

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶吸湿质量增长因子的快速测量方法

李琼, 马帅帅, 庞树峰, 张韫宏*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

摘要 气溶胶颗粒的吸湿性决定了其尺寸、浓度、化学组成以及相态,从而显著影响着全球气候、大气异相化学以及人类健康。运用在线、原位、连续扫描衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术,结合线性湿度(RH)控制系统,实现了RH连续变化条件下气溶胶FTIR-ATR光谱的快速测量。根据水弯曲振动谱带($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$)峰面积随RH的变化,得到了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶的质量增长因子(MGFs)、潮解点(DRH)和风化点(ERH)。与气溶胶的E-AIM模型预测值相比较,实验结果表现出良好的一致性,证实该方法是一种测量大气气溶胶MGFs, ERH和DRH的快速测量方法。

关键词 衰减全反射傅里叶变换红外光谱; 吸湿性; 质量增长因子; 线性湿度变化

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3444-07

引言

水蒸气是大气的重要组成部分,大气气溶胶是悬浮在大气中的微小颗粒物。大气气溶胶与水蒸气之间存在着分配平衡过程,当大气环境线性湿度(RH)升高或降低时,气溶胶会吸水或失水,以达到新的平衡,这种特性被称为气溶胶的吸湿性^[1]。对于典型的无机盐,当RH从高湿度区域开始降低时,气溶胶液滴的组分浓度逐渐增大,到达某个临界过饱和浓度时,气溶胶由液态转化为固态,此现象称为风化,对应的RH为风化点(efflorescence relative humidity, ERH);当RH由低湿度区域逐渐升高时,无机盐固体颗粒物在低湿度阶段不会吸水,当RH达到某一定值时,固体颗粒物开始大量吸水变成液态,此现象称为潮解,对应的RH为潮解点(deliqescence relative humidity, DRH)^[1-2]。DRH实际是无机盐饱和溶液对应的RH。为了定量描述不同RH条件下特定无机盐气溶胶颗粒的含水量,通常用质量增长因子(mass growth factors, MGFs)来描述气溶胶的吸湿性,MGF指某RH下颗粒物的质量与干颗粒质量的比值。大气气溶胶吸湿性决定了颗粒物的含水量、尺寸、浓度、相态、化学组成和光学性质^[3-9],从而对辐射强迫、大气能见度、人体健康、大气非均相反应、 $\text{PM}_{2.5}$ 的非理想混合等产生显著影响^[10-15]。

研究大气气溶胶的吸湿行为是解决环境问题的重要步骤。

吸湿性研究有很多方法和实验手段,如Liu等^[16]建立了串联式微分迁移率分析仪(TDMA)来检测单分散气溶胶的吸湿性,可以测量颗粒物的尺寸增长因子和DRH等。Cziczo等^[17]将亚微米级的气溶胶通入气溶胶流管,依据红外光谱中无机盐离子的特征峰,确定颗粒物的相态。Ma等^[18]用蒸汽吸附分析仪测量了一些微溶和不溶的无机盐颗粒物的吸水能力,证明了蒸汽吸附仪可以精确测定颗粒物的吸湿增长,甚至是颗粒物表面的水吸附层。Chan等^[19]报道了用电动平衡(EDB)方法研究悬浮单液滴的吸湿性,这种方法能悬浮几十微米尺寸的液滴,可实时监测液滴的重量变化和拉曼散射信号,从而能在分子水平上认识吸湿性与离子对结构的关系,并能提供悬浮颗粒物相态的信息。

目前,测量大气气溶胶颗粒物吸湿性的局限性,主要体现在环境湿度动态变化条件下,如何实时检测颗粒物的吸湿增长。传统的吸湿性研究方法中,一般需要先恒定RH,待系统平衡后,再测量此RH下的吸湿增长因子。取决于RH的实验点分布密度,吸湿性测试时间往往需要几小时甚至十几小时,才能得到一组由高湿度到低湿度的吸湿增长因子实验数据。快速测量吸湿性一直是人们关注的问题,Liang等^[20-21]利用高低湿度间的切换,使EDB样品池内的RH连续变化,同时利用硫酸液滴进行RH-时间曲线标定,完成了

收稿日期: 2020-10-15, 修订日期: 2021-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41875144, 91644101)资助

作者简介: 李琼, 1996年生, 北京理工大学化学与化工学院硕士生

e-mail: lq270224181@126.com

* 通讯作者 e-mail: yhz@bit.edu.cn

对悬浮颗粒物吸湿性的快速测量。该测量方法应用于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 的质量增长因子测定, 结果与文献值吻合良好。Ma 等^[22]将真空型傅里叶变换红外光谱仪与湿度脉冲变化系统联合, 能实现 RH 线性变化和脉冲式变化的控制, 在亚秒级分辨率采集光谱, 同时得到无机盐的含水量、水蒸气等定量信息, 从而使吸湿性研究在几分钟内就可以完成。但是真空傅里叶变换红外光谱仪价格昂贵, 装置的搭建需要有完整的压力方波系统控制湿度的变化, 整套实验装置造价高且操作复杂。另外, 无机盐液滴中水的扩散系数约为 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[23], 气溶胶颗粒与环境水蒸气的分配平衡时间约为毫秒级, 这为吸湿性快速测量方法奠定了基础。若能实现湿度的线性变化和颗粒物含水量的同时测量, 就可以快速测定气溶胶颗粒物的吸湿性。本文介绍了一种基于 ATR-FTIR 的气溶胶吸湿性快速测量方法。

本工作中, ATR-FTIR 与湿度线性变化控制系统联合, 可以简便快速地完成对颗粒物吸湿性的测量。同时, 红外光谱对颗粒物组分和相态的敏感性允许实时观测颗粒物的风化过程以及混合无机气溶胶中复盐的形成。为了验证该方法, 对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶进行吸湿性测量, 在线性 RH 模式下确定了无机盐气溶胶的 MGFs, ERH 和 DRH 以及复盐的形成过程。

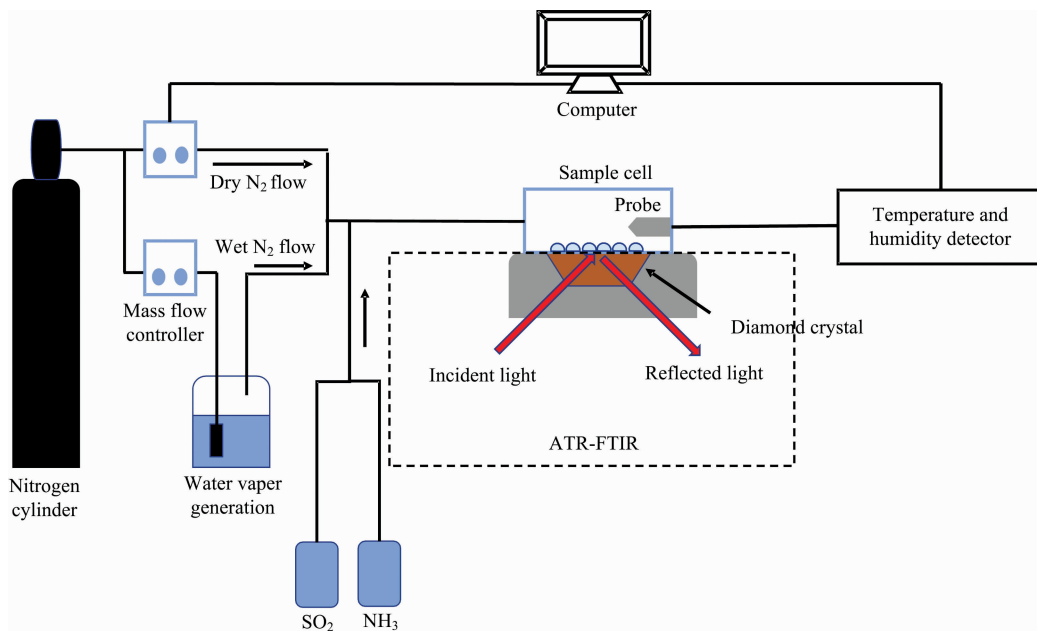


图 1 ATR-FTIR 与湿度线性控制系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of an ATR-FTIR coupled with linear RH controlling system

实验过程中, 首先通入干湿氮气约 20 min, 将样品池内的空气排空, 然后测量红外光谱背景。将样品溶液雾化, 雾化后的气溶胶液滴沉积在样品池的金刚石基底上。将样品池封闭并通入约 20 min 湿氮气后, 调节两个质量流量计使样品池 RH 以 $0.5\% \text{ RH} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行线性变化, 同时连续测量不同 RH 下的气溶胶颗粒物的红外光谱。每个改变红外光谱扫描 8 次, 扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

图 2 是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶在降湿过程中的红外光谱。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 均为分析纯(北京市通广精细化工公司); 所用溶剂均为超纯水(电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 载气为高纯 N_2 ($>99.99\%$, 北京华通精科公司)。

1.2 仪器与方法

实验装置如图 1 所示, 红外光谱仪是德国 Bruker 公司的 ALPHA- α 型 ATR-FTIR。自制的红外样品池放置在金刚石基底上方, 样品池 RH 由线性 RH 调节系统控制, 该系统由氮气瓶、质量流量计、高纯水罐和温湿度探测器组成。质量流量计用来调节干湿氮气的流量, 总流量约为 400 mL min^{-1} , 进而控制样品池内气溶胶周围的环境 RH, 另外通过对两个质量流量计进行编程控制, 可由软件调控样品池 RH 线性变化。样品池内的 RH 值和温度由温湿度探测器实时测定, 探测器探头安装在样品池内部, 使 RH 和温度的响应时间大大缩短, 提高测量的准确性。所有实验过程的 RH 范围约为 $0 \sim 80\%$, 温度约为 $23 \sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

可以看出, 随着 RH 从 82% 降低到 5% , 液态水的弯曲振动峰 ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$, 虚线区域) 不断减弱, 峰面积(黄色填充区域)不断减小。此峰面积可用来定量检测颗粒物的水含量, 进而确定气溶胶颗粒物在不同 RH 下的质量增长因子 (MGF_{RH}), 具体关系如式(1)

$$\text{MGF}_{\text{RH}} = \left[\frac{\bar{A}_{\text{RH}}}{\bar{A}_{\text{RH}65\%}} (\text{MGF}_{65\%} - 1) + 1 \right] \quad (1)$$

式(1)中, \bar{A}_{RH} 和 $\bar{A}_{\text{RH}65\%}$ 分别是任意 RH 和 $65\% \text{ RH}$ 条件下

1 640 cm^{-1} 谱带的峰面积, $\text{MGF}_{65\%}$ 是 65% RH 下颗粒物的理论 MGF, 可由 E-AIM 模型得到。E-AIM 模型是用于模拟大气气溶胶各相分配平衡的模型, 该模型可以预测已知离子组分、不同相对湿度和温度条件下的气溶胶含水量、相态和气/液、气/固分配。采用 E-AIM 模型来模拟无机盐颗粒的吸湿曲线, 以验证实验结果的准确性。

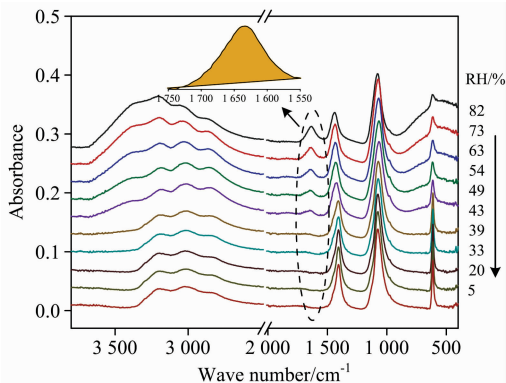


图 2 降湿过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aerosols during dehumidification

2 结果与讨论

2.1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的吸湿增长

图 3(a) 是 RH 线性下降和上升过程中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 颗粒物 MGFs 随时间的变化关系。首先, 在 $\sim 81\%$ RH 时, 颗粒物的 MGFs 约为 2.9, 此时颗粒处于不饱和溶液态。随着 RH 下降, 水蒸气在气相和颗粒相之间的分配促使颗粒失水, 导致 MGFs 逐渐降低, 相对湿度低于 80% 以后, 颗粒物达到过饱和态。当 RH 降低到 49% 时, 曲线出现一个转折点, 意味着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体开始形成, 49% RH 被称为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶的初始风化点 (initial ERH)。随后颗粒物 MGFs 迅速下降, 在 RH 为 35% 时降至约 1.0, 意味着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 几乎完全结晶, 35% RH 即是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的最终风化点 (final ERH)。因此实验测得的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的风化区间约为 49%~35%。在升湿过程中, 首先 MGFs 保持在 ~ 1.0 , 说明颗粒物不吸水。当 RH 逐渐升到 79% 时, MGFs 急剧增加, 在 $\sim 80\%$ RH 时增至 ~ 2.2 , 表明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体完全潮解, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 DRH 约为 80%。值得一提的是, 很多早期研究认为微米级的无机气溶胶在 DRH 之前也能溶解吸水, 当 RH 达到其 DRH 时, 无机盐晶体被完全潮解^[24-27]。本工作将颗粒物完全潮解的 RH 值定义为颗粒物的 DRH。

为了验证测量方法的准确性, 图 3(b) 将实验测得的 MGFs 与 E-AIM 模型预测值和文献值^[22] 进行比较, 结果表现出良好的一致性。其中, 本工作测得的 DRH 与文献值和 E-AIM 模型吻合良好, 而初始 ERH ($\sim 49\%$) 高于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 颗粒的均相成核 ERH, 位于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的异相成核 ERH 范围 ($> 40\%$)^[22]。另外, 49% ERH 略高于 Ma 等^[22] 测得的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 初始 ERH ($\sim 46\%$), 这主要是由于

不同的颗粒沉积基底导致的, 即金刚石基底相比于氟化钙基底能诱导颗粒物在更高 RH 处发生风化。

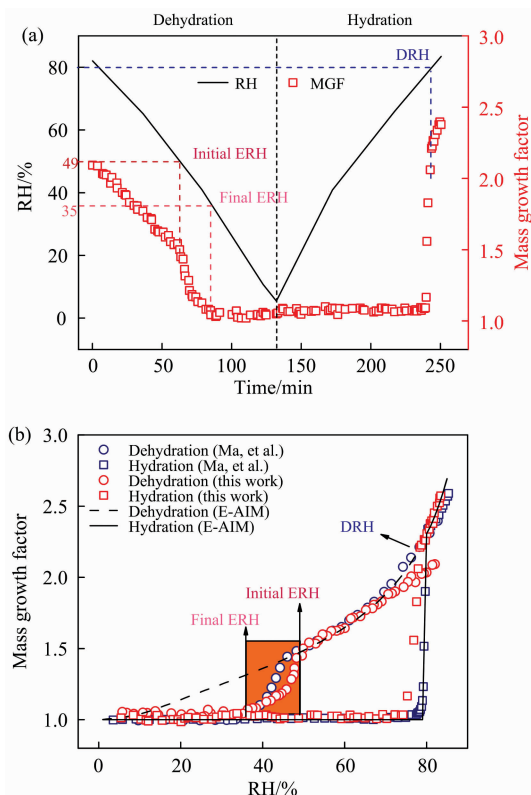


图 3 (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 颗粒的质量增长因子和环境 RH 随时间的变化; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 颗粒的吸湿曲线与文献值和 E-AIM 预测值的对比

Fig. 3 (a) Ambient RH and MGFs of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as a function of time; (b) hygroscopic cycles of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ measured by this study and from literature and E-AIM predictions

2.2 NH_4NO_3 的吸湿增长

图 4(a) 是湿度循环过程中 NH_4NO_3 颗粒的 MGFs 随时间的变化。随着 RH 逐渐降低, NH_4NO_3 颗粒逐渐失水, 形成过饱和液滴, 但是 MGFs 在低湿度 ($< 25\%$ RH) 时也没有出现明显的转折点, 而是逐渐达到 ~ 1.0 。在早期研究中, Lightstone 等^[28] 和 Cziczko 等^[29] 发现 NH_4NO_3 在降湿过程中没有出现结晶现象, 并且 Cziczko 等发现, NH_4NO_3 在升湿过程中会从很低 RH ($< 10\%$) 开始逐渐吸水, 表明 NH_4NO_3 颗粒可能与 NaNO_3 ^[6, 30], $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ^[31] 类似, 在低湿条件下形成了无定形结构。Li 等^[32] 提出 NH_4NO_3 在风化后会形成低粘度的液态, 而不是类似于 NaNO_3 和 MgSO_4 的高粘态或者玻璃态。但是, 也有一些研究发现 NH_4NO_3 在降湿过程中可以风化结晶, ERH 约为 30%^[33] 或者 25%~32%^[34], 也有研究发现 NH_4NO_3 在有异相核 (Al_2O_3 , Fe_2O_3) 存在的条件下, 可以在 3%~10% RH 左右发生异相成核^[35]。Lightstone 等^[28] 针对这些测量结果的矛盾进行了一系列研究, 发现来自同一类溶剂水不同颗粒的 ERH 也各不相同, 而单个颗粒的 ERH 测量的重现性是良好的。同时他们发现超过 90% 来

自甲醇溶液的 NH_4NO_3 在降湿过程中不会风化, 说明 ERH 的不一致是因为溶剂水中的未知杂质引起了颗粒异相成核。另外, 基底的存在也会导致颗粒的异相成核。比如 NaNO_3 在悬浮条件下不会风化^[36], 但是沉积在 ZnSe 或 CaF_2 基底上的 NaNO_3 颗粒会在 50% RH 左右发生异相成核^[37-38]。本工作中, 随着湿度上升, NH_4NO_3 并没有吸水, 直到 ~59% RH 时才开始急剧吸水, 并于 60% RH 完全潮解, 60% RH 与 E-AIM 预测值和文献报道的 NH_4NO_3 潮解点^[28] 基本一致。这些结果表明在本研究中 NH_4NO_3 很可能在低湿度时

发生了由杂质或者金刚石基底诱导的异相结晶, 形成了 NH_4NO_3 固体。

为了进一步验证 NH_4NO_3 的风化过程, 将降湿过程中的 NH_4NO_3 光谱显示在图 4(c) 中。在 80% RH 时, 1435 cm^{-1} 的特征峰是溶液态 NH_4^+ 的不对称变角峰, 当 RH 下降到 25% 时, NH_4^+ 不对称变角峰从 1435 cm^{-1} 红移至 1415 cm^{-1} , 意味着溶液态 NH_4^+ 转化为了晶态 NH_4^+ , 表明颗粒物在 25% RH 时发生了风化。图 4(b) 将实验测得的吸湿曲线与 E-AIM 模型进行比较, 发现了很好的一致性, 再次证明了该方法的可行性。

2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶的吸湿增长

2.3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (物质质量比 1:2) 混合气溶胶

图 5(a) 显示了 RH 线性变化时, 物质质量比为 1:2 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶的吸湿过程。随着 RH 线性下降, 混合颗粒的 MGFs 缓慢下降, 在 38%~28% RH 范围内从 ~1.5 降至 ~1.0, 意味着混合颗粒发生了风化, 风化区间为 38%~28% RH, 略低于 Sun 等^[39] 报道的硝酸铵摩尔分数为 0.7 ($X_{\text{AN}}=0.7$) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合颗粒的风化区间 (40%~38% RH)。图 5(c) 是降湿过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合颗粒的红外光谱变化。在 83% RH 时, 1440 cm^{-1} 的特征峰是溶液态 NH_4^+ 的伸缩振动峰, 1330 和 1088 cm^{-1} 分别归属于 NO_3^- 的反对称伸缩振动和 SO_4^{2-} 对称伸缩振动, 另外, 829 cm^{-1} 特征峰 [见图 5(c) 插图] 是溶液态 NO_3^- 的面外弯曲振动^[30], 614 cm^{-1} 是 SO_4^{2-} 的不对称变角振动。当 RH 下降到 38% 时, 红外光谱的特征峰发生了位移, NH_4^+ 不对称变角振动峰从 1440 cm^{-1} 红移到了 1410 cm^{-1} , 表征溶液态 NH_4^+ 转化为了晶态 NH_4^+ , 同样, NO_3^- 反对称伸缩振动从 1330 cm^{-1} 红移到 1313 cm^{-1} , 表征溶液态 NO_3^- 到晶态 NO_3^- 的转变。上述现象表明颗粒物从 38% RH 开始发生风化, 38% ERH 低于纯组分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的初始 ERH (~49%), 意味着 NH_4NO_3 的加入抑制了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的晶核形成。同时在 33% RH 时, 我们观测到 832 和 824 cm^{-1} 处的新峰生成, 表明风化时形成了复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ ^[40]。在图 5(b) 中, 实验测得的 MGFs 与 E-AIM 模型预测值 (考虑复盐形成) 表现出良好的一致性, 进一步证明了风化过程中复盐的形成。Ge 等^[41] 也在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合体系中观测到了复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的生成, 并提出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 成分占主导的混合颗粒在风化后可能形成核壳结构, 即 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶核被复盐和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 共饱和混合物包裹。

在升湿过程中, 颗粒物 MGFs 首先保持不变 [如图 5(a) 所示], 表明固态混合颗粒不吸水。当 RH 达到 65% 时, MGFs 开始急剧增加, 同时图 5(d) 中 NH_4^+ 的特征峰从 1410 cm^{-1} 蓝移到 1440 cm^{-1} , NO_3^- 反对称伸缩振动峰从 1313 cm^{-1} 蓝移到 1330 cm^{-1} , 并且 1640 cm^{-1} 处水的弯曲振动谱带逐渐增强, 表示颗粒物发生潮解吸水。在本研究中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 固体颗粒的潮解过程是一阶转变, 不同于 Sun 等^[42] 报道的二阶潮解转变, 即首先共饱和混合物在共同潮解点 (MDRH) 发生潮解, 接着剩余的无机盐晶体在它们的 DRH 处发生潮解^[43]。通常无机盐混合颗粒的一阶潮解

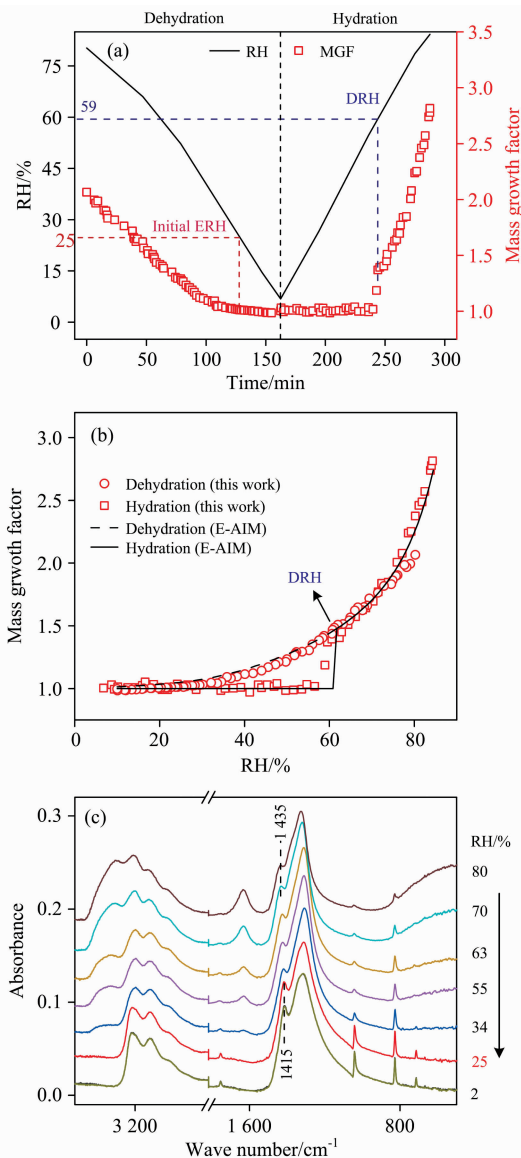


图 4 (a) NH_4NO_3 颗粒的质量增长因子和环境 RH 随时间的变化; (b) NH_4NO_3 颗粒的吸湿曲线与 E-AIM 预测值的对比; (c) 降湿过程中 NH_4NO_3 颗粒的红外光谱

Fig. 4 (a) Ambient RH and MGFs of NH_4NO_3 particles as a function of time, (b) hygroscopic cycles of NH_4NO_3 particles measured by this study and from E-AIM predictions, (c) IR spectra of NH_4NO_3 particles during dehumidification

转变是由于混合颗粒的 MDRH 与残余盐的 DRH 很接近^[44], 因此单从 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 吸湿曲线中很难分辨颗粒物的 MDRH 和 DRH, Sun 等测得的尺寸增长因子曲线也表现

出了近似的单阶段潮解转变, 但通过光学图片分辨了颗粒物的 MDRH 和 DRH, 这在本工作红外测量实验中是难以实现的。

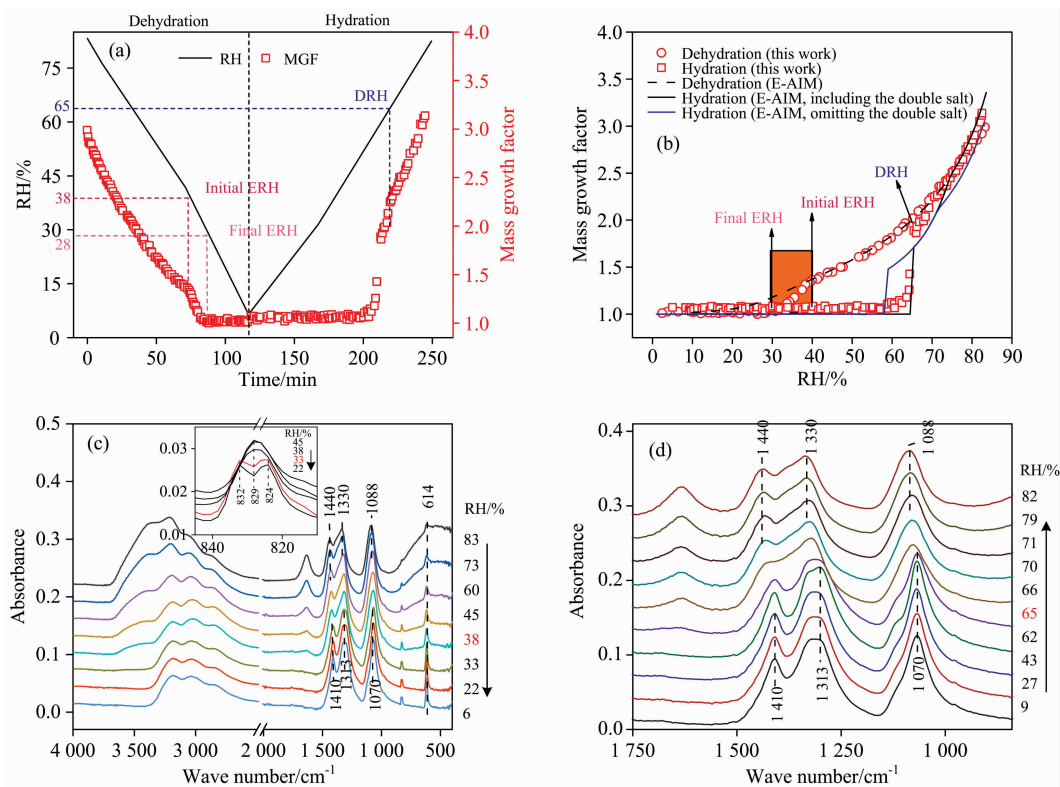


图 5 (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 2) 混合颗粒的质量增长因子和环境 RH 随时间的变化; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 2) 混合颗粒的吸湿曲线与 E-AIM 预测值的对比; (c) 降湿过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 2) 混合颗粒的红外光谱; (d) 升湿过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 2) 混合颗粒的红外光谱

Fig. 5 (a) Ambient RH and MGFs of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (1 : 2 mole ratio) mixed particles as a function of time, (b) hygroscopic cycles of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (1 : 2 mole ratio) mixed particles measured by this study and from E-AIM predictions, (c) IR spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (1 : 2 mole ratio) mixed particles during dehumidification, (d) IR spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (1 : 2 mole ratio) mixed particles during humidification

2.3.2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 1) 混合气溶胶

图 6 是摩尔比 1 : 1 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合颗粒的吸湿增长数据。从图 6(a) 可以看出, 颗粒物 MGFs 随 RH 的线性下降而减小, 对应的 ERH 区间为 44% ~ 36%, 高于摩尔比为 1 : 2 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的 ERH (38% ~ 28%), 表明 NH_4NO_3 比例的增加会降低混合颗粒的 ERH, 与 Sun 等^[39] 的研究结果一致。另外, 纯组分 NH_4NO_3 的 ERH 约为 25%, 而 1 : 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合颗粒的初始 ERH 高达 44%, 表明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的加入显著促进 NH_4NO_3 的风化结晶, 可能是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在 44% RH 时风化形成异相晶核, 进而诱导 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶种上发生异相成核。随着 RH 上升, 颗粒物在 ~66% RH 被完全潮解, 该 DRH 与 Sun 等^[39] 报道的 $X_{\text{AN}}=0.6$ 的混合颗粒的 MDRH (~68%) 接近, 并且本工作中 1 : 1 混合颗粒同样表现出了一阶潮解转变。

从图 6(b) 中可以看出, 实验测得的摩尔比为 1 : 1 的混

合铵盐的 MGFs 与考虑复盐生成的 E-AIM 模拟结果相一致。进一步证明了混合颗粒中复盐的生成, 以及 ATR-FTIR 搭载线性 RH 控制系统测量方法的准确性和实用性。

3 结论

采用 RH 线性变化的吸湿性红外测量方法, 并对铵盐气溶胶的吸湿性进行研究, 测得的 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及其混合气溶胶的 MGFs, ERH, DRH 与 E-AIM 模型值和文献值表现出良好的一致性, 证明了线性改变 RH 的 FTIR 方法对气溶胶吸湿性测量的高效性和准确性。

在中国北部的城市雾霾事件中, 硫酸铵和硝酸铵以及有机物占据了 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒的主要组分^[45]。其中硫酸盐和硝酸盐的吸湿增长, 往往决定了颗粒物的吸湿和相转变行为^[46]。同时, 硫酸盐和硝酸盐组分可以为大气异相反应提供重要的颗粒表面位点^[47], 异相反应速率也与颗粒物环境 RH 密切相关。

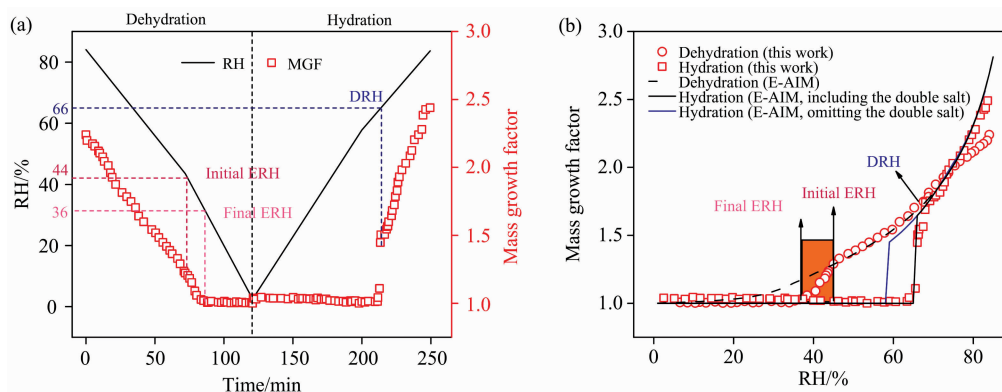


图 6 (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 1) 混合颗粒的质量增长因子和环境 RH 随时间的变化; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (摩尔比 1 : 1) 混合颗粒的吸湿曲线与 E-AIM 预测值的对比

Fig. 6 (a) Ambient RH and MGFs of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (1 : 1 mole ratio) mixed particles as a function of time, (b) hygroscopic cycles of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ (1 : 1 mole ratio) mixed particles measured by this study and from E-AIM predictions

关^[48]。因此,对于硫酸铵和硝酸铵混合颗粒吸湿性的研究,有助于认识在重度污染事件中城市雾霾颗粒的组分、相态和

相转变过程,并为大气异相反应对环境 RH 的依赖性提供一定的解释,也为大气相关模型的理论模拟提供了有效数据。

References

- [1] Petters M D, Kreidenweis S M. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7: 1961.
- [2] Chan M N, Chan C K. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 5109.
- [3] Finlay W H, Stapleton K W, Zuberbuhler P. *International Journal of Pharmaceutics*, 1997, 149: 63.
- [4] Chang P P, Zhang Y H. *Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2020, 32: 295.
- [5] Lü X J, Zhang Y H. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2020, 78: 326.
- [6] Gysel M, Weingartner E, Baltensperger U. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 63.
- [7] Hernandez Paredes J, Glossman Mitnik D, Esparza Ponce H E, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 875: 295.
- [8] Hoffman R C, Laskin A, Finlayson Pitts B J. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35: 869.
- [9] Hu D W, Qiao L P, Chen J M, et al. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, 10: 255.
- [10] Pilinis C, Pandis S N, Seinfeld J H. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1995, 100: 18739.
- [11] Haywood J, Boucher O. *Reviews of Geophysics*, 2000, 38: 513.
- [12] Yu H, Kaufman Y J, Chin M, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006, 6: 613.
- [13] Poschl U. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44: 7520.
- [14] Hyslop N P. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 182.
- [15] Tang M J, Larish W A, Fang Y, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120: 5609.
- [16] Liu B Y H, Pui D Y H, Whitby K T, et al. *Atmospheric Environment*, 1978, 12: 99.
- [17] Cziczo D J, Nowak J B, Hu J H, et al. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1997, 102: 18843.
- [18] Ma Q X, Liu Y C, He H. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114: 4232.
- [19] Chan C K, Flagan R C, Seinfeld J H. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81: 646.
- [20] Liang Z, Chan C K. *Aerosol Science and Technology*, 1997, 26: 255.
- [21] Choi M Y, Chan C K. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106: 4566.
- [22] Ma S S, Yang W, Zheng C M, et al. *Atmospheric Environment*, 2019, 210: 177.
- [23] Davies J F, Haddrell A E, Reid J P. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46: 666.
- [24] Tang I N, Munkelwitz H R. *Atmospheric Environment*, 1993, 27: 467.
- [25] Esat K, David G, Poulkas T, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 11598.
- [26] Wise M E, Martin S T, Russell L M, et al. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42: 281.
- [27] Djikaev Y S, Bowles R, Reiss A H, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 7708.
- [28] Lightstone J M, Onasch T B, Imre D, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104: 9337.
- [29] Cziczo D J, Abbatt J P D. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104: 2038.
- [30] Liu Y, Yang Z, Desyaterik Y, et al. *Analytical Chemistry*, 2008, 80: 633.
- [31] Zhang Y H, Choi M Y, Chan C K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110: 7516.

- [32] Li Y J, Liu P F, Bergoend C, et al. *Aerosol Science and Technology*, 2016, 51: 388.
- [33] Chan C K, Flagan R C, Seinfeld J H. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26: 1661.
- [34] Tang I N. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101: 19245.
- [35] Han J H, Hung H M, Martin S T. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107: AAC 3.
- [36] Richardson C B, Snyder T D. *Langmuir*, 1994, 10: 2462.
- [37] Ji Z R, Zhang Y, Pang S F, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121: 7968.
- [38] Zhang Q N, Zhang Y, Cai C, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118: 2728.
- [39] Sun J, Liu L, Xu L, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123: 1234.
- [40] Schlenker J C, Malinowski A, Martin S T, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 9375.
- [41] Ge Z, Wexler A S, Johnston M V. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1996, 183: 68.
- [42] Sun J X, Liu L, Xu L, et al. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2018, 123: 1234.
- [43] Tang I N. *Journal of Aerosol Science*, 1976, 7: 361.
- [44] Tang I N, Munkelwitz H R, Davis J G. *Journal of Aerosol Science*, 1978, 9: 505.
- [45] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. *Nature*, 2014, 514: 218.
- [46] Jing B, Tong S, Liu Q, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16: 4101.
- [47] Li W, Sun J, Xu L, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121: 13.
- [48] Fairlie T D, Jacob D J, Dibb J E, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 3999.

Measurement on Mass Growth Factors of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ Aerosols Under Linear RH Changing Mode

LI Qiong, MA Shuai-shuai, PANG Shu-feng, ZHANG Yun-hong*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The hygroscopicity of aerosol particles determines their size, concentration, chemical compositions and phase states, and thus affects the global climate, heterogeneous atmospheric chemistry and human health. In this study, an on-line and in-situ rapid scan attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) technique coupled with a linear relative humidity (RH) controlling system was utilized to obtain the IR spectra of aerosols under different RH. The mass growth factors (MGFs), deliquescence relative humidity (DRH) and efflorescence relative humidity (ERH) of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and mixed $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ aerosols were determined rapidly by measuring the peak areas of the bending vibration band of liquid water ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$). Comparisons between the measurements and the predictions from the E-AIM model showed good consistency, which verifies the rapid scan ATR-FTIR as a powerful tool for investigating hygroscopic behaviors and phase transitions of atmospheric aerosols. Furthermore, pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 particles were found to effloresce at 49% and 25% RH, respectively, while mixed $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ aerosols with a mole ratio of 1 : 1 and 1 : 2 exhibited one-stage efflorescence transition beginning at 44% and 38% RH, respectively, upon dehydration. These results indicate that the presence of NH_4NO_3 can inhibit the crystallization of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and formed $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seeds will act as heterogeneous nuclei to promote the efflorescence of NH_4NO_3 at higher RH. In addition, the double salt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ was formed upon efflorescence of mixed particles. These findings are critical for understanding complex phase transitions of mixed inorganic aerosols and interpretation for RH dependency of heterogeneous reaction rates of atmospheric reactive species.

Keywords ATR-FTIR; Hygroscopicity; Mass growth factors; Linear RH changes

(Received Oct. 15, 2020; accepted Feb. 26, 2021)

* Corresponding author