

## SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在白云母表面的非均相反应研究

张星宇<sup>1,2</sup>, 董发勤<sup>1,2</sup>, 郑飞<sup>1,2,3</sup>, 霍婷婷<sup>1,2</sup>, 周琳<sup>1,2</sup>, 余洁雨<sup>1,2</sup>, 赵方源<sup>1,4</sup>,  
郭铭<sup>1,2</sup>, 李文金<sup>1,2</sup>

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 3. 西昌学院 理学院, 四川 西昌 615013; 4. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 白云母是大气中矿物气溶胶的重要组成部分之一, 研究大气中常见气体在其表面的非均相反应, 在一定程度上可揭示大气环境中化学反应过程。文章采用自制石英玻璃微型反应器研究了 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在白云母颗粒物表面的非均相反应, 并探讨了相对湿度 (RH) 及光照对该反应的影响。结果表明, 白云母对 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 均有一定的吸附活性, 有紫外光和无紫外光条件下, SO<sub>2</sub> 的反应产物分别以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为主, NO<sub>2</sub> 的产物均以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主; RH 或者紫外光照对反应均具有促进作用, 两者对硫酸盐和硝酸盐的生成有协同效应; 当 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在白云母表面共存时, 既有协同作用又存在竞争反应, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成量分别是 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 单独存在的 2.09 倍和 77%。因此, NO<sub>2</sub> 能促进硫酸盐的生成, 但 SO<sub>2</sub> 对硝酸盐的生成有明显抑制作用。

**关键词:** SO<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>; 白云母; 非均相反应

中图分类号: P578.959; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-0994-11

### Heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on the surface of muscovite

ZHANG Xing-yu<sup>1,2</sup>, DONG Fa-qin<sup>1,2</sup>, ZHENG Fei<sup>1,2,3</sup>, HUO Ting-ting<sup>1,2</sup>, ZHOU Lin<sup>1,2</sup>, YU Jie-yu<sup>1,2</sup>,  
ZHAO Fang-yuan<sup>1,4</sup>, GUO Ming<sup>1,2</sup> and LI Wen-jin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Waste Solid Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Mianyang 621010, China; 2. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. College of Science, Xichang University, Xichang 615013, China; 4. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Muscovite is the important component of mineral aerosols in the atmosphere. The researches for heterogeneous reactions of common gases in the atmosphere on the surface of muscovite will reveal the chemical reaction process in the atmosphere to a certain extent. In this study, the heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on the surface of muscovite particles was investigated by a self-made quartz glass microreactor, and the effects of relative humidity (RH) and light on the reaction were also discussed. The results showed that muscovite has certain adsorption activity for both SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. The products in SO<sub>2</sub> reaction with and without ultraviolet irradiation were mainly salt compounds containing SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, respectively, while the products in NO<sub>2</sub> reaction were always mainly salt compounds containing NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The increase of RH or ultraviolet light had a promoting effect on the reaction, and they

收稿日期: 2023-07-17; 接受日期: 2023-10-18; 编辑: 曲丽莉

基金项目: 国家自然科学基金项目(41831285)

作者简介: 张星宇(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 大气雾霾成因和环境污染治理, E-mail: 1507197059@qq.com; 通讯作者: 董发勤(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境矿物学和环境地球化学研究, E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

had a synergistic effect on the formation of sulfate and nitrate. When SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> coexist on the surface of muscovite, there were both synergistic effect and competitive effect, and the generation amount of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was 2.09 times and 77% of that in the presence of a single gas, respectively. Therefore, NO<sub>2</sub> promoted the formation of sulfate, but SO<sub>2</sub> had a significant inhibitory effect on the formation of nitrate.

**Key words:** SO<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>; muscovite; heterogeneous reaction

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41831285)

近年来,随着工业化、城镇化的快速发展和能源消耗的快速增加,中国的空气污染已经从传统的煤烟和粉尘污染转变为严重的多污染物复合污染,特别是以细颗粒物为特征的雾霾(Han *et al.*, 2015)。虽然实施了一系列大气污染治理措施,空气质量有所改善,但细颗粒物污染的雾霾天气仍然时有发生,特别是中国中东部地区大规模雾霾事件。因此,深入研究大气环境中雾霾污染的形成机理,对综合防治雾霾污染具有重要意义。

二氧化硫(SO<sub>2</sub>)和二氧化氮(NO<sub>2</sub>)不仅是大气环境中常见的有害污染气体,也是大气化学反应的重要组成部分。SO<sub>2</sub>可以通过非均相反应形成硫酸盐或亚硫酸盐。硫酸盐可作为云凝结核(CCN),推动大气气溶胶的形成(Gen *et al.*, 2019a),进而影响大气辐射平衡(Wang *et al.*, 2018)。NO<sub>2</sub>是大气中普遍存在的一种氧化性酸性气体,对大气化学和全球气候有重要影响。与SO<sub>2</sub>类似,NO<sub>2</sub>也可以在矿物粉尘颗粒表面发生非均相反应,形成硝酸盐和HONO(Hasegawa *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020)。此外,气相或液态中的NO<sub>2</sub>可以直接氧化SO<sub>2</sub>生成硫酸盐(Li *et al.*, 2018)。大气中的硫酸盐、硝酸盐是形成二次无机气溶胶、光化学烟雾和雾霾的关键因素,造成严重的空气污染问题。因此,深入研究硫酸盐、硝酸盐气溶胶的形成具有重要的科学意义。

矿物颗粒是大气气溶胶中最重要的组成部分,主要来源于干旱和半干旱地区,年排放量约为1 000~3 000 Tg(Yuan *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022)。进入大气中的矿质颗粒物各自具有特殊的表面结构和独特的氧化还原性质,为气态污染物的非均相反应提供了丰富的反应位点,是多种气相污染物重要的源和汇的过程,也会产生新的二次组分从而改变大气颗粒物的化学组成(Yan *et al.*, 2021)。大气中的SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>都是典型的气态污染物,因此它们在矿物颗粒表面的非均相反应已被广泛研究。研究发现SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>与CaO(Liu *et al.*, 2012)、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Liu *et al.*, 2012; 贾小红等, 2021)、MgO(Ma *et*

*al.*, 2017)、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Liu *et al.*, 2012)、TiO<sub>2</sub>(Liu *et al.*, 2012; Chu *et al.*, 2019)等矿物氧化物的协同反应,发现了硫酸盐有两种生成路径:①在干态条件下NO<sub>2</sub>与矿物表面的SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反应生成NO<sub>2</sub>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,在潮湿条件下矿物表面吸附的H<sub>2</sub>O会与NO<sub>2</sub>反应形成HONO;②SO<sub>2</sub>与表面羟基反应形成的HSO<sub>3</sub>被O<sub>2</sub>或NO<sub>2</sub>氧化为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,反应过程中可能有HONO的生成。然而,目前对于矿尘的研究主要集中在金属氧化物上,忽略了自然矿尘自身的结构和物理化学特性以及气溶胶组分的复杂性。作为广泛存在于大气矿物颗粒中的白云母,目前国内对其颗粒表面SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>非均相转化过程的研究鲜见报道。

因此,本文利用自制石英玻璃微型反应器并结合离子色谱法研究SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>在白云母颗粒表面的非均相反应,分析相对湿度和光照分别对该反应的影响程度,提出SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>转化为硫酸盐和硝酸盐的反应机理。研究结果将为进一步了解雾霾形成机理和控制雾霾污染提供新的重要科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设备

采用X射线荧光光谱仪(XRF, Axios, 荷兰帕纳科公司)对矿物进行化学成分分析,主要化学成分为SiO<sub>2</sub>(48.18%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(33.30%)、K<sub>2</sub>O(11.88%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5.57%)、TiO<sub>2</sub>(0.83%)、Na<sub>2</sub>O(0.08%),主要氧化物的总量为99.84%,其他含量为0.16%。漫反射傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, NICOLET51, Thermo)用于分析矿物表面官能团,光源为氘灯(CEL-HXF300300W, 北京中教金源科技有限公司), $\lambda = 365$  nm,紫外可见光光强为285  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>。激光粒度分析仪(LS13320, 美国贝克曼库尔特)用于检测矿物粒径,白云母平均粒径均在12.78  $\mu$ m左右。离子色谱仪(IC, IC-881, 瑞士万通)用于对非均相反应后SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的定量检测。比表面积分析仪(BET, Autosorb-IQ, 美国康塔仪器公司)用于分析矿

物比表面积,白云母的平均比表面积为  $15.99 \text{ m}^2/\text{g}$ 。场发射扫描电子显微镜(SEM, Sigma300, ZEISS)和X射线能谱仪(EDS)进行了反应前后矿物形貌表征以及元素组成的测定。X射线光电子能谱仪(XPS, ThermoScientificK-Alpha)用于分析矿物表面元素价态。

## 1.2 实验试剂

二氧化硫( $\text{SO}_2$ ) (99.9%)、二氧化氮( $\text{NO}_2$ ) (99.9%)和高纯 $\text{N}_2$  (99.999%)购于绵阳昌俊气体有限公司;白云母 $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ 购于灵寿德航矿产品公司,氯化锂( $\text{LiCl}$ )、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、硝酸

镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )均购于成都市科隆化学品有限公司,均为分析纯。

## 1.3 实验装置

本研究中非均相反应实验在自制石英玻璃微型反应系统内完成,装置示意图如图1。该系统包括反应器(器腔体积为300 mL)和气路2个部分。3个质量流量计(1 mL/min, IKFA-L)分别控制 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 气体,氙灯用于紫外光照。反应器包括空白反应器和样品反应器(内含石英玻璃载物台);气路包括载气( $\text{N}_2$ )和反应气组成。

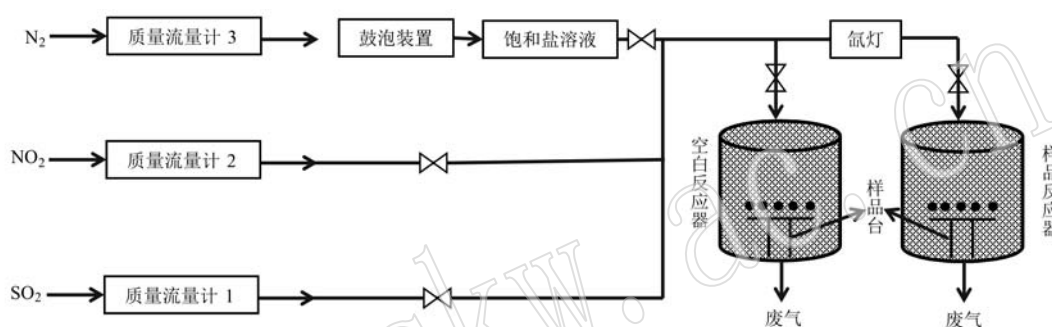


图1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental device

## 1.4 实验方法

实验开始前,用乙醇清洗微型反应器后干燥,称取一定量干燥的矿物粉末(30 mg)均匀地铺在空白反应器和样品反应器内的载物台上。相对湿度(RH)是指空气中水汽压与相同温度下饱和水汽压的百分比。利用在一定温度下饱和溶液具有相对湿度恒定的特点,本研究采用 $\text{LiCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 饱和盐溶液控制RH为 $11.30 \pm 0.27\%$ 、 $32.78 \pm 0.16\%$ 、 $54.0 \pm 0.23\%$ 、 $75.29 \pm 0.12\%$ 、 $93.58 \pm 0.55\%$  (Greenspan, 1997)。然后根据实验需要在样品反应器中注入 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ ,空白反应器作为对照不通入反应气体。在室温下反应一定的时间(0、30、60、90、...、210 min)后收集矿物进行后续红外光谱、离子色谱、X射线光电子能谱等测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SO}_2$ 在白云母颗粒物表面的非均相反应

#### 2.1.1 相对湿度对 $\text{SO}_2$ 与白云母非均相反应的影响

图2为不同RH条件下,白云母与4 mg/L的

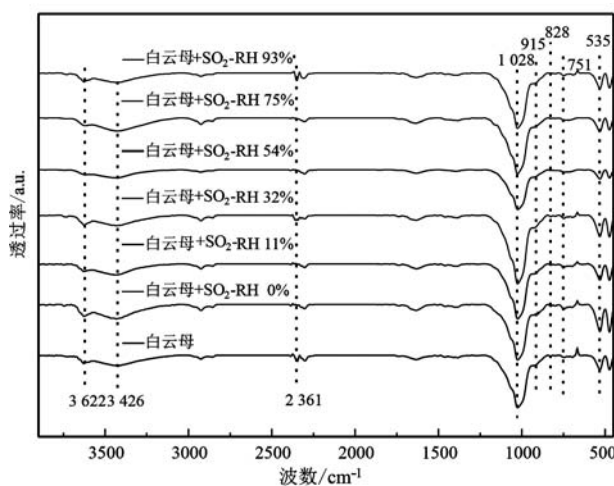


图2 不同相对湿度下白云母与 $\text{SO}_2$ 反应前后红外光谱图  
Fig. 2 IR spectra before and after the reaction of the muscovite with  $\text{SO}_2$  at different relative humidity

$\text{SO}_2$ 反应210 min前后的红外光谱图。从图中可以观察到,位于 $535$ 、 $751$ 、 $828$ 、 $915$ 、 $1028 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为白云母 $\text{Si-O-Si}$ 、 $\text{Si-O-Al}$ 、 $\text{Al-O}$ 、 $\text{Al-OH}$ 、 $\text{Si-O}$ 等键的弯曲振动峰。在 $2361 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的双峰属于吸附在矿物表面的 $\text{CO}_2$ 的非对称

振动峰(Dash *et al.*, 2022)。位于 3 622、3 426 cm<sup>-1</sup> 的峰分别是吸附在白云母表面 ·OH 和 H<sub>2</sub>O 的伸缩振动导致的(Singh and Singh, 2016)。反应前后矿物的特征峰均未发生明显变化,说明反应未引起矿物结构的明显变化。此外,未在反应后矿物上发现 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的特征峰,这可能是由于白云母在 1 010 cm<sup>-1</sup> 附近有一个较宽的 Si—O 特征峰,新生成的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的特征峰与其重合,所以红外光谱不能检测白云母矿物与 SO<sub>2</sub> 反应生成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 情况。但在白云母表面发现了 ·OH,这是矿物吸附 SO<sub>2</sub> 反应生成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的活性位点(Han *et al.*, 2021)。

因此,通过离子色谱对矿物与 SO<sub>2</sub> 反应的产物进行定性和定量分析发现,白云母与 SO<sub>2</sub> 反应的产物以 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为主,未检测到 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,证明白云母可以吸附 SO<sub>2</sub> 并形成以 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为主的产物(Zheng *et al.*, 2022),结果如图 3 所示。图 3a 为白云母与 SO<sub>2</sub> 在

不同 RH 条件下,反应 210 min 后的离子色谱图。当 RH 从干态条件(0)增加到 32%时,SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成量从 2.79 mg/L 增加到 5.51 mg/L,此时 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成量最大,是干态条件下的 1.97 倍;当 RH 持续增加到 93%时,SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成量减少至 3.79 mg/L。这可能是由于适宜湿度的增加,使得更多的 SO<sub>2</sub> 与白云母表面羟基吸附转化生成亚硫酸盐,而 RH 过多会使水分子占据矿物表面,与 SO<sub>2</sub> 争夺活性位点,导致 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 产量减少。图 3b 为白云母在干态条件或 RH = 32%时 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 生成量随时间变化图。反应初始阶段 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成量随时间增长较快,后期随时间增长缓慢或不变。这可能是由于生成过多的亚硫酸盐占据了白云母表面的活性位点,导致 SO<sub>2</sub> 在矿物表面吸附减少,反应活性和反应速率大幅度降低,SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 产量下降(Wang *et al.*, 2020; Han *et al.*, 2021)。此外,适宜湿度能明显提高 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成速率和生成量。

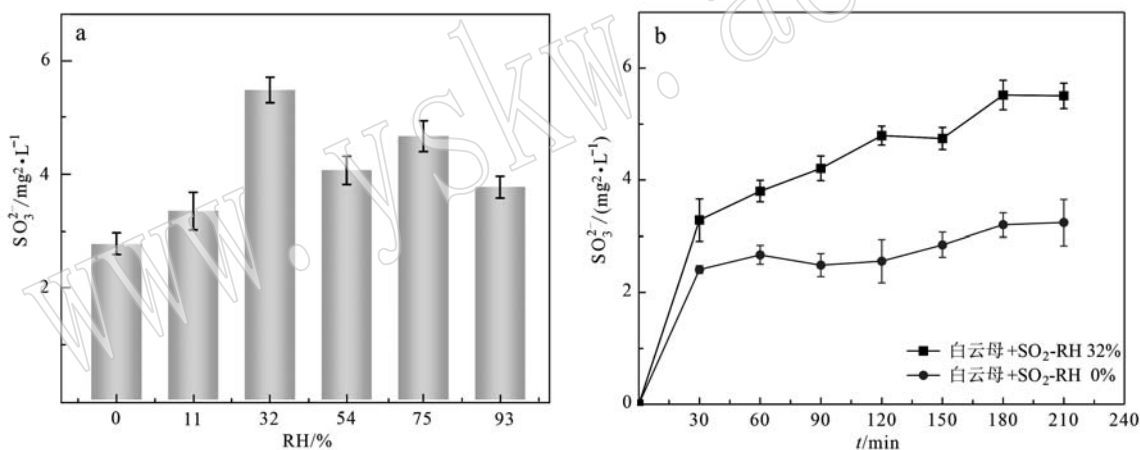


图 3 不同相对湿度下 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 生成量(a)和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 生成量随时间变化情况(b)

Fig. 3 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> production at different relative humidity (a) and the variation of SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> production over time (b)

### 2.1.2 光照对 SO<sub>2</sub> 与白云母非均相反应的影响

在干态或 RH = 32%、无光照或有光照时,亚硫酸盐或硫酸盐生成量随时间变化如图 4 所示。有紫外光照时,产物以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为主,其他条件均以 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为主。在 RH = 32%、自然光条件下,生成 5.51 mg/L SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,是无光照条件下(3.62 mg/L)的 1.52 倍,表明自然光更有利于亚硫酸盐的生成。在 RH = 32%且存在紫外光时,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的平均生成速率为 0.039 mg/(L·min),生成 8.19 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,是干态且紫外光条件下(4.61 mg/L)的 1.78 倍,说明在有一定湿度条件下,紫外光照对反应的促进更显著,湿度与紫外光照对硫酸盐的生成具有协同效应。此外,紫外光能促进亚硫酸盐转

化为硫酸盐,显著提高了硫酸盐的产量。

## 2.2 NO<sub>2</sub> 在白云母颗粒物表面的非均相反应

### 2.2.1 RH 对 NO<sub>2</sub> 与白云母非均相反应的影响

图 5 为不同 RH 条件下,白云母与 4 mg/L 的 NO<sub>2</sub> 反应在 210 min 前后的红外光谱图。从图中可以看出不同 RH 条件下均于 1 384 cm<sup>-1</sup> 处出现新的吸收峰,对应硝酸根的反伸缩振动吸收峰(Arana *et al.*, 2019),并且随着 RH 的增加,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸收峰先增大后减小。在 3 426 cm<sup>-1</sup>、1 630 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰属于水的振动吸收峰(Singh and Singh, 2016)。

进一步对矿物与 NO<sub>2</sub> 反应的产物进行定性和定量分析,结果如图 6 所示。图 6a 为白云母与 NO<sub>2</sub> 在



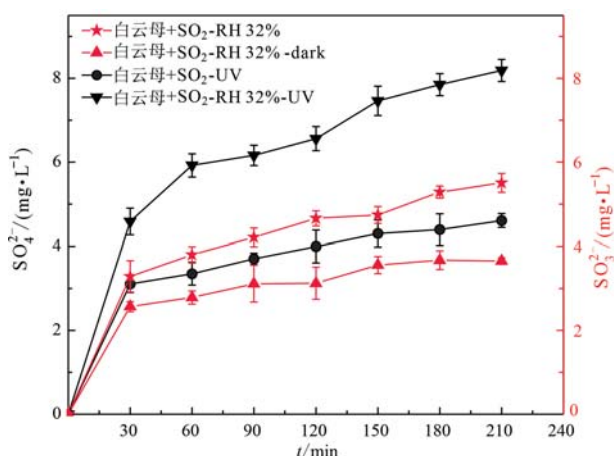


图4 不同光照下白云母表面产物  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  含量随时间变化情况

Fig. 4 Muscovite surface products  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  change with time under different illumination

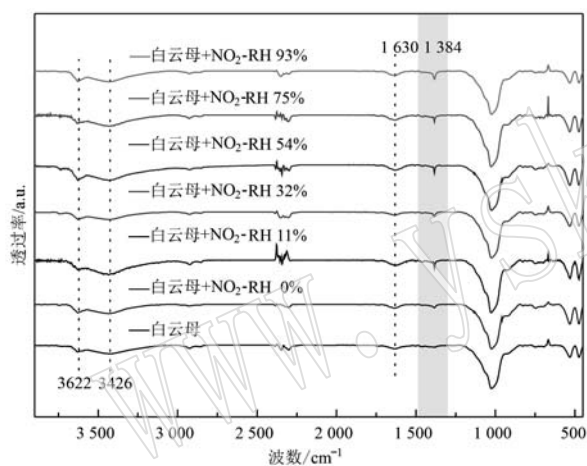


图5 不同相对湿度下白云母与  $\text{NO}_2$  反应前后红外光谱图  
Fig. 5 IR spectra before and after the reaction of the muscovite with  $\text{NO}_2$  at different relative humidity

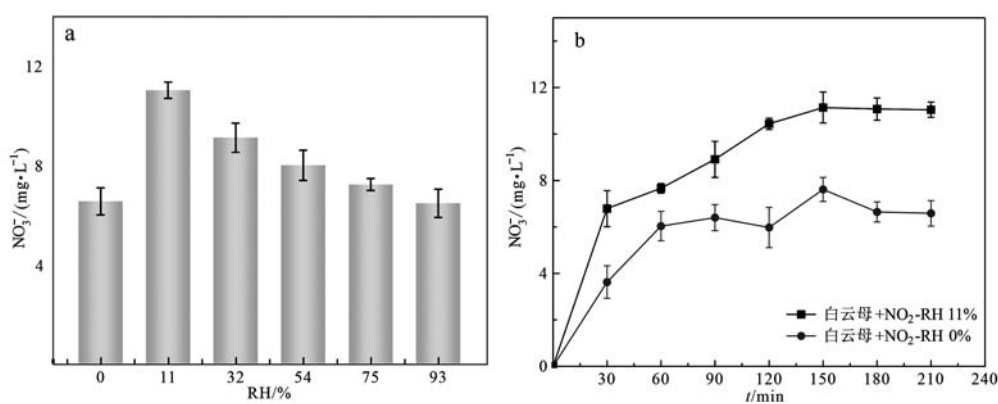


图6 不同相对湿度下  $\text{NO}_3^-$  生成量(a)和  $\text{NO}_3^-$  生成量随时间变化情况(b)

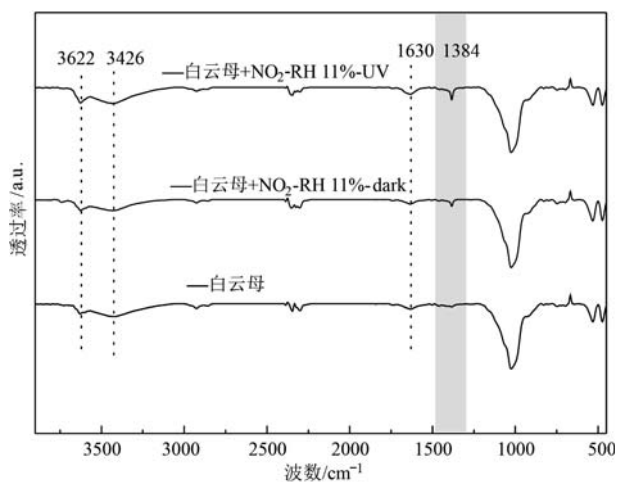
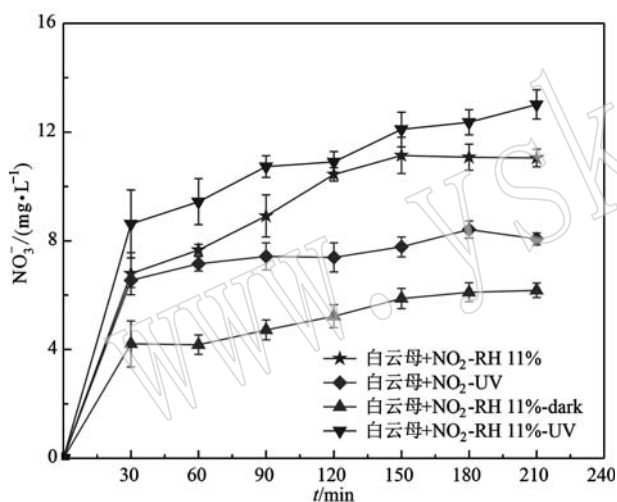
Fig. 6  $\text{NO}_3^-$  production at different relative humidity (a) and  $\text{NO}_3^-$  change with time (b)

不同 RH 条件下,反应 210 min 后的离子色谱图。随着 RH 的增加, $\text{NO}_3^-$  的生成量先增大后减小,在 RH = 11% 时, $\text{NO}_3^-$  的生成量最大(11.04 mg/L)。可能是在低湿度条件下,水分子吸附在白云母表面形成了新的  $\text{NO}_2$  反应活性位点,促进了反应的进行。但是当体系中 RH 过大时,大量的水分子会占据白云母矿物颗粒的表面,减少了  $\text{NO}_2$  与白云母之间非均相反应的活性位点,使得  $\text{NO}_2$  在矿物表面的反应强度降低,硝酸盐产量减少(杨静等, 2019)。图 2b 为干态条件或 RH = 11% 时  $\text{NO}_3^-$  生成量随时间变化图。在 RH = 11% 的条件下, $\text{NO}_3^-$  的平均生成速率为 0.053  $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ,生成 11.04 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,是干态条件下(6.58 mg/L)的 1.68 倍,说明适宜的 RH 可以提高  $\text{NO}_3^-$  的生成速率和生成量。

### 2.2.2 光照对 $\text{NO}_2$ 与白云母非均相反应的影响

图 7 为在 RH = 11%、无光照或有光照条件下白云母与 4 mg/L  $\text{NO}_2$  反应 210 min 前后的红外光谱图。由图可见,位于 1384  $\text{cm}^{-1}$  处均出现了硝酸盐的吸收峰(Arana *et al.*, 2019)。并且在紫外光照条件下,该吸收峰明显增强,表明紫外光照能够促进硝酸盐的产生。

在干态或 RH = 11%,无光照或有光照时,硝酸盐生成量随时间变化如图 8 所示。在 RH = 11%,自然光条件下,生成 11.04 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,是无光照条件下(6.18 mg/L)的 1.79 倍,表明自然光更有利于硝酸盐的生成。在 RH = 11% 且存在紫外光时, $\text{NO}_3^-$  的平均生成速率为 0.063  $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ,生成 13.01 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,是干态且紫外光条件下(8.07 mg/L)的 1.61

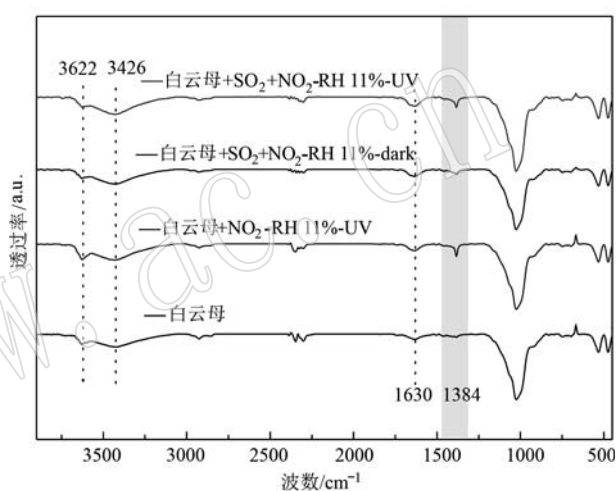
图7 不同光照下白云母与  $\text{NO}_2$  反应前后红外光谱图Fig. 7 IR spectra before and after the reaction of the muscovite with  $\text{NO}_2$  under different illumination图8 不同光照下白云母表面产物  $\text{NO}_3^-$  随时间变化情况Fig. 8 Muscovite surface products  $\text{NO}_3^-$  change with time under different illumination

倍,表明在有一定湿度条件下,紫外光照对反应的促进更显著,说明湿度与紫外光照对  $\text{NO}_2$  与白云母非均相反应具有协同效应。当紫外光照在白云母表面时,主要产物为硝酸盐(焦坤灵等, 2016),且紫外光照可以提高硝酸盐的产量。此外,相比紫外光照,湿度更能提高硝酸盐的生成速率和生成量。

### 2.3 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 在白云母矿物表面的非均相反应

在  $\text{RH} = 11\%$ 、无光照或有光照条件下,白云母矿物同时与  $4 \text{ mg/L SO}_2$  和  $4 \text{ mg/L NO}_2$  反应 210 min 前后红外光谱表征如图 9 所示。与单独通入  $\text{NO}_2$  相似,同时通入  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  后,白云母在  $1384 \text{ cm}^{-1}$  处

均出现了硝酸盐的吸收峰(Arana *et al.*, 2019),且硝酸盐仍然是反应生成的主要产物;但  $\text{NO}_3^-$  相应的吸收峰减弱,说明  $\text{SO}_2$  可能抑制了  $\text{NO}_2$  的吸附转化(Ullerstam *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2012)。此外,与无光照条件对比,紫外光照条件下同时通入  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  后,硝酸盐的吸收峰明显增强,说明紫外光照会促进硝酸盐的生成。但由于硅酸盐类矿物的  $\text{Si-O}$  特征峰与硫酸根和亚硫酸根的特征峰重合,因此不能确定在  $\text{NO}_2$  存在情况下,白云母对  $\text{SO}_2$  的吸附情况和产物种类。

图9 不同光照下白云母与  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  反应前后红外光谱图Fig. 9 IR spectra before and after the reaction of the muscovite with  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  under different illumination

分别选取硫酸盐和硝酸盐生成量最大的 RH 条件,对反应产物进行定量分析,在  $\text{RH} = 32\%$  或  $11\%$ 、紫外光照时,硫酸盐或硝酸盐生成量随时间的变化如图 10 所示。与单独通入  $\text{SO}_2$  或  $\text{NO}_2$  相比, $\text{NO}_2$  可以显著提高白云母矿物吸附  $\text{SO}_2$  的速率,并提高  $\text{SO}_4^{2-}$  的产率,生成  $17.10 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$ ,是单独通入  $\text{SO}_2$  ( $8.19 \text{ mg/L}$ ) 的 2.09 倍(图 10a);与之相反, $\text{SO}_2$  抑制了白云母矿物吸附  $\text{NO}_2$  的速率,并降低了  $\text{NO}_3^-$  的产率,生成  $9.98 \text{ mg/L NO}_3^-$ ,是单独通入  $\text{NO}_2$  ( $13.01 \text{ mg/L}$ ) 的 77%(图 10b)。由此可以表明, $\text{NO}_2$  促进  $\text{SO}_2$  的吸附并转化成硫酸盐;而  $\text{SO}_2$  对  $\text{NO}_2$  的吸附转化起到一定的抑制作用。其主要原因是紫外光照加快亚硝酸盐光解产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{NO}$ ,促进硫酸盐的生成(韩力慧等, 2014; Gen *et al.*, 2019b),亚硝酸盐逐渐减少,进而抑制硝酸盐的生成;另一方面是

硫酸盐的吸湿性弱于硝酸盐,SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>共存时反应生成了硫酸盐和硝酸盐,使得白云母的吸湿性相

对于NO<sub>2</sub>反应时减弱,白云母表面的吸附水减少,抑制了硝酸盐的生成(贾小红等,2021)。

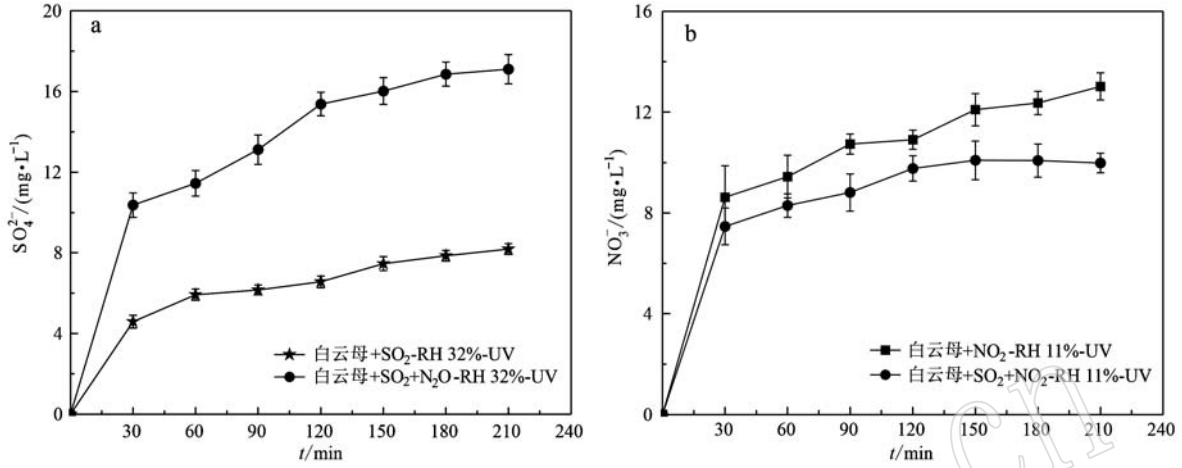


图 10 白云母表面产物 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 随时间变化情况

Fig. 10 Muscovite surface products SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> change with time

2.4 白云母矿物产物分析

图 11 为在 RH = 11%、有紫外光照时,SO<sub>2</sub>和

NO<sub>2</sub>在白云母矿物表面非均相反应前后的 SEM 图像和EDS能谱。由图可见,对白云母表面的细小颗

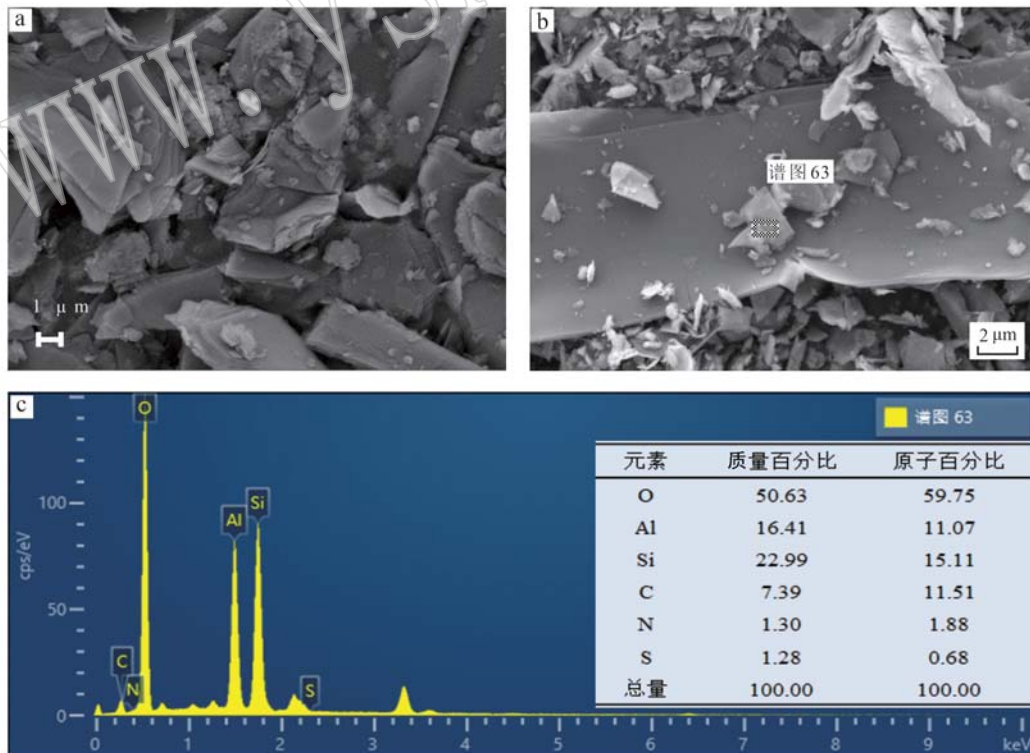


图 11 白云母矿物与 SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> 反应前后颗粒的表征

Fig. 11 Characterization of particles before and after reaction of muscovite with SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>

a—反应前 SEM; b—反应后 SEM; c—反应后 EDS

a—before reaction, SEM; b—after reaction, SEM; c—after reaction, EDS

粒进行点扫时发现在薄片状不规则的颗粒表面出现 1.28% 的 S 元素和 1.30% 的 N 元素,进一步说明 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在白云母表面发生了非均相化学反应,生成了硫酸盐和硝酸盐,SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 非均相反应会导致白云母表面颗粒生长,进而改变颗粒物吸湿性和光学特性(焦坤灵等, 2016)。

通过 XPS 来确认表面吸附物种的化学价态,图 12a、12b 为白云母在紫外光条件下同时与 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 反应前后 S 和 N 的 XPS 图谱,位于 534.57 eV 的 O 1s、378.33 eV 的 K 2s、75.42 eV 的 Al 2p,以及在 155.14 eV 和 104.12 eV 附近分别属于 Si 2s 和 Si 2p 的谱峰(Fu *et al.*, 2007)。图 12b 中反应后新增了位于 169.2 eV 的 S 2p 谱峰和 406.8 eV 的 N 1s

谱峰。反应后 S、N 元素的出现说明白云母与 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的非均相反应过程中有 S 和 N 元素的生成。为得到反应产物中 S 和 N 的价态分布,进一步对 S 和 N 元素进行分峰分析。图 12c、12d 为单独通入 SO<sub>2</sub> 和同时通入 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 后,白云母在 168.5 eV、169.2 eV 处出现了分别为 S<sup>4+</sup>、S<sup>6+</sup> 的结合能峰(Orrling *et al.*, 2011)。从 S 的结合能峰峰面积和峰高可以初步判断,NO<sub>2</sub> 明显促进了白云母对 SO<sub>2</sub> 的吸附并转化生成了硫酸盐 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。图 12e 为单独通入 SO<sub>2</sub> 后,白云母在 399.8 eV、401.8 eV 出现了 N<sup>3+</sup> 结合能峰,在 406.8 eV 出现了 N<sup>5+</sup> 的结合能峰(Baltrusaitis *et al.*, 2009)。相同的现象在同时通入 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 也出现了(图 12f),但位于 402.8 eV 的峰

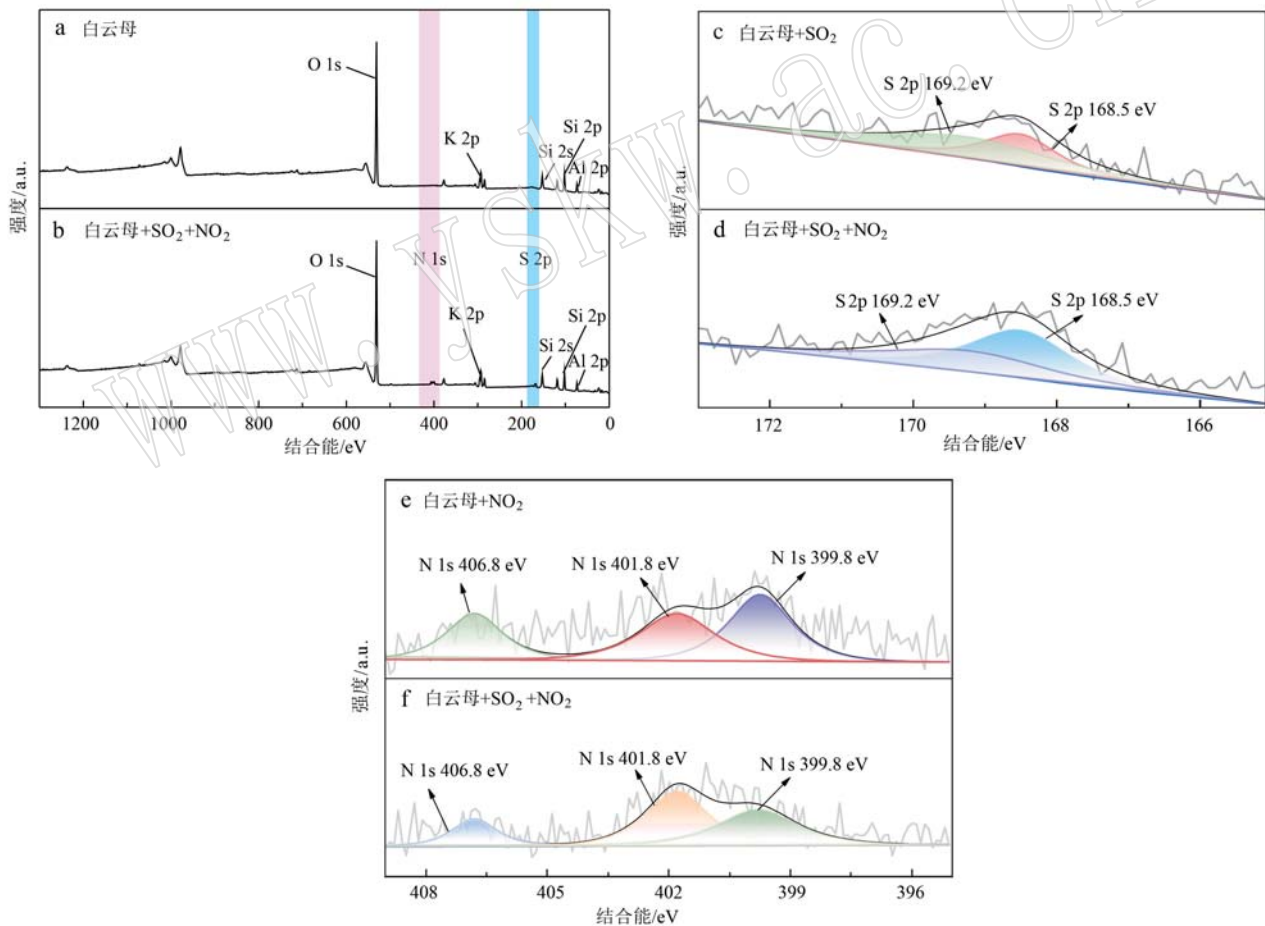


图 12 白云母单独和同时与 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 反应前后 S 和 N 的 XPS 图谱

Fig. 12 XPS maps of S and N before and after the muscovite reacts with SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> alone and simultaneously  
 a, b—反应前后全谱图; c, d—单独与 SO<sub>2</sub> 和同时与 SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> 反应后 S 2p 电子能谱; e, f—单独与 NO<sub>2</sub> 和同时与 SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> 反应后 N 1s 电子能谱  
 a, b—full spectrum before and after reaction; c, d—electron spectra of S 2p reacted with SO<sub>2</sub> alone and with SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> simultaneously;  
 e, f—electron spectra of N 1s after reaction with NO<sub>2</sub> alone and with SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> simultaneously



位移至 401.8 eV, 主要原因可能是吸附位点发生变化。说明白云母表面存在  $\text{NO}_2$  的吸附转化, 生成了  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$ 。此外, 从  $\text{N}^{3+}$  和  $\text{N}^{5+}$  的结合能峰峰面积和峰高可以初步判断,  $\text{SO}_2$  的存在明显抑制了白云母对  $\text{NO}_2$  的吸附转化, 进一步证明在矿物表面  $\text{SO}_2$

和  $\text{NO}_2$  既存在协同作用又存在竞争关系。

## 2.5 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 在白云母表面作用机理

单独  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  或  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  在白云母表面共存时的反应机理如图 13 所示。

### (1) $\text{SO}_2$ 在白云母表面作用机理

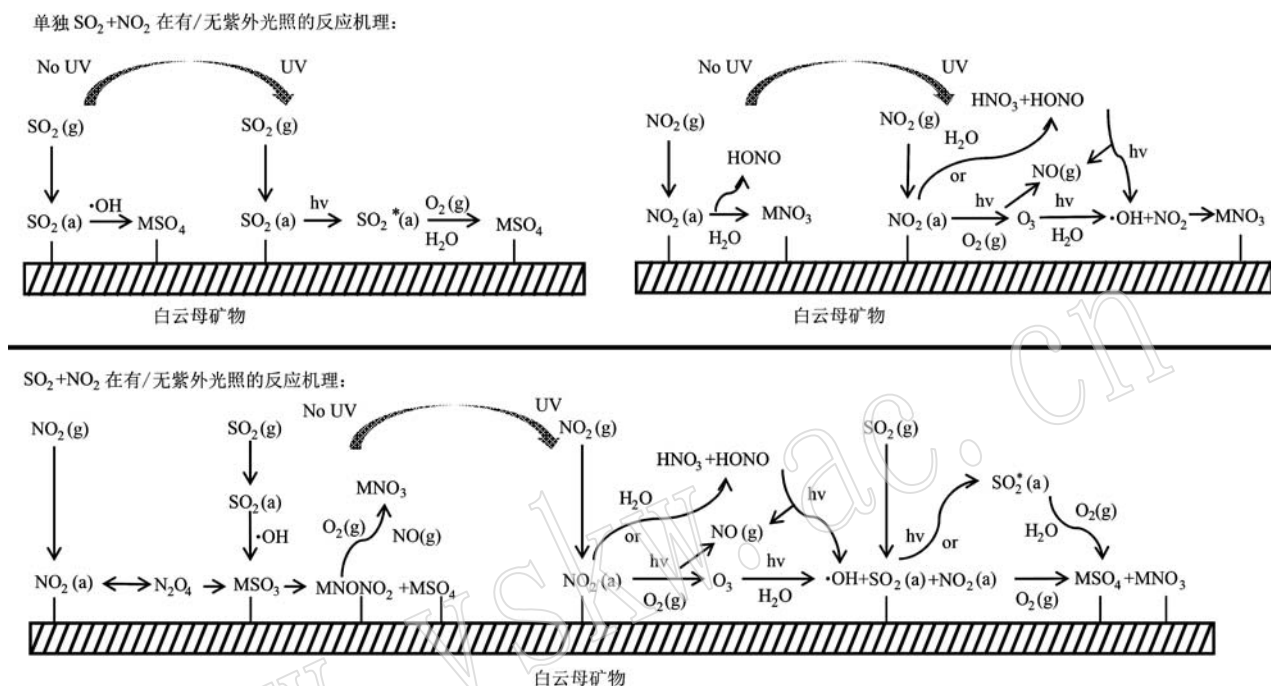
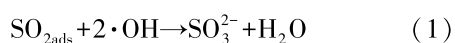


图 13 白云母矿物与  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  反应机理

Fig. 13 Reaction mechanism of muscovite between  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$

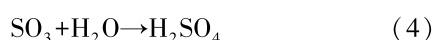
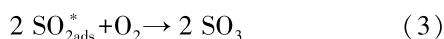
#### ① 无光体系

$\text{SO}_2$  吸附在白云母形成  $\text{SO}_{2\text{ads}}$  (ads 代表吸附),  $\text{SO}_{2\text{ads}}$  与表面羟基反应生成  $\text{SO}_3^{2-}$ , 如式(1):



#### ② 紫外光照体系

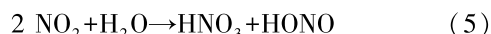
$\text{SO}_{2\text{ads}}$  可以吸收光能 ( $h\nu$ ) 产生电子激发的活性  $\text{SO}_{2\text{ads}}^*$ , 活性  $\text{SO}_{2\text{ads}}^*$  可以与反应体系中的  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应进一步生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Han *et al.*, 2021), 如式(2)~(4):



### (2) $\text{NO}_2$ 在白云母表面作用机理

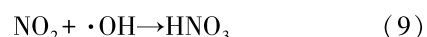
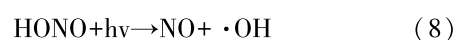
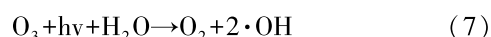
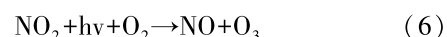
#### ① 无光体系

$\text{NO}_2$  吸附在白云母形成  $\text{NO}_{2\text{ads}}$ , 随后在白云母表面非均相水解形成  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HONO}$ , 如式(5):



#### ② 紫外光照体系

在紫外条件下, 部分  $\text{NO}_2$  吸收紫外辐射会发生光解反应, 反应过程中会产生  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  通过光解进一步产生  $\cdot\text{OH}$ ; 部分  $\text{NO}_2$  在白云母表面水解形成  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HONO}$  [与反应(5)相同], 其中  $\text{HONO}$  很快光解生成  $\text{NO}$  和  $\cdot\text{OH}$  (韩力慧等, 2014; Gen *et al.*, 2019)。  $\cdot\text{OH}$  会与  $\text{NO}_2$  反应生成  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  在白云母表面发生不可逆吸附, 最终形成硝酸盐, 如式(6)~(9)



### (3) $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 在白云母表面相互作用机理

#### ① 无光体系

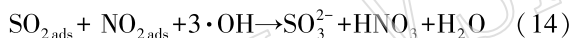
当  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  共存时,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  分别吸附在

矿物表面形成 SO<sub>2,ads</sub> 和 NO<sub>2,ads</sub>。NO<sub>2,ads</sub> 聚合成 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SO<sub>2,ads</sub> 与 ·OH 反应生成亚硫酸盐[与反应(1)相同], N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 向亚硫酸盐提供氧原子以形成硫酸盐, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 则被还原为亚硝酸盐。最后,亚硝酸盐被转化为硝酸盐(Huang *et al.*, 2017), M 代表矿物表面的金属原子,如式(10)~(13):



## ② 紫外光照体系

在紫外条件下,SO<sub>2,ads</sub> 发生与(2)~(4)相同的反应,NO<sub>2</sub> 发生与(6)~(9)相同的反应。然后部分 ·OH 会与 NO<sub>2,ads</sub> 反应生成 HNO<sub>3</sub>,进而形成硝酸盐。部分会与 SO<sub>2,ads</sub> 反应生成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与白云母表面吸附氧进一步氧化为硫酸盐(Han *et al.*, 2021),亚硝酸盐逐渐减少,所以硝酸盐的生成受到一定的抑制,如式(14)~(15)。因此,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 共存时既有协同作用又存在竞争反应。



## 3 结论

(1) RH 或紫外光照可促进硫酸盐、硝酸盐的生成,在两者都存在的情况下,对硫酸盐、硝酸盐的生成具有协同效应。

(2) 不同因素对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的敏感性大小顺序为:RH+紫外光照>RH>紫外光照>无光照。

(3) 当 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在白云母表面共存时,既有协同作用又存在竞争反应,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成量分别是 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 单独存在的 2.09 倍和 0.77%。因此,NO<sub>2</sub> 可促进硫酸盐的生成,但 SO<sub>2</sub> 对硝酸盐的生成有明显抑制作用。

## References

Arana J, Sousa D G, Diaz O G, *et al.* 2019. Effect of NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HNO<sub>3</sub> adsorption on photocatalytic conversion[J]. Applied Catalysis B Environmental, 244: 660~670.

Baltrusaitis J, Jayaweera P M and Grassian V H. 2009. XPS study of ni-

trogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 11(37): 8 295~8 305.

Chu Biwu, Wang Yali, Yang Weiwei, *et al.* 2019. Effects of NO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on the heterogeneous oxidation of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> in the presence or absence of UV irradiation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 19(23): 14 777~14 790.

Dash B, Jena S K and Rath S S. 2022. Adsorption of Cr (III) and Cr (VI) ions on muscovite mica: Experimental and molecular modeling studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 357: 119116.

Fu H B, Wang X, Wu H B, *et al.* 2007. Heterogeneous uptake and oxidation of SO<sub>2</sub> on iron oxides[J]. Journal of Physical Chemistry C, 111(16): 6 077~6 085.

Gen M S, Zhang R F, Huang D D, *et al.* 2019a. Heterogeneous oxidation of SO<sub>2</sub> in sulfate production during nitrate photolysis at 300 nm: Effect of pH, relative humidity, irradiation intensity, and the presence of organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 53(15): 8 757~8 766.

Gen M S, Zhang R F, Huang D D, *et al.* 2019b. Heterogeneous SO<sub>2</sub> oxidation in sulfate formation by photolysis of particulate nitrate[J]. Environmental Science & Technology Letters, 6: 89~91.

Greenspan L. 1997. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions[J]. Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry, 81(1): 81~89.

Han Lihui, Chen Yuanyuan, Jia Long, *et al.* 2014. Heterogeneous phase reaction of NO<sub>2</sub> on MgO particles [J]. Science in China: Chemistry, 44(12): 2 004~2 012(in Chinese with English abstract).

Han L H, Cheng S Y, Zhuang G S, *et al.* 2015. The changes and long-range transport of PM<sub>2.5</sub> in Beijing in the past decade[J]. Atmospheric Environment, 110: 186~195.

Han L H, Liu X H, Chen Y Y, *et al.* 2021. Key factors influencing the formation of sulfate aerosol on the surface of mineral aerosols: Insights from laboratory simulations and ACSM measurements [J]. Atmospheric Environment, 253(1): 118341.

Hasegawa K, Takanami T, Kawai T, *et al.* 2020. Effects of adsorbed water and hydrocarbon reactivity on the nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica gel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with NO<sub>2</sub> [J]. Atmospheric Environment, 236: 117641.

Huang Z L, Zhang Z H, Kong W H, *et al.* 2017. Synergistic effect among Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in their heterogeneous reactions on gamma-alumina [J]. Atmospheric Environment, 166: 403~411.

Jia Xiaohong, Wang Fu, Ren Yan, *et al.* 2021. Heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> with goethite, hematite and magnetite [J]. Geochemis-

- try, 50(1): 88~97(in Chinese with English abstract).
- Jiao Kunling, Lu Shangfa, Zhang Lianke, *et al.* 2016. Influencing factors of NO<sub>x</sub> heterogeneous conversion of on the surface of kaolin[J]. Journal of Environmental Engineering, 10(10): 5 821~5 826(in Chinese with English abstract).
- Jiao Kunling, Wang Xuwei, Zhang Lianke, *et al.* 2016. Experimental study of SO<sub>2</sub> heterogeneous conversion under No<sub>x</sub> and/or NH<sub>3</sub> conditions on the surface of kaolin [J]. Journal of Environmental Sciences, 36(11): 3 952~3 958(in Chinese with English abstract).
- Li L J, Hoffmann M R, Colussi A J, *et al.* 2018. Role of Nitrogen Dioxide in the Production of Sulfate during Chinese Haze-Aerosol Episodes [J]. Environmental Science & Technology, 52(5): 2 686~2 693.
- Liu C, Ma Q X, Liu Y C, *et al.* 2012. Synergistic reaction between SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral oxides: A potential formation pathway of sulfate aerosol[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 14(5): 1 668~1 676.
- Liu J P, Deng H F, Li S, *et al.* 2020. Light-enhanced heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> to HONO on solid films consisted of fluorene and fluorene/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: An impact on urban and indoor atmosphere[J]. Environmental Science & Technology, 54(18): 11 079~11 086.
- Ma Q X, Wang T, Liu C, *et al.* 2017. SO<sub>2</sub> initiates the efficient conversion of NO<sub>2</sub> to HONO on MgO surface[J]. Environmental Science & Technology, 51(7): 3 767~3 775.
- Orrling D, Fitzgerald E, Ivanov A, *et al.* 2011. Enhanced sulfate formation on ozone-exposed soot[J]. Journal of Aerosol Science, 42(9): 615~620.
- Ullerstam M, Johnson M S, Vogt R, *et al.* 2003. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral dust[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 3(4): 2 043~2 051.
- Singh M and Singh L. 2016. Vibrational spectroscopic study of muscovite and biotite layered phyllosilicates [J]. Indian Journal of Pure and Applied Physics, 54(2): 116~122.
- Wang H H, Zhong C, Ma Q X, *et al.* 2020. The adsorption and oxidation of SO<sub>2</sub> on MgO surface: Experimental and DFT calculation studies [J]. Environmental Science: Nano, 7(4): 1 092~1 101.
- Wang T, Liu Y Y, Deng Y, *et al.* 2018. The influence of temperature on the heterogeneous uptake of SO<sub>2</sub> on hematite particles[J]. The Science of the Total Environment, 644(10): 1 493~1 502.
- Yan G X, Zhang P Z, Yang J, *et al.* 2021. Chemical characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in a petrochemical city: Implications for primary and secondary carbonaceous component[J]. Journal of Environmental Science, 103: 322~335.
- Yang Jing, Zhu Hongfei, He Jing, *et al.* 2019. Reaction and synergistic effect of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on kaolinite surface[J]. Environmental Science and Technology, 42(4): 1~5(in Chinese with English abstract).
- Yuan S D, Liu S S, Wang X Y, *et al.* 2021. Atomistic insights into heterogeneous reaction of hydrogen peroxide on mineral oxide particles [J]. Applied Surface Science, 556: 149707.
- Zhang W N, Guo Z H, Zhang W P, *et al.* 2022. Contribution of reaction of atmospheric amine with sulfuric acid to mixing particle formation from clay mineral [J]. Science of the Total Environment, 821: 153336.
- Zheng F, Dong F Q, Zhou L, *et al.* 2022. Research Progress on Heterogeneous Reactions of Pollutant Gases on the Surface of Atmospheric Mineral Particulate Matter in China [J]. Atmosphere, 13(8): 1 283.

## 附中文参考文献

- 韩力慧, 陈媛媛, 贾龙, 等. 2014. NO<sub>2</sub> 在 MgO 颗粒物表面的非均相反应[J]. 中国科学: 化学, 44(12): 2 004~2 012.
- 贾小红, 王甫, 任燕, 等. 2021. SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 与针铁矿, 赤铁矿, 磁铁矿的非均相反应[J]. 地球化学, 50(1): 88~97.
- 焦坤灵, 鲁尚发, 张连科, 等. 2016. NO<sub>x</sub> 在高岭土表面非均相转化的影响因素[J]. 环境工程学报, 10(10): 5 821~5 826.
- 焦坤灵, 王雪薇, 张连科, 等. 2016. NO<sub>x</sub> 和/或 NH<sub>3</sub> 气氛下 SO<sub>2</sub> 在高岭土表面非均相转化的实验研究[J]. 环境科学学报, 36(11): 3 952~3 958.
- 杨静, 朱洪飞, 何静, 等. 2019. SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在高岭石表面的反应和协同效应[J]. 环境科学与技术, 42(4): 1~5.