

## 亚硝酸在冰晶中的存在形态\*

叶招莲<sup>1, 2</sup> 曹长青<sup>1</sup> 张仁熙<sup>1</sup> 侯惠奇<sup>1, \*</sup>

(1 复旦大学环境科学研究所, 上海, 200433 2 江苏技术师范学院, 常州, 213001)

**摘 要** 亚硝酸在冰晶中存在以下平衡:  $\text{NO}_2^- \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HONO} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{H}_2\text{ONO}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$ , 导致冰晶中的亚硝酸以 4 种形式的 N(III):  $\text{NO}_2^-$ , HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$  存在. 实验发现, 四种 N(III) 在冰晶中分数与 pH 值有很大关系:  $\text{pH} > 3$  主要以  $\text{NO}_2^-$  和 HONO 形式存在;  $\text{pH} < 3$  主要以 HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$  形式存在. 冰晶中的 N(III) 借助以上平衡不断产生 HONO 并释放到大气中, 导致冰晶中 N(III) 不断损失. 实验还发现, 冰晶中 N(III) 损失率随 pH 值的升高先升高后下降, 随 N(III) 初始浓度升高而升高. 紫外光能使冰晶中 N(III) 发生光解, 但光解速率很慢, 加入  $\cdot\text{OH}$  猝灭剂也不能提高冰晶中 N(III) 的光解率.

**关键词** 亚硝酸, 损失率,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$ ,  $\text{NO}^+$ , 光解.

冰晶是吸附或包裹污染物的重要载体, 许多污染物通过长距离输送而沉积在高纬度地区的冰雪中, 同时通过光化学过程而产生毒性更大的挥发性污染物进入大气环境, 导致周围大气中污染物浓度升高<sup>[1, 2]</sup>. 目前, 水相和气相中污染物的转化研究较多<sup>[3, 4]</sup>, 而关于冰晶中污染物的存在形态及转化研究报道相对较少. 冰晶中  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  已有的研究主要集中在光解过程中  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{NO}_2$  的生成规律和量子产额上. 例如, Chu L 和 Anastasio C<sup>[5]</sup> 研究了冰晶中  $\text{NO}_3^-$  光解产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{NO}_2$  的量子产额, 且在另一篇文献<sup>[6]</sup> 中报道了冰晶和水溶液中  $\text{NO}_2^-$  光解产生  $\cdot\text{OH}$  的量子产额 ( $\varphi_{\text{NO}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH}}$ ) 与温度和波长的关系. Dubowski Y 等<sup>[7]</sup> 研究了冰晶中  $\text{NO}_3^- + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^-$  的量子产额及速率常数与温度的关系. Riordan E 等<sup>[8]</sup> 借助 Debye-Hückel 理论, 采用优化模式得出了水溶液中 HONO 的存在形式 ( $\text{NO}_2^-$ , HONO 和  $\text{H}_2\text{ONO}^+$ ) 与溶液 pH 值的关系. 另一项研究<sup>[9]</sup> 表明  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  通过解离产生 HONO 而成为大气中 HONO 的来源之一. 南极冰雪中的亚硝酸是否会散发到周围大气中? 以何种形式存在? 存在形式与 pH 值有何关系? 至今还无人报道.

本文研究了亚硝酸在冰晶中的损失率随放置时间、pH 值和初始浓度的关系, 并考察了高压汞灯光照下冰晶中亚硝酸的光解. 与水溶液中 HONO 损失率和光解对比, 推断出了 HONO 在冰晶中的存在形态, 为理解自然界冰雪中 HONO 的行为提供了非常有用的信息.

## 1 实验部分

### 1.1 冰晶样品的制备

称取一定量的  $\text{NaNO}_2$  溶于去离子水中, 配成浓度为  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_2$  溶液. 加入高氯酸调节  $\text{NaNO}_2$  溶液的酸度为 0—6. 配置 HONO 溶液 (临用现配). HONO 作为一种弱酸, 溶液中  $\text{NO}_2^-/\text{HONO}$  的比值是由溶液的 pH 值和 HONO 的解离常数 ( $K_a$ ) 决定的, 因此溶液中亚硝酸的真实存在形态包括  $\text{NO}_2^-$  和 HONO, 用 N(III) 表示 HONO 的各种形态总和. 移取 3 mL N(III) 溶液于  $\phi 36.5 \text{ mm}$  的圆形玻璃容器中, 加盖密闭, 迅速置于  $-20^\circ\text{C}$  的冰箱中结冰 25 min, 即制得 N(III) 冰晶样品.

### 1.2 光照实验装置

上述盛装冰晶样品的玻璃容器上方盖一厚度为 1 mm 的石英玻璃片 A, 并用氟橡胶 O 圈密封, 距离石英玻璃片 A 处 1.5 cm 的位置再加一石英玻璃片 B, 聚四氟乙烯装置将其固定, 放置于高压汞灯

2008 年 12 月 30 日收稿.

\* 国家自然科学基金 (项目号 20577006) 资助项目. \*\* 通讯联系人.

正下方 (图 1), 接通电源, 进行光照辐解试验 (整个过程在  $-30^{\circ}\text{C}$  冰柜中完成). 光照结束后, 取出冰晶, 测定  $\text{N}(\text{III})$  的浓度. 试验装置中两层石英片的作用: 一是石英具有高的 UV 透过率和滤红外光性能, 防止冰晶表面升温; 二是防止光照过程中水汽凝结到石英玻璃片上而降低 UV 透过率.

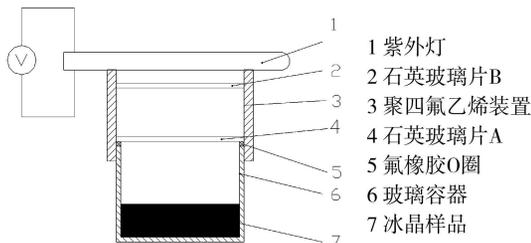


图 1 冰晶中 HONO 光解试验装置

Fig 1 Schematic apparatus of HONO photolysis in ice

### 1.3 分析方法

采用  $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺}$  光度法 (GB7493-87) 测定  $\text{N}(\text{III})$  的浓度. 用损失率表征  $\text{N}(\text{III})$  损失的百分数计算公式为:

$$\text{N}(\text{III}) \text{ 损失率} = \frac{\text{N}(\text{III})_0 - \text{N}(\text{III})_t}{\text{N}(\text{III})_0} \quad (1)$$

式中,  $\text{N}(\text{III})_0$  和  $\text{N}(\text{III})_t$  分别表示冰晶中  $\text{N}(\text{III})$  的初始浓度和  $t$  时刻的浓度,  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

由于 HONO 很容易分解, 因此分析冰晶中  $\text{N}(\text{III})$  浓度时, 冰晶样品从冰柜/冰箱中取出后立刻加入显色液 (磺胺 +  $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺}$  盐酸盐), 显色反应 1.5h (由于冰晶融化需一定时间, 经多次实验验证 1.5h 即可反应完全), 用 PDA 紫外-可见光谱分析仪 (韩国 SCNCO 公司) 测定  $\text{N}(\text{III})$  浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 冰晶中 $\text{N}(\text{III})$ 的损失

#### 2.1.1 $\text{N}(\text{III})$ 浓度随放置时间的变化

$\text{pH} = 1$ ,  $\text{N}(\text{III})$  初始浓度为  $4.5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $2.1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 在温度为  $-30^{\circ}\text{C}$  冰箱中放置不同时间, 测定  $\text{N}(\text{III})$  浓度随时间的变化, 结果见图 2. 由图 2 可知, 随着放置时间的延长,  $\text{N}(\text{III})$  浓度逐渐下降.  $4.5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $\text{N}(\text{III})$  冰晶样品放置 355 min, 浓度下降了 66.7%.

#### 2.1.2 $\text{N}(\text{III})$ 损失率与初始浓度的关系

$\text{pH} = 0$  和 1, 改变冰晶中  $\text{N}(\text{III})$  初始浓度从  $2.3 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  到  $3 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$  条件下放置 25 min, 研究  $\text{N}(\text{III})$  损失率随时间的变化, 结果见图 3. 由图 3 可知, 初始浓度升高,  $\text{N}(\text{III})$  损失率升高.

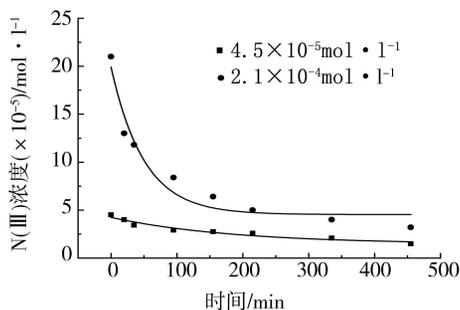


图 2 冰晶中  $\text{N}(\text{III})$  浓度随时间的变化

Fig 2 The plot of concentration of  $\text{N}(\text{III})$  vs time in ice

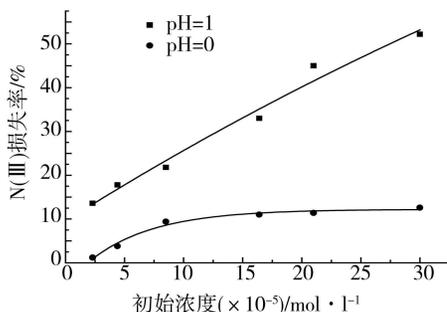


图 3 冰晶中  $\text{N}(\text{III})$  损失率与初始浓度的关系

Fig 3  $\text{N}(\text{III})$  loss percentage vs its initial concentration

#### 2.1.3 $\text{N}(\text{III})$ 损失率随 pH 值的变化

初始  $N(III)$  浓度为  $4.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的冰晶样品,  $-30^\circ\text{C}$  条件下放置 25min, 改变结冰前溶液的 pH 值。研究冰晶中剩余的  $N(III)$  浓度及  $N(III)$  损失率随 pH 值的变化, 结果见图 4。由图 4 可知, 冰晶中剩余的  $N(III)$  浓度随 pH 值的升高先下降后上升, 相应的损失率随 pH 值的升高先升高后下降。pH 值从 0 升高到 3 时, 冰晶中剩余的  $N(III)$  浓度从  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  下降到  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相应的损失率从 4.2% 升高到 71.4%。而当 pH 值从 3 升高到 6, 冰晶中剩余的  $N(III)$  浓度从  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  又升高到  $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.2 冰晶和水溶液中 $N(III)$ 浓度变化对比

### 2.2.1 静置时 $N(III)$ 浓度变化

冰晶中的很多化学行为与水溶液中有很大区别。Takenaka N 等<sup>[10]</sup> 通过实验证明冷冻过程能极大地加速反应  $\text{NO}_2^- + \text{O}_x \rightarrow \text{NO}_3^-$ , 并证明了其加速机理。由前面的实验可知, 冰晶中的  $N(III)$  浓度随放置时间的延长逐渐下降。我们研究了  $\text{pH} = 1$ , 温度为  $-30^\circ\text{C}$ , 初始浓度为  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $N(III)$  在冰晶中的浓度变化趋势, 作为对照, 研究了该浓度的  $N(III)$  水溶液在  $2^\circ\text{C}$  暗室中的浓度变化趋势, 结果见图 5。由图 5 可知, 冰晶和水溶液中  $N(III)$  浓度都随放置时间的延长而下降, 但冰晶中下降更快, 95min 后水溶液中  $N(III)$  浓度基本不再下降。

### 2.2.2 光照时 $N(III)$ 浓度变化

$\text{pH} = 1$ , 初始浓度为  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $N(III)$  冰晶样品,  $-30^\circ\text{C}$  条件下同时进行静置和光照实验, 研究光照对冰晶中  $N(III)$  浓度变化的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 光照条件下, 冰晶中  $N(III)$  浓度下降比不光照时快, 但两者的区别不明显, 说明紫外光能使冰晶中  $N(III)$  发生光解, 但光解速率较慢, 光照 335min 冰晶中  $N(III)$  浓度还剩 37.3%。这个现象很奇怪, 本课题组<sup>[11]</sup> 曾采用激光闪光光解实验研究了液相中 HONO 的光解, 发现 HONO 很容易吸收 355nm 光分解为  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{NO}$ 。在  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $N(III)$  溶液中加入 2% 的乙醇和己醇, 调节 pH 为 1 结冰, 冰晶样品进行光照。结果发现, 加入  $\cdot\text{OH}$  猝灭剂(乙醇和己醇)并不能提高冰晶中  $N(III)$  的光解率。

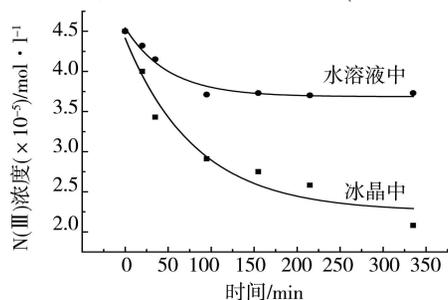


图 5 冰晶和水溶液中  $N(III)$  浓度变化对比

Fig 5 The comparison of  $N(III)$  concentration change between in ice and aqueous solution

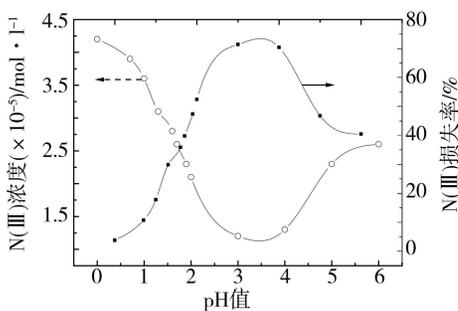


图 4 冰晶中  $N(III)$  浓度和损失率与 pH 值的关系

Fig 4  $N(III)$  concentration and loss percentage vs pH

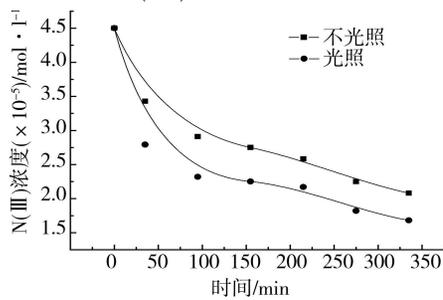


图 6 光照时冰晶中  $N(III)$  浓度变化

Fig 6 The change of  $N(III)$  concentration under UV irradiation in ice

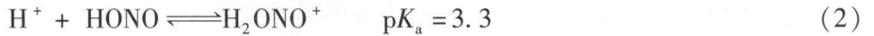
作为对照, 研究了相同条件下水溶液中  $N(III)$  的光解, 发现溶液中  $N(III)$  光解比较快, 1h 时, 溶液中剩余  $N(III)$  50%, 3h 时  $N(III)$  几乎光解完全, 且乙醇和己醇能明显加快溶液中  $N(III)$  的光解。

### 2.3 冰晶中亚硝酸的存在形态分析

冰晶主要由晶格和表面的类似液体层 (quasi liquid layer QLL) 组成, 结冰过程使得冰晶中溶质的许多性质与水溶液中有很大差异。基于实验结果推侧冰晶和水溶液中亚硝酸的存在形态不完全一致。根据  $\text{HONO} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$  ( $\text{p}K_a = 3.3$ ) 可以计算出, 水溶液中:  $\text{pH} < 1.5$  时,  $\text{NO}_2^-/\text{HONO} > 99\%$ ;  $\text{pH} > 5$  时,  $\text{NO}_2^-/\text{HONO} < 1\%$ 。因此很多文献<sup>[11, 12]</sup> 都将 pH 值调到 1.5 来配置亚硝酸溶液。本文推测冰晶中亚硝酸的存在形态除了包括  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{HONO}$ , 还包括  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$ , 4 种形态的比例受 pH 值

的影响, 依据有以下两点:

(1) 文献表明<sup>[13]</sup>, 很高的酸度条件下, 水溶液中 HONO 可能通过以下反应生成  $\text{H}_2\text{ONO}^+$ .



$\text{H}_2\text{ONO}^+$  作为一种质子酸通过反应:  $\text{H}_2\text{ONO}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$  分解成  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^+$  是一种有效的非键电子转化氧化剂, 是水体中活性最强的粒子之一.

(2) 通过实验发现  $\text{NO}_2^-$  在冰晶和水溶液中都不挥发, 因此 N(III) 的损失可以认为是 HONO 的挥发造成的. 如果冰晶中 N(III) 的存在形式只有 HONO 和  $\text{NO}_2^-$ , 那么根据 Henderson-Hasselbalch 方程, pH 值升高, HONO/ $\text{NO}_2^-$  下降, N(III) 损失应该是下降的. 然而 2.1 的实验结果是冰晶中 N(III) 的损失率随 pH 值的升高先升高后下降. 因此推断冰晶中的 HONO 存在以下平衡:



可以看出, pH 值升高, HONO 不断解离成  $\text{NO}_2^-$ , 导致体系中  $\text{NO}_2^-$  增加; 而当 pH 值下降,  $\text{H}^+$  浓度升高, HONO 与  $\text{H}^+$  反应加快, 导致体系中  $\text{H}_2\text{ONO}^+/\text{NO}^+$  升高, 因此, 冰晶中 HONO 的浓度随 pH 值先升高后下降, 相应的冰晶中 N(III) 的损失率随 pH 值的升高先升高后下降, 与实验结果一致.

因此, 推断冰晶中的亚硝酸存在形式为  $\text{NO}_2^-$ , HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$  4 种, 四者的比例与 pH 值的关系为: pH > 3, 主要以  $\text{NO}_2^-$  和 HONO 形式存在; pH < 3 主要以 HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$  形式存在; pH = 3 时, 冰晶中 HONO 所占比例达最高.

图 2 中, pH = 1 时, 冰晶中的亚硝酸主要以 HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$  3 种形式存在, HONO 可以从冰晶中不断地挥发出来, 100 min 以内, N(III) 浓度借助于 HONO 挥发不断下降, 100 min 后 HONO 挥发完全, 此时 N(III) 浓度下降主要是借助  $\text{H}_2\text{ONO}^+ \rightleftharpoons \text{HONO} + \text{H}^+$  产生 HONO 不断挥发, 因此后期 N(III) 浓度下降较慢. Rindan E<sup>[8]</sup> 通过理论模式计算出水溶液中  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  的解离常数  $\text{p}K_a = 1.7$ . 由于冰晶中亚硝酸存在形式比较复杂, 从本实验很难准确计算出冰晶中  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  的解离常数.

图 6 中, 冰晶中  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  亚硝酸光照 35 min 时, N(III) 浓度比不光照时低  $0.66 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 随着时间的延长, 两者的差距并没有增加. 原因是 HONO 吸收 300—400 nm 光分解成 NO 和  $\cdot\text{OH}$ , 导致光照初期 N(III) 下降很快. 35 min 后, 冰晶中 HONO 基本光解完全, 体系中剩下的  $\text{H}_2\text{ONO}^+/\text{NO}^+$  不吸收光分解, 而是通过解离成 HONO 挥发出来, 导致加入  $\cdot\text{OH}$  猝灭剂 (乙醇和己醇) 不能有效增加冰晶中亚硝酸的光解率. 然而 pH 1 的水溶液中, 亚硝酸光解很快, 并且加入  $\cdot\text{OH}$  猝灭剂能有效提高光解效率. 根据前人的报道<sup>[8, 13, 14]</sup>, 高酸度条件下, 水溶液中亚硝酸的存在形式也包括 HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$ , 造成冰晶和水溶液中亚硝酸光解的差异是由于冰晶和水溶液中  $\text{H}_2\text{O}$  分子的存在形式不同. 冰的基本晶胞由 5 个水分子组成, 水分子之间以氢键连接, 每个水分子由其它 4 个水分子四面包围, 因此冰晶中  $\text{H}_2\text{O}$  分子形成空间六方晶格结构<sup>[15]</sup>. 水溶液中  $\text{NO}^+$  借助反应:  $\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HONO}$  ( $K_{298} = 10^{-6.5}$ ) 迅速水解成亚硝酸, 因此水溶液中  $\text{NO}^+$  寿命只有  $3 \times 10^{-10} \text{ s}$ <sup>[14]</sup>, 因此, 高酸度条件下水溶液中亚硝酸主要还是以 HONO 的形式存在, 相应的光解速率也比较快.

### 3 结论

(1) 冰晶中的亚硝酸以 4 种形式的存在 N(III):  $\text{NO}_2^-$ , HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$ . pH > 3 主要以  $\text{NO}_2^-$  和 HONO 形式存在; pH < 3 主要以 HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  和  $\text{NO}^+$  形式存在.

(2) 冰晶中的 N(III) 借助:  $\text{NO}_2^- \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HONO} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{H}_2\text{ONO}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$  平衡产生 HONO, 不断释放到大气中, 导致冰晶中 N(III) 随时间不断下降. 实验还发现, 冰晶中 N(III) 损失率随 pH 值的增加先升高后下降, 随 N(III) 初始浓度升高而升高.

(3) 紫外光能使冰晶中 N(III) 发生光解, 但光解速率较慢, 光照 335 min, 冰晶中 N(III) 还剩 37.3%. 加入  $\cdot\text{OH}$  猝灭剂不能提高冰晶中 N(III) 的光解率.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] K lán P, Hobubek I. Ice (Photo) Chemistry: Ice as a Medium for Long-Term (Photo) Chemical Transformations-Environmental Implications. *Chemosphere*, 2002, **46**: 1201—1210
- [ 2 ] Dubowski Y, Hoffmann M R. Photochemical Transformations in Ice: Implications for the Fate of Chemical Species. *Geophys. Res. Lett.*, 2000, **27**: 3321—3324
- [ 3 ] Bertelli M, Selli E. Reaction Paths and Efficiency of Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  and of  $\text{H}_2\text{O}_2$  Photolysis in the Degradation of 2-Chlorophenol. *J. Hazard. Mater. B*, 2006, **138**: 46—52
- [ 4 ] Jacobi H W, Freya M M, Hutterli M A et al. Measurements of Hydrogen Peroxide and Formaldehyde Exchange between the Atmosphere and Surface Snow at Summit Greenland. *Atmos. Environ.*, 2002, **36**: 2619—2628
- [ 5 ] Chu L, Anastasio C. Quantum Yields of Hydroxyl Radical and Nitrogen Dioxide from the Photolysis of Nitrate on Ice. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**: 9594—9602
- [ 6 ] Chu L, Anastasio C. Temperature and Wavelength Dependence of Nitrite Photolysis in Frozen and Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**: 3626—3632
- [ 7 ] Dubowski Y, Colussi A J, Boxe C et al. Monotonic Increase of Nitrite Yields in the Photolysis of Nitrate in Ice and Water between 238 and 294 K. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 6967—6971
- [ 8 ] Riordan E, Minoque N, Healy D et al. Spectroscopic and Optimization Modeling Study of Nitrous Acid in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**: 779—786
- [ 9 ] Francisco J S. Protonated Nitrous Acid  $\text{H}_2\text{ONO}^+$ : Molecular Structure, Vibrational Frequencies and Proton Affinity. *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**: 2117—2122
- [ 10 ] Takenaka N, Ueda A, Damon T et al. Acceleration Mechanism of Chemical Reaction by Freezing: the Reaction of Nitrous Acid with Dissolved Oxygen. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 13874—13884
- [ 11 ] Ouyang B, Dong W B, Hou H Q. A Laser Flash Photolysis Study of Nitrous Acid in the Aqueous Phase. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**: 306—311
- [ 12 ] Li P, Dong W B, Zhang R X et al. Different Reaction Mechanisms of Diphenylether and 4-Bromodiphenylether with Nitrous Acid in the 355 nm Laser Flash Photolysis of Mixed Aqueous Solution. *Chemosphere*, 2008, **71**: 1494—1501
- [ 13 ] Saha A, Goldstein S, Cabelli D et al. Determination of Optimal Conditions for Synthesis of Peroxynitrite by Mixing Acidified Hydrogen Peroxide with Nitrite. *Free Radical Biol. Med.*, 1998, **24**: 653—659
- [ 14 ] Akhter S, Green J R, Root P et al. Peroxynitrite and  $\text{NO}^+$  Donors Form Colored Nitrite Adducts with Sinapinic Acid: Potential Applications. *Nitric Oxide*, 2003, **8**: 214—221
- [ 15 ] 叶招莲, 何景丛, 侯惠奇, 污染物在冰晶中的光化学研究进展. *环境化学*, 2008, **27** (4): 409—415

## SPECIATION OF NITROUS ACID IN ICE

YE Zhao-lian<sup>1, 2</sup>    CAO Chang-qing<sup>1</sup>    ZHANG Ren-xi<sup>1</sup>    HOU Hui-qi<sup>1</sup>

(1 Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Jiangsu Teacher's University of Technology, Changzhou 213001, China)

## ABSTRACT

The equilibrium equation of nitrous acid in ice  $\text{NH}_2^- \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HONO} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{H}_2\text{ONO}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$  has demonstrated that nitrous acid (HONO) was present in ice in four different N(III) species:  $\text{NO}_2^-$ , HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  and  $\text{NO}^+$ , the mole fraction of which has a strong dependence on pH. At  $\text{pH} > 3$ , N(III) species mainly included  $\text{NO}_2^-$  and HONO, while N(III) existed by means of HONO,  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  and  $\text{NO}^+$  at  $\text{pH} < 3$ . HONO released from above dissociation equilibrium contributed to the loss of N(III) in ice. The experiment results also showed that the loss percentage of N(III) first increased then decreased with the increasing pH, and increased with the increase of initial concentration of N(III). Moreover, we studied the photolysis of N(III) in ice and found photolysis reaction took place under UV light, but the rate of photolysis appeared to be very slow. Addition of  $\cdot\text{OH}$  scavenger did not enhance its photolysis rate in ice.

**Keywords** nitrous acid; loss percentage;  $\text{H}_2\text{ONO}^+$ ;  $\text{NO}^+$ ; photolysis