溶胶在非均相大气化学中的作用；（3）气溶胶中轻元素和各种有机物存在形态的测定；（4）气溶胶对云雾降水的影响及其气候效应。

南京大学气象系曾在六十年代结合云雾物理、大气扩散研究考察了一些地区的气溶胶分布等问题。

近年来，我国在某些地区对气溶胶质量浓度和粒子谱分布，粒子成分和粒子表面特征，气溶胶的来源和传输，气溶胶的环境污染及其对云雾降水的影响等方面开展了初步研究。

五、降水化学

云雾降水化学是大气化学研究工作开展得较早的一个分支。主要包括云雾降水的化学组成，降水过程中的物理、化学问题，以及当前引起普遍重视的酸雨形成机理及其远距离输送等。

酸雨（更准确地称酸沉降）现象的发现，加速了云雾降水化学的发展。七十年代各国制订了大规模综合性监测研究计划，在云水、雾水和降水的采样、监测、分析技术，降水质量的时空分布和变化以及远程迁移，酸雨成因或沉降过程以及酸雨对生态的影响等方面开展了研究，取得了不少成果。但是对酸雨的形成和环境影响的一些重要问题尚未得到明确而一致的结论，在酸雨发展趋势、降水酸度与排放源关系，二氧化硫远程迁移对酸雨的贡献以及酸雨对森林和水生生态的影响等方面仍需继续加以深入研

究。酸雨在美国仍是八十年代的重要研究课题。目前国外主要研究的内容有：（1）提高采样、分析方法、排放量与沉降量数据的精确度；（2）酸雨形成机制，云雾化学和雨滴化学的研究；（3）致酸物质在云、雨水中转化过程的实验模拟和数学模式模拟的研究；（4）远距离大气扩散传输的沉降模式（包括非线性的化学清除模式）的研究和验证，研制区域控制对策模型；（5）研究干、湿沉降、气候与生态效应之间的相关性。

我国在六十年代已有降水成分的观测工作；八十年代初，国家气象局和城乡建设环境保护部开始设置酸雨监测点，进行过普查。1982年以来，一些地区已结合气象要素分析了酸雨的分布及其与气象条件的统计结果，对部分测站的样品进行了化学成分的分析，取得了我国酸雨区主要分布在长江以南的初步结果，并开始进行酸雨成因、云雾降水化学和数学模式模拟以及酸雨对环境影响等方面的初步研究工作。

六、大气放射性物质的化学

主要包括大气中存在的放射性核素的辐射性质、来源，对平流层的影响以及放射性气溶胶与污染等问题（见第八章和第九章第七节）。此外，还研究它们在大气层中的输送、交换问题。例如纽约州立大学奥尔巴尼分校大气研究中心有一个计划是进行中纬度氡交换试验，并已作了部分外场试验。氡是一种从地壳放出的放射性气体，它在大气层的汇是它本身的放射性衰变，而不是由降水所清除的，故其平均浓度随高度稳定地减少，尤其通过对流层顶有较大的降低。当利用携带红外望远镜的飞机在对流层顶和刚好高于对流层顶的高度上作长时间观测时，发现平流层下部氡浓度的一般是极端小的（小于 3.7×10^{-3} 贝可/米³STP*），但有时观测到较大浓度。对此认为可能由于对流层和平流层之间空气的局地交换，为了验证这一假说，还用水汽和臭氧测量，用

*STP系指标准温度（273K）与标准气压（1013.25百帕）。

微波辐射计得到的垂直温度廓线以及用详细的气象学分析来补充氮的测量。

七、高层大气化学

高层大气中的化学主要是高激发态的粒子，如原子，离子，高电荷粒子的化学。本书对这一内容不作介绍。对此有兴趣的读者可参看所列文献〔4〕中的第二、三章。

八、其他行星的大气化学

主要内容包括其它行星的大气组成及其光化学。本书对此内容也不作介绍。对此感兴趣的读者可参阅所列文献〔3〕中第八章和文献〔6〕中的第八章第三节。

第三节 大气中物质浓度的表示方法

在大气化学中，常常使用混合比单位表示气体中某种成分的含量。混合比单位具有守恒性质，即它们不因大气温度和压力的变化而变化。混合比单位又可分为质量混合比和体积混合比两种。

现把常见的几种混合比单位简介如下：

(1) ppm: 英文“Parts per million”的缩写，混合比单位之一。表示百万分率或兆分率，1ppm等于百万分之一，即 10^{-6} 。有时为区别体积兆分率与质量兆分率，分别缩写为“ppm v”和“ppmm”。

(2) pp hm: 英文“Parts per hundred million”的缩写，混合比单位之一。表示亿分率或百兆分率，1pp hm等于一亿分之一，即 10^{-8} 。为区别表示体积亿分率与质量亿分率，可分别缩写为“pp hmv”和“pp hmm”。

(3) ppb: 英文“Parts Per billion”的缩写，混合比单位之一。表示十亿分率或千兆分率，1ppb等于十亿分之一，即 10^{-9} 。也可将体积十亿分率和质量十亿分率分别缩写为“ppbv”和

“ppbm”。

(4) ppt: 英文“Parts per trillion”的缩写, 混合比单位之一。表示万亿分率或兆分率, 1ppt等于万亿分之一, 即 10^{-12} 。同样为明确表示体积万亿分率和质量万亿分率, 分别缩写为“pptv”和“pptm”。

另一种浓度表示方法是以单位体积内所含的物质的质量数来表示, 常用的单位有毫克/米³和微克/米³。例如, 在大气污染监测和控制方面, 我国工业企业设计卫生标准规定的最高容许浓度单位是毫克/米³。居住区大气中最高容许浓度有一次值和日平均值两种。一次最高容许浓度, 指任何一次测定结果的最大容许值。日平均最高容许浓度, 指任何一天的平均浓度的最大容许值。

上述两种单位可用下面公式互相换算。

$$x(\text{ppm}) = \frac{22.4}{M} \times A$$

式中A为以毫克/米³表示的气体浓度; x为以ppm表示的气体浓度; M为物质的分子量; 22.4是在标准状况下(0°C, 1013.25百帕)气体的摩尔体积。

〔例1〕: 已知CO的浓度为3毫克/米³, 将浓度单位换算成ppm。

解: CO的分子量为28, 代入上式得

$$x = \frac{22.4}{28} \times 3 = 2.4 \text{ ppm}$$

〔例2〕: 已知大气中SO₂的本底浓度为0.2ppb, 将浓度单位换算成毫克/米³。

解: SO₂的分子量为64, 代入上式得

$$A = \frac{64 \times 0.2 \times 10^{-3}}{22.4} = 5.71 \times 10^{-4} \text{ (毫克/米}^3\text{)}$$

对于大气中飘尘的成分分析, 还有用单位质量飘尘中所含某

成分的质量数来表示，常用微克/克或毫微克/克（相当于ppm或ppb）。

根据气体状态方程式可知，气体体积受温度和大气压力影响，为了使计算得出的浓度有可比性，通常要将采样体积换算成标准状态下的采样体积，其换算关系如下式。

$$V_0 = V_t \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{P}{1013.25}$$

式中 V_0 为标准状态下的采样体积（升或米³）； V_t 为采样体积（升或米³）； t 为采样时的温度（°C）； P 为采样时的大气压力（百帕）。

另外，在美国、日本和国际全球监测系统内的标准状态是指温

表1-1 浓度单位的换算（25°C，1013.25百帕空气中）

摩尔/升 (mol/l)	摩尔/毫升 (mol/ml)	ppm	pphm	ppb
1	10 ⁻³	2.445×10 ⁷	2.445×10 ⁹	2.445×10 ¹⁰
10 ³	1	2.445×10 ¹⁰	2.445×10 ¹²	2.445×10 ¹³
4.09×10 ⁻⁸	4.09×10 ⁻¹¹	1	10 ²	10 ³
4.09×10 ⁻¹⁰	4.09×10 ⁻¹³	10 ⁻²	1	10
4.09×10 ⁻¹¹	4.09×10 ⁻¹⁴	10 ⁻³	0.1	1

表1-2 不同温度下气体的摩尔体积（气压，1013.25百帕）

t (°C)	V _t (升)	t (°C)	V _t (升)
-10	21.59	25	24.46
0	22.41	30	24.87
5	22.82	35	25.28
10	23.23	40	25.69
15	23.64	45	26.10
20	24.05	50	26.51