

# 硫酸铵/硝酸铵混合液滴风化过程的时间-空间分辨研究

王枫<sup>①②</sup>, 郑玉霞<sup>①</sup>, 张韫宏<sup>①\*</sup>

① 北京理工大学理学院化学物理研究所, 北京 100081;

② 河南理工大学物理化学学院化学系, 焦作 454000

\* 联系人, E-mail: yhz@bit.edu.cn

2010-12-30 收稿, 2011-3-30 接受

国家自然科学基金资助项目(20973001, 20903036)

**摘要** 利用共聚焦拉曼技术结合高速显微摄像系统, 开展等摩尔硫酸铵/硝酸铵混合气溶胶液滴风化过程的时间-空间分辨研究, 获得其形貌变化动力学过程以及风化产物的非均相分布信息. 初步认定过饱和硫酸铵/硝酸铵混合液滴在相对湿度为 50% 时率先析出  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  复盐结构, 过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  不均匀地沉积在该复盐表面, 形成一种包覆结构. 整个风化过程未形成  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  复盐结构.

## 关键词

共聚焦拉曼  
高速摄像  
硫酸铵  
硝酸铵  
复盐

硫酸铵和硝酸铵是大气气溶胶中重要的无机组分<sup>[1]</sup>. 该二组分共存的气溶胶液滴在风化过程中可形成具有不同配比的复盐结构. 利用傅立叶变换红外-气溶胶流管技术 (FTIR-AFT), Martin 和 Schlenker 等人<sup>[2-4]</sup>观测了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NH}_4^+$  体系的风化过程, 发现除  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (AN) 和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (AS) 两种纯盐之外, 还存在着两种复盐结构  $3\text{AN} \cdot \text{AS}$  和  $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ , 其含量依赖于 AN/AS 浓度配比. 利用电动态平衡与拉曼光谱联用技术 (EDB-Raman), Chan 等人<sup>[5]</sup>研究了等摩尔 AN/AS 气溶胶单液滴的风化过程, 观测到液滴最初风化形成以亚稳态复盐  $3\text{AN} \cdot \text{AS}$  为主的结构. 然而, 对于 AN/AS 气溶胶液滴风化产物的空间分布以及风化动力学问题, 由于 FTIR-AFT 和 EDB-Raman 技术的局限性使之都无法给出细致的描述. FTIR-AFT 技术应用于气溶胶研究, 所获得的统计信息掩盖了气溶胶的个体差异. 在 AN/AS 气溶胶风化过程的研究中, 无法根据谱图确定各组

分的混合状态 (如内混、外混等)<sup>[6]</sup>. EDB-Raman 技术虽然广泛用于单颗粒的测量, 但获得的仅是液滴的整体信息, 对于 AN/AS 气溶胶液滴的风化过程, 难以阐明不同相的生成细节及其空间分布状况. 而共聚焦系统具有高灵敏的空间分辨能力, 用于拉曼光谱的测量时, 就能够对气溶胶颗粒实现微米尺度的空间分辨<sup>[7,8]</sup>. 高速摄像仪结合光学显微镜可用于开展气溶胶液滴风化过程中形貌变化的时间分辨研究<sup>[9]</sup>. 因此, 在本次研究中, 我们拟采用共聚焦拉曼技术结合高速显微摄像系统, 开展 AN/AS 气溶胶单液滴风化过程的时间-空间分辨研究, 获取其形貌变化动力学过程以及风化产物的非均相分布信息.

配置含有 0.5 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和 0.5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的混合溶液, 将该混合溶液通过微量注射器沉积于石英基底上, 并将该基底置于湿度可调样品池中, 通过预设调节干湿氮气的流速比率控制样品池湿度. 通过高速

显微摄像系统 (MS55K, MegaSpeed Corp, 加拿大) 原位观测其风化过程的形貌变化; 并利用共聚焦拉曼装置 (inVia, Renishaw, 英国) 对其风化产物的非均相分布进行空间分辨. 高速摄像显微技术和共聚焦拉曼技术的实验装置和测量流程在我们以前的工作中已有详细介绍<sup>[8,9]</sup>.

图 1 列举了纯 AN, AS,  $3\text{AN} \cdot \text{AS}$  和  $2\text{AN} \cdot \text{AS}$  等 4 种晶体的拉曼光谱. 其中纯 AN, AS 的光谱来自于相应的分析纯化学药品,  $3\text{AN} \cdot \text{AS}$  和  $2\text{AN} \cdot \text{AS}$  的光谱则从不同 AN/AS 比率的微液滴析出产物中甄别出来, 使之具有与文献中纯  $3\text{AN} \cdot \text{AS}$  和  $2\text{AN} \cdot \text{AS}$  完全吻合的光谱特征<sup>[5]</sup>. 根据文献报道, 在  $400 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  范围内,  $\text{NO}_3^-$  离子的特征峰主要位于  $716$  和  $1045 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的特征峰分别位于  $451$ ,  $614$  和  $975 \text{ cm}^{-1}$ , 未观察到  $\text{NH}_4^+$  离子的特征峰<sup>[5]</sup>. 根据  $975$  和  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  处特征峰的峰位和峰形差异, 可以帮助我们完成组分指认, 并指导 AN/AS 液滴结晶风化

**英文版见:** Wang F, Zheng Y X, Zhang Y H. Temporally and spatially resolved investigation on the efflorescence process of a mixed droplet of ammonium sulfate and ammonium nitrate. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4617-6

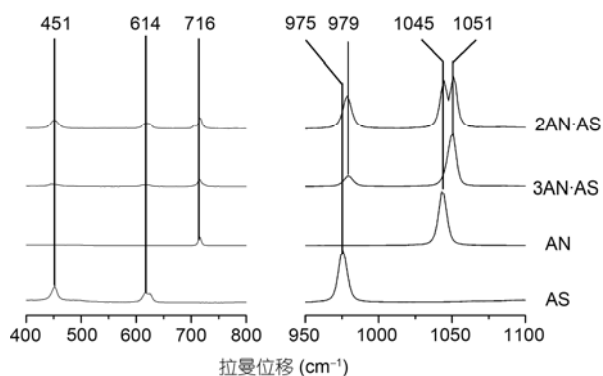


图 1 纯 AN, AS, 3AN·AS 和 2AN·AS 晶体的拉曼光谱

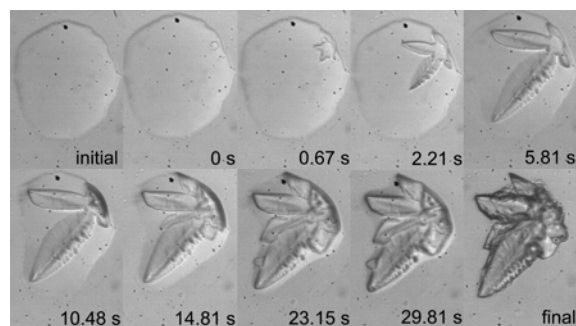
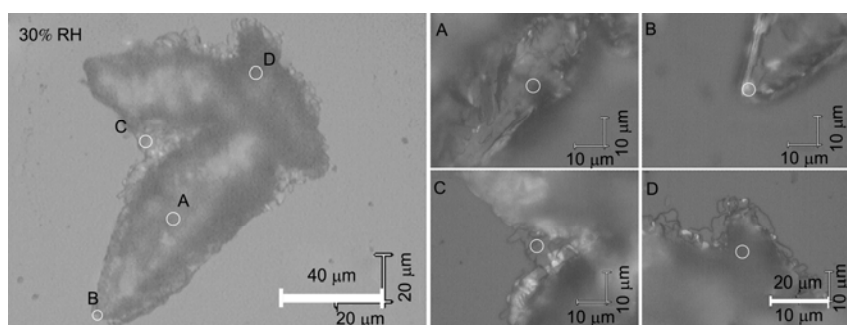


图 2 等摩尔 AN/AS 混合液滴在相对湿度为 50% 时随着时间变化的形貌图像

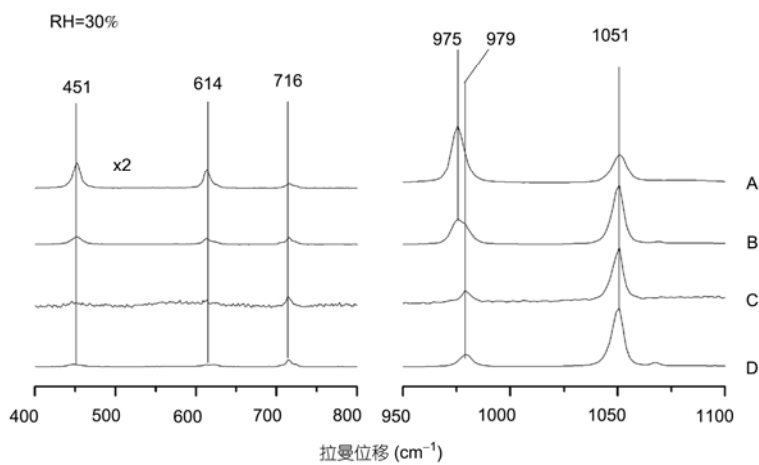
动力学以及空间分辨研究.

图 2 为等摩尔 AN/AS 混合液滴在相对湿度为 50% 时随着时间变化的形貌图像. 液滴大小约为  $100\ \mu\text{m}$ . 在相对湿度降至 50% 时, 液滴最初无明显变化, 约 5 min 后, 在液滴的右上方边缘处最先有晶体生成. 为方便起见, 将此时刻定为计时零点. 在晶粒产生之后, 两个明显的一级分支开始沿直线迅速生长, 在 10.48 s 贯穿整个液滴, 为与环境湿度相平衡, 微液滴的水分蒸发贯穿了整个过程, 在晶体生长和水分蒸发的双重作用下, 液滴完全转化为最终的晶体结构.

为了获得新形成晶体结构的更精确的化学成分分布, 环境湿度被调节至 30% 以下. 因为在该湿度条件下, 由 3AN·AS 向 2AN·AS 的转化可被严重抑制<sup>[5]</sup>. 结合形貌变化图像, 4 个典型区域 A, B, C 和 D 的拉曼光谱被选出进行对比, 上述 4 个区域的位置分布和拉曼谱图分析见图 3. A 和 B 分别位于晶体最大分支的中心和边缘, C 位于两条分支间区域的边缘, 需要着重指出的是, D 区域是晶体最初产生的位置, 如图 3(a) 所示. 通过 4 个区域的拉曼光谱(图 3(b)) 可以判断出其晶体化学组成的差异. 区域 D 的拉曼光谱中两个特征峰分别位于 1051(强峰)和 979  $\text{cm}^{-1}$ (弱峰)处, 与图 1 中纯 3AN·AS 的谱图相比, 其峰位、峰形乃至两峰的峰强比几乎完全一致, 据此可判断 D 区域晶体的化学组成为纯 3AN·AS.



(a)



(b)

图 3 等摩尔 AN/AS 混合液滴风化产物中区域 A, B, C 和 D 的(a)位置分布和形貌图像以及(b)拉曼谱图

同理 C 区域晶体的化学组成也为纯 3AN·AS. 而在区域 B 和区域 A 的拉曼光谱中, 位于 1051 和 975  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别表征着 3AN·AS 和 AS 的存在, 但是从两峰的相对强弱以及 975  $\text{cm}^{-1}$  峰的不对称程度可以看出, 在区域 B 的

晶体化学组成中, 3AN·AS 占相对多数, 而对于区域 A, 则是 AS 占相对多数. 同时, 上述 4 区域和其他未列出区域的拉曼谱图中均未观测到明显的 2AN·AS 特征峰的存在.

结合形貌变化和拉曼空间分辨结

果,可推导出一个合理的结论来描述等摩尔 AN/AS 液滴的风化过程.随着环境湿度的降低,液滴浓度增高并达到过饱和态.在相对湿度为 50%时,3AN·AS 最先析出在液滴的边缘.此后,随着水分的蒸发,3AN·AS 大量析出直至液滴中几乎不含  $\text{NO}_3^-$  离子.然后,过量的 AS 开始析出并且不均匀地沉积在最初形成的 3AN·AS 表面上,形成一种包覆结构.在整个生成晶体的

过程中,尚未观察到明显的 2AN·AS 组分的形成.

图 4 为 A 和 D 区域不同深度的拉曼光谱.随着扫描深度的增加,区域 D 的拉曼光谱(图 4(a))并未观察到变化,表明区域 D 晶体的化学组成为纯 3AN·AS.而在区域 A 的拉曼光谱中(图 4(b)),相对于  $975\text{ cm}^{-1}$  处的峰,  $1051\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度随着扫描深度增加而逐渐增大,同时在  $979\text{ cm}^{-1}$  处有

肩峰出现,导致  $975\text{ cm}^{-1}$  峰形的不对称.这表明区域 A 中 3AN·AS 的含量随着深度增加逐渐增大.这些结果可为上述结论提供有效的证据.

单微粒的时间-空间分辨方法,应用于多组分气溶胶液滴相转变行为的研究,将加深对多组分气溶胶液滴相分离和相转变过程的机理的认识,有助于探索大气气溶胶颗粒相转变行为的一般规律.

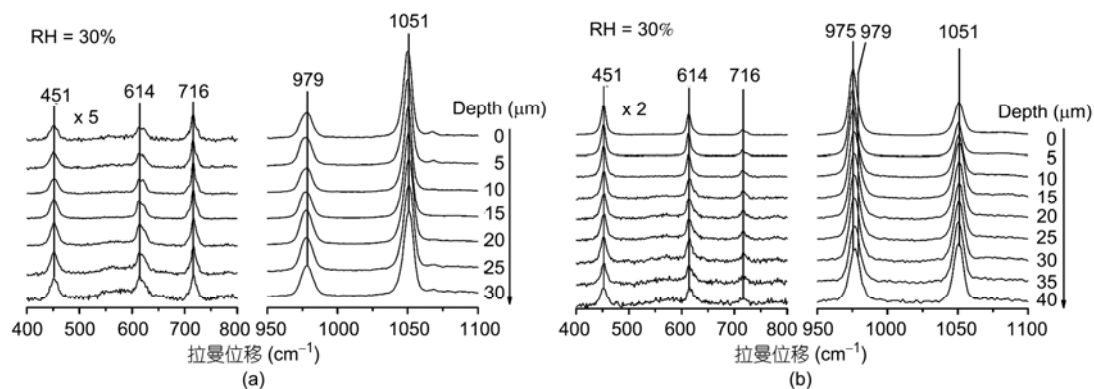


图 4 等摩尔 AN/AS 混合液滴风化产物(a)区域 D 和(b)区域 A 不同扫描深度下的拉曼光谱

参考文献

- 1 Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics. New York: John Wiley & Sons Inc, 2006
- 2 Martin S T, Schlenker J C, Malinowski A, et al. Geophys Res Lett, 2003, 30: 2102
- 3 Schlenker J C, Malinowski A, Martin S T, et al. J Phys Chem A, 2004, 108: 9375–9383
- 4 Schlenker J C, Martin S T. J Phys Chem A, 2005, 109: 9980–9985
- 5 Ling T Y, Chan C K. Environ Sci Technol, 2007, 41: 8077–8083
- 6 Rosenoern T, Schlenker J C, Martin S T. J Phys Chem A, 2008, 112: 2378–2385
- 7 Overall N. Appl Spectrosc, 2008, 62: 591–598
- 8 王枫, 寿晶晶, 张韞宏. 科学通报, 2008, 53: 1605–1607
- 9 王枫, 赵利军, 张韞宏. 科学通报, 2008, 53: 1257–1262