科学通报
第41卷 第4期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年2月

低温冰晶表面臭氧耗损速率*

杨文襄 牟玉静 刘 晔 钟晋贤 邹 鹏
(中国科学院生态环境研究中心，北京 100085)

关键词 冰晶 臭氧 粘着系数

南极上空春季臭氧耗损很显著，形成“臭氧洞”．大气臭氧气相反应过程不能阐述臭氧洞的产生现象，低温下气相反应，无力解释臭氧的快速损耗．Solomon[1], Rowland[2] 等提出大气中非均相反应可能对臭氧的破坏起重要作用．发生非均相反应需要有颗粒物存在，极地上空平流层云的形成提供产生非均相反应的条件．在南极上空冬季和春季有三种类型的极地平流层云[3,4]，I 型颗粒物是由三水合硝酸 (NAT) 组成，形成温度约为 197 K；II 型颗粒物主要成分是水，在约 187 K 形成；III 型平流层云由珠母云组成．在这些颗粒物上发生的非均相反应将使非活性的储库化合物转化为活性氯，由此导致臭氧急剧下降并产生高浓度的 C10．因此研究在冰晶上的非均相反应是大气臭氧耗损过程研究的热点课题．

臭氧在冰晶表面的耗损有两种方式：(1) 在冰晶表面发生化学反应，破坏臭氧；(2) 臭氧在冰晶表面发生吸附作用．当冰晶蒸发后，臭氧又能释放出来．本工作试图测定臭氧在冰晶上的耗损速率，以后再逐步研究所发生的化学过程和吸附过程．

1 实验装置

我们在国内首先建成低温快速流动反应装置，本装置主要由下述几部分组成：

(1) 快速流动反应管是反应的主体部分，由三层玻璃管组成．在内管中插入一细玻璃管，臭氧由此导入．第二层有冷却循环液通入，保持内管的温度，在循环液流出和流入口有热电偶监测反应管温度．第三层为真空保护层，防止管壁结霜和散热．在细玻璃管导入反应管的一端，由聚四氟乙烯塞及内 O 型圈和外 O 型圈组成．一方面保持反应管的气密性，另一方面可保证中心细玻璃管顺利滑动，以改变进气位置．在反应管的另一端是一圆透镜，供光解射线进入反应管．

(2) 臭氧发生及检测部分．臭氧是由自制的陶瓷高效臭氧片产生，无臭氧空气通过臭氧片，产生的臭氧由六通阀控制定量进入反应管，氩气为载气．由反应管出来的臭氧经分流后由化学发光法监测臭氧浓度变化，并由记录器记录臭氧浓度．

(3) 反应管的压力控制部分．它是由真空泵、冷阱、载气和毫巴压力计、压力传感器组成．真空系统采用无油活塞调整载气和分流使反应系统保持在给定压力，以满足化学发光测定臭氧的要求．在试验中管内压力为 30 MPa～35 MPa.

(4) 冷却循环液部分．循环液由乙醇和丙酮组成，循环液置于特殊保温的恒温槽中，通入液氮降低循环液温度，由热电偶监测循环液温度．本系统可使反应管温度降到 −55℃ 并且保

1995-05-05 收稿，1995-09-13 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

持温度较稳定.

(5)冰晶产生部分. 在反应管壁上产生冰晶在本试验中是很重要的. 当反应管冷却到给定温度后由高纯氮通过盛有水的鸡心瓶中,将水蒸汽带入反应管中并可改变反应管的真空度使冰晶在反应管壁上逐步生成,并布满反应管内壁.

2 实验结果及讨论

(1)臭氧在玻璃管壁吸附. 当反应管未涂上冰晶时,在不同位置导入臭氧时测定臭氧浓度的变化. 臭氧浓度对不同位置作图是一直线,其斜率近于零,这表明在本体系中臭氧在反应管壁上的吸附很小.

(2)臭氧在冰晶表面的耗损. 在给定温度下,将冰晶在反应管壁上生成并布满反应管内壁,将臭氧导入管的管口放在0 cm处,用六通阀进样,每次用定量管导入2 mL臭氧,然后分流样品气流,用化学发光法测定臭氧浓度变化. 三次测定后,在其他条件相同情况下,移动臭氧导入管的位置,使管口位于5 cm, 10 cm, 15 cm及20 cm处,再继续测定臭氧浓度变化,将臭氧浓度对数对不同的管口距离作图,可得到一直线,结果如图1所示. 在−45℃, −35℃和−25℃下可各得一条直线,并可求得臭氧在冰晶管壁上的一级反应速率常数 k_w.

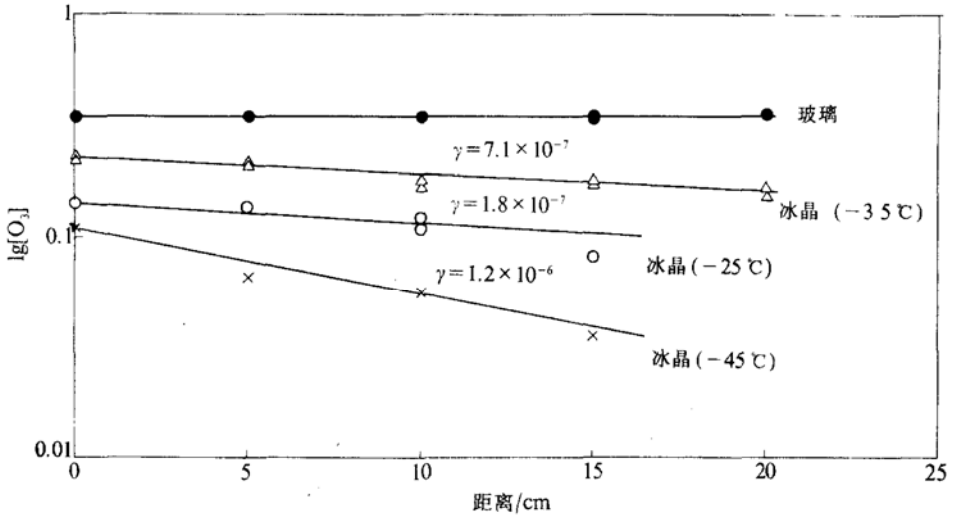

图1 $\lg[O_3]$ 对距离的相关图

(3)臭氧在冰晶表面的粘着系数(Sticking Coefficient).

本研究工作将测定臭氧在冰晶表面的粘着系数 γ, 粘着系数又称索取系数(Uptake coefficient), γ 定义如下[5]:

$$\gamma = \frac{\text{在冰晶表面耗损的臭氧分子数(分子数/s)}}{\text{在冰晶表面碰撞的臭氧分子数(分子数/s)}},$$

k_w 为臭氧在冰晶管壁上的一级反应速率常数;则 Nk_w 为在冰晶表面耗损的臭氧分子数. 由动力学理论可得到总的气体-表面碰撞频率 ω, 可表示如下:

$$\omega = 1/4 \cdot \bar{c} \cdot A_s \cdot (N/V),$$

$\bar{c}$ 为分子的平均速率(cm/s), A_s 为碰撞面积, N/V 为反应气体密度(mol/cm³).

由上述定义可得到下式:

$$\gamma=\frac{N\cdot k_w}{1/4\cdot\bar{c}\cdot A_s(N/V)},$$

整理后得到

$$\gamma=\frac{2k_w\cdot\bar{r}}{\bar{c}},$$

式中$\bar{r}$为考虑冰晶厚度时反应管的半径(cm).

在本实验中臭氧浓度在$(4.1\sim7.5)\times10^{12}$ mol/cm^3, 反应管的平均半径为 1.126 cm.

臭氧在不同温度下的平均分子速率由下式求得:

$$\bar{c}=(8RT/\pi M)^{1/2},$$

式中 R 为气体常数, M 为臭氧分子量. 本实验在不同温度下求得的 γ 值见表 1.

表 1　臭氧在冰晶表面的粘着系数[a)]

温度/K	$\bar{c}$ /cm·s^{-1}	γ	文献
248	3.30×10^4	1.80×10^{-7}	本工作
238	3.24×10^4	7.06×10^{-7}	本工作
228	3.17×10^4	1.19×10^{-6}	本工作
199		2.5×10^{-7}	

a) 将 ln γ 对 $1/T$ 作图, 未呈现直线关系

3　结果讨论

(1) Ravishankara[6] 报道在 199 K 时臭氧在冰上的粘着系数为 2.5×10^{-7}. 本文在 228 K 测得 γ 为 1.2×10^{-6}. 显然我们的 γ 值比 Ravishankara 的 γ 值大. 在我们的实验中反应管壁的冰晶是由水蒸汽冷却逐渐产生, 呈现为细粒的透明晶粒, 布满在反应管内壁, 冰表面积大, 而 Ravishankara 的实验是由水直接注入反应管, 然后排放出水, 在反应管壁形成薄层冰片, 因此其数值为臭氧在冰块上的粘着系数. 本实验的数值更能反映臭氧在冰晶颗粒上的粘着系数.

(2) 在本实验中 γ 值随温度降低而变大, 这是很引人注目的. 这可能反映臭氧主要通过吸附作用将气相中的臭氧吸附在冰晶上, 温度愈低愈易吸附. 若主要通过化学反应耗损臭氧则温度降低反应速率变低, γ 值要变小. 臭氧在冰晶上的耗损是通过在冰晶表面上发生化学反应还是通过吸附作用是值得深入研究的. 对实验后冰晶组成分析和冰晶液化后生成液相中组分分析将在以后进行, 这有助于认识臭氧在冰晶上耗损的过程.

参　考　文　献

1 Solomon S. The mystery of the Antactic ozone hole. Rev Geophys, 1988, 26: 131～148

2 Rowland F S, Sato H, Khwaja H E. The hydrolysis of chlorine nitrate and its possible atmospheric significant. J Phys Chem, 1986, 90: 1985～1988

3 Pahey D W, Kelly K K, Fevvy G D *et al.* In situ measurement of total reactive nitrogen, total water and aerosol in a polar stratospheric cloud in the Antactic. J Geophys Res, 1989, 94: 11299～11315

4 Drdla K, Turco R D. Heterogeneous chemistry on Antarctic Polar stratospheric clouds: a microphysical estimate of the extent of chemical processing. J Geophys Res, 1993, 98(D5): 8965～8969

5 Quindan M K, Reihs C M, Golden D M *et al.* Heterogeneous reactions on model polar stratospheric cloud surfaces: reaction of N_2O_5 on ice and nitric acid trihydrate. J Phys Chem, 1990,94: 3255～3260

6 Dlugokencky E J, Ravishankara A R. Laboratory measurements of direct ozone loss on ice and dopped ice surfaces. Geophys Res Lett, 1992, 19(1): 41～44