



北京大学

博士研究生学位论文

题目：过氧化氢在矿质颗粒物表面
非均相反应

姓 名： 赵 岳
学 号： 1001111272
院 系： 环境科学与工程学院
专 业： 环境科学
研究方向： 环境化学
导 师： 陈忠明 教授

二〇一三年六月

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以其他方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。



摘要

大气痕量气体与颗粒物之间的相互作用对大气化学过程和全球气候变化具有重要影响, 已成为大气环境化学研究的前沿。过氧化氢 (H_2O_2) 作为大气重要的氧化剂以及自由基的汇和储库分子, 在酸沉降、二次颗粒物生成和 HO_x (OH 和 HO_2) 自由基循环等大气化学过程中起着关键作用, 对人体健康也具有重要影响。研究 H_2O_2 大气化学行为对于深入理解其环境和健康效应具有重要的科学意义。近年来观测和模式研究表明, H_2O_2 与大气颗粒物之间存在某种相互作用, 但是目前十分缺乏这一相互作用的动力学和机理信息, 给准确评估 H_2O_2 的大气化学行为及影响带来困难。因此, 开展 H_2O_2 与大气颗粒物的相互作用研究显得迫切和重要。

本论文利用自行设计的常压流动反应装置, 结合傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、高效液相色谱 (HPLC) 和离子色谱 (IC) 等分析手段, 实验室模拟研究了 H_2O_2 与大气矿质颗粒物表面非均相反应, 重点探讨了 H_2O_2 在矿质颗粒物表面的摄取动力学和化学转化机理、大气老化对矿质颗粒物与 H_2O_2 反应活性的影响以及 H_2O_2 对含氧挥发性有机物 (OVOCs) 在矿质颗粒物表面非均相反应的作用。本论文主要内容有:

研究了 H_2O_2 在亚洲沙尘暴颗粒物和标准黄沙颗粒物表面的非均相反应。结果发现, H_2O_2 在两种实际沙尘颗粒物上的摄取系数均在 10^{-4} 量级; 两种沙尘颗粒物对 H_2O_2 的摄取机理显著不同。亚洲沙尘暴颗粒对 H_2O_2 的摄取能力受颗粒物表面水含量控制, 因而随空气相对湿度 (RH) 升高而增大; 标准黄沙颗粒物对 H_2O_2 的摄取受颗粒物表面反应活性主导, 因此湿空气条件下吸附水消耗颗粒物表面活性位点而抑制 H_2O_2 的摄取。基于 H_2O_2 在沙尘暴颗粒物上的摄取系数估算了 H_2O_2 非均相损耗的大气寿命。 H_2O_2 在矿质颗粒物上非均相损耗寿命 (0.6–3.6 d) 与 H_2O_2 气相反应和干沉降去除寿命 (1.2–1.4 d) 可比, 这表明 H_2O_2 在矿质颗粒物表面非均相反应是大气 H_2O_2 一个重要的汇。

研究了 H_2O_2 在典型矿质组分 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物表面非均相反应, 解决了定量测定颗粒物表面物理吸附态 H_2O_2 的技术难题, 量化了 H_2O_2 在颗粒物上物理吸附和化学分解对其摄取的相对贡献。结果发现, 在 SiO_2 颗粒物上, H_2O_2 的摄取以物理吸附为主; 在活性较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上, H_2O_2 分解对摄取起主导作用。湿空气条件下, 表面吸附水竞争消耗了对 H_2O_2 摄取起作用的活性位点, 三种矿质颗粒物对 H_2O_2 摄取能力均显著下降, H_2O_2 物理吸附

量和化学分解量显著减小。推测 H_2O_2 在矿质颗粒物表面分解机理：在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上， H_2O_2 主要发生催化分解；在 CaCO_3 颗粒物上， H_2O_2 主要与表面碱性位点发生酸碱反应，反应不具有催化性。

研究了 H_2O_2 在 HNO_3 和 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上非均相反应。结果发现， HNO_3 和 SO_2 老化显著改变矿质颗粒物对 H_2O_2 的反应活性，改变程度显著依赖于相对湿度和颗粒物的老化程度。在大气典型相对湿度(20–80% RH)条件下，当矿质颗粒物表面覆盖着多层硝酸盐或亚硫酸盐时， H_2O_2 的摄取系数增大 3–10 倍，此时矿质颗粒物对大气 H_2O_2 的去除作用更加重要。

研究了 H_2O_2 共存时，MACR（甲基丙烯醛，大气中关键 OVOCs 之一）与矿质组分颗粒物（高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaCO_3 ）和实际沙尘颗粒物（标准黄沙和沙尘暴颗粒物）非均相反应。结果发现， H_2O_2 的存在显著促进 MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上的摄取和化学转化，在 CaCO_3 颗粒物上则无明显促进作用。 H_2O_2 的存在使甲酸和乙酸等有机酸产率增大数倍，并促进甲基过氧化氢、过氧甲酸和过氧乙酸等有机过氧化物的生成。 H_2O_2 在高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上分解产生 OH 自由基，从而促进 MACR 在颗粒物上非均相氧化。 H_2O_2 共存时，MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和实际沙尘颗粒物上的摄取系数在 10^{-5} – 10^{-4} 量级。这些结果表明，在 H_2O_2 共存的实际大气中，MACR 与矿质颗粒物非均相反应不仅是夜间 MACR 去除的一条重要途径，同时也是矿质颗粒物上小分子有机酸的一个重要来源。

以上发现是对 H_2O_2 在大气矿质颗粒物表面非均相化学行为的新认识，有助于深入理解大气气态与颗粒物态物质之间相互作用及其对大气氧化剂循环、颗粒物理化性质变化、雾霾以及冰云形成的作用。

关键词：非均相反应，过氧化氢，甲基丙烯醛，颗粒物，气-粒相互作用

Heterogeneous reactions of gaseous hydrogen peroxide on mineral dust particles

Yue Zhao (*Environmental Chemistry*)

Directed by Prof. Zhongming Chen

Abstract

The complex interactions between atmospheric trace gases and particles play important roles in atmospheric processes and climate change, and have been of great interest to atmospheric science. Hydrogen peroxide (H_2O_2), as an important atmospheric oxidant as well as a sink and temporary reservoir for atmospheric radicals, plays critical roles in atmospheric acid deposition, secondary aerosol formation, and HO_x (OH and HO_2) radicals cycling. In addition, H_2O_2 has adverse effects on human health. The study on atmospheric chemical processes of H_2O_2 can help us better understand its environmental and health effects. Recent field and model studies have suggested that the interactions of H_2O_2 with particles in the atmosphere may be potentially important. However, up to date, the kinetics and mechanisms of these interactions have been poorly recognized. Therefore, there are critical needs to investigate the heterogeneous interactions between atmospheric H_2O_2 and particles.

In this study, we investigated the heterogeneous reactions of gaseous H_2O_2 on mineral dust particles, using home-made atmospheric-pressure flow reactors, as well as Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, high performance liquid chromatography (HPLC), and ion chromatography (IC). Our study focuses on the uptake kinetics and reaction mechanisms of H_2O_2 on mineral dust, the impacts of atmospheric aging on reactivity of mineral dust toward H_2O_2 , and the role of H_2O_2 in the oxidation of atmospheric oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) on mineral dust. Our main findings include:

The heterogeneous uptake of gaseous H_2O_2 on two different authentic mineral dusts, Asian dust storm (ADS) particles and Tengger Desert sand (TDS), were investigated using a filter-based flow reactor. The uptake coefficients of H_2O_2 were measured to be on the order of 10^{-4} for both dusts; the characteristics of H_2O_2 uptake

on both dusts are distinct. The uptake of H_2O_2 on ADS is driven by the surface water content, and thus increases with increasing relative humidity (RH), whereas H_2O_2 uptake on TDS is controlled by the intrinsic reactivity of the particle surface, and hence decreases with RH where adsorbed water consumes surface reactive sites. Based on the measured uptake coefficients, the atmospheric lifetime of gaseous H_2O_2 due to heterogeneous uptake by mineral dust is estimated to be 0.6–3.6 days, comparable to the lifetime due to gas-phase reactions such as the photolysis and the reaction with OH radical (1.2–1.4 day). This suggests that the heterogeneous uptake on mineral dust acts as an important sink for atmospheric H_2O_2 .

The heterogeneous reactions of gaseous H_2O_2 on typical components of mineral dust particles (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and CaCO_3) were also investigated to explore the reaction mechanisms of H_2O_2 with mineral dust. It is found that the physical adsorption dominates H_2O_2 uptake on SiO_2 whereas the chemical decomposition dominates H_2O_2 uptake on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CaCO_3 . Under humid conditions, adsorbed water retards H_2O_2 uptake by consuming the surface active sites on all of three mineral particles, and the amounts of molecularly adsorbed and decomposed H_2O_2 both decrease markedly. Based on the experimental results and literature data, the potential mechanisms of H_2O_2 decomposition on mineral particles were proposed: the decomposition of H_2O_2 on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is catalytic, involving OH radical generating reactions, radical recycling reactions, and radical terminating reactions, whereas H_2O_2 decomposition on CaCO_3 is non-catalytic and occurs probably via the acid-base reaction with surface basic sites.

To probe the effect of atmospheric aging on the reactivity of mineral dust, the heterogeneous reaction of H_2O_2 on HNO_3 and SO_2 -processed $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CaCO_3 particles were investigated as a function of RH and aging degree (namely surface coverage of nitrate or sulfite coating). The results demonstrate that the HNO_3 and SO_2 processing has a strong impact on the reactivity of mineral particles toward H_2O_2 uptake. At 20–80% RH, H_2O_2 uptake on processed mineral particles coated with multilayers of nitrate or sulfite can be enhanced by 3–10 times relative to that on pristine particles, that is, these processed mineral particles play a more important role in the removal of gas phase H_2O_2 .

In addition, the role of H_2O_2 in the heterogeneous oxidation of OVOCs was

explored by investigating the heterogeneous reactions of methacrolein (MACR) on various components of mineral dust particles (kaolinite, α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, TiO₂, and CaCO₃) and authentic mineral dusts (Tengger Desert sand and Asian dust storm particles) in the presence and absence of gaseous H₂O₂. It is found that the presence of H₂O₂ significantly promote both the uptake and chemical transformation of MACR on kaolinite, α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, and TiO₂ but not on CaCO₃. Formic and acetic acids were observed as the major low-molecular-weight products and their yields increase several times in the presence of H₂O₂. Moreover, organic peroxides such as methyl hydroperoxide, peroxyformic acid, and peroxyacetic acid are only formed in the presence of H₂O₂, and the formation of methyl hydroperoxide indicates that the oxidation of MACR on the surface involves, at least in part, its reaction with OH radical. The OH radical probing reactions verified the formation of OH radicals from H₂O₂ decomposition on kaolinite, α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, and TiO₂, which is expected to account for the enhanced oxidation of MACR on these surfaces. In the presence of H₂O₂, the uptake coefficients on kaolinite, α -Fe₂O₃, TiO₂, and authentic mineral dusts are on the order of 10⁻⁵–10⁻⁴. These results suggest that in the atmosphere where MACR and H₂O₂ coexist, the heterogeneous reaction of MACR on mineral dust particles serves as not only an important sink for MACR under weak solar irradiation conditions, but also an important source of particle-phase small organic acids.

Our findings provide new insights into the heterogeneous chemistry of H₂O₂ on mineral dust, which would deepen our understanding of the atmospheric gas-particle interactions and their roles in the atmospheric oxidants cycling, particles modification, as well as haze formation.

Keywords: Heterogeneous reactions, Hydrogen peroxide, Methacrolein, Particles, Gas–particle interactions

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 过氧化氢大气化学行为.....	1
1.1.1 大气过氧化氢的重要性.....	1
1.1.2 大气过氧化氢的源和汇.....	3
1.2 大气矿质颗粒物.....	7
1.2.1 大气矿质颗粒物的来源和组成.....	7
1.2.2 大气矿质颗粒物的环境影响.....	8
1.3 大气非均相化学.....	9
1.3.1 非均相化学的定义.....	10
1.3.2 非均相化学反应性的表征.....	10
1.3.3 非均相化学的研究方法.....	12
1.4 大气矿质颗粒物非均相化学.....	20
1.4.1 气态硝酸反应.....	20
1.4.2 二氧化硫反应.....	24
1.4.3 含氧挥发性有机物反应.....	27
1.4.4 过氧化氢反应.....	33
1.5 本论文研究工作.....	36
1.5.1 研究意义.....	36
1.5.2 科学问题.....	37
1.5.3 研究内容.....	37
第 2 章 实验方法	41
2.1 常压流动反应装置.....	41
2.1.1 反应器.....	41
2.1.2 配气系统.....	44
2.1.3 样品收集系统.....	45
2.2 颗粒物样品制备.....	47
2.3 颗粒物样品表征.....	48

2.4 反应物和产物分析.....	49
2.5 气体和试剂.....	52
2.6 本章小结.....	54
第 3 章 过氧化氢与实际沙尘反应	55
3.1 实际沙尘颗粒物表征.....	55
3.2 动力学分析.....	56
3.3 环境影响.....	59
3.4 本章小结.....	61
第 4 章 过氧化氢与矿质组分颗粒物反应	62
4.1 光谱学分析.....	62
4.2 动力学分析.....	65
4.3 反应机理分析.....	69
4.4 环境影响.....	74
4.5 本章小结.....	74
第 5 章 过氧化氢与老化矿质颗粒物反应	76
5.1 颗粒物选择.....	76
5.2 相对摄取系数测定方法.....	77
5.3 过氧化氢与硝酸老化矿质颗粒物反应.....	80
5.3.1 老化 α - Al_2O_3 颗粒物表面反应	80
5.3.2 老化 CaCO_3 颗粒物表面反应.....	83
5.4 过氧化氢与二氧化硫老化矿质颗粒物反应.....	86
5.4.1 老化 α - Al_2O_3 颗粒物表面反应	86
5.4.2 老化 CaCO_3 颗粒物表面反应.....	89
5.5 气相浓度对过氧化氢摄取系数的影响.....	91
5.6 环境影响.....	93
5.7 本章小结.....	94
第 6 章 过氧化氢对含氧挥发性有机物非均相反应作用	95
6.1 光谱学分析.....	95
6.2 产物分析.....	100

6.2.1 有机酸.....	100
6.2.2 羰基化合物.....	103
6.2.3 过氧化物.....	104
6.3 反应机理分析.....	106
6.4 动力学分析.....	109
6.5 环境影响.....	112
6.6 本章小结.....	114
第 7 章 结论和展望	117
7.1 结论.....	117
7.2 本论文主要创新点.....	119
7.3 展望.....	120
参考文献	122
致谢	140
博士生在读期间研究成果及参与研究项目情况	142

第 1 章 绪论

对流层大气中包含着丰富的颗粒态物质,如矿质颗粒物、海盐、烟炱、硫酸盐、硝酸盐和有机颗粒物等(Seinfeld and Pandis, 2006)。这些颗粒物与种类繁多的痕量气体可以发生非常复杂的各种相互作用,改变痕量气体收支和颗粒物物理与化学性质(Usher et al., 2003a; Kolb et al., 2010; Shen et al., 2013),从而影响大气氧化能力、区域空气质量和全球气候变化。大气气态与颗粒态物质之间的相互作用当前已成为大气环境化学研究的前沿。

过氧化氢(H_2O_2)在大气中普遍存在,其典型浓度水平为几百个 pptv (part per trillion in volume) 到几个 ppbv (part per billion in volume) (Lee et al., 2000; Reeves and Penkett, 2003; Hua et al., 2008; He et al., 2010)。 H_2O_2 是大气中一种重要的氧化剂,同时也是大气中 HO_x (OH 和 HO_2) 自由基的汇和储库分子。因此, H_2O_2 的大气化学行为与 HO_x 自由基的循环密切相关, H_2O_2 的浓度水平在某种程度上可以作为大气氧化能力的指示剂。此外, H_2O_2 在大气酸沉降和二次气溶胶的形成中起着重要作用。大气 H_2O_2 对植物生长和人体健康也具有重要影响。鉴于 H_2O_2 在大气中的重要作用,其浓度水平、源汇机制以及大气化学行为受到了人们的广泛关注。近年来研究发现,基于气相大气化学模式的 H_2O_2 模拟值与观测值存在较大的差距,而 H_2O_2 与大气颗粒物之间的相互作用可能是造成这一差距的主要原因(De Reus et al., 2005; Liang et al., 2013),但目前还不清楚这一相互作用的机制。因此,有必要深入开展 H_2O_2 与大气颗粒物相互作用规律研究。

1.1 过氧化氢大气化学行为

1.1.1 大气过氧化氢的重要性

(1) 对大气酸沉降和二次气溶胶形成的贡献

H_2O_2 是大气中一种重要的氧化剂,能通过液相反应(云、雾、雨水和湿气溶胶中的反应)将大气中的四价硫 S(IV) 氧化为六价硫 S(VI) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。大气中 S(IV) 的氧化主要有气相和液相反应两条途径。其中气相反应途径包括二氧化硫(SO_2)与各种活性自由基(如 OH 自由基、稳定化的 Criegee

双自由基、 HO_2 、 RO_2 和 $\text{O} (^3\text{P})$ 等) 的反应。液相反应途径主要包括 S(IV) 与 H_2O_2 、 O_3 、 O_2 (过渡金属催化) 等的反应。总体上, 液相反应生成的硫酸盐占大气中 S(IV) 转化的 60–80% (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。而在酸性条件 ($\text{pH} < 5$) 下, H_2O_2 对液相 S(IV) 的氧化具有极高的活性, 是云、雾和雨水中 S(IV) 转化为 S(VI) 最重要的氧化剂 (Penkett et al., 1979; Calvert et al., 1985)。在湿气溶胶中, H_2O_2 对 S(IV) 的氧化也具有重要作用。如广东后花园地区夏季大气中 SO_2 在湿气溶胶中氧化生成的硫酸盐占到总生成硫酸盐的 10% (Hua et al., 2008)。此外, Clegg and Abbatt (2001) 研究发现, 在冰颗粒表面 H_2O_2 对 SO_2 氧化具有很高的活性, 在热带地区高对流层大气中, SO_2 和 H_2O_2 在冰云上快速非均相反应对硫酸盐的贡献大于气相 OH 自由基氧化反应。低对流层大气含有丰富的气溶胶, SO_2 和 H_2O_2 在这些气溶胶表面也可能发生类似的非均相反应生成硫酸盐。Hua et al. (2008) 估算了广东后花园地区夏季大气中 SO_2 气相和液相氧化对硫酸盐生成的贡献, 发现气相和液相氧化仅能解释 30% 的硫酸盐的生成, 由此推测 SO_2 和 H_2O_2 在气溶胶表面非均相反应对硫酸盐的生成也可能具有重要贡献。然而, 到目前为止还缺乏对 SO_2 和 H_2O_2 在气溶胶表面非均相反应的研究。显然, 开展这方面非均相反应动力学和机理的研究对于更深入地认识大气二次硫酸盐的生成具有重要意义。

此外, 实验研究发现, 在酸催化条件下, H_2O_2 可与异戊二烯及其氧化产物 (如甲基丙烯醛、甲基丙烯酸) 发生液相氧化反应生成 2-甲基丁四醇、2,3-二羟基甲基丙烯酸等产物, 因而对二次有机气溶胶 (SOA) 的形成具有贡献 (Claeys et al., 2004; Bögge et al., 2006; Liu et al., 2012)。

(2) 在大气臭氧和自由基化学中的作用

作为大气光化学反应的一种重要中间产物, H_2O_2 观测值可以作为大气光化学过程的指示剂。在低 NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) 大气条件下, HO_x 自由基循环主要通过生成 H_2O_2 而终止, 而在高 NO_x 条件下 HO_x 自由基循环则主要通过生成 HNO_3 而终止 (唐孝炎等, 2006)。因此, H_2O_2 与 HNO_3 大气浓度的比值可以作为指示大气 O_3 生成处于 NO_x 或挥发性有机物 (VOCs) 敏感区的判据。当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 比值大于某一阈值时, 认为 O_3 生成对 NO_x 敏感; 小于该阈值时则对 VOCs 敏感。大量的模式研究发现, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 这一阈值通常在 0.2–1.2 之间 (Sillman et al.,

1995; Hammer et al., 2002; Reeves and Penkett, 2003; Lam et al., 2005; Peng et al., 2006)。类似地, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_y$ ($\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{有机硝酸酯等}$) 比值 (0.13–0.17) 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_z$ ($\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$) 比值 (0.15–0.20) 也可以作为 O_3 生成所处敏感区的判据 (Reeves and Penkett, 2003)。

作为 HO_x 自由基的储库分子或汇, H_2O_2 对大气 HO_x 自由基的收支具有重要影响。如下文所述, 与 OH 自由基反应和干湿沉降都是大气 H_2O_2 重要的去除途径, 都将导致 HO_x 自由基在大气中的净去除。 H_2O_2 可在近紫外波段光解产生 OH 自由基, 虽然该途径对城市大气中 OH 自由基的贡献较小, 但在清洁的偏远地区却可能是 OH 自由基的一个重要来源。例如, 观测结合模式研究发现, 冰雪中释放出来的 H_2O_2 的光解是极地大气重要的 HO_x 自由基源, 在南极地区对 HO_x 自由基的贡献约占 14% (Chen et al., 2004), 而在北极地区 (格陵兰岛) 对 HO_x 自由基的贡献高达 37% (Chen et al., 2007)。

(3) 对生物的毒性作用

除了在大气化学过程中具有重要作用外, H_2O_2 对植物的生长和人体健康也具有重要影响。 H_2O_2 不仅可通过加剧酸雨的形成造成植被退化, 而且还能直接作用于植物, 损伤植物叶面、削弱植物光合成速率而抑制植物生长 (Chen et al., 2010)。 H_2O_2 是重要的活性氧物种 (Reactive oxygen species, ROS), 在人体内可通过自身或转化为其它 ROS (如 OH 自由基) 而对细胞和 DNA 造成氧化性损伤, 危害人体健康 (Shen et al., 2011)。

1.1.2 大气过氧化氢的源和汇

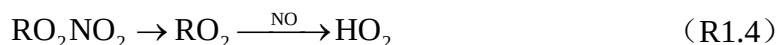
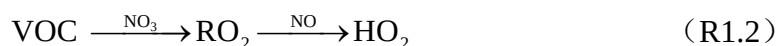
(1) 源

大气 H_2O_2 的来源主要有以下几个途径: (1) 气相 HO_2 自由基碰并反应; (2) 烯烃臭氧氧化反应; (3) 有机物液相和非均相反应; (4) 生物质燃烧。其中, 气相 HO_2 自由基碰并反应被认为是大气 H_2O_2 的主要生成途径 (R1.1) (Lee et al., 2000; Reeves and Penkett, 2003)。气相 HO_2 自由基主要产生于一氧化碳 (CO) 和挥发性有机物 (VOCs) 的光化学反应, 因此大气 H_2O_2 浓度显著依赖于太阳辐射强度, 具有明显的日变化和季节变化 (Lee et al., 2000; Reeves and Penkett, 2003;

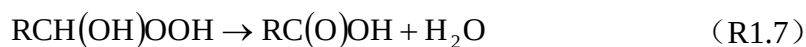
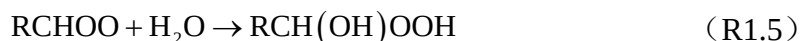
Hua et al., 2008)。



有研究发现 (Atkinson et al., 2004), 在无光条件下, VOCs 与三氧化氮 (NO_3) 自由基的反应 (R1.2) 以及自由基储库分子过氧硝酸 (HOONO_2) 和过氧硝酸酯 (RO_2NO_2) 的热分解 (R1.3 和 R1.4) 可产生 HO_2 自由基, 这为大气 H_2O_2 提供了夜间来源。



Hua et al. (2008) 在广州后花园 (乡村) 地区观测到夜间大气 H_2O_2 浓度可达 1 ppbv 以上, 且不足以用 HO_2 自由基链并反应进行解释, 表明还存在其它夜间 H_2O_2 来源, 如烯烃臭氧氧化反应。大量的实验室研究证实烯烃与臭氧氧化反应可产生 H_2O_2 (Gibb et al., 1985, 1995; Becker et al., 1990, 1993; Hatakeyama et al., 1993; 李爽, 1997; Sauer et al., 1999), 其反应机理是稳定化的 Criegee 双自由基与水分子反应生成羟基有机过氧化氢 (反应 R1.5), 羟基有机过氧化物可进一步分解产生醛和 H_2O_2 (反应 R1.6)。



研究表明, 水汽的存在会增加 H_2O_2 的产率。但需要指出的是, 羟基有机过氧化物也可分解生成酸和 H_2O (反应 R1.7) 而抑制 H_2O_2 的生成, 而目前对羟基过氧化物两条分解途径相对重要性的认识还存在很大争议。

最近的实验室研究发现, 烯烃与臭氧非均相和液相氧化反应可生成 H_2O_2 , 而且产率显著高于相应的气相反应, 其原因可能是颗粒物表面吸附水和液相凝聚态水有利于高能量 Criegee 双自由基的稳定, 进而有利于生成羟基有机过氧化物 (Chen et al., 2008a, 2008b; Zhang et al., 2009; Wang et al., 2012)。而一些有机物在

液相和冰晶中与 OH 自由基反应 (Hullar and Anastasio, 2011) 或在紫外光照下 (Hullar et al., 2012) 也可产生 H_2O_2 。

总的来说, 目前关于烯烃臭氧反应以及有机物液相和非均相反应生成 H_2O_2 的研究还较少, 且主要还停留在实验室模拟上, 而相关的外场观测和大气化学模式研究则更少, 因此这些反应途径对大气 H_2O_2 来源的贡献还需要进一步的评估。

除了大气化学过程生成 H_2O_2 外, 实验室模拟和外场观测研究表明, 生物质燃烧会直接排放 H_2O_2 (Lee et al., 1998; Yokelson et al., 2009)。

(2) 汇

目前, 大气化学模式中考虑的 H_2O_2 去除途径主要包括四条: (1) 光解反应; (2) 与 OH 自由基反应; (3) 干沉降; 以及 (4) 湿沉降。各条去除途径的相对贡献与气象条件、大气化学成分、地形地貌等因素密切相关。通常用大气寿命来评估各条去除途径的相对重要性。大气寿命是指大气中某物种经过某种途径去除, 其浓度降低到初始浓度的 $1/e$ 所经历的时间。如果某物种发生单分子反应 (如分解反应), 属于一级反应 (去除), 则该物种大气寿命 (τ) 可表达为:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (1.1)$$

式中, k 是一级反应速率常数。如果物种与其它物种 X (如 OH 自由基等氧化剂) 发生双分子反应, 属于二级反应, 且符合假一级近似条件 (反应物 X 浓度保持不变或在一定时间内取平均值), 则该物种的 τ 值可表达为:

$$\tau = \frac{1}{k_x [\text{X}]} \quad (1.2)$$

式中, $[\text{X}]$ 为反应物 X 的浓度, k_x 为二级反应速率常数。在实际使用中, 一般取某氧化剂在一定时间内的平均值来估算某物种被改氧化剂氧化的大气寿命。一般情况下, OH 自由基浓度取日间 12 h 均值; O_3 浓度取全天 24 h 均值; NO_3 自由基浓度取夜间 12 h 均值。

表 1-1 H_2O_2 光解反应、OH 自由基反应及干沉降的大气寿命 (τ)

	光解反应	OH 反应	干沉降		
速率	$8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (a)}$	$8.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (b)}$	$0.1 \text{ cm s}^{-1} \text{ (c)}$	$1.0 \text{ cm s}^{-1} \text{ (c)}$	$5.0 \text{ cm s}^{-1} \text{ (c)}$
τ (d)	1.4	1.3	11.5	1.2	0.23

^a 根据 2006 年广州后花园太阳辐射观测数据估算, 日间 $j_{\text{H}_2\text{O}_2} = \sim 8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (何淑仲, 2010); ^b OH 自由基日间 12 h 浓度取 $5.0 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$, $k_{\text{H}_2\text{O}_2-\text{OH}} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2004); ^c 大气边界层高度取 1000 m

表 1-1 给出了 H_2O_2 各条去除途径的典型大气寿命。可以看出, 典型条件下大气 H_2O_2 光解反应和 OH 自由基反应的大气寿命相当, 均在 1 d 左右。 H_2O_2 干沉降速率显著依赖于大气边界层条件和地表特征, 在不同地方存在较大差异。例如, Hauglustaine et al. (1994) 在模式研究中考虑 H_2O_2 在海洋、陆地和冰雪覆盖地区的干沉降速率分别为 1 cm s^{-1} 、 0.5 cm s^{-1} 和 0.32 cm s^{-1} 。而 Hammer et al. (2002) 在模式研究中则认为 H_2O_2 在陆地地区的干沉降速率存在一个很大的变化范围, 在 $0.1\text{--}4.4 \text{ cm s}^{-1}$ 之间。由于大气边界层条件和地表特征的复杂多样性, 目前 H_2O_2 干沉降速率还缺乏统一的数值, 导致 H_2O_2 干沉降的大气寿命估算存在很大不确定性。

H_2O_2 水溶性强, 容易溶解于云雾水中通过雨、雪、雾等湿沉降过程而从大气中去除。 H_2O_2 对 S(IV)液相氧化反应的活性很高, 是 S(IV)液相反应生成硫酸/硫酸盐最重要的氧化剂, 尤其是在酸性条件下 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。因此, 当大气中存在高浓度 S(IV)物种时, H_2O_2 通过湿沉降去除的效率更高。

大气中无处不在的颗粒物为大气活性气体的吸附和转化提供了场所, 而 H_2O_2 具有很强的粘性、水溶性和较高的反应活性, 因而可能通过大气颗粒物非均相反应而去除。He et al. (2010) 对北京城区夏季大气 H_2O_2 的观测研究发现, H_2O_2 浓度与细颗粒物总表面积呈明显反相关, 表明颗粒物上非均相反应可能是 H_2O_2 一条重要的去除途径。de Reus et al. (2005) 用大气化学模式对大西洋上空撒哈拉沙尘气团中 H_2O_2 浓度进行闭合研究, 发现当模式中仅考虑 H_2O_2 光解反应、OH 自由基反应和干沉降去除途径时, H_2O_2 模式模拟值显著高于观测值, 但当模式中包含沙尘颗粒物对 H_2O_2 的非均相去除途径时, H_2O_2 模拟值可以很好地

与观测值闭合，这表明沙尘表面非均相反应是 H_2O_2 一个重要的汇。需要指出，这些研究对大气 H_2O_2 非均相去除过程的考虑比较粗略，这主要是由于缺乏 H_2O_2 与大气颗粒物非均相反应动力学与机理详细信息。鉴于 H_2O_2 在大气中的重要性，开展细致的 H_2O_2 大气非均相反应动力学和机理研究显得迫切和重要。

1.2 大气矿质颗粒物

1.2.1 大气矿质颗粒物的来源和组成

矿质颗粒物是大气中重要的颗粒物。据估计，全球每年大约有 500–4400 Tg ($1\text{Tg} = 10^{12}\text{ g}$) 的矿质颗粒物进入大气 (Huneus et al., 2011)。矿质颗粒物最主要的来源是沙漠、干旱和半干旱地区的沙尘排放，其次还包括火山喷发、道路扬尘、工业烟尘和一些农业过程等 (Usher et al., 2003a)。图 1-1 给出了全球主要沙尘源区的分布图。这些沙尘源区分布范围十分广阔，包括北非、中东、中亚、南亚、蒙古、中国北部和西北部以及澳大利亚、南非、南美和美国西南部等地区，这些地区的总面积约占地球陆地面积的 36% (Parungo et al., 1994)。

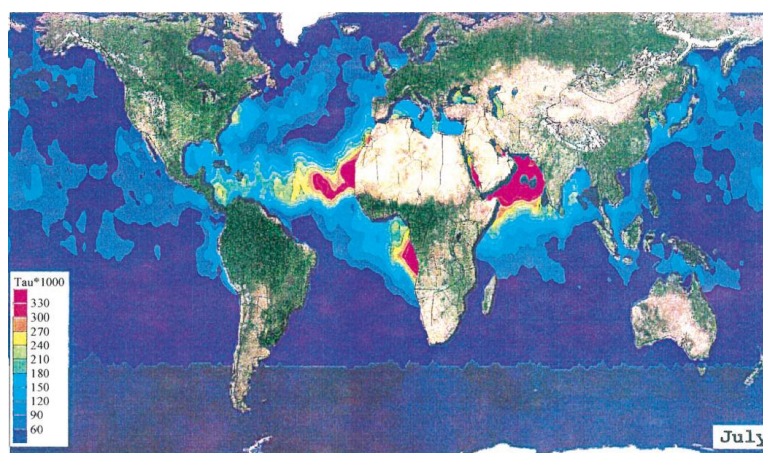


图 1-1 全球主要沙尘源区分布图 (Prosper, 1999)。

矿质颗粒物的本质为风蚀的土壤颗粒，其化学组成与地壳层十分相似，主要由 SiO_2 (~60%) 和 Al_2O_3 (10–15%) 组成，同时还含有少量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 等 (Goudie and Middleton, 2001)。一般认为，在矿质颗粒物中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 矿物学结构为 α 晶型，即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。矿质颗粒物按粒径大小可以分为两类：粘土矿物和粉土矿物。粘土矿物粒径一般小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，主要包括高岭石 (Kaolinite)、伊利石 (Illite)、蒙脱石 (Montmorillonite)、绿泥石 (Chlorite)

等铝硅酸盐矿物。粉土矿物粒径一般在 2–50 μm ，主要包括石英（化学成分为 SiO_2 ）、长石（Feldspar）、碳酸盐矿物（如方解石（Calcite）和白云石（Dolomite））、铁矿石（如赤铁矿（Hematite）和磁铁矿（Goethite））、石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等（Usher et al., 2003a; Hatch and Grassian, 2008）。矿质颗粒物进入大气后，粒径较大的颗粒物在源区附近快速沉降下来，而其中的细粒子可在大气中停留数天的时间，因而可通过长距离传输到更远的陆地和海洋地区。

1.2.2 大气矿质颗粒物的环境影响

矿质颗粒物的环境影响主要表现在以下几个方面：

（1）影响大气辐射强迫

首先，矿质颗粒物可以通过吸收和散射太阳辐射产生直接辐射强迫。联合国政府间气候变化专业委员会（Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC）2007 年工作报告指出，矿质颗粒物的净辐射强迫值在 -0.60 到 $+0.40 \text{ W m}^{-2}$ 之间，存在很大的不确定性。导致这种不确定性的主要原因是缺乏对矿质颗粒物的物理化学性质尤其是光学性质的深入认识。矿质颗粒物的光学性质十分复杂，与颗粒物粒径、形貌、化学组成和混合状态等因素密切相关。例如，亚微米矿质颗粒物可以显著地吸收太阳辐射，含铁矿质颗粒物（如赤铁矿）可吸收可见光，而铝硅酸盐矿质颗粒物既可吸收地表长波辐射还可散射太阳短波辐射（Sokolik et al., 1998; Claquin et al., 1998; Arimoto et al., 2002）。然而，来自不同源区和不同传输路径的矿质颗粒物在矿物学组成、粒径分布等方面均存在较大差别，因而具有不同的光学性质和辐射强迫效应。总体而言，目前人们对矿质颗粒物直接辐射强迫效应的认识还非常有限，需要开展深入的研究。

其次，矿质颗粒物可以通过参与成云过程而产生间接辐射强迫。矿质颗粒物中的细粒子可垂直输送至高对流层而参与冰云的形成。研究发现，矿质颗粒物比碳质气溶胶具有更高的冰云凝结核（Ice nuclei, IN）活性（Kanji and Abbatt, 2006），一些外场观测表明矿质颗粒物是 IN 一个主要来源，对冰云的形成起重要作用（Sassen et al., 2003; Demott et al., 2003）。新鲜的矿质颗粒物虽然吸湿能力小，云凝结核（Cloud condensation nuclei, CCN）活性低，但在大气传输过程中矿质颗粒物可发生老化而具有更高吸湿性，其成云能力显著提高（Formenti et al.,

2010)。

(2) 影响海洋生物地球化学循环

据估计每年大约有 360–500 Tg 的矿质颗粒物输送并沉降至海洋地区 (Usher et al., 2003a)。这些矿质颗粒物为海洋生命提供了重要营养物质 (如 Fe 和 N)。Fe 是海洋浮游植物生长的一种必需营养元素, 其生命的多个代谢过程如光合作用、呼吸作用和固氮等都离不开 Fe (Morel and Price, 2003)。在占海洋总面积 30% 具有“高营养低叶绿素 (High-nutrient low-chlorophyll, HNLC)”特征的偏远海域, 溶解 Fe 含量决定了生物的初级生产力 (Martin et al., 1994; Moore et al., 2002)。而矿质颗粒物在海洋地区的沉降被认为是海洋溶解 Fe 的主要来源 (Bergametti et al., 2005; Mahowald et al., 2005)。此外, 矿质颗粒物在传输过程中还可富集硝酸盐等含 N 物质, 它们在海洋地区的沉降会影响海洋生态系统的氮循环 (Hansell et al., 2004)。

(3) 影响大气化学平衡

矿质颗粒物表面一般具有较高的化学反应活性, 在大气传输过程中可与各种大气活性气体发生非均相反应。这些非均相反应不仅为大气中痕量气体的转化提供了气相反应以外的新途径, 显著影响其大气收支, 而且还可以显著改变颗粒物本身的化学组成、粒径、形貌、吸湿性、IN 和 CCN 活性、光学性质、毒性以及化学反应活性, 进而反过来影响颗粒物的环境、气候和健康效应 (Usher et al., 2003a; Kolb et al., 2010; Shen et al., 2013)。矿质颗粒物大气非均相化学及其影响将在 1.3 节进行更详细阐述。

(4) 影响人体健康

矿质颗粒物可进入人体呼吸系统, 特别是粒径小于 1 μm 的细粒子可直达肺泡而损害人体健康。研究发现, 矿质纤维和二氧化硅粉尘的长期暴露可诱发多种呼吸系统疾病, 如矽肺病 (Dogan, 2002)。另外, 矿质颗粒物可吸附携带其它有毒有害物质如重金属、多环芳烃、ROS 物质和细菌病毒等微生物进入人体, 进一步危害人体健康。

1.3 大气非均相化学

大气非均相化学是研究大气中处于不同相态物种之间发生的化学过程的学科。大气非均相化学提出于上世纪 80 年代对南极臭氧层空洞形成机制的研究。科学家们发现,仅依靠气相化学机制无法解释南极臭氧层空洞的形成,于是提出了极地平流层云(Polar stratospheric cloud, PSC)颗粒物表面非均相化学机制。实验室模拟、现场观测和模式计算相结合的研究发现,气态 ClONO_2 和 HCl 等非活性氯在 PSC 颗粒物表面发生非均相化学反应转化为气态 Cl_2 和 HOCl 等活性氯是形成南极臭氧层空洞的关键化学机理(Solomon et al., 1986; Molina et al., 1987)。这项重大发现让人们意识到大气非均相化学在大气化学过程乃至全球变化中的重要性。与平流层大气相比,对流层大气更加复杂,包含着更加丰富的颗粒物和痕量气体。据估计,全球每年大约有 3000–5000 Tg 颗粒物通过直接排放和二次生成进入大气,它们的主要成分包括矿质颗粒物、海盐、烟炱、硫酸盐、硝酸盐和有机颗粒物等(Seinfeld and Pandis, 2006)。这些颗粒物与种类繁多的痕量气体相互作用和耦合,极大地增加了大气化学过程的复杂性。大气颗粒物非均相化学能够改变痕量气体的收支以及颗粒物物理与化学性质,从而对大气化学过程、区域空气质量、全球气候变化和人体健康都具有重要影响。近二十年来,大气非均相化学在国内外日益得到人们的重视,已成为大气化学的一个重要研究领域。

1.3.1 非均相化学的定义

大气颗粒物包含固态和液态颗粒物。对于固态颗粒物,由于气体分子向颗粒物内部扩散的速率非常缓慢,气体分子与颗粒物的作用主要局限在颗粒物的表面。而对于液态颗粒物,气体分子与颗粒物的相互作用不只局限于颗粒物表面,气体分子还可向液体内部扩散,因此颗粒物体相也起作用。多数研究将气态分子与这两种颗粒物的反应统称为非均相反应;但有些研究将气-固反应称为非均相反应,而将气-液反应称为多相反应(Ravishankara, 1997)。本文中提到的非均相反应泛指大气痕量气体通过与大气颗粒物(固态和液态)碰撞而发生于颗粒物表面的各种物理吸附和化学转化。

1.3.2 非均相化学反应性的表征

大气颗粒物非均相化学的研究内容主要包括测定反应动力学参数、鉴定反应

产物并推导反应机理、评估非均相化学的大气意义等。摄取系数 (γ) 是描述大气非均相反应最常用的物理化学参数, 也是表征颗粒物反应活性、评估大气非均相反应重要性的重要量化指标。摄取系数是指非均相反应中痕量气体分子被颗粒物表面摄取的几率, 其定义为 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000):

$$\gamma = \frac{\text{单位时间颗粒物净摄取的气体分子数}}{\text{单位时间气体分子与颗粒物表面的碰撞次数}} \quad (1.3)$$

在实际中, 通常用下式来求 γ :

$$\gamma = \frac{d[X]_p/dt}{Z} \quad (1.4)$$

$$Z = \frac{1}{4} \omega A_s [X]_g \quad (1.5)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_x}} \quad (1.6)$$

式中, $[X]_p$ 代表颗粒物对反应气体 X 的净摄取量, $[X]_g$ 是 X 的气相浓度, Z 是气体分子 X 与颗粒物碰撞频率, ω 是气体分子 X 的平均运动速率, M_x 是 X 的相对分子量, A_s 是颗粒物的有效反应面积。实际大气非均相化学过程非常复杂, 目前还难于对其进行全面描述。在具体讨论和应用中, 一般把非均相反应按假一级反应进行简化处理 (如图 1-2)。由此, 非均相反应摄取系数也可通过下式获得 (Ravishankara, 1997):

$$\gamma = \frac{4k}{\omega A_s} \quad (1.7)$$

式中 k 为非均相反应的假一级反应速率常数。

在实际大气中, 许多非均相反应的摄取系数会随着反应的进行而发生变化。摄取系数的变化与非均相反应的类型密切相关。当气体分子在颗粒物上发生可逆的物理吸附时, 摄取系数会随着颗粒物表面吸附趋于饱和而逐渐减小; 对于不可逆的反应性摄取, 摄取系数随颗粒物表面活性位点或活性物种的消耗而减小。然而, 若反应中颗粒物表面活性位点或活性物种可以再生 (即反应具有催化性), 颗粒物对气体分子将呈现稳定的摄取活性, 摄取系数不会随反应时间而明显变

化。在具体研究中，通常测定的摄取系数包括初始摄取系数 (γ_0) 和稳态摄取系数 (γ_{ss}) 两种。 γ_0 在反应初始阶段测得，代表了颗粒物的初始反应活性，而 γ_{ss} 在反应趋于（或处于）稳定阶段测得，代表了颗粒物持久的反应活性。通过比较 γ_0 和 γ_{ss} ，可以更全面地了解非均相反应及其大气重要性。

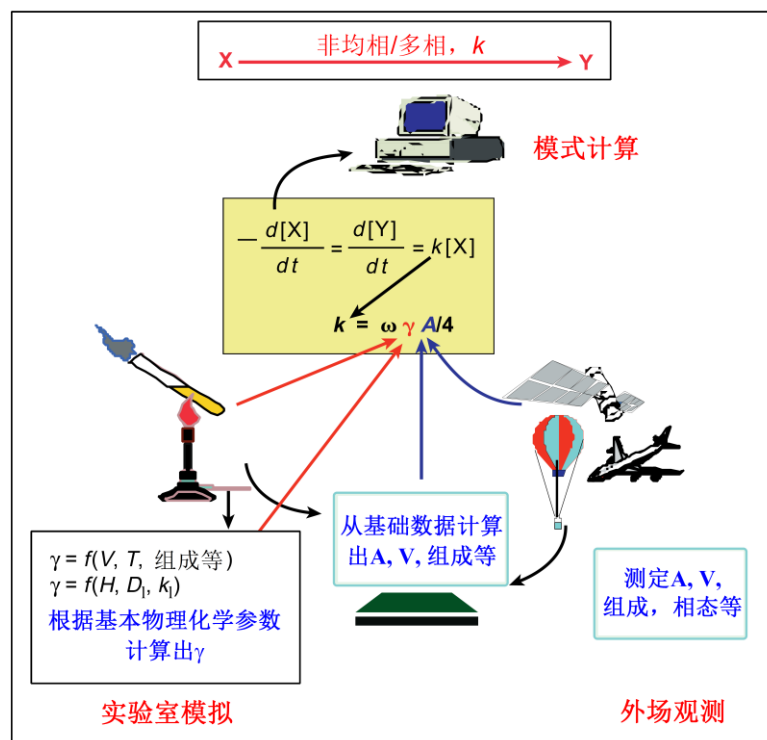


图 1-2 大气非均相反应假一级反应速率常数计算示意图 (Ravishankara, 1997)。 γ : 摄取系数; k : 假一级反应速率常数; ω : 气体分子 X 的平均运动速率; A : 单位体积空气中颗粒物总表面积; V : 单位体积空气中颗粒物总体积; T : 反应温度; H : 气体分子 X 的亨利系数; D_l : 气体分子 X 在液相扩散系数; k_l : 气体分子在液滴中的一级反应速率常数。

1.3.3 非均相化学的研究方法

实验室研究大气非均相化学通常采用的方法是将颗粒物样品暴露于反应气体之中，测定反应气体的损耗和反应产物的生成，计算反应动力学参数（如摄取系数）并推导反应机理。常用的实验室模拟反应装置主要有努森池、傅里叶变换红外光谱-堆积颗粒物反应器、拉曼光谱-单颗粒反应器、流动管反应器、烟雾箱等。

(1) 努森池

在大气非均相反应研究中，努森池（Knudsen cell）是一种常用反应器，被广泛应用于大气非均相反应摄取系数的测定（Usher et al., 2003a; Kolb et al., 2010; Crowley et al., 2010）。图 1-3 为努森池原理示意图。在努森池中，颗粒物样品堆积在杯状金属样品池中，反应气体与颗粒物接触后通过溢出孔进入质谱仪检测，反应气体因非均相反应的损耗量由质谱信号的变化来定量。作为低压流动反应器，努森池通常在压力小于 10 mTorr（即 1.3 Pa）条件下运行。在低压反应条件下，气体分子在反应池中的平均自由行程超过了反应池的几何尺度（通常气体分子平均自由程至少应大于溢出孔直径的 3 倍）。这样气体分子处于分子流状态，减小了气体分子间相互碰撞的几率，消除了气相扩散效应，从而使得颗粒物对反应气体分子的摄取十分有效。努森池质谱检测的时间分辨率通常为几秒，可以实时测定非均相反应导致的反应气体的耗损和气态反应产物的生成。然而，努森池低压工作条件使其不能用于研究常压和湿度变化等条件下的非均相反应，因而实验结果外推到实际大气时会存在较大的偏差，尤其是对于在实际大气中通常处于无定形态或液态的硫酸盐、硝酸盐等易潮解颗粒物的实验结果外推存在更大的不确定性。

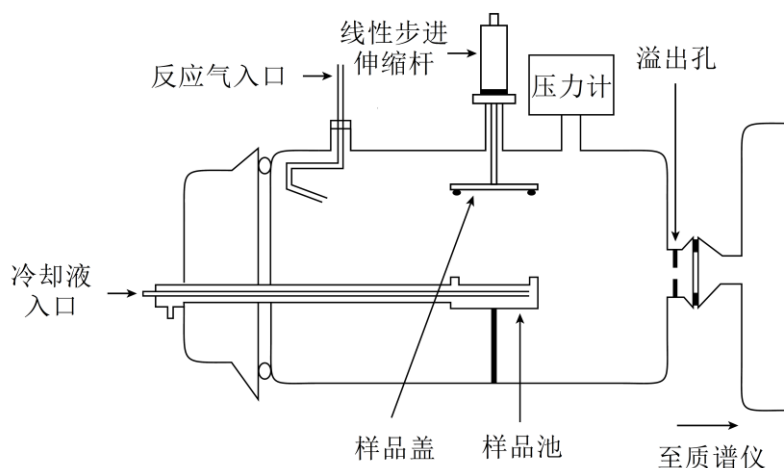


图 1-3 努森池原理示意图（Finlayson-Pitts and Pitts, 2000）。

(2) 傅里叶变换红外光谱-堆积颗粒物反应器

与傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR）联用的堆积颗粒物反应器技术是大气非均相化学研究的常用方法之一。FTIR 不仅可

提供颗粒物表面物种的结构信息,而且能够在各种湿度、温度和压力接近实际大气的条件下原位追踪反应进程,从而有利于研究大气非均相反应机理(Zhao and Chen, 2010)。

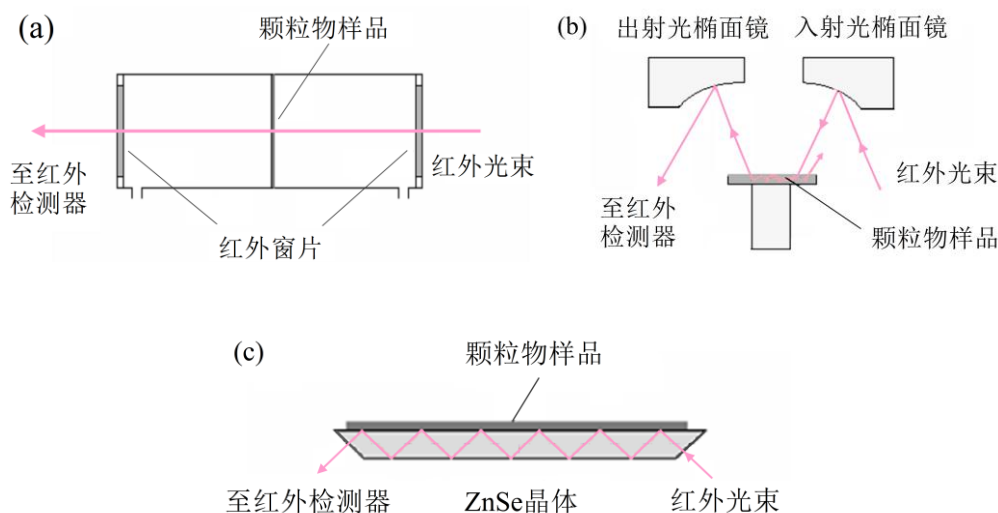


图 1-4 三种 FTIR 方法原理示意图。(a) T-FTIR; (b) DRIFTS; (c) ATR-FTIR。

目前, FTIR-堆积颗粒物反应器技术中广泛使用的 FTIR 光谱方法主要包括透射傅里叶变换红外光谱法(Transmission-FTIR, T-FTIR)、漫反射傅里叶变换红外光谱法(Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS)和衰减全反射傅里叶变换红外光谱法(Attenuated total reflection-FTIR, ATR-FTIR)三种。这三种 FTIR 方法由于工作原理上的差异,在大气非均相反应研究中具有不同应用范围和特点。图 1-4 为三种 FTIR 方法的原理示意图。T-FTIR 方法由于红外光能穿透样品并与样品分子充分作用,因而具有较高的灵敏度和信噪比。但该方法要求颗粒物的粒径一般小于几个 μm , 对于不透明颗粒物样品, 粒径应更小, 而且样品堆积厚度也应比较小, 以保证红外光有效穿透样品。DRIFTS 方法对颗粒物的粒径没有严格要求, 可用于研究粒径较大(如数 μm)的颗粒物, 但是颗粒物样品的均匀性和压实密度会显著影响实验的重复性和定量分析的准确性(介崇禹等, 2008); 与 T-FTIR 方法相比, DRIFTS 方法由于漫反射光信号较弱而具有较高的检测限。ATR-FTIR 方法的优点是对样品的大小、形态没有特殊要求, 样品的制备要比 T-FTIR 和 DRIFTS 方法简单, 尤其是克服了 T-FTIR 和 DRIFTS 方法仅适用于研究固体样品的局限, 在对液态颗粒物或液膜的研究上具有独特的优势, 扩大了红外光谱的应用范围。

FTIR 方法可以原位跟踪反应进程, 获得颗粒物表面物种的定性和定量信息, 有利于非均相反应机理研究, 但是其自身也存在一定的缺陷。例如, 对于比较复杂的非均相反应体系, 颗粒物上不同分子或基团的红外吸收峰容易发生某种程度的重合, 给这些物质的准确定量分析带来一定困难。另外, 为了保证红外光谱信号具有较高信噪比, 上述三种光谱研究方法都需要使用堆积颗粒物样品和较高的反应气体浓度 (通常在几个 ppmv (part per million in volume) 以上), 因而颗粒物存在状态和反应气浓度与实际大气情况均存在很大差别。在常压气氛下, 堆积态样品中颗粒物之间紧密接触会影响反应气体向内层颗粒物的扩散, 使实际参与摄取的颗粒物有效表面积难以准确估算, 从而给摄取系数的测定带来很大不确定性。而反应气体高浓度则可能使非均相反应存在浓度效应, 影响实验结果对实际大气的代表性。

(3) 拉曼光谱-单颗粒反应器

拉曼光谱常用于大气颗粒物的吸湿性研究。近年来, 该技术也被应用于大气非均相反应研究。拉曼光谱研究大气非均相反应常用的方法是使用一定的方式将通过单个颗粒物悬浮或沉积在特定的基质上, 然后通过拉曼光谱检测反应中颗粒物的组成变化。根据颗粒物的存在状态, 拉曼光谱主要分为悬浮单颗粒-拉曼光谱和基质单颗粒-拉曼光谱两种, 其原理图见图 1-5。

悬浮单颗粒-拉曼光谱法将颗粒物悬浮于反应室后, 通入反应气体, 使用拉曼光谱实时原位观测反应中颗粒组成的变化。然而, 当颗粒物形状不规则时, 其悬浮不稳定, 因此该方法仅适用研究形状比较规则的颗粒物。此外, 悬浮的微米球形液态颗粒物会产生强烈的形貌共振 (Morphology dependence resonance, MDRs), 该共振产生的散射光谱与表征液滴组成和结构变化的拉曼光谱可发生重叠, 使得目标拉曼谱图的解析更加困难 (Wang et al., 2005)。为了避免悬浮的球形液滴形貌共振效应对拉曼谱图的干扰, 一些研究者建立了基质单颗粒-拉曼光谱法, 将颗粒物沉积于石英或不锈钢材料的基质上, 通过拉曼光谱研究非均相反应。另外, 基质单颗粒-拉曼光谱法对颗粒物形状没有严格要求, 具有更广泛的应用范围, 而且显微镜技术的应用还可实现对反应中颗粒物形貌、粒径和相态变化的实时观测, 对研究反应特征和反应机理很有用 (Zhao et al., 2011)。

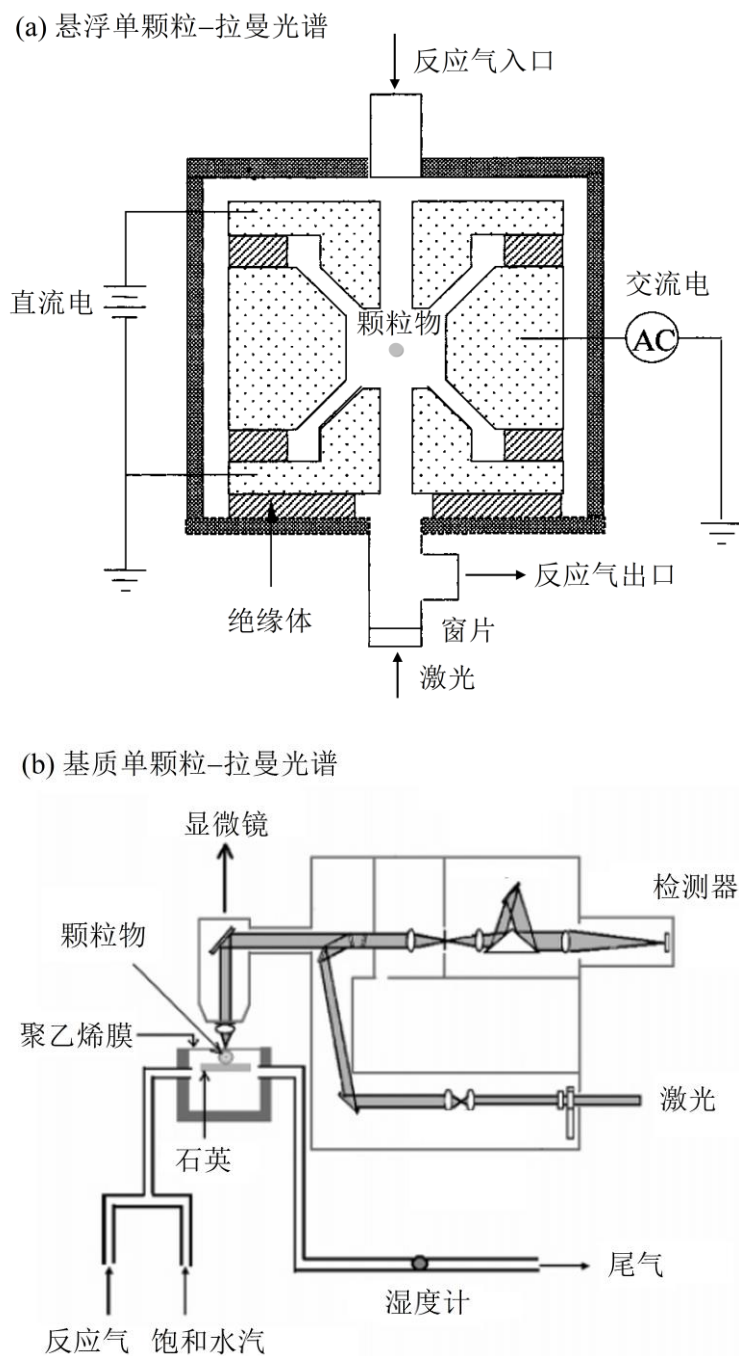


图 1-5 悬浮单颗粒-拉曼光谱 (Zhang and Chan, 2000) 和基质单颗粒-拉曼光谱 (Wang et al., 2005) 方法原理示意图。

拉曼光谱不仅可实时原位追踪反应进程,而且采用悬浮或沉积的单颗粒有利于模拟实际大气条件下颗粒物非均相反应。另外,拉曼光谱在吸湿性研究上的优势有利于同时考察非均相反应对颗粒物吸湿性的影响 (Lee and Chan, 2007; Liu et al., 2008b)。但是,拉曼光谱技术还存在一些缺陷。颗粒物的拉曼光谱与其形貌、组成密切相关,但在实验中很难得到形貌、组成等完全一致的颗粒物 (特别是对

于固体颗粒物), 因此拉曼光谱法的重复性较差。对于形状不规则的颗粒物, 面积的测定比较困难, 因而影响摄取系数的测定。此外, 拉曼光谱法采用单一颗粒物, 为了提高光谱信号信噪比, 所使用的反应气体浓度通常为数十到数百个 ppmv, 因而实验结果可能存在浓度效应。

(4) 流动管反应器

在大气非均相反应研究中, 常用的流动管反应器有内壁涂层流动管反应器和气溶胶流动管反应器两种。

a. 内壁涂层流动管反应器

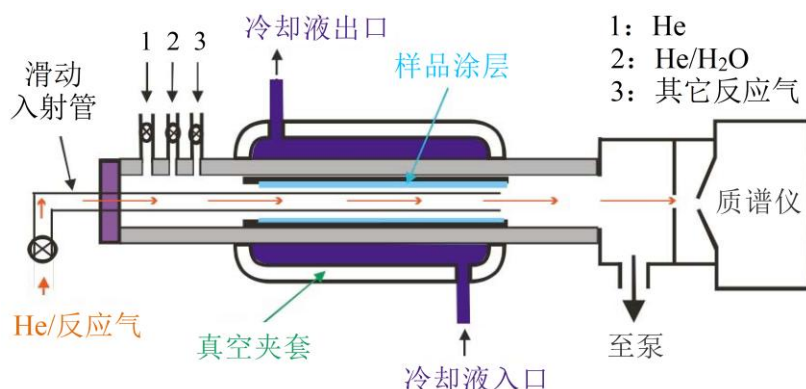


图 1-6 内壁涂层流动管反应器原理示意图 (Symington, 2009)。

内壁涂层流动管反应器 (Coated wall flow tube, CWFT) 被广泛应用于研究大气痕量气体在固体和液体颗粒物表面的非均相反应 (Kolb et al., 2010; Crowley et al., 2010)。图 1-6 是内壁涂层流动管反应器的原理示意图。流动管的内壁通过一定的方式涂附上所需研究的固体或液体薄层 (如颗粒物涂层、液膜、冰层等, 厚度一般为几十 μm)。反应气体则通过一根可移动入射管注入流动管中与指定表面发生反应, 通过调节入射口的位置来改变反应气体与表面的反应时间 (一般为数秒)。快速的气体检测仪器与流动管反应器的末端相连, 实时测定反应气体浓度的变化。常用的检测仪器包括质谱与光谱, 如化学离子质谱 (CIMS)、四级杆质谱 (QMS)、激光诱导荧光 (LIF) 技术、化学发光法等。在许多情况下, 涂层表面对反应气体的摄取非常快, 以致气体从气相向表面的扩散成为反应的限制因素, 此时必须对摄取系数进行气相扩散校正 (Kolb et al., 2010)。一些研究为了减少气相扩散速率对反应的限制, 通常在较低的压力下 (0.5–3 Torr) 进行流

动管反应实验。内壁涂层流动管反应器控温比较方便,有利于研究温度对非均相反应的影响。在内壁涂层流动管实验中,对于冰和液体表面,流动管内壁的几何表面积接近参与反应的真实表面积,然而对于含有孔隙结构的表面来说,反应气体向涂层内部的扩散可能影响有效反应表面积的估算,给摄取系数的测定带来偏差。而且该方法在模拟研究有机颗粒物或液态颗粒物表面反应时常使用有机薄膜或液膜,然而薄膜或液膜与颗粒物在表面结构和分子取向上存在较大的差异,因此相关的实验结果能否反映实际大气情况需要深入考虑。

b. 气溶胶流动管反应器

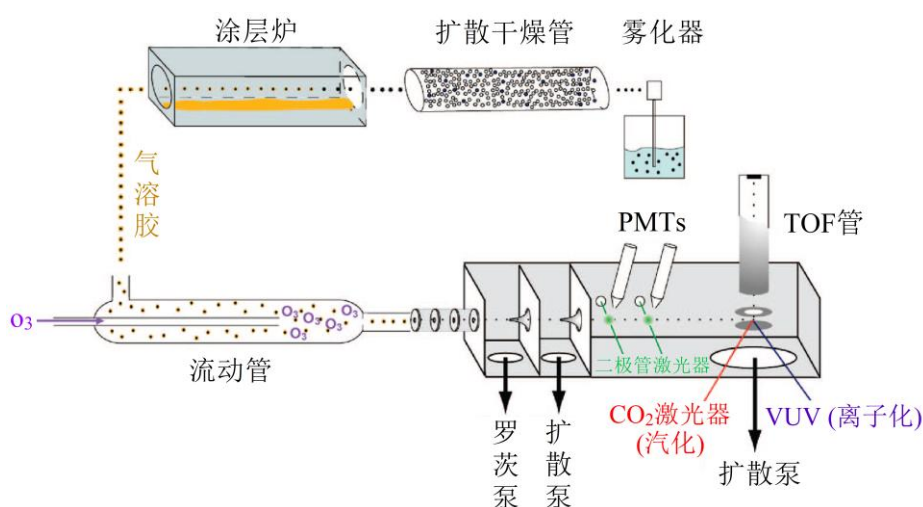


图 1-7 气溶胶流动管反应器示意图 (Rosen et al., 2008)。PMT: 光电倍增管; TOF: 飞行时间; VUV: 真空紫外光。

近年来,随着气溶胶发生、表征和检测技术的不断发展,气溶胶流动管 (Aerosol flow tube, AFT) 在大气非均相反应研究中得到越来越多的应用。图 1-7 为一种典型气溶胶流动管反应器的原理示意图。在气溶胶流动管实验中,气溶胶颗粒物通过一定方式发生后在载气作用下导入流动反应管。颗粒物的粒径和表面积分布通过气溶胶数谱仪来测定。反应气体则通过可移动入射管注入流动管,并使之与气溶胶充分混合发生反应,通过调节气体注入口的位置来改变反应时间。在流动管出口,使用快速在线监测技术测定反应气体浓度或颗粒物组成变化以获得非均相反应的信息。气溶胶组成和浓度变化通常使用气溶胶质谱仪 (AMS) 测定;反应气体浓度变化则可通过在线质谱或光谱技术来检测。此外,流动管出口还可连接气溶胶数谱仪、云凝结核计数器、气溶胶光学性质测定仪等,以研究

非均相反应对颗粒物粒径、吸湿性、CCN 活性和光学性质等物理与化学性质的影响。

气溶胶流动管反应器在大气非均相反应研究上具有较大的优势,主要表现在以下几个方面:第一,流动管中颗粒物以悬浮态形式存在,反应气体的浓度可低达几十个 ppbv,而且可以研究各种湿度条件对反应的影响,因此能更准确地反映实际大气条件下的非均相反应;第二,气溶胶流动管可与各种气溶胶表征和检测技术以及气体分析技术联用,能从多个角度获得非均相反应信息,有利于深入认识大气非均相反应机理及其环境效应。当然,由于需要一系列的配套仪器,气溶胶流动管方法的成本比较高。另外,气溶胶流动管实验的时间尺度通常为数秒到数十秒,因而难以模拟长时间尺度下的非均相反应。

(5) 烟雾箱

烟雾箱最早用于大气有机物和氮氧化物的气相光化学反应模拟研究,近年来随着对大气非均相反应认识的深入逐渐被用于大气非均相反应研究。如矿质颗粒物与 O_3 、 SO_2 、 HNO_3 及有机酸的非均相反应 (Prince et al., 2007, 2008) 和乙二醛和丙酮醛等醛类物质与酸性颗粒物非均相反应 (Liggio et al., 2005; Kroll et al., 2005)。烟雾箱系统采用一个很大密闭容器(几到几十 m^3 甚至上百 m^3) 来模拟实际大气,通常由反应器系统、气体和气溶胶发生系统、气体和气溶胶检测系统等组成。烟雾箱反应器通常由惰性材料制成,常用的材料有特氟龙 (Teflon) 薄膜、玻璃、壁上镀有惰性材料的铝或不锈钢等,其中 Teflon 薄膜由于化学惰性高、透光性好和价格较低而应用最为广泛。反应器通常配备温度和光照控制系统。实验时,往烟雾箱反应器中通入一定浓度所需研究的反应气体和颗粒物,充分混合均匀后发生反应。在反应中,使用一系列气体和气溶胶检测设备对气态物种浓度和气溶胶物化性质,如质量、组成、粒径、光学性质、吸湿性等,进行测定,从而得到反应摄取系数、反应产物、反应机理以及反应对颗粒物物理和化学性质的影响等全方位的信息。烟雾箱常用气体检测仪器有气相色谱仪 (GC)、气质联用仪 (GC-MS)、质子转移反应-质谱仪 (PTR-MS)、CIMS、FTIR 和常规气体 (NO_x 、 O_3 等) 分析仪,而常用气溶胶检测技术有气溶胶数谱仪、AMS、CCN 计数器和气溶胶光学性质测定仪 (如光腔衰荡光谱, CRDS) 等。

总体而言, 烟雾箱体积较大, 是更能模拟实际大气环境的反应器, 可以在接近实际大气光照、湿度、温度、压力、气溶胶悬浮状态和反应气体浓度等条件下研究大气非均相反应, 因而相关研究结果更能准确地反映实际大气非均相反应的情况。但是, 复杂的烟雾箱系统制造、维护和运行成本比较高, 这从一定程度上限制了其广泛应用。

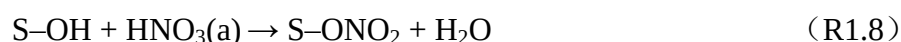
1.4 大气矿质颗粒物非均相化学

近年来, 国内外开展了很多关于大气矿质颗粒物与痕量活性气体非均相反应的研究。研究的颗粒物主要包括矿质氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 MgO)、铝硅酸盐 (高岭石和蒙脱石)、碳酸盐 (方解石) 和实际沙尘颗粒物。所涉及的痕量气体主要包括含氮氧化物 (如 HNO_3 、 NO_2 、 N_2O_5 等)、 SO_2 、 O_3 、小分子含氧挥发性有机物 (OVOCs) 以及 H_2O_2 。针对本论文的研究内容, 以下主要介绍 HNO_3 、 SO_2 、OVOCs 和 H_2O_2 与矿质颗粒物非均相反应的研究进展。

1.4.1 气态硝酸反应

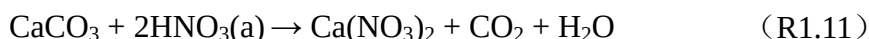
a. 反应产物和反应机理

虽然光谱观测发现, 在 Al_2O_3 和硅铝酸盐 (高岭石和叶蜡石) 颗粒表面, 一小部分 HNO_3 以物理吸附态形式存在 (Goodman et al., 2001), 但 HNO_3 在矿质颗粒物上主要发生不可逆反应生成硝酸盐物种 (Börnsen et al., 2000; Goodman et al., 2001; Krueger et al., 2004), 与碳酸盐矿物反应还可产生 CO_2 气体 (Hanisch and Crowley, 2001a; Prince et al., 2007)。在 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和硅铝酸盐 (高岭石和叶蜡石) 颗粒物表面, HNO_3 主要与表面碱性 $-\text{OH}$ 基团反应生成表面硝酸盐和吸附态或气态 H_2O (R1.8) (Goodman et al., 2001; Seisel et al., 2004)。



对于碳酸盐矿质颗粒物 (如 CaCO_3), 低湿度 (相对湿度, 下同) 下, 颗粒物表面覆盖着一层 $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$ 物种, HNO_3 可与表面 HCO_3 基团反应生成硝

酸盐和 H_2CO_3 (R1.9) (Al-Hosney and Grassian, 2005), 或者与 $-\text{OH}$ 基团反应生成硝酸盐和气态 H_2O (R1.10) (Santschi and Rossi, 2006)。前者反应生成的 H_2CO_3 在吸附水的作用可分解为 H_2O 和 CO_2 气体 (Al-Hosney and Grassian, 2005), 而后者反应生成的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)(\text{NO}_3)$ 可进一步与 HNO_3 反应释放出 CO_2 (Santschi and Rossi, 2006)。在高湿度下, HNO_3 和 CaCO_3 颗粒物发生典型的酸碱反应 (R1.11), HNO_3 促使 CaCO_3 颗粒物溶解, 反应持续进行直到碱性 CaCO_3 转化为中性的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Krueger et al., 2003; Laskin et al., 2005)。



此外, 不同的矿质颗粒物与 HNO_3 的反应容量存在显著差别。对于 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和硅铝酸盐 (高岭石和叶蜡石) 等, 反应主要局限于颗粒物表面, 当表面硝酸盐覆盖量达到一个单层时, 反应趋于饱和。然而, 在 CaCO_3 颗粒物上, 反应容量与湿度密切相关, 低湿度下 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的潮解受到抑制, 反应主要局限于表面, 而在较高湿度条件下 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的潮解促进颗粒物对 HNO_3 和 H_2O 的进一步摄取, 反应不只限制于表面, 还可以持续在体相发生, 直到颗粒物完全转化为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。使用扫描电镜-X 射线能谱 (SEM-EDX) 技术, Laskin 和 Grassian 小组观测到较高湿度下条件下暴露于气态 HNO_3 的 CaCO_3 固体颗粒物可完全转化为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 液滴 (Krueger et al., 2003; Laskin et al., 2005)。

b. 摄取系数

目前, HNO_3 在矿质颗粒物上的摄取系数主要通过努森池方法得到。然而不同研究使用努森池方法测定摄取系数时, 由于采用不同的颗粒物有效表面积处理方法, 所得到的摄取系数存在很大的差异。如表 1-2 所示, 使用 Brunauer–Emmett–Teller (BET) 表面积得到摄取系数 (γ_{BET}) 通常比基于样品池几何表面积得到的摄取系数 (γ_{GEO}) 小几个数量级。事实上, γ_{GEO} 代表了真实摄取系数的上限, 而 γ_{BET} 代表了真实摄取系数的下限。此外, 使用不同的气态 HNO_3 浓度可能导致摄取系数存在较大的差异。Grassian 研究组使用相同努森池方法分别测定了不同浓度气态 HNO_3 在 CaCO_3 上的摄取系数, 发现由于饱和效应的影响, 高气态 HNO_3 浓度下测定摄取系数显著偏低 (Underwood et al., 2000; Johnson et al., 2005)。

表 1-2 HNO_3 与矿质颗粒物大气非均相反应研究概况

颗粒物	状态	实验条件 (RH/[HNO_3])	摄取系数	研究方法	文献
CaCO_3	堆积态	0% RH/4ppbv	$\gamma_{0(\text{BET})}$: 1.4×10^{-5}	努森池-MS; DRIFTS	Underwood et al., 2000
CaCO_3 Al_2O_3 撒哈拉沙尘 亚利桑那沙尘	堆积态	0% RH/ 3–60ppbv	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.18 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.13 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.11 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.06	努森池-MS	Hanisch and Crowley, 2001a
撒哈拉沙尘 中国沙尘 高岭石 伊利石	堆积态	0% RH/40pptv	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.14 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.17 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.11 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.11	努森池-MS	Hanisch and Crowley, 2001b
SiO_2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 戈壁沙尘 撒哈拉沙尘	堆积态	0% RH/ 10–65ppbv	$\gamma_{0(\text{BET})}$: 2.9×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 9.7×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 5.3×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 5.2×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 2.0×10^{-5}	努森池-MS	Underwood et al., 2001
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ CaO	堆积态	0–16% RH/ >6ppmv 0–13% RH/ >25ppmv	$\gamma_{(\text{BET})}$: (0.005–1.8) $\times 10^{-6}$ $\gamma_{(\text{BET})}$: (0.15–9.9) $\times 10^{-6}$	T-FTIR	Goodman et al., 2001a
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 撒哈拉沙尘	堆积态	0% RH/16ppbv	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.13 $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.11	努森池- MS/DRIFTS	Seisel et al., 2004
CaCO_3	堆积态	0% RH/2.6ppbv	$\gamma_{0(\text{BET})}$: 2.0×10^{-3}	努森池-MS	Johnson et al., 2005
亚利桑那沙尘	悬浮态	12% RH/40ppbv 73% RH/40ppbv	γ : 0.022 γ : 0.11	AFT	Vlasenko et al., 2006
CaCO_3	堆积态	0% RH/12ppbv	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.3	努森池-MS	Santschi and Rossi, 2006
CaCO_3	基质单 颗粒	10% RH/35ppbv 80% RH/8ppbv	γ : 0.0032 γ : 0.21	SEM-EDX	Liu et al., 2008
亚利桑那沙尘	悬浮态	6–60% RH/ 4–40ppbv	α_s : 1	AFT	Vlasenko et al., 2009

注： γ_0 ：初始摄取系数； $\gamma_{(\text{BET})}$ ：基于样品 BET 表面积摄取系数； $\gamma_{(\text{GEO})}$ ：基于样品几何面积的摄取系数； α_s ：表面集聚系数；DRIFTS：漫反射傅里叶变换红外光谱；T-FTIR：透射傅里叶变换红外光谱；AFT：气溶胶流动管；SEM-EDX：扫描电镜-X 射线能谱。反应温度若没有特别说明均在~298 K。

研究发现,湿度对 HNO_3 与矿质颗粒物非均相反应具有重要影响。湿态下,吸附水的存在不仅可显著促进 HNO_3 在各种矿质颗粒物上的摄取(Goodman et al., 2001; Liu et al., 2008; Vlasenko et al., 2006, 2009), 另外,湿度还可提高矿质颗粒物碳酸盐组分对 HNO_3 的反应容量(Krueger et al., 2003; Laskin et al., 2005; Liu et al., 2008)。从这个角度,努森池方法得到的干态摄取系数无法准确描述实际大气条件下 HNO_3 与矿质颗粒物的非均相反应过程。

气溶胶流动管(AFT)实验避免了颗粒物有效表面积估算时存在的不确定性,而且可以研究湿度变化对反应的影响,因此得到的摄取系数能更准确反映实际大气情况。利用 AFT 技术, Vlasenko et al. (2006) 发现在 12–73% 相对湿度(RH)条件下, HNO_3 在亚利桑那沙尘(Arizona test dust)上的初始摄取系数可达 0.022–0.11, 但是随着反应中颗粒物表面活性位的消耗摄取系数会逐渐减小。为了解释这种摄取系数的变化及其与气态 HNO_3 浓度的关系, Vlasenko et al. (2009) 提出了包括类 Langmuir 吸附与表面反应的摄取机制, 该机制将 HNO_3 在亚利桑那沙尘颗粒物上的摄取分为表面集聚、脱附和表面反应三个过程, 同时考虑湿度在反应的作用。当前, IUPAC 将 Vlasenko et al. (2009) 得到的摄取系数作为大气化学模式的推荐值(当 RH= 6–60%, 初始摄取系数为 0.03–0.6)(Crowley et al., 2010)。

c. 大气影响

外场观测与模式研究均表明, HNO_3 与大气矿质颗粒物的非均相反应对大气 HNO_3 气体的去除、硝酸盐的生成、以及沙尘颗粒物的粒径、吸湿性、CCN 活性等物理化学性质都具有潜在重要影响。Tang et al. (2004) 利用区域传输模型对 ACE-Asia 观测期间矿质颗粒物非均相化学模拟研究发现, 由于矿质颗粒物表面非均相反应, HNO_3 浓度减小 95%, 而且颗粒物中 70% 以上的硝酸盐是由非均相反应生成。外场观测研究发现(Buseck and Posfai, 1999; Zhuang et al., 1999; Matsuki et al., 2005; Sullivan et al., 2007; Li and Shao, 2009; Formenti et al., 2011), 长距离输送的矿质颗粒物上含有丰富的硝酸盐, 而且这些硝酸盐的形成与颗粒物矿物学组成有关。如许多观测研究显示, 沙尘气团中硝酸盐浓度与 Ca^{2+} 含量具有很好的正相关性(Zhuang et al., 1999; Matsuki et al., 2005; Sullivan et al., 2007;

Li and Shao, 2009)。而单颗粒研究技术也常观测 $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 内混颗粒物，甚至观测到球形的硝酸钙液滴 (Matsuki et al., 2005; Laskin et al., 2005; Li and Shao, 2009)。这些结果表明，相比于其它矿物组分，含 Ca 矿物（如方解石和白云石）对硝酸盐生成的贡献更加显著，其中气态 HNO_3 与颗粒物的非均相反应起主导作用。由于硝酸盐具有很强的亲水性，老化矿质颗粒物的吸湿性和 CCN 活性显著增大 (Gibson et al., 2006)。

1.4.2 二氧化硫反应

外场观测研究发现，在矿质颗粒物表面经常覆盖着一层硫酸盐 (Formenti et al., 2011)，这表明矿质颗粒物对二次硫酸盐的生成可能具有重要作用，而其中一条可能的途径是与 SO_2 的非均相反应。为了评估矿质颗粒物表面非均相反应对 SO_2 转化为硫酸盐的贡献，并揭示相关反应机理，国内外开展了许多 SO_2 与矿质颗粒物非均相反应的实验研究。表 1-3 总结了国内外在 SO_2 与矿质颗粒物非均相反应方面的主要研究结果。

a. 反应产物和反应机理

红外光谱研究发现， SO_2 在矿质氧化物颗粒上主要通过表面 $-\text{OH}$ 或 O 物种反应生成亚硫酸盐和亚硫酸氢盐 (Gooman et al., 2001a)。在碳酸盐 (CaCO_3) 颗粒上则主要通过表面 $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$ 物种反应生成亚硫酸盐、 H_2CO_3 或 CO_2 气体 (Al-Hosney and Grassian, 2005; Santschi and Rossi, 2006; Prince et al., 2007)。在氧化性物种存在的条件下（如 O_3 或 NO_2 ），颗粒物表面亚硫酸盐可被进一步氧化为硫酸盐 (Ullerstam et al., 2002; 2003; Li et al., 2006; Ma et al., 2008; Wu et al., 2011)。然而，铁氧化物颗粒则具有独特的反应活性，在无 O_3 和 NO_2 存在时，颗粒物自身可将吸附于表面的 SO_2 催化氧化为硫酸盐，而这种催化氧化活性与表面 $-\text{OH}$ 基团和吸附氧密切相关 (Fu et al., 2007)。

表 1-3 SO₂ 与矿质颗粒物大气非均相反应研究概况

颗粒物	状态	实验条件	摄取系数	研究方法	文献
α -Al ₂ O ₃ MgO	堆积态	~ 0% RH	$\gamma_{0(\text{BET})}$: 9.5×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 2.6×10^{-4}	努森池-MS; T-FTIR	Gooman et al., 2001b
SiO ₂ α -Fe ₂ O ₃ CaCO ₃ TiO ₂ 中国沙尘	堆积态	~ 0% RH	$\gamma_{0(\text{BET})}$: $<1 \times 10^{-7}$ $\gamma_{0(\text{BET})}$: 7.0×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 1.4×10^{-4} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 1.0×10^{-4} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 3×10^{-5}	努森池-MS; T-FTIR	Usher et al., 2002
撒哈拉沙尘	堆积态	~ 0% RH 80% RH	无 O ₃ 、干态: $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 3.9×10^{-3} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 5.0×10^{-7}	DRIFTS	Ullerstam et al., 2002
撒哈拉沙尘	堆积态	~ 0% RH	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 1.5×10^{-3} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 5.7×10^{-6}	努森池-MS; DRIFTS	Ullerstam et al., 2003
撒哈拉沙尘	涂层	~0% RH (298 K) ~0% RH (258 K) 27% RH (258 K)	$\gamma_{0(\text{BET})}$: 6.6×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 6.4×10^{-5} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 6.0×10^{-5}	CWFT-MS	Adams et al., 2005
CaCO ₃	堆积态	~0%–95% RH	未测定	T-FTIR; ATR-FTIR	Al-Hosney and Grassian, 2005
CaCO ₃	堆积态	~ 0% RH	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 0.1	努森池-MS	Santschi and Rossi, 2006
CaCO ₃	堆积态	~ 0%–80% RH	O ₃ 、40%RH: $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 7.7×10^{-4} $\gamma_{0(\text{BET})}$: 1.4×10^{-7}	DRIFTS	Li et al., 2006
α -Fe ₂ O ₃ α -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃	堆积态	~ 0% RH	$\gamma_{0(\text{GEO})}$: 8.4×10^{-6} $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 4.1×10^{-6} $\gamma_{0(\text{GEO})}$: 5.8×10^{-5}	DRIFTS; 长光路 FTIR	Fu et al., 2007
CaCO ₃	悬浮态	~0%–90% RH	未测定	烟雾箱/FTIR	Prince et al., 2007
γ -Al ₂ O ₃	堆积态	~ 0% RH	未测定	DRIFTS	Ma et al., 2008
CaCO ₃	堆积态	~ 0% RH 230–298 K	$\gamma_{0(\text{BET})}$: $1.27\text{--}2.37 \times 10^{-7}$	DRIFTS	Wu et al., 2011

注: γ_0 : 初始摄取系数; $\gamma_{(\text{BET})}$: 基于样品 BET 表面积摄取系数; $\gamma_{(\text{GEO})}$: 基于样品几何表面积的摄取系数; DRIFTS: 漫反射傅里叶变换红外光谱; T-FTIR: 透射傅里叶变换红外光谱; ATR-FTIR: 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱; CWFT-MS: 内壁涂层流动管-质谱技术; 反应温度若没有特别说明均在~298 K。

b. 摄取系数

总体上,实验测得的 SO_2 在矿质颗粒物表面非均相反应的初始摄取系数(γ_0) 在 10^{-4} – 10^{-7} 范围(见表 1-3), 这种 γ_0 的巨大偏差主要归因于实验中采用不同的颗粒物样品、不同的研究方法、不同的 SO_2 浓度和不同的有效表面积处理方法(如使用 BET 或几何表面积)。基于 BET 表面积, 努森池测得的 γ_0 接近 10^{-4} – 10^{-6} , 而 DRIFTS 则为 10^{-7} 。这主要是由于低压努森池中反应气体向内层颗粒物的扩散比常压 DRIFTS 方法更为有效, 颗粒物对 SO_2 的摄取效率更高。对于堆积态颗粒物样品, 由于难以准确估算颗粒物参与反应的有效表面积, γ_0 值存在巨大不确定性。如表 1-3 所示, 相同研究方法采用不同有效表面积(BET 或几何表面积)得到的 γ_0 值存在 3–4 个数量级的偏差。而颗粒物样品反应活性的差异导致的 γ_0 偏差通常在 1 个数量级以内。

同样, 湿度对 SO_2 在矿质颗粒物上的非均相反应具有重要影响。虽然湿态条件下表面吸附水的存在对 SO_2 在矿质颗粒物上的初始摄取系数似乎没有明显影响(Judeikis et al., 1978; Adams et al., 2005; Li et al., 2006), 然而 SO_2 在颗粒物上的稳态摄取系数却显著升高(Li et al., 2006)。此外, 颗粒物与 SO_2 的反应容量随湿度显著增大。Judeikis et al. (1978) 研究发现, 将与 SO_2 反应过的粘土颗粒物暴露于 95% RH 的湿空气中, 颗粒物反应活性将完全恢复。另外, RH 从 0 升高 95% 时, MgO 与 SO_2 的反应容量可增大 100 倍。Ullerstam et al. (2002) 发现, 撒哈拉沙尘暴露于 80% RH 湿空气后, 表面与 SO_2 反应容量将上升 50%。Prince et al. (2007) 研究了 0–90% RH 范围内 SO_2 与悬浮态 CaCO_3 颗粒物非均相反应, 发现 SO_2 的损耗量和 CO_2 气体的生成量显著依赖于反应气体的相对湿度。Baltraitis et al. (2007) 发现, 在 35–80% RH 范围内, SO_2 与颗粒态 CaCO_3 和单晶 CaCO_3 的反应程度可分别提高 5 倍和 10 倍。另外, 大气氧化剂(如 O_3) 的存在可以促进 SO_2 在矿质颗粒物上的非均相摄取和氧化(Ullerstam et al., 2002; Li et al., 2006; Wu et al., 2011)。但是, 当前大多数摄取系数的测定都是在干态和无氧化剂条件下进行的, 湿态和氧化剂存在条件下矿质颗粒物对 SO_2 的非均相摄取能力尚不十分清楚。

c. 大气影响

一些研究者利用盒子模型和区域及全球化学传输模型评估了大气矿质颗粒物非均相反应对 SO_2 去除和颗粒相硫酸盐的贡献。例如, Zhang and Carmichael (1999) 利用盒子模型研究发现, 在东亚春季典型沙尘暴期间, 由于沙尘颗粒物的存在, SO_2 浓度减小 10–53%。而 Tang et al. (2004) 利用区域传输模型对 ACE-Asia 观测期间矿质颗粒物非均相化学模式研究发现, 矿质颗粒物非均相反应导致 SO_2 浓度减小 55%, 而且反应对硫酸盐的贡献在 20% 以上。这些结果都表明, SO_2 与矿质颗粒物非均相反应对于大气 SO_2 的去除和二次硫酸盐的生成均具有潜在重要贡献。然而, 如上文所述, 目前对 SO_2 这一非均相反应的研究还存在很多的不确定性, 尤其表现在真实摄取系数的测定上。因此, 实际大气中矿质颗粒物非均相反应的大气重要性需要进一步的研究和评估。

1.4.3 含氧挥发性有机物反应

目前关于 OVOCs 与矿质颗粒物非均相反应的研究主要集中在小分子羰基化合物、有机酸和醇类物质与各种矿质组分颗粒物的反应上 (表 1-4)。

表 1-4 含氧挥发性有机物 (OVOCs) 与矿质颗粒物大气非均相反应研究概况

OVOC	颗粒物	实验条件 RH/T/[OVOC]	摄取系数 γ_0, BET	研究方法	文献
醛酮类					
甲醛	SiO_2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0% RH; 8 ppbv	2.6×10^{-7} 7.7×10^{-5} 1.1×10^{-4}	努森池, T-FTIR	Carlos-Cuellar et al., 2003
甲醛	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0% RH; 0.4–4 ppmv; 273–333 K	293 K: 9.4×10^{-9}	DRIFTS	徐冰烨等, 2006
甲醛	TiO_2	0% RH; 0.4–8 ppmv; 163–673 K	293 K: $(0.5\text{--}5) \times 10^{-8}$	DRIFTS	Xu et al., 2010
甲醛	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1–100%wt)	6–70% RH; 3.5–32.5 ppbv; 278–303 K	293 K, light: $3 \times 10^{-9}\text{--}2.26 \times 10^{-6}$	CWFT	Sassine et al., 2010
MACR MVK	SiO_2	0–80% RH; 60 ppmv 0–80% RH; 45 ppmv	$(2.2\text{--}0.35) \times 10^{-9}$ $(1.1\text{--}0.27) \times 10^{-9}$	T-FTIR, HPLC, IC	Chen et al., 2008
丙酮	SiO_2	0–80% RH; 190 ppmv	$(2.4\text{--}0.86) \times 10^{-9}$	T-FTIR	Jie et al., 2008
丙酮	SiO_2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ TiO_2	0% RH; 2.4 ppbv	6.2×10^{-6} 2.0×10^{-5} 1.6×10^{-4} 3.6×10^{-4}	努森池, T-FTIR, UV-vis	Li et al., 2001

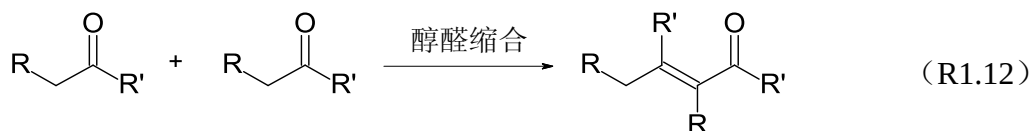
	CaO		1.2×10^{-4}		
乙醛	SiO ₂ α -Al ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃ TiO ₂ CaO	0% RH; 2.4 ppbv	7.0×10^{-6} 3.2×10^{-5} 2.9×10^{-6} 9.4×10^{-5} 3.0×10^{-4}	努森池, T-FTIR, UV-vis	Li et al., 2001
丙醛	SiO ₂ α -Al ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃ TiO ₂ CaO	0% RH; 2.4 ppbv	1.1×10^{-5} 4.7×10^{-5} 5.1×10^{-5} 1.5×10^{-4} 5.9×10^{-4}	努森池, T-FTIR, UV-vis	Li et al., 2001
有机酸					
甲酸	SiO ₂ α -Al ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃	0% RH; 8 ppbv	2.4×10^{-4} 2×10^{-3} 1.9×10^{-3}	努森池, T-FTIR	Carlos-Cuellar et al., 2003
甲酸	CaCO ₃	0–94% RH; 8 ppbv (KC); 数百 ppmv (FTIR)	0% RH: 3×10^{-3}	努森池, T-FTIR, ATR-FTIR	Al-Hosney et al., 2005
乙酸	CaCO ₃	0–53% RH; 13 和 180 ppmv	0% RH: $\geq 5 \times 10^{-6}$	烟雾箱 /FTIR	Prince et al., 2008
甲酸 乙酸 丙酸	α -Al ₂ O ₃	0–95% RH; 5 ppmv	0% RH: 2.37×10^{-7} 0% RH: 5.99×10^{-7} 0% RH: 3.03×10^{-7}	DRIFTS	Tong et al., 2010
甲酸 乙酸 丙酸 丁酸	钠基蒙脱石	0–45% RH; 130 ppbv (C1–C3); 13 ppbv (C4); 212 K	$(1.7–2.3) \times 10^{-5}$ $(1.3–6) \times 10^{-5}$ $(5.4–6.2) \times 10^{-5}$ $(2.2–22) \times 10^{-5}$	努森池/ FTIR	Hatch et al., 2007
醇类					
甲醇	SiO ₂ α -Al ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃	0% RH; 2.6 ppbv (努森池); 40 ppmv (FTIR)	4×10^{-6} 1×10^{-4} 1.9×10^{-4}	努森池, T-FTIR	Carlos-Cuellar et al., 2003
正丙醇 异丙醇	TiO ₂ TiO ₂ /KNO ₃	0% RH; 1–2 ppmv; 光照	dark: $\sim 6 \times 10^{-5}$	光反应努 森池	Styler and Donaldson, 2011

注： $\gamma_{0,BET}$: 基于颗粒物 BET 表面积得到的初始摄取系数。DRIFTS: 漫反射傅里叶变换红外光谱; T-FTIR: 透射傅里叶变换红外光谱; ATR-FTIR: 衰减全反射红外光谱仪; CWFT: 内壁涂层流动管; HPLC: 液相色谱; IC: 离子色谱; UV-vis: 紫外可见光谱; MACR: 甲基丙烯醛; MVK: 甲基乙烯基酮。反应温度若没有特别说明均在~298 K。

a. 反应产物与反应机理

OVOCs 非均相反应反应产物及机理与颗粒物种类密切相关。在中性 SiO_2 颗粒物上, OVOCs 主要通过表面 $-\text{OH}$ 基团形成氢键的形式物理吸附于颗粒物表面 (Li et al., 2001; Carlos-Cuellar et al., 2003; Chen et al., 2008a; Jie et al., 2008), 而在矿质活性组分颗粒物 (如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaCO_3) 上, OVOCs 主要与表面各种活性位点 (如金属离子酸性位、碱性 $-\text{OH}$ 基团、活性晶格氧等) 发生不可逆反应, 生成其它 OVOCs、羧酸盐以及更大分子量有机物 (Higher molecular weight compounds, HMCs) 等 (Li et al., 2001; Carlos-Cuellar et al., 2003; Al-Hosney et al., 2005; 徐冰焯等, 2006; Xu et al., 2010; Prince et al., 2008; Tong et al., 2010)。

此外, OVOCs 种类不同, 反应产物及机理存在很大差异。甲醛 (HCHO) 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 表面反应主要转化为甲酸盐 (Li et al., 2001; Carlos-Cuellar et al., 2003; 徐冰焯等, 2006; Xu et al., 2010); 其中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面酸性位金属离子与活性氧原子可能是醛类物质氧化生成有机酸的重要活性位点。醛类物质吸附于金属离子酸性位后, 被氧化为中间产物二氧亚烷基, 二氧亚烷基进一步氧化生成羧酸 (盐) (徐冰焯等, 2006)。而在 TiO_2 上, 黑暗条件下 Ti^{4+} Lewis 酸性位和 $-\text{OH}$ Lewis 碱性位起到了重要作用。醛类物质吸附于表面后可能主要通过 Cannizzaro 歧化反应生成羧酸盐和醇盐 (Xu et al., 2010)。另外, α 碳位上含有 H 原子的醛酮化合物在含碱性位或酸性位的矿质颗粒物表面还可通过与自身或表面其他醛酮化合物发生醇醛缩合反应 (Aldol condensation) 生成分子量比前体反应物更大的不饱和有机物 (反应 R1.12)。如 Li et al. (2001) 发现, 乙醛、丙醛和丙酮在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaO 颗粒物上可能通过发生醇醛缩合反应生成巴豆醛、异丙叉丙酮、异佛尔酮等不饱和有机物。



此外, 氧化剂的存在对醛酮类物质与矿质颗粒物反应的产物与机理具有重要影响。如 Chen et al. (2008) 发现, 在 O_3 存在条件下, 甲基丙烯醛 (MACR) 和甲基乙烯基酮 (MVK) 在 SiO_2 颗粒物表面可发生非均相氧化反应生成有机酸、

羰基化合物和过氧化物等一系列产物,而且甲基过氧化氢(MHP)(MACR: ~24%; MVK: ~13%)和羟甲基过氧化氢(HMHP)(MACR: ~3%; MVK: ~10%)的产率远高于 MACR/MVK 与 O_3 气相反应产率(MACR: ~9% MHP, ~1% HMHP; MVK: ~8.5% MHP, ~0.8% HMHP)。

有机酸在矿质颗粒物上的反应主要表现为酸碱反应。在活性矿质氧化物(如 Al_2O_3)和铝硅酸盐(如蒙脱石)颗粒物上,主要通过表面碱性-OH 基团反应转化为相应的羧酸盐和 H_2O (Tong et al., 2010)。在碳酸盐颗粒物上,低湿度条件下有机酸可与颗粒物表面 $Ca(OH)(HCO_3)$ 物种反应生成羧酸盐、 H_2CO_3 或 H_2O , 而 H_2CO_3 在吸附水的作用下进一步分解为 CO_2 和 H_2O 。在高湿度下,有机酸和 $CaCO_3$ 颗粒物则发生典型的酸碱反应(Al-Hosney et al., 2005; Prince et al., 2008)。

光照对 OVOCs 在含 TiO_2 矿质颗粒物上的非均相反应产物和反应机理具有重要影响。在黑暗条件下,醛类物质在 TiO_2 上主要发生 Cannizzaro 歧化反应;而在光照条件下, TiO_2 表面光致空穴电子对参与的氧化还原反应对醛类物质的转化为羧酸盐和醇盐起主导作用(Xu et al., 2010; Sassine et al., 2010)。另外,在黑暗条件下,醇类物质可能主要转化为相应的醇盐,而在光照条件下主要发生光催化氧化反应生成相应的醛或酮(Styler and Donaldson, 2011)。而且当 TiO_2 颗粒物表面存在还原性物质或其他光化学活性物质时,表面对 OVOCs 的催化氧化能力将显著提高。如 Styler and Donaldson (2011) 发现, TiO_2 颗粒表面覆盖上一层硝酸银或硝酸钾后,由于 Ag^+ 抑制了光致空穴电子对的复合以及硝酸根离子转化为 NO_3 自由基,丙醇和异丙醇在颗粒物上光催化氧化生成丙醛和丙酮的效率显著提高。

除了光照外,湿度和温度会影响一些 OVOCs 在矿质颗粒物上的非均相反应产物及机理。例如,在湿空气条件下,MACR 和 MVK 在 SiO_2 颗粒物表面非均相臭氧氧化生成甲醛、 H_2O_2 和 HMHP 的产率显著增加,而 MHP 的产率则明显降低(Chen et al., 2008a)。干态下, $CaCO_3$ 与有机酸非均相反应生成一层 H_2CO_3 覆盖在颗粒物表面,阻碍进一步反应的发生。在湿态条件下,表面吸附水可促进 H_2CO_3 的分解,同时可提高反应产物羧酸钙的流动性,使其在表面形成微晶或液团,从而导致新的 $CaCO_3$ 表面暴露于有机酸气体中,促使反应进一步进行。而且当湿度足够高时(如高于羧酸钙的潮解点),由于羧酸钙的潮解,反应不仅限

于颗粒物表层，还可持续在体相发生，直到整个 CaCO_3 颗粒完全转化为羧酸钙液滴 (Al-Hosney et al., 2005; Prince et al., 2008)。

b. 摄取系数

如表 1-2 所示，目前 OVOCs 在各种矿质组分颗粒物上的摄取系数主要由努森池和 FTIR-流动反应器两种方法得到。如 1.3.1 节所述，这两种方法在摄取系数的测定上均存在较大的不确定性，而且由于它们在实验条件（压力、反应气体浓度）、测量原理和时间分辨率等方面的巨大差异，所获得的摄取系数可比性差（相差约 2–4 个数量级）。然而，通过比较相同研究方法得到的摄取系数可以发现，矿质颗粒物对有机酸的反应活性似乎高于醛酮类和醇类物质，各种矿质活性组分颗粒物对醛类物质的反应活性存在较大差别（摄取系数相差约 1–2 个数量级），而对有机酸反应活性的差别相对较小（摄取系数的差别在 3 倍以内）。

研究发现，湿度对 OVOCs 与矿质颗粒物的非均相反应具有重要影响。由于表面吸附水对活性位点的消耗，各种矿质颗粒物对醛酮类物质的反应活性与 RH 呈反相关关系。例如，Chen et al. (2008) 和 Jie et al. (2008) 发现，MACR、MVK 和丙酮在 SiO_2 上的摄取随 RH 的升高而明显减小。Xu et al. (2010) 也发现，HCHO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的反应性摄取系数随 RH 显著下降。与醛类物质不同，湿度对有机酸在矿质颗粒物上非均相反应的影响与颗粒物的种类有关。对于 CaCO_3 颗粒物，如上文所述，湿态条件下，水的存在使反应不只限于表面，而且还可进入颗粒物体相，因而可显著提高颗粒物对有机酸的摄取 (Al-Hosney et al., 2005; Prince et al., 2008)。对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，低湿度条件下 (< 20% RH) 表面发生羟基化形成反应活性位-OH 基团，随着湿度进一步升高，表面-OH 基团又逐渐被吸附水消耗，因此导致颗粒物对有机酸的摄取可能存在拐点。如 Tong et al. (2010) 发现，在 20% RH 时，C1–C3 有机酸在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上摄取系数最大，当大于 20% RH 时，摄取系数与 RH 呈反相关。

此外，光照可显著提高含 TiO_2 颗粒物对 OVOCs 的反应活性。如 Xu et al. (2010) 和 Sassine et al. (2010) 研究发现，光照条件下， TiO_2 颗粒物对 HCHO 的摄取能力显著提高，而且摄取系数随紫外辐射 (365 nm) 强度呈线性增长。

c. 大气影响

Carlos-Cuellar et al. (2003) 利用盒子模式研究发现, 在矿质颗粒物丰富的地区, 甲醛、丙醛和丙酮等羰基化合物以及乙酸在沙尘颗粒物上非均相反应去除速率可与气相去除途径 (光解反应及 OH 自由基反应) 竞争。Paulot et al. (2011) 利用 GEOS-Chem 化学传输模式研究了大气甲酸和乙酸的全球收支, 结果显示矿质的摄取对全球甲酸和乙酸汇的贡献约为 2–3%, 而在干旱和半干旱及附近地区更加重要。OVOCs 是大气光化学反应的重要活性物种, 它们在大气中归趋的变化对大气氧化能力和光化学污染的形成具有重要影响。Zhu et al. (2010) 利用盒子模式研究了沙尘气团对北京地区对流层大气化学的影响, 发现沙尘颗粒物对 HCHO 的摄取对 HO_x 自由基浓度具有显著影响, 但是敏感性分析发现 HCHO 摄取系数的选取会给对模式结果带来很大不确定性。

外场观测研究显示, 矿质颗粒物经常含有各种有机酸组分。如 Lee et al. (2002) 对美国亚特兰大地区大气气溶胶研究发现, 95% 的矿质颗粒物上含有水溶性有机酸。Falkovich et al. (2004) 发现长距离输送的矿质颗粒物上吸附有大量的甲酸、乙酸和乙二酸, 且其浓度与环境湿度呈正相关, 表明水可以促进矿质颗粒物对有机酸的摄取。本研究对在北京地区采集的沙尘暴颗粒物分析发现, 颗粒物上含有丰富的甲酸、乙酸和乙二酸。这些有机酸除了来自对有机酸气体的直接摄取外, 还可能来自醛酮物质在矿质颗粒物上的非均相反应 (徐冰焯等, 2006; Chen et al., 2008a), 但是后者的贡献需要进一步评估。由于有机酸具有较大的水溶性, 它们在矿质颗粒物上的积聚可提高颗粒物的吸湿性和 CCN 活性。如 Ma et al. (2012a) 研究发现, CaCO₃ 与乙酸反应生成的 Ca(CH₃C(O)O)₂/CaCO₃ 内混颗粒物的吸湿特性与 Ca(CH₃C(O)O)₂ 颗粒物十分相近, 在 88% RH 时可发生潮解。

总体上, 现有的研究主要集中在 OVOCs 与矿质颗粒物非均相反应动力学和机理上, 对反应导致的颗粒物吸湿性、CCN 和 IN 活性、光学性质变化的研究很少。此外, 现有研究结果尤其是摄取系数还存在很大不确定性。因此, OVOCs 与矿质颗粒物非均相反应的大气影响需要进一步的实验证据和模型评估。

d. 存在的问题

虽然近年来研究已经取得了一定进展, 目前人们对 OVOCs 与大气矿质颗粒物非均相反应的认识相当有限, 这主要表现为以下几个方面: (i) 从测定摄取系

数来看, 目前 OVOCs 在各种矿质颗粒物上的摄取系数主要由努森池和 FIIR 两种方法得到。如 1.3.1 节所述, 这两种方法在摄取系数的测定上均存在较大的不确定性, 而且由于它们在实验条件(如压力、反应气体浓度)、测量原理和时间分辨率等方面的巨大差异, 所获得的摄取系数可比性差(相差约 2–4 个数量级)。

(ii) 从研究的颗粒物对象来看, 目前的研究主要集中在 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等几种矿质组分颗粒物上, 缺乏对实际矿质颗粒物的研究。虽然对单组分颗粒物的研究有助于认识非均相反应机理, 但单组分矿质颗粒物活性与实际沙尘颗粒物的总体活性可能存在差别, 因此需谨慎对待利用单组分颗粒物获得的摄取系数。(iii) 从考察的反应气体组分来看, 目前的研究主要是单一 OVOC 与矿质颗粒物反应, 很少考虑多组分之间的协同作用, 然而这种协同作用可能普遍存在, 如 O_3 可以促使吸附于 SiO_2 颗粒物上的 MACR 和 MVK 生成 SOA 组分或前体物 (Chen et al., 2008a)、 HNO_3 可以显著提高乙酸在 CaCO_3 颗粒物上的摄取 (Prince et al., 2008)。(iv) 从采用的实验条件来看, 当前 OVOCs 与矿质颗粒物的反应研究主要在干态或低湿度条件下进行的, 典型环境湿度对反应的影响还不够明确。此外, 光照会影响很多含铁和含钛矿质颗粒物的反应活性, 但目前关于这些颗粒物大气非均相光化学反应的研究很少。

1.4.4 过氧化氢反应

外场观测结合模式研究表明, 矿质颗粒物上非均相反应可能是大气 H_2O_2 一条重要的去除途径 (de Reus et al., 2005)。然而, 深入认识 H_2O_2 与大气矿质颗粒物非均相反应及其大气重要性需要细致的实验室模拟研究。最近三年来, H_2O_2 在大气矿质颗粒物上非均相反应的实验室研究才开始受到人们的关注。表 1-5 总结了目前为止国内外的这些非均相反应有关研究结果(没有包含本学位论文同期发表的结果)。

表 1-5 H_2O_2 与矿质颗粒物大气非均相反应研究概况

颗粒物	实验条件 $\text{RH}/\text{T}/[\text{H}_2\text{O}_2]$	摄取系数	研究方法	反应产物	文献
TiO_2	15–70% RH; 167 ppbv	$\gamma_0: (15.3\text{--}5.0)\times 10^{-4}$	AFT-CIMS	未测定	Pradhan et al., 2010a
撒哈拉沙尘 戈壁沙尘	15–70% RH; 167 ppbv	$\gamma_0: (3.3\text{--}6.0)\times 10^{-4}$ $\gamma_0: (6.2\text{--}9.4)\times 10^{-4}$	AFT-CIMS	未测定	Pradhan et al., 2010b
SiO_2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MgO	0% RH; 几十 ppbv	$\gamma_0: 5.2\times 10^{-5}$ $\gamma_0: 1.0\times 10^{-4}$ $\gamma_0: 9.7\times 10^{-5}$ $\gamma_0: 1.7\times 10^{-4}$	努森池 -MS	O_2 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Wang et al., 2011
SiO_2 CaCO_3	0% RH; 30 ppbv 253–313 K;	$\gamma_0: (12.6\text{--}6.1)\times 10^{-5}$ $\gamma_0: (7.1\text{--}3.0)\times 10^{-4}$	努森池 -MS	未检测到	Zhou et al., 2012
TiO_2	0% RH; 1.2 ppmv 光照 (375 nm)	未测定	CRDS	HO_2 自由基	Yi et al., 2012
TiO_2	1–82% RH; 20 ppbv; 光照 (315–400 nm)	$\gamma_{0,\text{dark}}: (20\text{--}2.5)\times 10^{-4}$ $\gamma_{\text{ss,dark}}: \leq 2\times 10^{-5}$ $\gamma_{\text{ss,light}}: 4.1\times 10^{-3}$	CWFT-MS	HO_2 自由基	Romanias et al., 2012

注：表中未包括本学位论文同期发表结果。 γ_0 ：初始摄取系数； γ_{ss} ：稳态摄取系数。AFT-CIMS：气溶胶流动管-化学离子质谱法；CWFT-MS：内壁涂层流动管-质谱法；CRDS：光腔衰荡光谱。如未作特别说明， γ 均为无光照、~298 K条件下测定的摄取系数。

a. 反应产物与反应机理

目前，关于 H_2O_2 与矿质颗粒物非均相反应的研究主要集中在摄取系数的测定上，除了 TiO_2 外，缺乏对反应机理的详细研究。Wang et al. (2011) 和 Zhou et al. (2012) 利用努森池研究了干态条件下 H_2O_2 与多种矿质组分颗粒物的非均相反应，发现 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上反应具有一定的催化性，反应可以产生 O_2 ； $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 催化活性相对较低；而 SiO_2 和 CaCO_3 不具备催化活性， H_2O_2 在其表面主要发生物理吸附。但是，到目前为止， H_2O_2 与这些矿质颗粒物的具体反应机理尚不清楚，物理吸附和化学转化对 H_2O_2 摄取的贡献缺乏定量研究。

b. 摄取系数

如表 1-5 所示，除 SiO_2 颗粒物外， H_2O_2 在各矿质颗粒物上的初始摄取系数

在 10^{-4} 量级。相对湿度对颗粒物摄取活性具有显著影响。在高活性 TiO_2 上, H_2O_2 摄取受颗粒物表面化学活性主导, 湿态条件下表面吸附水竞争消耗表面活性位点而抑制了 H_2O_2 的摄取 (Pradhan et al., 2010a)。实际沙尘颗粒物化学活性相对较低而表面亲水性相对较高, 此时 H_2O_2 摄取主要受颗粒物表面吸附水含量主导, 因此湿态条件下表面水含量的增大有利于 H_2O_2 的摄取 (Pradhan et al., 2010b)。然而, 湿度对 H_2O_2 在其它矿质颗粒物 (如 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MgO 和 CaCO_3) 上非均相反应的影响目前还不清楚。对于 TiO_2 颗粒物, 光照可以显著提高其反应活性, H_2O_2 稳态摄取系数增大 2 个数量级以上 (Romanias et al., 2012)。但实际沙尘与实验中使用的纯 TiO_2 颗粒物在 TiO_2 的含量和混合状态上均存在很大差别, 因此实际沙尘对 H_2O_2 的光化学反应活性需要进一步研究。此外, 研究发现, 矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取与温度存在一定的依赖关系, 低温条件下 H_2O_2 在矿质颗粒物上的摄取更为明显 (Romanias et al., 2012; Zhou et al., 2012)。

c. 存在的问题

目前, H_2O_2 在大气矿质颗粒物上的非均相化学反应还有很多问题尚不清楚。虽然对 H_2O_2 与实际沙尘的反应已有报道, 但实际沙尘的组分十分复杂, 与其来源和大气传输途径密切相关 (Usher et al., 2003a; Formenti et al., 2010), 而且不同沙尘组分对 H_2O_2 的活性存在差异, 因此很有必要深入开展 H_2O_2 与实际沙尘非均相反应研究, 以更准确地评估实际大气中这一非均相反应的重要性。矿质颗粒物在大气传输过程中会发生老化, 其物理化学性质 (如吸湿性和反应活性) 会发生变化, 但是目前很少考虑老化矿质颗粒物的非均相反应活性。另外, H_2O_2 被矿质颗粒物摄取后, 在颗粒物表面具有何种转化特征 (如反应机理), 对颗粒物物理化学性质有何种影响尚不清楚。 H_2O_2 自身是大气重要的氧化剂, 它通过大气气相和液相化学过程对更强氧化剂 OH 自由基也有重要贡献 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Herrmann et al., 2005)。如果 H_2O_2 在大气矿质颗粒物上非均相反应可产生 OH 自由基, 那么 H_2O_2 的存在可能会促进大气 OVOCs 在矿质颗粒物表面的非均相氧化, 但是这一作用目前还不清楚。近年来大气颗粒物健康效应受到广泛关注, 其中颗粒物中活性氧物种 (ROS) 可能危害人体健康, 而 H_2O_2 和 OH 自由基均为重要的 ROS 物种 (如甲基过氧化氢, MHP), 它们氧化有机物生成的有机过氧化物也是 ROS 物种, 但目前对于 H_2O_2 与矿质颗粒物非均相反应如何

影响 ROS 并不清楚。

因此，要深入认识 H_2O_2 在大气矿质颗粒物表面非均相化学行为及其环境与健康影响，还有很多重要的科学问题值得研究。

1.5 本论文研究工作

1.5.1 研究意义

作为一个复杂的环境体系，对流层大气中包含着丰富的气态和颗粒态物质，这些物质彼此之间相互作用和耦合，使得大气化学过程更为复杂。大气气态和颗粒态物质之间的相互作用，一方面改变痕量气体收支，另一方面改变颗粒物自身的物理和化学性质（如光散射和吸收、吸湿性、化学组成、反应活性和毒性等），从而对大气氧化能力、区域空气质量、气候变化和人体健康均具有重要影响。然而，大气气态和颗粒态物质之间相互作用的机制十分复杂，目前人们对其认识还十分有限，因此当前成为国内外大气环境化学研究的前沿和亟需解决的重要科学问题。

H_2O_2 作为大气中一种重要的痕量活性气体，在酸沉降、二次颗粒物的形成和 HO_x 自由基循环等大气化学过程中起着重要作用。 H_2O_2 在大气中的源汇机制及化学行为一直以来受到广泛关注。最近观测与模式研究发现， H_2O_2 与大气颗粒物之间可能存在着某种相互作用，但目前这一相互作用的机制还不清楚。鉴于 H_2O_2 在大气化学过程中的重要作用，有必要深入研究 H_2O_2 与大气颗粒物之间的相互作用规律，以更深入地理解和认识大气氧化剂循环、二次颗粒物的形成、酸沉降以及气候变化等环境问题。

矿质颗粒物是大气中一种重要的颗粒物。无论是从排放源的分布还是从传输范围来看，矿质颗粒物的影响都具有区域性和全球性。矿质颗粒物通常具有一定的化学反应活性，在大气传输过程中可与各种痕量活性气体相互作用，发生非均相反应，影响大气化学平衡以及矿质颗粒物的环境、气候和健康效应。

近年来，我国区域大气复合污染日益严重，主要表现为雾霾频发，大气中高浓度颗粒物与气态污染物共存，彼此之间发生复杂的相互作用。大气颗粒物表面非均相反应可能已成为大气复合污染的重要形成机制。现有的观测研究发现，矿

质颗粒物已成为我国很多地区复合型污染大气的重要组分。例如，北京地区大气中矿质颗粒物占 $\text{PM}_{2.5}$ 比重年平均值可高达 24%，且呈现出明显的季节变化，其中春季最高（平均为 33%）、秋季和冬季次之（平均分别为 29%和 24%），夏季最低（平均为 8%）（Zhang et al., 2013），在春季沙尘暴期间矿质颗粒物在 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中所占比例均可达到 70–80%以上（Sun et al., 2005; Wu et al., 2009），而非沙尘暴期间矿质颗粒物占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 TSP 的比重可分别高达 43%和 51%（Sun et al., 2005）。在上海地区春季大气中，沙尘暴期间矿质颗粒物可占总悬浮颗粒物（TSP）的 60%，而在非沙尘暴期间可高达 38%（Huang et al., 2010）。甚至在重庆地区，受沙尘传输影响，春季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿质颗粒物浓度平均可达 $20\text{--}30\ \mu\text{g m}^{-3}$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 15–20%（Zhao et al., 2010）。

因此，深入研究 H_2O_2 与矿质颗粒物的耦合相互作用具有典型的大气意义，有助于深入认识 H_2O_2 的大气化学行为及其环境影响；而在我国广大地区大气矿质颗粒物浓度很高的条件下，这一研究对于认识 H_2O_2 和矿质颗粒物以及其它气态污染物与颗粒物之间的耦合相互作用在我国大气复合污染形成中的作用具有重要的现实意义。

1.5.2 科学问题

针对 H_2O_2 在大气矿质颗粒物上非均相反应的研究现状和存在的问题（详见 1.4.4 节），本研究将探讨以下几个科学问题：

（1）实际沙尘颗粒物对 H_2O_2 具有怎样的摄取动力学特征？该非均相摄取对大气 H_2O_2 的去除是否重要？

（2）大气老化对矿质颗粒物与 H_2O_2 非均相反应活性有何影响？

（3） H_2O_2 在矿质颗粒物上的转化特征和反应机理是什么？反应中是否会产生 OH 自由基？

（4）如果 H_2O_2 在矿质颗粒物表面可产生 OH 自由基，对大气中 OVOCs 在矿质颗粒物上的非均相氧化有何作用？

1.5.3 研究内容

针对以上提出的需要解决的关键科学问题，本论文在建立可靠实验方法的基础上，主要开展 H_2O_2 与实际沙尘反应、 H_2O_2 与矿质组分颗粒物反应、 H_2O_2 与老化矿质颗粒物反应以及 H_2O_2 和 OVOCs 混合气体与矿质颗粒物反应四个方面的研究。图 1-8 给出了这四个方面研究内容之间的内在联系。

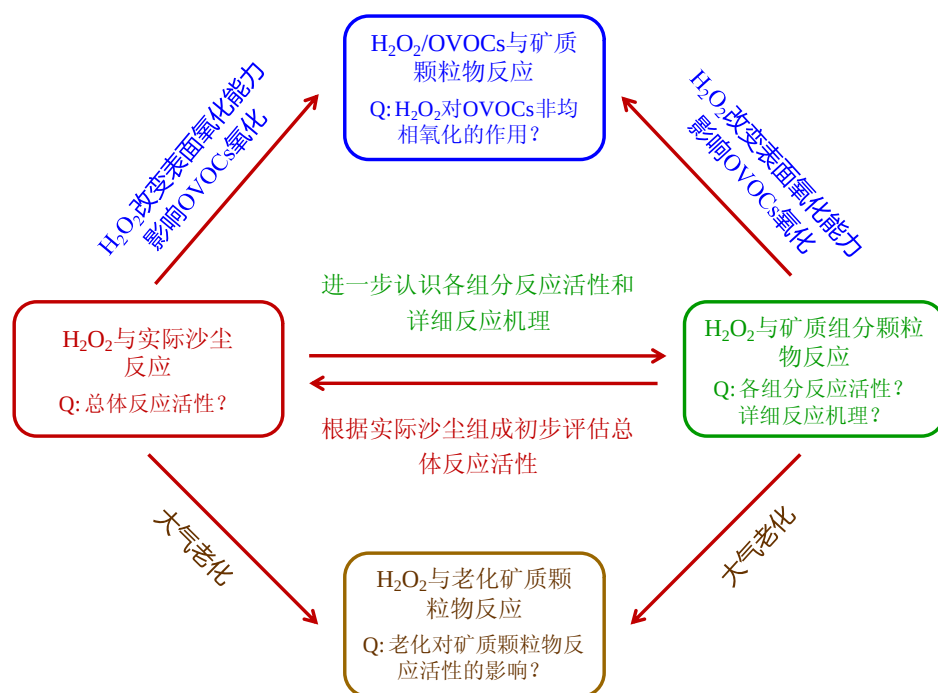


图 1-8 本论文主要研究内容之间的关系图。Q 代表需要回答的科学问题。

研究 H_2O_2 与实际沙尘颗粒物非均相反应，获得可靠的摄取系数，有助于了解实际沙尘的总体反应活性和非均相反应的大气重要性。但实际沙尘颗粒物的组成十分复杂，不同来源、经历不同传输路径和传输时间的沙尘颗粒物组分存在明显差异（Formenti et al., 2011），而且各种组分的反应活性存在较大差别，这给详细研究实际沙尘表面非均相反应机理带来困难。研究 H_2O_2 与典型矿质组分颗粒物的非均相反应，一方面助于认识非均相反应的详细机理，另一方面有助于理解各种矿质组分的反应活性。在获得不同来源沙尘颗粒物组成信息的基础上，根据各组分的反应活性，可以反过来初步评估具有不同组成的实际沙尘颗粒物的总体反应活性。因此，使用实际沙尘颗粒物反应研究与矿质组分颗粒物反应研究相结合的方法将有助于更全面地了解大气矿质颗粒物表面非均相化学行为。另外，考虑到矿质颗粒物的大气老化可能导致其反应活性发生变化，以及 H_2O_2 可能改变矿质颗粒物表面氧化能力而影响 OVOCs 的非均相氧化，需要开展 H_2O_2 与老

化矿质颗粒物非均相反应和 H_2O_2 /OVOCs 混合气体与矿质颗粒物非均相反应的研究。

本论文选取了两种实际沙尘颗粒物（亚洲沙尘暴颗粒和标准黄沙颗粒）和多种典型矿质组分颗粒物（ SiO_2 、高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaCO_3 ），研究它们与 H_2O_2 或 H_2O_2 /OVOCs 混合气体的非均相反应。另外，本论文选取甲基丙烯醛（MACR）作为 OVOCs 的代表。MACR 是大气中非常重要的羰基化合物，全球大气中主要来自异戊二烯的大气氧化，城市地区还来自于机动车的直接排放（Biesenthal and Shepson, 1997）。异戊二烯的全球排放量约为 $500\text{--}750 \text{ Tg yr}^{-1}$ （Guenther et al., 2006），其氧化生成 MACR 的摩尔产率约为 20–28%（Atkinson and Arey, 2003）。因而可以估计 MACR 全球大气总量在 100 Tg yr^{-1} 以上。除了大气总量巨大外，MACR 含有一个羰基和一个碳碳双键，因而具有很高的反应活性，对大气光化学过程和 SOA 的生成具有重要作用（Kroll et al., 2006; El Haddad et al., 2009; Zhang et al., 2010; Zhang et al., 2012）。因此，研究 H_2O_2 /MACR 混合气体与矿质颗粒物非均相反应对深入认识 MACR 的大气化学行为及环境影响具有重要意义。

本论文的研究内容包括：

（1）实验方法建立和改进

优化和改进本研究组原有非均相反应实验装置，进一步提高其可靠性和可操作性。建立可靠的摄取系数测定方法；建立活性气体（如 H_2O_2 、甲基丙烯醛和 HNO_3 等）发生方法。

（2）过氧化氢与实际沙尘颗粒物的反应

研究 H_2O_2 在实际沙尘颗粒物表面的非均相反应，测定 H_2O_2 在实际沙尘颗粒物上的摄取系数，并考察相对湿度对 H_2O_2 摄取的影响。

（3）过氧化氢与矿质组分颗粒物的反应

研究 H_2O_2 在典型矿质组分颗粒物表面的非均相反应，考察相对湿度对反应的影响，量化 H_2O_2 在颗粒物表面的物理吸附和化学转化对其摄取的贡献，检测 H_2O_2 在颗粒物上反应是否产生 OH 自由基，并探讨 H_2O_2 在矿质颗粒物上的非均

相反应机理。

(4) 过氧化氢与老化矿质组分颗粒物的反应

研究 H_2O_2 在大气典型酸性气体 HNO_3 和 SO_2 老化的矿质组分颗粒物上的非均相反应, 测定不同相对湿度和颗粒物老化程度下, H_2O_2 在老化颗粒物上相对于新鲜颗粒物的摄取系数 ($\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$), 探讨大气老化对矿质颗粒物反应活性的影响。

(5) 过氧化氢与 MACR 混合气体与矿质组分颗粒物的反应

研究 H_2O_2 与 MACR 混合气体在典型矿质组分颗粒物表面的非均相反应, 通过对比有无 H_2O_2 气体共存时 MACR 在矿质颗粒物上的非均相摄取和化学转化特征以及产物分布, 考察 H_2O_2 对 MACR 在矿质颗粒物上非均相反应的作用, 并且探讨 H_2O_2 共存时, MACR 在矿质颗粒物上的非均相反应机理。

(6) 过氧化氢在矿质颗粒物上非均相反应的环境影响

根据实验结果, 探讨 H_2O_2 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MACR}$ 混合气体在矿质颗粒物上非均相反应的环境影响, 评估典型大气条件下这些非均相反应对大气 H_2O_2 和 MACR 去除以及颗粒相小分子有机酸生成的贡献。

第2章 实验方法

2.1 常压流动反应装置

建立可靠的实验装置是实验室研究大气非均相反应的第一步。本研究根据需要,优化和改进了本研究组原有的主要用于研究大气非均相反应机理的网涂敷颗粒物反应器,搭建了主要用于测定大气非均相反应动力学的膜分散颗粒物反应器。以上述两种反应器为核心,构建常压流动反应装置体系。该体系由三个部分组成:反应器、配气系统及样品收集系统(图 2-1)。各部分之间的连接均使用硬质玻璃管或 Teflon 管,玻璃管与 Teflon 管间的连接用氟橡胶圈进行密封。气路中所使用的阀均为无油真空阀。

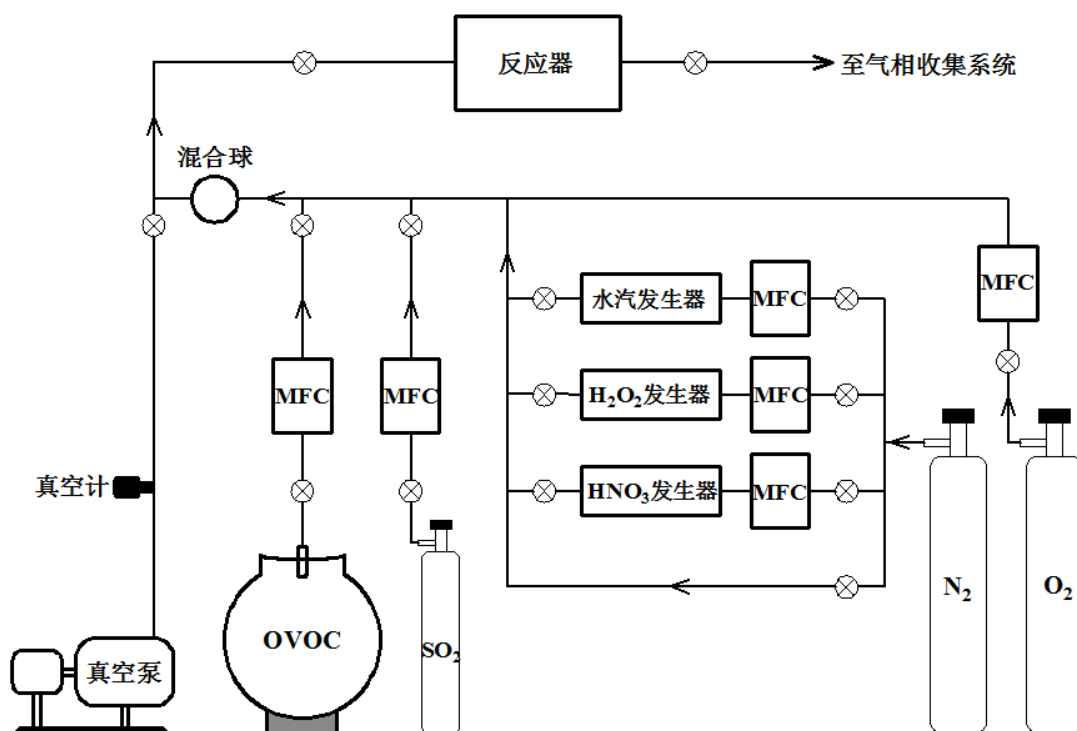


图 2-1 常压流动反应装置原理示意图。MFC: 质量流量计; OVOC: 含氧挥发性有机物。

2.1.1 反应器

(1) 膜分散颗粒物反应器

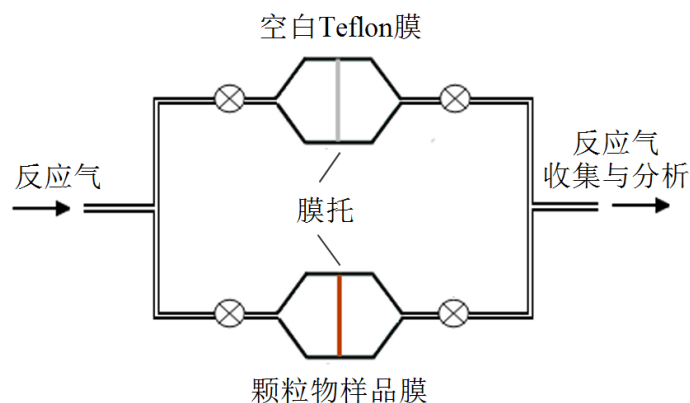


图 2-2 膜分散颗粒物反应器原理示意图。

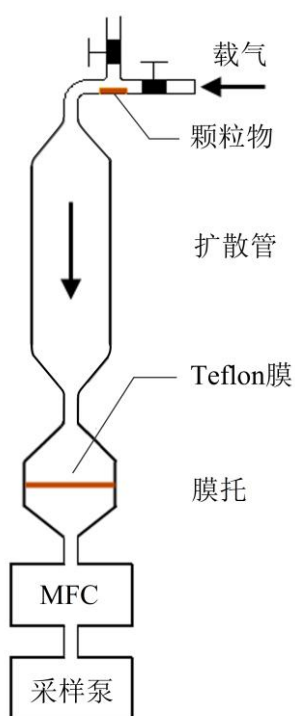


图 2-3 颗粒物再悬浮与采集原理示意图。MFC：质量流量计。

膜分散颗粒物反应器主体部分是两个并联的全氟烷氧基树脂膜托（图 2-2）。实验时，一个膜托中放置一张经再悬浮方法分散采集了颗粒物样品的 Teflon 膜（ $\phi 47$ mm, Whatman）上，另一个膜托中放置一张相同的空白 Teflon 膜。通过阀切换，一定浓度反应气交替经过分散有颗粒物的膜和空白膜。测量经过这两种膜尾气中反应气含量的差值得到颗粒物对反应气的摄取量。反应气稀释于合成空气中，以 16.7 slm（standard liter per minute）通过膜。

颗粒物再悬浮与采集装置原理示意图见图 2-3。称取一定质量的颗粒物

(0.2–1.0 mg) 置于装置顶端弯管入口处, 打开采样泵 (流量为 16.7 slm), 颗粒物样品在气流带动下经过扩散管 (内径 45 mm) 悬浮分散后被采集于 Teflon 膜上。采集后, 称量含颗粒物的 Teflon 膜, 密封保存待用。称重结果显示, 该方法对矿质颗粒物的采集效率 >90%。

再悬浮膜分散方法使颗粒物高度分散开来, 保证了颗粒物与反应气比较充分地碰撞接触。在估算摄取系数时, 参与反应的颗粒物有效表面积通常用颗粒物的 BET 表面积来代表, 很显然, 与传统的堆积颗粒物方法相比, 膜分散法中颗粒物有效表面积更接近于 BET 表面积, 从而得到的摄取系数更接近实际大气情况。

膜分散颗粒物反应器应用于测定 H_2O_2 以及 H_2O_2 共存条件下 MACR 在实际沙尘和 (或) 矿质组分颗粒物上的摄取系数。颗粒物有效表面积根据膜上颗粒物的质量和颗粒物样品的 BET 比表面积计算得到。

(2) 网涂敷颗粒物反应器

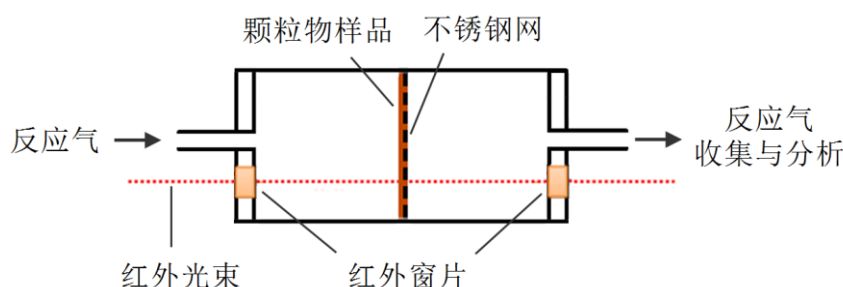


图 2-4 网涂敷颗粒物反应器原理示意图。

网涂敷颗粒物反应器主体部分为圆柱体石英管 (长 15 cm, 内径 3.3 cm)。石英管两端固定有透红外光的 ZnSe 窗片, 中部是可拆卸的不锈钢网 (图 2-4)。颗粒物样品均匀地涂敷于 250 目的不锈钢网上, 该网平面与石英圆柱体轴线垂直。实验时, 将反应器固定在 FTIR 光谱仪样品仓的支架上, 使红外光经 ZnSe 窗片垂直地透过金属网。FTIR 光谱原位监测反应进程和颗粒物表面物种的变化。在典型实验条件下, 反应气总流量为 400 sccm (standard cubic centimeters per minute), 反应管中气体流动状态为层流 (雷诺数 $\text{Re} = \sim 16$)。反应气和产物经收集后用在线或离线方法分析。

网涂敷颗粒物反应器应用于研究 H_2O_2 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OVOC}$ 混合气体与各种矿质

组分颗粒物非均相反应机理以及酸性气体老化对矿质颗粒物摄取 H_2O_2 活性的影响。

本研究中，各种非均相反应实验均在常温 ($298 \pm 2 \text{ K}$)、常压和避光条件下进行。反应氛围为合成空气 ($80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$) 以及不同相对湿度。

2.1.2 配气系统

(1) H_2O_2 气体发生

根据需要使用了两种 H_2O_2 气体发生方法：鼓泡管法和扩散管法。鼓泡管法用于研究非均相反应机理。先将 50%wt H_2O_2 溶液注入鼓泡管，往管中通入 100 sccm 高纯 N_2 在 4°C 冷水浴中对 H_2O_2 溶液进行浓缩。反应实验时，取 10 ml 浓缩后的 H_2O_2 溶液置于另一鼓泡管 (4°C 水浴)，往管中通入 20–30 sccm 高纯 N_2 将 H_2O_2 气体带出，进入反应器前与一定流量的合成空气 ($80\% \text{ N}_2$ 和 $20\% \text{ O}_2$) 混合，得到浓度为几个 ppmv 的 H_2O_2 流动反应气。扩散管法研究非均相反应动力学 (测定摄取系数)。扩散管法利用一定浓度的液态物种在一定温度和压力下，其饱和蒸汽的扩散率保持不变的原理。从扩散管中扩散出来的连续稳定的目标物种蒸汽经过稀释得到一定浓度的流动标准气体。将 2 ml 30% wt H_2O_2 溶液注入毛细管内径为 $\phi 1 \text{ mm}$ 的扩散管 (置于 4°C 水浴) 中，扩散出来的 H_2O_2 蒸汽与稀释气混合得到浓度在几百 pptv 的 H_2O_2 反应气。鼓泡管法和扩散管法发生的 H_2O_2 气体中均含有少量的水汽，但对总反应气流的相对湿度 (RH) 贡献很小 (鼓泡法 $\sim 1.3\% \text{ RH}$, 扩散管法 $< 0.0001\% \text{ RH}$)，且远低于本研究中各非均相反应的相对湿度 ($3\text{--}80\% \text{ RH}$)，因此不需要对 H_2O_2 气体中的水汽进行处理。

(2) OVOC 气体发生

OVOC 气体的发生采用气罐配气法。本研究采用 15 L 不锈钢气罐 (Entech Instrument) 配制 OVOC 标准气体。该气罐内壁镀有一层硅烷，这一惰性保护层大大降低了罐壁对 OVOC 的吸附和转化，配制的 OVOC 浓度稳定，能保持较长时间。甲基丙烯醛 (MACR) 配制步骤如下：对气罐抽真空；用微量注射器往聚四氟气化室中注入 10 μl 纯 MACR 液体，气化后的 MACR 被吸入气罐中；用高纯 N_2 对气罐加压至 3 atm，得到 MACR 标准气体备用。实验时，MACR 标准气

体从气罐中流出与其它气体混合,通过质量流量计控制该标气流量与总反应气流的比例来调节 MACR 反应气浓度。

(3) HNO_3 气体发生

HNO_3 气体的发生采用扩散管法。将约 2 ml 65–68% wt HNO_3 溶液注入毛细管内径为 2 mm 的扩散管(置于 25 °C 水浴)中,扩散出来的 HNO_3 蒸汽与其它气体混合后得到浓度在几个 ppmv 的 HNO_3 反应气。

(4) 水汽发生

水汽的发生使用自行设计的双级鼓泡饱和水蒸气发生装置。该装置主体部分是含有上下两组砂片的玻璃管,在两组砂片上方分别注入一定量的超纯水(18 M Ω , Millipore)。实验时,使用恒温循环水将发生器温度控制在 25 °C,一定流量的高纯 N_2 从发生器底部进入,经过两级砂片产生饱和水汽。通过调节饱和水汽流量与总气流量的比例,可得到不同相对湿度的合成空气。在反应器的出口,用湿度计(Vaisala HMT100, 测量偏差 $\pm 1.7\%$ RH)测定反应气流的实际相对湿度。

2.1.3 样品收集系统

(1) 气相 H_2O_2 收集

气相 H_2O_2 采用在线螺旋管法收集。基本步骤如下:从反应器出来的含 H_2O_2 气流(400 sccm)与 2.25 slm N_2 混合后,在采样泵的作用下,进入螺旋吸收管(置于 4 °C 水浴)。采样泵的流量为 2.7 slm,略大于进入螺旋管气流的总流量(2.65 slm),此时反应器内压力约为 0.95 atm,这一略微低于 1 atm 的负压可使反应气流更顺利地通过反应器。 H_2O_2 被蠕动泵输送进入螺旋管的 H_3PO_4 淋洗液(浓度 5 mM, 流量 0.2 ml min⁻¹)洗脱进入溶液,该溶液在另一台蠕动泵的输送下进入在线高效液相色谱(HPLC)系统进行分析。当使用膜分散颗粒物反应器时, H_2O_2 反应气流量为 16.7 slm,只从该气流中抽取 2.7 slm 气流进入螺旋管收集和分析,多余气体排空。在线螺旋管法对气相 H_2O_2 的收集效率在 98%以上(华伟, 2008)。在研究 H_2O_2 与 SO_2 气体老化的矿质颗粒物非均相反应时,需要考虑 SO_2 在螺旋管中与 H_2O_2 发生液相反应而干扰 H_2O_2 的

测量。为了消除这一干扰，在通入 H_2O_2 反应气之前，对老化颗粒物样品抽真空 30 min，使颗粒物表面物理吸附态 SO_2 充分脱附，从而极大的减少了 SO_2 进入螺旋管。经这一抽真空处理，螺旋管收集的 H_2O_2 溶液中未检测出硫酸盐（离子色谱法），这表明 H_2O_2 的收集已不受 SO_2 的干扰。

(2) 气相 OVOC 收集

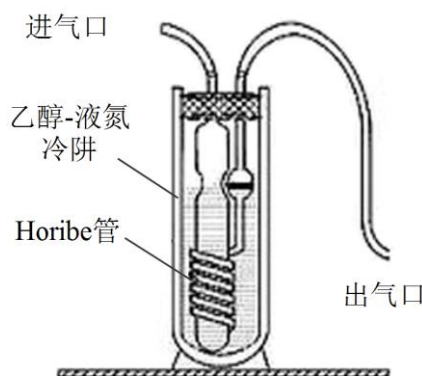


图 2-5 Horibe 管冷阱装置收集气体原理示意图。

本研究使用 Horibe 管冷阱法收集气相 OVOC。将反应器出口气流通入放置于无水乙醇-液氮冷阱（ $\sim -110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）中的 Horibe 管（图 2-5），气流中的 OVOC 在 Horibe 管内壁上被冷冻捕集下来。为了测定 OVOC 中的羰基化合物，使用 10 ml 光谱纯乙腈试剂迅速洗脱 Horibe 管中的羰基化合物。洗脱下来的羰基化合物用 2,4-二硝基苯肼（DNPH）衍生后，使用 HPLC 系统进行离线分析。Horibe 管冷阱收集-HPLC 分析方法重复多次测量的结果具有很好一致性，以 MACR 为例，偏差 $< 3\%$ 。

Horibe 管冷阱收集羰基化合物的效率关系到羰基化合物的定量，需要通过一定的方法来确定。本研究中使用 FTIR 方法来确定。以 MACR 为例，FTIR 测定其气相浓度的具体方法如下：将气罐中 MACR 标准气体（ $\sim 150\text{ ppmv}$ ）直接通入石英气体池（光程长 15 cm），在常压流动状态下采集 MACR 气相红外光谱，根据红外谱图中 MACR 在 933.8 cm^{-1} 处红外吸收峰强度及红外吸收系数 $3.51 \times 10^{-4}\text{ ppmv}^{-1}\text{ m}^{-1}$ （史飞，2003），利用朗伯-比尔定律计算得到 MACR 准确浓度。利用 Horibe 管冷阱收集结合 HPLC 方法对同一份气罐中 MACR 标准气体进行分析，得到 MACR 浓度。结果显示，这两种方法测定的 MACR 浓度偏差较小，即 $< 5\%$ 。

这说明 Horibe 管冷阱满足收集效率要求。

对于 OVOC 中的有机酸，使用 10 ml 超纯水洗脱 Horibe 管后，使用离子色谱（IC）分析洗脱液中的有机酸。

（3）颗粒相样品收集

除了使用 FTIR 方法原位分析反应中颗粒物表面物种外，还使用离线洗脱颗粒物并分析洗脱液的方法。使用不同种类的洗脱液洗脱颗粒物上不同种类的物质：对于 H_2O_2 和有机过氧化物，使用 5 ml H_3PO_4 溶液（5 mM，4 °C）；对于羰基化合物，使用 5 ml 光谱纯乙腈；对于有机酸，使用 5 ml 超纯水。为了避免超声给样品提取可能带来的不确定性，各物种均采用振荡搅拌的方法进行提取。

2.2 颗粒物样品制备

（1）老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物

使用经 HNO_3 和 SO_2 反应的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物来模拟老化的大气矿质颗粒物。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 与 HNO_3 或 SO_2 的反应在网涂敷颗粒物反应器中进行。 HNO_3 和 SO_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 表面发生不可逆反应生成硝酸盐或亚硫酸(氢)盐，而且水汽存在可以促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3\text{-HNO}_3$ 和 $\text{CaCO}_3\text{-SO}_2$ 反应，但抑制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2$ 反应 (Goodman et al., 2001a, b; Al-Hosney and Grassian, 2005; Li et al., 2006; Vlasenko et al., 2006; Santschi and Rossi, 2006; Prince et al., 2007; Liu et al., 2008a)。各个老化反应的相对湿度如下： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2$ ，<1% RH； $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$ ，45% RH； $\text{CaCO}_3\text{-HNO}_3$ ，35% RH； $\text{CaCO}_3\text{-SO}_2$ ，80% RH。控制反应时间可以得到具有不同硝酸盐和亚硫酸盐表面覆盖度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物，以评估不同的老化程度对颗粒物反应活性的影响。

需要测定老化颗粒物表面的硝酸盐和亚硫酸盐覆盖度。对于硝酸盐覆盖的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在与 H_2O_2 反应后，使用 10 ml 超纯水超声提取硝酸盐；对于硝酸盐覆盖的 CaCO_3 ，由于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶性很高，而且为了避免超声破坏颗粒物上物理吸附态 H_2O_2 ，采用振荡搅拌法提取硝酸盐和 H_2O_2 ；对于亚硫酸盐覆盖的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 ，通入 H_2O_2 气体 30–60 min 使亚硫酸盐全部转化为硫酸盐（使用 FTIR

原位监测)，再使用 10 ml 超纯水超声提取硫酸盐。上述提取下来的硝酸盐和硫酸盐使用离子色谱（IC）进行分析。假设在老化颗粒物与 H_2O_2 反应中，其表面硝酸盐和硫酸盐保持稳定，则 IC 测定的硝酸盐和硫酸盐量即为老化颗粒物上硝酸盐和亚硫酸盐覆盖量。

（2）水杨酸修饰矿质颗粒物

矿质颗粒物与 H_2O_2 反应可能生成 OH 自由基，但该自由基难于直接测定，需要通过探针反应的间接方法测量。本研究选用水杨酸与 OH 自由基反应生成特征产物（2,5-二羟基苯甲酸）作为探针。为了实现这一探针反应，需要用水杨酸修饰颗粒物表面。水杨酸修饰的矿质颗粒物制备方法如下：称取 300 mg 矿质颗粒物置于 5 ml 水杨酸溶液（2 mM）中，搅拌形成均匀的悬浊液，在高纯 N_2 气保护下将悬浊液在 50 °C 干燥 12 h 以上，得到的矿质颗粒物样品密封保存备用。本研究中制备了 5 种水杨酸修饰的矿质颗粒物，包括高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaCO_3 ，其表面水杨酸分子的浓度分别为 1.0×10^{17} 、 4.7×10^{16} 、 1.7×10^{17} 、 1.3×10^{17} 和 $4.1 \times 10^{16} \text{ molecules m}^{-2}$ （根据颗粒物洗脱液水杨酸浓度和颗粒物 BET 表面积估算）。假设水杨酸分子在颗粒物表面呈均匀覆盖，根据水杨酸分子的截面积（ $\sim 1 \text{ nm}^2$ ），可计算得到高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaCO_3 颗粒物表面水杨酸分子覆盖度分别为 $\sim 10\%$ 、5%、17%、13%和 4%。

2.3 颗粒物样品表征

（1）颗粒物比表面积测定

矿质颗粒物的 Brunauer–Emmett–Teller（BET）比表面积使用 ASAP 2020 型比表面和孔径分布测定仪（美国 Micromeritics 公司）测定。仪器的主要技术指标如下：压力范围：0–950 mmHg；分辨率：0.001 mmHg；脱气系统温度范围：室温–450 °C；吸附气体： N_2 。测定基本原理是：将颗粒物冷却到接近 N_2 分子的正常液化点（77 K），测量不同 N_2 分压下颗粒物对 N_2 吸附量，使用 BET 吸附等温线拟合吸附数据，得到颗粒物对 N_2 的单层吸附量，然后根据单个 N_2 分子占据的面积（ 0.162 nm^2 ）计算颗粒物的比表面积。

具体测定方法如下：称取 200 mg 以上的颗粒物样品置于一个直径为 4 mm

的玻璃管中，用分子扩散泵在 298 K 下对样品抽真空至 2×10^{-2} Pa，保持 14 h 对样品脱气，泵与体系之间用液氮冷阱保护，防止油蒸汽的扩散。样品中的死体积用无吸附性的 He 测定。测量 N₂ 在 77 K 下的吸附等温线，记录 p/p_0 范围从 0.1–0.3 的 10 个点。根据 N₂ 分子的截面积计算出样品的 BET 比表面积。

(2) 颗粒物粒径分布测定

矿质颗粒物的粒径分布使用 MasterSizer 激光粒度仪（英国 Malvern 公司）进行测定。该粒度仪可测定粒径在 0.01–3000 μm 范围内的颗粒物样品的粒径分布。具体测定方法是：将 200–300 mg 颗粒物样品放入装有 900 ml 去离子水的烧杯中，超声震荡并机械搅拌使水中颗粒物充分分散，然后启动循环泵将悬浊液输送至样品槽中，测定颗粒物光散射强度变化进而得到其粒径分布。

(3) 颗粒物形貌分析

矿质颗粒物的形貌使用日立 S-4800 型高分辨扫描电子显微镜（Scan electron microscopy, SEM）进行分析。仪器的主要技术指标：加速电压 0.5–30 KV；高加速电压 15 KV，二次电子图像分辨率 1 nm；低加速电压，二次电子图像分辨率 2 nm；低倍模式放大倍数 30–2000；高倍模式放大倍数 100–800000。

2.4 反应物和产物分析

(1) 红外光谱法

本研究中，使用傅里叶变换红外（FTIR）光谱仪原位监测反应气与矿质颗粒物非均相反应进程，尤其是判断颗粒物表面物种随时间的变化。这些表面物种既包括颗粒物本身固有的表面基团或活性位点（如–OH基团），还包括颗粒物表面吸附的反应气体分子（如H₂O₂和MACR）和产物分子（如亚硫酸盐、硫酸盐、硝酸盐和有机酸）。这些光谱对某些颗粒物表面物种提供了定性和定量信息，还能为其它在线或离线分析提供有用的指导。

本研究中，FTIR光谱仪（Nicolet 6700, Thermo Scientific）采用的技术参数如下：颗粒物表面物种分析，MCT-B检测器（液氮冷却），光谱分辨率 4 cm^{-1} ，扫描波数范围 $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数为64，对应时间分辨率为39 s；气相物种分析，

光谱分辨率 1 cm^{-1} ，其它参数相同。在各非均相反应实验中，先往反应器中通入特定相对湿度的合成空气，使颗粒物样品与合成空气充分平衡，然后通入具有相同相对湿度的反应气，以反应前与合成空气平衡后的颗粒物样品红外吸收为背景采集颗粒物非均相反应红外谱图。

值得指出的是，本研究使用FTIR光谱结合在线液相色谱（HPLC）分析方法定量测定了 H_2O_2 在 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的吸附量及其随反应时间变化。根据朗伯-比尔定律，颗粒物上物理吸附态 H_2O_2 的红外吸收峰积分面积与其浓度呈正比关系，即：

$$\text{物理吸附态}\text{H}_2\text{O}_2\text{浓度} = f \times \text{红外吸收峰积分面积}$$

其中， f 是校准因子。使用FTIR原位采集颗粒物表面 H_2O_2 吸附红外光谱图。反应结束后，立即提取颗粒物 H_2O_2 并用HPLC定量。将HPLC测定的 H_2O_2 浓度换算成物理吸附态 H_2O_2 浓度，再与反应结束时颗粒物表面 H_2O_2 红外吸收峰积分面积相比，即得到校准因子 f 。利用 f 值，可计算各个反应时间的颗粒物表面 H_2O_2 的物理吸附量。

（2）液相色谱法

a. H_2O_2 和有机过氧化物

使用 HPLC 柱后衍生荧光法测定 H_2O_2 和有机过氧化物。过氧化物样品经色谱分离成单组分，这些组分分别与底物 POPHA（对羟基苯乙酸）发生 Hemin（氯化血红素）催化衍生反应生成强荧光物质 2,2-二羟基联苯-5,5-二乙酸（反应 R2.1），检测荧光信号，与相应的过氧化物标样信号对比进行定量。测定流程如图 2-6 所示。色谱条件：仪器，Agilent 1200 液相色谱仪；色谱柱，Alltima C₁₈ AQ（4.6 mm × 150 mm）；进样量 100 μl ；荧光检测器，激发波长 315 nm，检测波长 400 nm；流动相，5 mM H_3PO_4 溶液，流量 0.5 ml min^{-1} ；衍生剂， 8×10^{-5} M POPHA 和 8×10^{-6} M Hemin 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液，流量 0.2 ml min^{-1} 。 H_2O_2 组分在以上色谱条件下的保留时间为 3.9 min，液相 H_2O_2 检测限为 9.1 nM。根据气相 H_2O_2 收集方法，该检测限对应于 400 sccm 反应气中 H_2O_2 浓度 83 pptv 和 16.7 slm 反应气（采样流量 2.7 slm）中 H_2O_2 浓度 12 pptv。

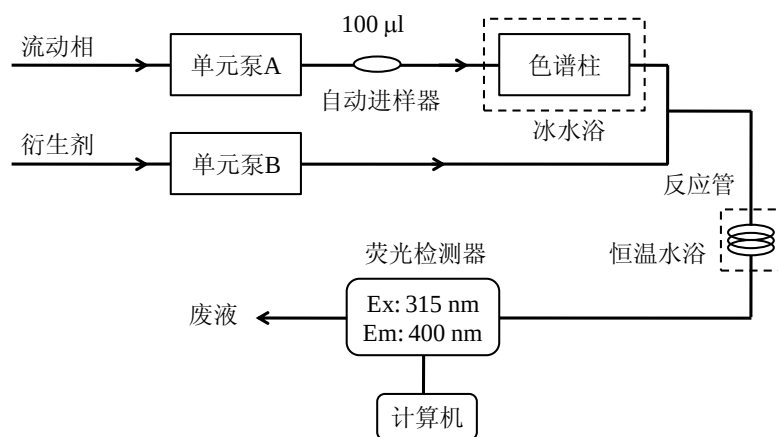
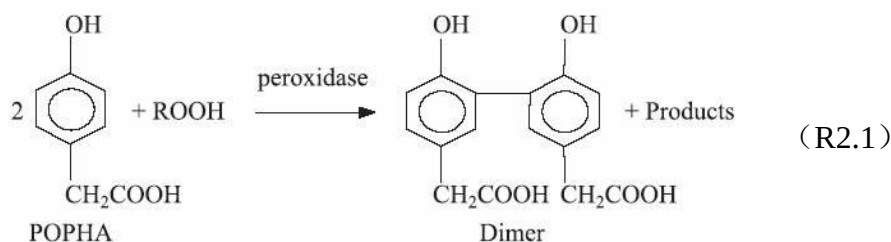
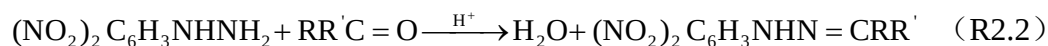


图 2-6 HPLC 柱后衍生荧光法测定过氧化物流程图（徐金荣, 2005）。

b. 羰基化合物

羰基化合物的分析采用 DNPH 衍生-HPLC 紫外法测定（王红丽, 2008）。使用 2,4-二硝基苯肼（2,4-dinitrophenylhydrazine, DNPH）与羰基化合物在酸催化条件下发生衍生反应生成具有强紫外吸收的 2,4-二硝基苯腙（反应 R2.2），用 HPLC-紫外吸收法进行测定。色谱条件：仪器，Agilent 1100 液相色谱仪；色谱柱：Agilent C₁₈ ZORBAX (4.6 mm × 250 mm)；进样量 20 µl；流动相，水与乙腈混合液，流量 1.2 ml min⁻¹；紫外检测器，检测波长为 360 nm。该方法中 MACR 的检测限为 0.2 µM，当气体收集时间为 60 min 时，相当于 400 sccm 反应气中 MACR 浓度为 1.7 ppbv，16.7 slm 反应气中 MACR 浓度 0.18 ppbv。



c. 水杨酸和 2, 5-DHBA

水杨酸及其 OH 自由基氧化产物 2, 5-二羟基苯甲酸(2, 5-DHBA)使用 HPLC-荧光法测定。色谱条件：仪器，Agilent 1200 液相色谱仪；色谱柱：Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm)；进样量 100 µl；流动相，30 mM 乙酸钠/乙酸缓冲溶

液，流量 1.0 ml min^{-1} ；荧光检测器，激发波长为 300 nm ，检测波长为 431 nm 。

(3) 离子色谱法

硝酸盐和硫酸盐等无机离子和有机酸使用离子色谱进行测定。色谱条件：仪器，Dionex ICS2000 型；色谱柱，ASII 型，柱温 30°C ；进样量 $100 \mu\text{l}$ ；淋洗液， mM 浓度级 KOH 溶液，流量 1.2 ml min^{-1} 。采用梯度淋洗方法：0–10 min 时 KOH 浓度为 1 mM ；10–36 min 时 KOH 浓度为 10 mM ；36–38 min 时 KOH 浓度为 1 mM 。

(4) 表面分子浓度归一化

本研究中，颗粒物对反应气体（如 H_2O_2 和 MACR ）的摄取量以及表面各种反应物和反应产物分子浓度均使用颗粒物 BET 表面积进行归一化处理。

2.5 气体和试剂

实验中使用的主要气体和化学试剂见表 2-1，各种颗粒物样品的平均粒径、比表面积以及每次实验使用的样品质量见表 2-2。其中，沙尘暴颗粒物样品是 2006 年 4 月 17 日我国北方地区强沙尘暴（主要来自蒙古和内蒙古地区的沙尘源区）期间采集于北京大学校园内的降尘，采集样品于室温避光条件下保存于密封玻璃瓶中。标准黄沙（购买自国家标准物质研究中心）采集于中国宁夏回族自治区腾格里沙漠南缘。样品首先过 100 目（ 0.147 mm ）尼绒布制成的筛子，然后经双层不锈钢振动筛 250 目（ 0.063 mm ）过筛；过筛样品在大型风洞中进行风选，经 0.038 mm 孔径筛子过筛后置于棕色玻璃瓶中室温密封保存。我国西北部、内蒙古中西部和宁夏西北部等干旱和半干旱地区是亚洲乃至世界沙尘颗粒物的重要源区，因此本研究使用的两种实际沙尘颗粒物具有较好的代表性。在典型实验条件下，沙尘暴颗粒物与标准黄沙在使用前均不作任何处理。但在部分实验中，取少量上述两种沙尘样品用玛瑙研钵手工研磨，与未碾磨沙尘样品对比 H_2O_2 反应活性。本研究使用了两种 CaCO_3 颗粒物样品，研究 H_2O_2 与新鲜及老化的 CaCO_3 颗粒物反应（第 4 和 5 章）使用平均粒径 $6.6 \mu\text{m}$ ，BET 比表面积 $1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的 CaCO_3 样品；研究 H_2O_2 对 CaCO_3 颗粒物表面 MACR 非均相氧化的作用（第 6 章）使用平均粒径 30 nm ，BET 比表面积 $21.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的 CaCO_3 样品。

表 2-1 实验中使用的氣體和试剂

氣體或试剂	规格（纯度）	来源
高纯 N ₂	≥ 99.999%	北京海科元昌实用氣體有限公司
高纯 O ₂	≥ 99.999%	北京海科元昌实用氣體有限公司
SO ₂	29.4 ppmv	国家标准物质研究中心
SiO ₂	99.9%	Alfa Aesar 公司
α-Al ₂ O ₃	99.9%	Alfa Aesar 公司
α-Fe ₂ O ₃	99.9%	Alfa Aesar 公司
TiO ₂	P25	Sigma-Aldrich 公司
CaCO ₃	99.5%	Alfa Aesar 公司
CaCO ₃	98%	宁波市九峰纳米新能源有限公司
高岭土	99%	Sigma-Aldrich 公司
沙尘暴颗粒物		沙尘暴期间采自北大校园
标准黄沙		国家标准物质研究中心
MACR	96%溶液	Alfa Aesar 公司
H ₂ O ₂	50 wt% 水溶液	Sigma-Aldrich 公司
HNO ₃	65~68 wt% 水溶液	北京化工厂
甲酸	97% 溶液	Alfa Aesar 公司
乙酸	99.998% 溶液	Alfa Aesar 公司
丙酸	>99%溶液	Alfa Aesar 公司
乙二酸	98%	Alfa Aesar 公司
水杨酸	99%	Alfa Aesar 公司
2,5-DHBA	99%	Alfa Aesar 公司
NaCl	≥ 99%	西陇化工股份有限公司
NaNO ₃	≥ 99%	西陇化工股份有限公司
NaSO ₄	≥ 97%	西陇化工股份有限公司
乙腈	光谱纯	Tedia 公司
乙腈	色谱纯	Merck 公司
POPHA	98%	ACROS 公司

Hemin	分析纯	Sigma
DNPH	50% DNPH+50%水	TGI 公司
H ₃ PO ₄	85%溶液	Sigma-Aldrich 公司
KOH	EGC II	Dionex 公司

表 2-2 实验中使用的颗粒物的平均粒径、比表面积和样品质量

颗粒物	平均粒径	BET 比表面积 (m ² g ⁻¹)	样品质量* (mg)
SiO ₂	80 nm	440	5
α -Al ₂ O ₃	35 nm	32.8	15
α -Fe ₂ O ₃	35 nm	22.1	30
TiO ₂	20 nm	51	10
CaCO ₃	6.6 μ m	1.4	35
CaCO ₃	30 nm	21.7	30
高岭土		9.7	25
沙尘暴颗粒物	22.3 μ m	6.1	0.2–1.0
标准黄沙	21.6 μ m	4.0	0.2–1.0
碾磨沙尘暴颗粒物	11.4 μ m	8.3	0.2–1.0
碾磨标准黄沙	10.2 μ m	7.1	0.2–1.0

*样品质量指每次反应实验中使用的颗粒物质量，表中数值是大约值，实验中以实际称取的质量为准

2.6 本章小结

优化和改进了实验室原有的用于研究大气非均相反应机理的网涂敷颗粒物反应器，建立了适用于测定摄取系数的膜分散颗粒物反应器。建立了反应气体配气系统、反应物和产物收集系统以及老化矿质颗粒物和水杨酸修饰矿质颗粒物的制备方法。总结了反应物和产物分析方法（如 FTIR、HPLC 和 IC）、颗粒物比表面积、粒径分布和形貌测定方法。使用 HPLC 和 FTIR 相结合的方法解决了定量测定颗粒物表面 H₂O₂ 物理吸附量的难题。这些方法的建立为实验室模拟研究大气 H₂O₂ 在矿质颗粒物表面非均相反应奠定了基础。

第3章 过氧化氢与实际沙尘反应

利用膜分散颗粒物反应器研究 H_2O_2 在两种实际沙尘颗粒物表面的非均相反应，测定 H_2O_2 在沙尘颗粒物上的摄取系数，探讨该非均相反应的大气重要性。

3.1 实际沙尘颗粒物表征

选用亚洲沙尘暴颗粒物和标准黄沙作为实际矿质颗粒物代表。从电镜图（图 3-1）可以看出，两种实际沙尘颗粒物的形貌均很不规则，粒径均较大，在几 μm 到几十 μm 之间；与标准黄沙相比，沙尘暴颗粒物的粒径分布更不均匀。另外，沙尘暴颗粒物表面结构比较疏松，这可能是由于沙尘气团往下风向传输至北京上空过程中与污染气团混合，沙尘颗粒物发生了老化而使表面覆盖着各种非矿质组分。相比之下，标准黄沙颗粒物因未发生明显的老化而表面较为干净。与电镜分析结果一致，对两种实际沙尘颗粒物表面水溶性组分分析（见图 3-2）也发现，与标准黄沙相比，沙尘暴颗粒物表面含有更多的硫酸盐、硝酸盐、氯盐等无机离子和甲酸、乙二酸等有机酸组分，表明沙尘暴颗粒物在大气传输过程中发生了显著的老化，而标准黄沙中少量的水溶性无机组分则可能来自沙漠地区大气中这些组分的干湿沉降。图 3-3 给出了沙尘暴颗粒物和标准黄沙颗粒物的主要矿质元素组成。总体上，两种沙尘颗粒物具有相似的化学组成，主要包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 。但标准黄沙颗粒物 SiO_2 的含量更为丰富，且含有少量的 TiO_2 ，而在沙尘暴颗粒物上 TiO_2 没有检出。

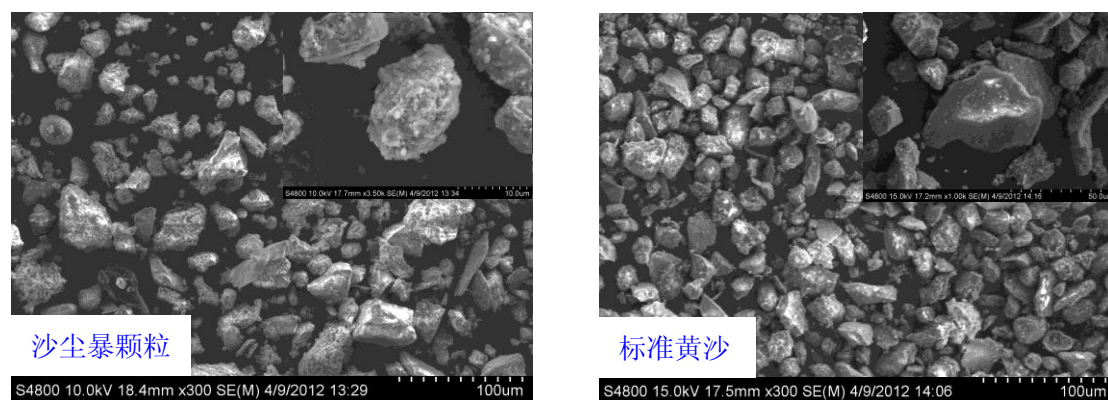


图 3-1 沙尘暴颗粒物和标准黄沙样品的扫描电镜图。

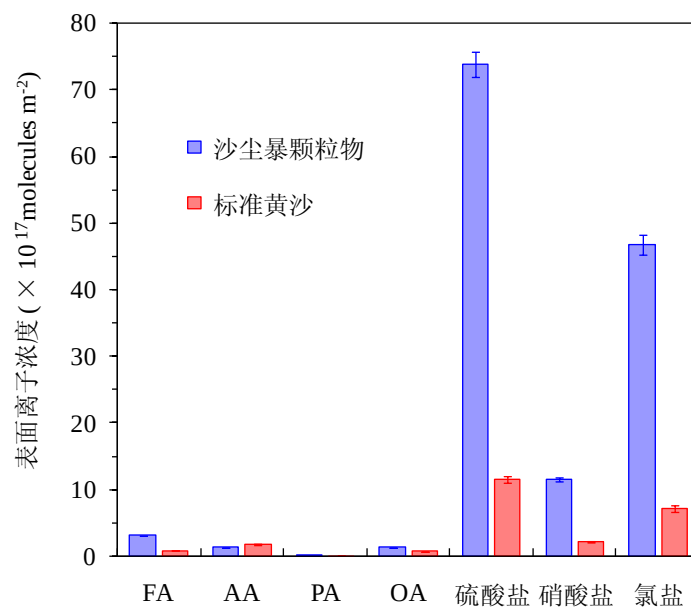


图 3-2 沙尘暴颗粒物和标准黄沙颗粒物表面典型有机酸和离子组分浓度。FA：甲酸；AA：乙酸；PA：丙酸；OA：乙二酸。

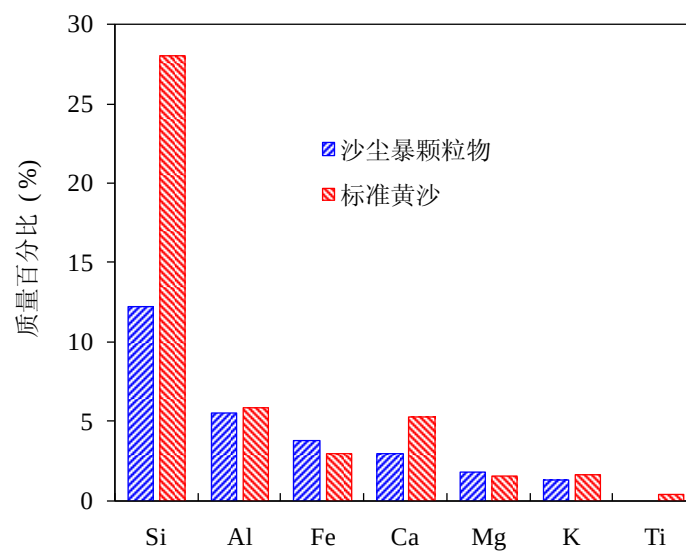


图 3-3 沙尘暴颗粒物和标准黄沙的矿质元素组成。其中，沙尘暴颗粒物数据来自 Ma et al. (2012b) 对同一沙尘暴事件中采集于北京地区降尘的 XPS 分析结果；标准黄沙组成由国家环境分析测试中心测定 (GBW08305)。

3.2 动力学分析

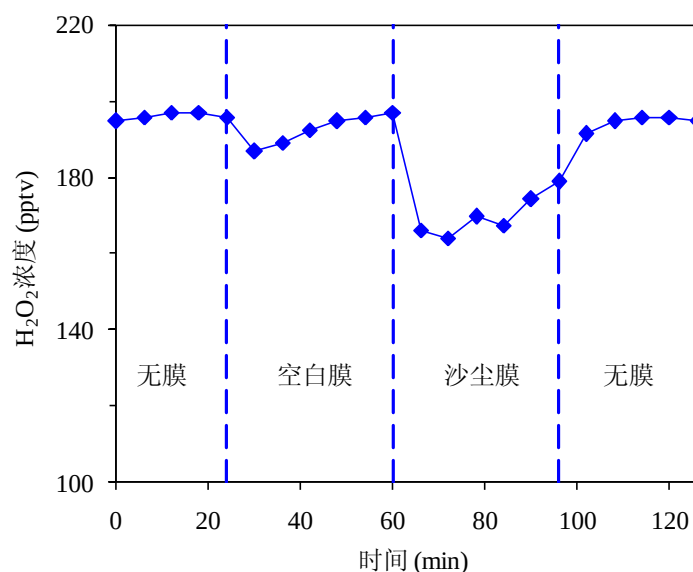


图 3-4 H₂O₂ 反应气通过空白膜与标准黄沙样品膜的浓度变化（干态）。

在干态下，H₂O₂ 反应气（197 pptv）通过空白膜与实际沙尘样品膜时的 H₂O₂ 浓度随时间的变化如图 3-4 所示。当 H₂O₂ 反应气不接入膜托而直接通过 Teflon 管路（无膜）进入 H₂O₂ 收集和分析系统时，测定的 H₂O₂ 浓度即为反应气中 H₂O₂ 初始浓度。将反应气接入装有空白 Teflon 膜的膜托时，H₂O₂ 浓度略有下降，表明 Teflon 膜和膜托内壁对 H₂O₂ 有一定的摄取，但随着 Teflon 膜和反应器壁的饱和，气相 H₂O₂ 浓度逐渐接近于到初始浓度。当将 H₂O₂ 反应气切换至标准黄沙样品膜（0.27 mg 黄沙）时，H₂O₂ 浓度迅速降低，而且显著低于接入空白膜后测定的 H₂O₂ 浓度，这表明标准黄沙对 H₂O₂ 存在明显的摄取。随后，将 H₂O₂ 反应气再次切换至空白 Teflon 膜，H₂O₂ 气体浓度迅速上升，并接近其初始浓度。从 H₂O₂ 气体经过标准黄沙膜的损耗中扣除经过空白膜的损耗，得到 H₂O₂ 在标准黄沙上的摄取量随时间的变化。利用相同的方法，可以得到 H₂O₂ 在其它实际沙尘颗粒物上的摄取。湿态条件下，H₂O₂ 在空白膜上的损耗与干态条件下无显著变化（< 5%），因此利用上述方法也可以对湿态下 H₂O₂ 在沙尘颗粒物上的摄取进行测定。

为了进一步评估实际沙尘对 H₂O₂ 的摄取活性，利用公式 1.4 计算了 H₂O₂ 在实际沙尘上的摄取系数。本研究中，沙尘颗粒物在 Teflon 膜上呈高度分散，能与 H₂O₂ 气体分子充分作用，因而参与反应的有效面积可用膜上颗粒物样品的 BET 表面积来代表。BET 表面积可能在一定程度上高估了有效表面积。H₂O₂ 在沙尘颗粒物上的摄取速率可由初始摄取阶段（前 30 min）H₂O₂ 摄取量（见图 3-4）

计算得到。

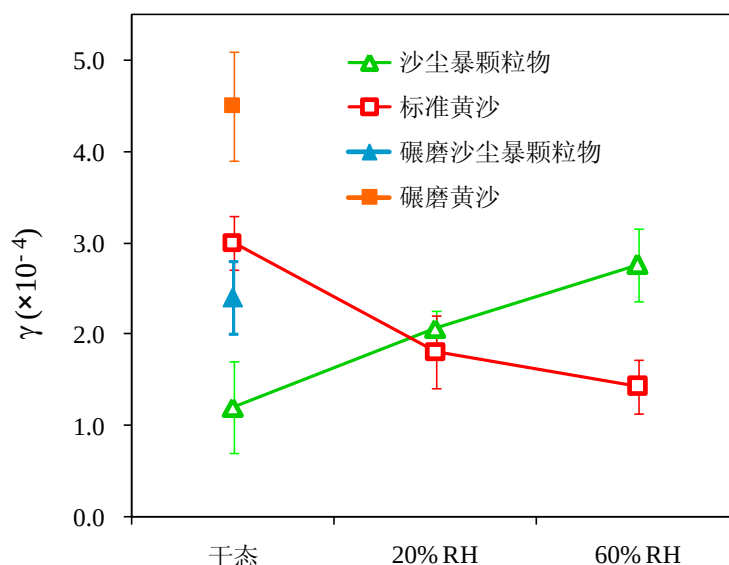


图 3-5 H_2O_2 在实际沙尘颗粒物上的摄取系数与相对湿度 (RH) 的关系。误差棒代表多次重复实验结果的一倍标准偏差 (1σ)。

图 3-5 给出了不同相对湿度 (RH) 条件下 H_2O_2 在沙尘暴颗粒与标准黄沙颗粒上基于颗粒物 BET 表面积摄取系数。总体上, H_2O_2 在各种实际沙尘上的摄取系数在 10^{-4} 量级。干态下, 标准黄沙比沙尘暴颗粒物具有更高的活性, 这主要是由于沙尘暴颗粒物在大气传输过程中发生了老化, 与标准黄沙颗粒物相比表面无机离子和有机酸含量更高 (见图 3-2), 这些非矿质组分占据了颗粒物表面活性位点, 导致颗粒物对 H_2O_2 摄取活性下降。碾磨可以使沙尘颗粒物破碎, 暴露出新的表面和活性位点, 因而可增大颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力。然而, 在湿态条件下, 两种沙尘颗粒物对 H_2O_2 的摄取活性却发生了截然相反的变化。如图 3-5 所示, 沙尘暴颗粒物对 H_2O_2 的摄取随湿度的升高而增大, 而标准黄沙对 H_2O_2 的摄取却随湿度的升高而减小, 这表明两种沙尘颗粒物对 H_2O_2 具有不同的摄取机理。标准黄沙颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力取决于颗粒物表面有效活性位点数量, 因此湿态条件下表面吸附水由于竞争消耗了颗粒物表面活性位点而抑制了 H_2O_2 的摄取。这一观点得到了 H_2O_2 在矿质组分颗粒物上摄取动力学实验结果的支持。例如, 本论文研究了 H_2O_2 在典型矿质组分颗粒物 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 上的非均相反应, 发现表面吸附水竞争消耗颗粒物表面活性位点而抑制了 H_2O_2 的摄取 (详见本文第 4 章)。Pradhan et al. (2010a) 和 Romanias et al. (2012) 发现

TiO₂ 颗粒物对 H₂O₂ 的摄取与 RH 存在类似的反相关关系。然而, 沙尘暴颗粒物由于大气老化作用表面聚集了大量的水溶性离子, 这些离子组分占据了表面反应活性位点但是提高颗粒物的吸湿性, 此时颗粒物对 H₂O₂ 的摄取能力受颗粒物液态水含量主导, 因此在湿态条件下颗粒物液态水含量显著增大从而促进了 H₂O₂ 的摄取。最近, Pradhan et al. (2010b) 报道了 H₂O₂ 在撒哈拉沙尘和戈壁沙尘颗粒物上的摄取系数, 认为 H₂O₂ 在这两种沙尘颗粒物上的摄取主要受颗粒物表面水含量控制, 因而均与相对湿度呈正相关关系。他们利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对颗粒物表面元素组成分析发现 N 元素 (可能以硝酸盐或铵盐形式存在) 的含量可达 2–4%, 表明这两种沙尘颗粒物发生了一定程度的老化。

需指出的是, Pradhan et al. (2010b) 测定的 15–70% RH 范围内 H₂O₂ 在撒哈拉沙尘和戈壁沙尘颗粒物上的摄取系数, 分别为 $(3.3–6.0) \times 10^{-4}$ 和 $(6.2–9.4) \times 10^{-4}$, 这比本研究得到的 H₂O₂ 在沙尘暴颗粒物上的摄取系数大 2–3 倍左右。这种摄取系数的差异与不同来源的沙尘颗粒物化学组成的不同密切相关。这些颗粒物除了各矿质组分含量存在差异外, 颗粒物表面水溶性物种含量存在显著差别。Pradhan et al. (2010b) 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 方法发现撒哈拉沙尘和戈壁沙尘颗粒物表面 N 元素 (可能以硝酸盐和铵盐等存在) 的含量可达 2–4%。虽然本研究使用检测限较低的离子色谱方法发现沙尘暴颗粒物表面含有着很多硝酸盐, 但 Ma et al. (2012b) 使用 XPS 在沙尘暴颗粒物上却没有检测出 N 元素, 这表明撒哈拉沙尘和戈壁沙尘表面可能覆盖着更多的硝酸盐或铵盐等水溶性离子组分, 湿态条件下颗粒物表面液态水含量更高, 因而对 H₂O₂ 的摄取能力更强。此外, 这种摄取系数的差异还可能与使用的摄取系数测定方法不同有关。Pradhan et al. (2010b) 计算摄取系数时使用的是基于悬浮颗粒物电迁移直径 (假设颗粒物为球形) 得到的颗粒物表面积, 由于实际沙尘颗粒物形貌通常很不规则, 该表面积可能会低估颗粒物的实际有效表面积, 从而使 γ 值偏高。相比, 本研究使用的 BET 表面积代表了颗粒物可参与反应的最大表面积, 因此得到的 γ_{BET} 代表了 H₂O₂ 在沙尘暴颗粒上摄取系数的下限。

3.3 环境影响

传统上认为, 气相光解、与 OH 自由基反应和沉降过程是大气 H₂O₂ 的主要

去除途径。因此，要评估 H_2O_2 在矿质颗粒物上非均相反应的大气重要性，需要比较 H_2O_2 非均相损耗、气相反应和沉降去除的大气寿命。气相反应大气寿命可利用公式 1.1 或 1.2 计算得到。颗粒物表面非均相反应大气寿命可表达为：

$$\tau = \frac{4}{\gamma \omega A} \quad (3.1)$$

式中， γ 是反应气体摄取系数； ω 是反应气体分子平均运动速率 (cm s^{-1})； A 是单位体积空气中颗粒物总表面积，即颗粒物表面积浓度 ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$)。

表 3-1 H_2O_2 不同去除途径的大气寿命 (τ)

	光解反应	与 OH 反应	干沉降	非均相损耗	
速率	$8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1(a)}$	$8.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1(b)}$	$1.0 \text{ cm s}^{-1(c)}$	非沙尘天 ($3.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	轻度沙尘天 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)
τ (d)	1.4	1.3	1.2	3.6	0.6

^a 根据 2006 年广州后花园太阳辐射观测数据估算，日间 $j_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim 8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (何淑仲, 2010)；^b OH 自由基日间 12 h 均值浓度取 $5.0 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ ， $k_{\text{H}_2\text{O}_2-\text{OH}} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2004)；^c 大气边界层高度取 1000m，干沉降速率取 1.0 cm s^{-1} (Hauglustaine et al., 1994)

在受沙尘影响地区，大气矿质颗粒物典型质量浓度在非沙尘天为 $\sim 25 \mu\text{g m}^{-3}$ ，轻度沙尘天为 $\sim 150 \mu\text{g m}^{-3}$ (Huang et al., 2010; Li et al., 2012)。亚洲沙尘暴颗粒物 BET 比表面积为 $6.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (本研究)，结合以上质量浓度，得到大气矿质颗粒物表面积浓度 (A) 在非沙尘天和轻度沙尘天分别为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ 和 $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ 。选取 60% RH 时 H_2O_2 在沙尘暴颗粒物上的摄取系数 2.8×10^{-4} ，可以利用公式 3.1 估算 H_2O_2 在矿质颗粒物表面非均相损耗的大气寿命 (见表 3-1)。结果显示，在非沙尘天， H_2O_2 在矿质颗粒物上的非均相损耗与气相反应和沉降去除具有一定可比性，而在轻度沙尘天 H_2O_2 的非均相损耗更加重要，成为大气 H_2O_2 的主要去除途径。

研究表明大气老化显著影响矿质颗粒物的反应活性，但是在以往的研究多选用表面“清洁”的矿质组分颗粒物来代表实际大气矿质颗粒物，而少量的关于实际沙尘非均相反应的研究很少探讨大气老化对颗粒物反应活性的影响。本论文详细研究了 H_2O_2 与老化矿质颗粒物的非均相反应，并探讨了老化颗粒物反应活性

与相对湿度和老化程度的关系（见第 5 章）。

3.4 本章小结

利用膜分散颗粒物反应器研究了 H_2O_2 在亚洲沙尘暴颗粒物和标准黄沙颗粒物表面非均相反应，测定了 H_2O_2 在这些颗粒物上的摄取系数。结果发现， H_2O_2 在两种实际沙尘颗粒物上的摄取系数均在 10^{-4} 量级；两种沙尘颗粒物对 H_2O_2 的摄取机理显著不同。亚洲沙尘暴颗粒对 H_2O_2 的摄取能力受颗粒物表面水含量控制，因而随相对湿度升高而增大，而标准黄沙颗粒物对 H_2O_2 的摄取则由颗粒物表面反应活性主导，因此湿空气条件下水汽竞争消耗颗粒物表面活性位点从而抑制 H_2O_2 的摄取。基于 H_2O_2 在亚洲沙尘暴颗粒物上的摄取系数估算了 H_2O_2 在矿质颗粒物上非均相损耗的大气寿命。结果发现， H_2O_2 在矿质颗粒物上非均相损耗寿命（0.6–3.6 d）与 H_2O_2 气相反应和沉降去除寿命（1.2–1.4 d）可比，这表明 H_2O_2 在矿质颗粒物表面非均相反应是大气 H_2O_2 的一条重要去除途径。

第4章 过氧化氢与矿质组分颗粒物反应

矿质颗粒物对 H_2O_2 的非均相摄取是大气 H_2O_2 一条重要的去除途径。然而,尚不清楚 H_2O_2 与矿质颗粒物反应有何特征以及对颗粒物物理和化学性质有何影响。回答这些问题,需要对 H_2O_2 与矿质颗粒物非均相反应机理进行研究。 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 是大气矿质颗粒物的重要组分,占大气矿质颗粒物质量 80–90% (Usher et al., 2003a), 研究这些颗粒物与 H_2O_2 非均相反应,一方面有助于深入理解矿质颗粒物不同组分对 H_2O_2 的摄取能力,另一方面有助于认识 H_2O_2 与矿质颗粒物非均相反应机理。下面将利用网涂敷颗粒物反应器,研究 H_2O_2 与 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物非均相反应动力学和机理,探讨相对湿度等条件对反应的影响,并评估反应的大气意义。

4.1 光谱学分析

图 4-1 是 H_2O_2 与 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非均相反应的红外光谱图,反应相对湿度为 6%。 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物暴露于 H_2O_2 反应气 (9.8 ppmv) 后,可以观测到颗粒物表面红外谱图中出现新的红外吸收峰,其强度随反应进行而逐渐增强。表 4-1 给出谱图中各红外吸收峰的归属。谱图中,正的吸收峰是颗粒物表面物理吸附态 H_2O_2 的红外吸收峰,表明 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物均能明显摄取 H_2O_2 。在 3661 cm^{-1} 与 3696 cm^{-1} 处的负吸收峰是表面 $-\text{OH}$ 基团的红外吸收峰,其强度的下降表明表面 $-\text{OH}$ 基团是 H_2O_2 在颗粒物上吸附和反应的活性位点。而 1635 cm^{-1} 和 1652 cm^{-1} 是表面吸附水的红外吸收峰,其强度下降可能是由于物理吸附态 H_2O_2 与水分子的相互作用所致。

利用 FTIR 方法,还研究了不同相对湿度下 H_2O_2 与 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非均相反应,以考察水汽存在对反应的影响。如图 4-2 所示, H_2O_2 在 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上达到吸附平衡时, H_2O_2 吸附量随相对湿度的升高而明显减小,表明水的存在显著抑制了 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 H_2O_2 的摄取。

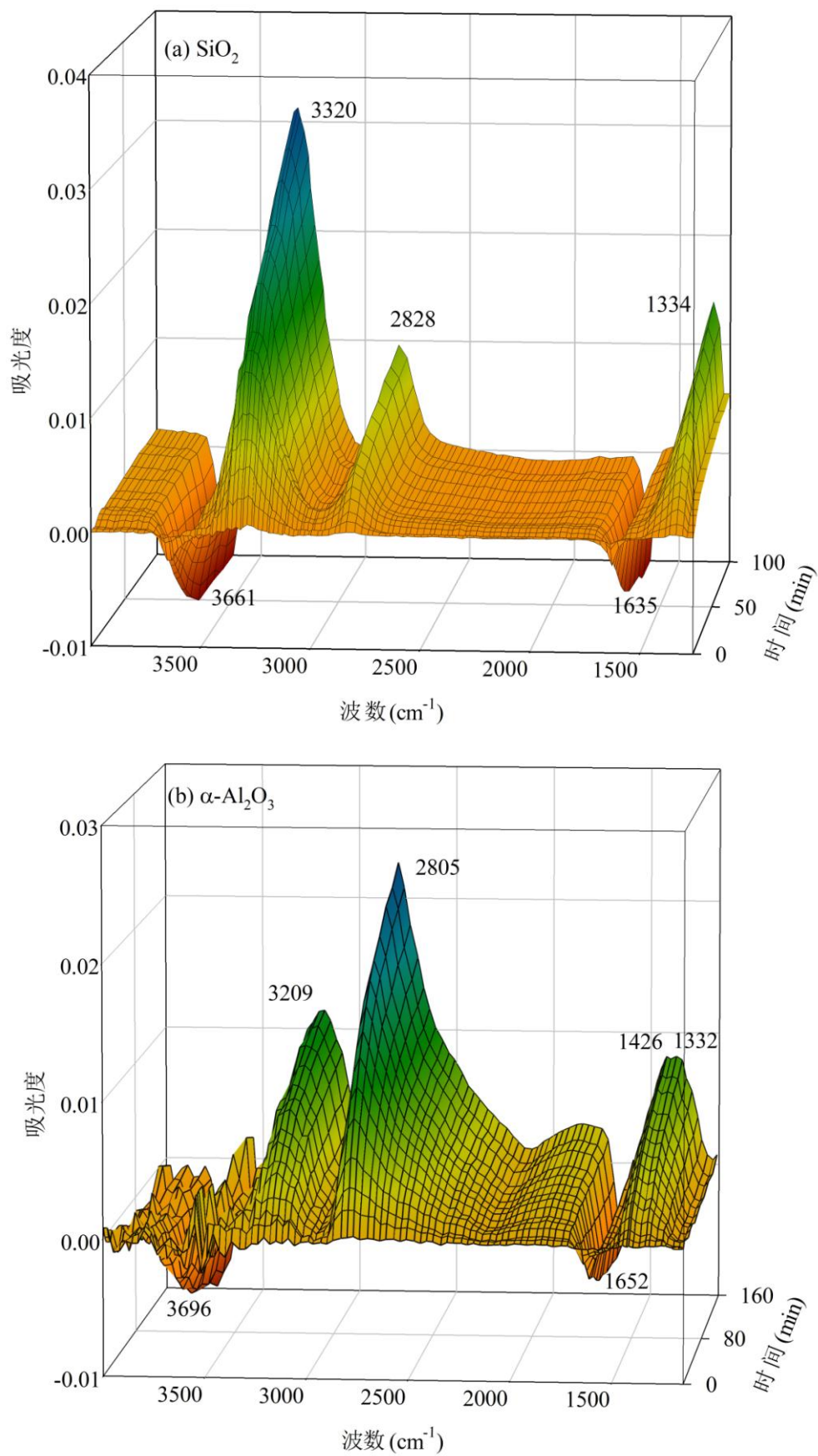
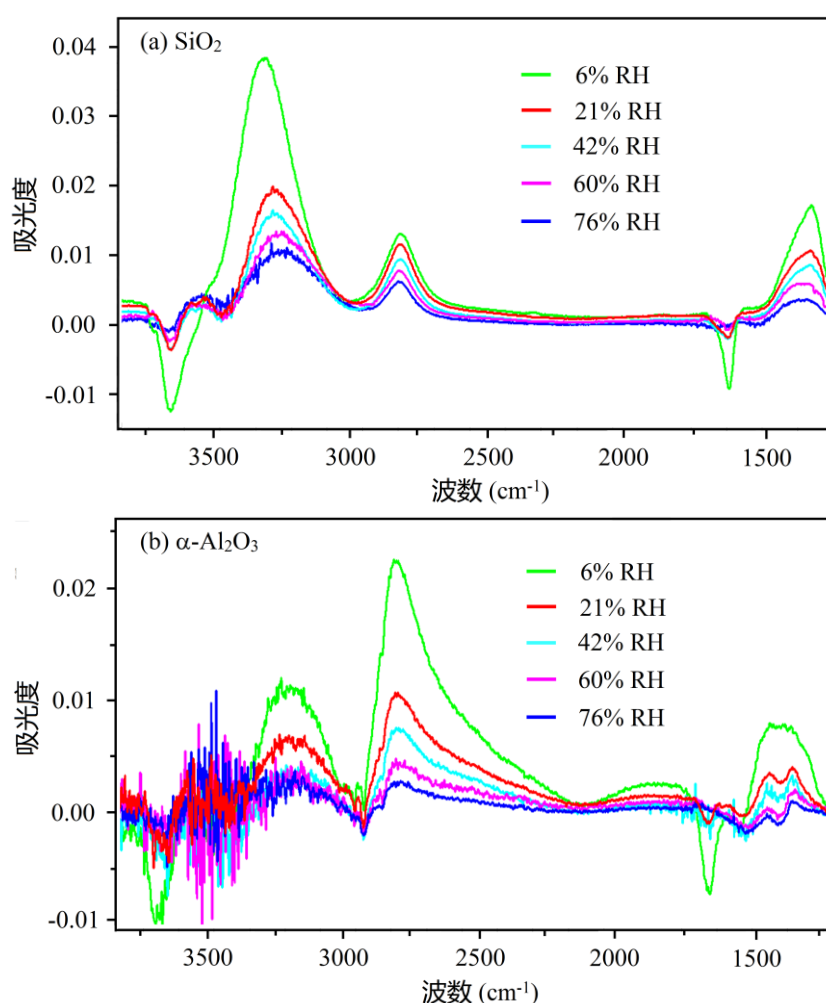
图 4-1 H_2O_2 与 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非均相反应红外光谱图 (6% RH)。

表 4-1 H_2O_2 与 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应红外光谱图吸收峰的归属

颗粒物	吸收峰 (cm^{-1})	对应的官能团振动	参考文献
SiO_2	3661	表面-OH 基团伸缩振动	(1)
	3320	H_2O_2 分子中 OH 伸缩振动 (ν_1)	(2)
	2828	H_2O_2 中 OOH 弯曲振动泛频峰 ($2\nu_6$)	(2-4)
	1635	H_2O 分子弯曲振动	
	1334	H_2O_2 分子中 OOH 弯曲振动 (ν_6)	(2)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3696	表面-OH 基团伸缩振动	(1)
	3209	H_2O_2 分子中 OH 伸缩振动 (ν_1)	(3, 4)
	2805	H_2O_2 中 OOH 弯曲振动泛频峰 ($2\nu_2$, $2\nu_6$, $\nu_2+\nu_6$)	(3, 4)
	1652	H_2O 分子弯曲振动	
	1426	H_2O_2 分子中 OOH 弯曲振动 (ν_2)	(3-4)
	1332	H_2O_2 分子中 OOH 弯曲振动 (ν_6)	(3-4)

注：参考文献 1, Ballinger and Yates, 1991; 2, Żegliński et al., 2006; 3, Miller and Hornig, 1961; 4, Lannon et al., 1971

图 4-2 不同相对湿度下 H_2O_2 在 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附平衡时的红外光谱图。

使用的 CaCO_3 颗粒物具有较大的粒径（平均 $6.6 \mu\text{m}$ ）和很小的 BET 比表面积（ $1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ），而 CaCO_3 本身在 $1900\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内具有很强的红外吸收，而且粒径较大的 CaCO_3 颗粒物对红外光存在散射，这些使得 H_2O_2 与 CaCO_3 非均相反应的 FTIR 谱图信噪比很低，因此本研究未对 H_2O_2 与 CaCO_3 的反应红外谱图进行分析。

4.2 动力学分析

需指出的是，FTIR 谱图只能提供颗粒物表面物理吸附态 H_2O_2 的信息。但是， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 对各种痕量气体具有很高的反应活性（Usher et al., 2003a; Crowley et al., 2010; Shen et al., 2013），甚至反应活性很低的 SiO_2 颗粒物在水中会导致 H_2O_2 的热分解（Hiroki et al., 2005）。因此，有必要弄清楚气态 H_2O_2 是否可在 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 等颗粒物上发生分解，以及分解对 H_2O_2 摄取有何贡献。

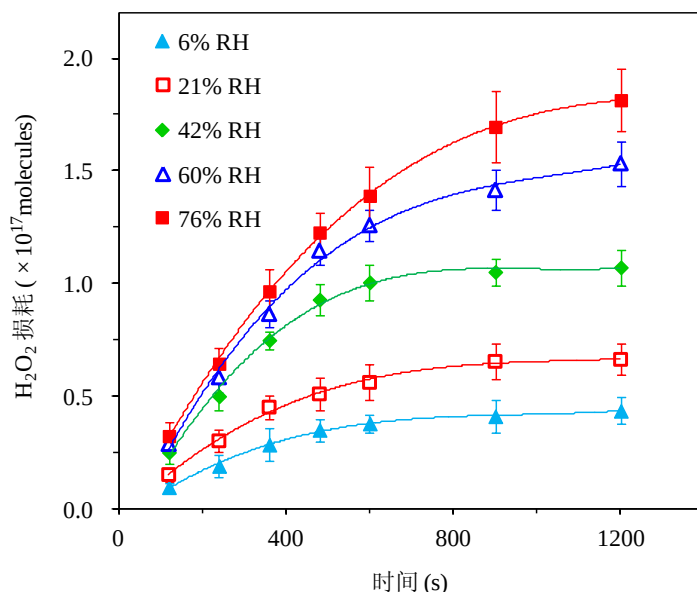


图 4-3 H_2O_2 在反应器内壁损耗与相对湿度关系。 H_2O_2 浓度 9.8 ppmv。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

利用在线 H_2O_2 收集和 HPLC 分析，可测定气态 H_2O_2 经过含矿质颗粒物的反应器前后 H_2O_2 的浓度变化，进而可得到气态 H_2O_2 在反应器内的损耗。然而， H_2O_2 具有很高的粘性和水溶性，容易在反应器内壁上沉积，因此研究颗粒物对气态 H_2O_2 的摄取，首先需要对 H_2O_2 在反应器中的壁效应进行测定。图 4-3 显示了 H_2O_2 在反应器内壁损耗与 RH 关系。可以看出，当 H_2O_2 气体经过不含矿质颗

粒物的反应器时，在初始 10–15 min 内，反应器壁对 H_2O_2 的摄取持续上升；随后，反应器壁对 H_2O_2 的摄取趋于平缓。反应器壁效应随 RH 而增大，当 $\text{RH} > 40\%$ 时增大更为显著。将气态 H_2O_2 经过含矿质颗粒物的反应器的损耗量扣除反应器壁损耗量，可以得到矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取量。

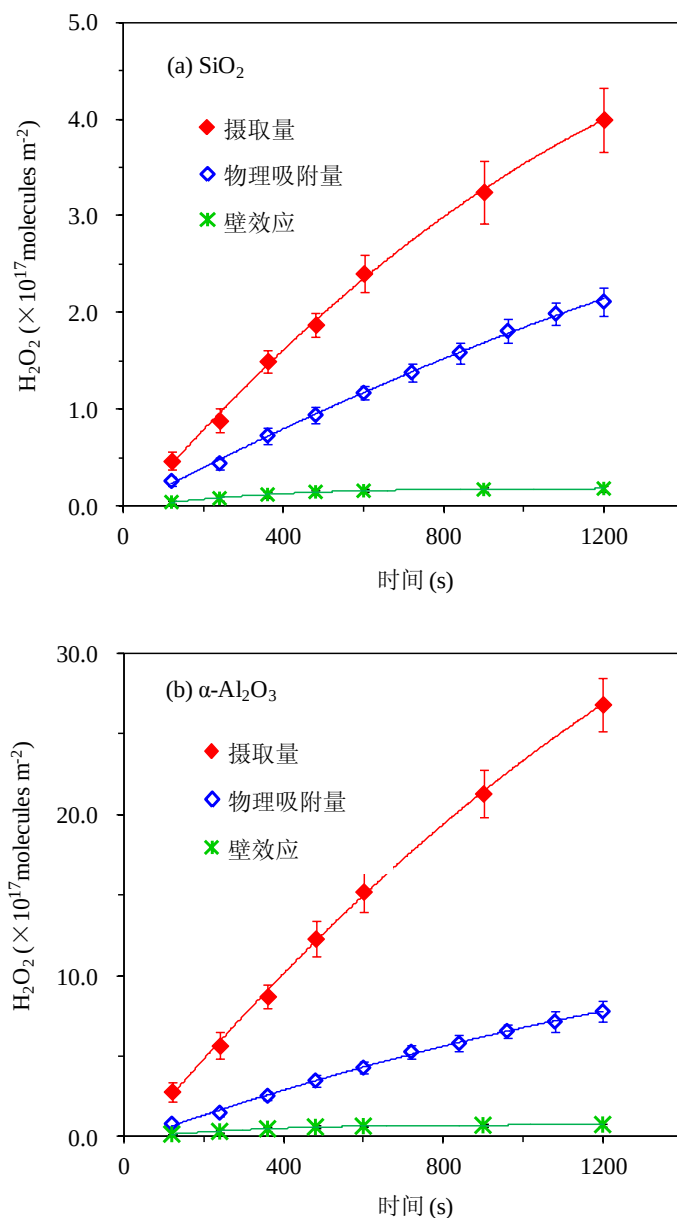


图 4-4 H_2O_2 在 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的摄取动力学曲线 (6% RH)。其中表面物理吸附态 H_2O_2 浓度分别利用红外谱图 (见图 4-1) 中 2828 cm^{-1} 和 2805 cm^{-1} 处吸收峰积分面积测定。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

图 4-4 是 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 摄取随时间的变化 (6% RH)。图中给出了使用 FTIR 方法 (详见 2.4 节) 测定的物理吸附态 H_2O_2 的时间变化序列作

为对比。由图可知， SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 H_2O_2 摄取量显著高于物理吸附态 H_2O_2 的含量，表明 H_2O_2 在颗粒物表面发生了明显的分解。

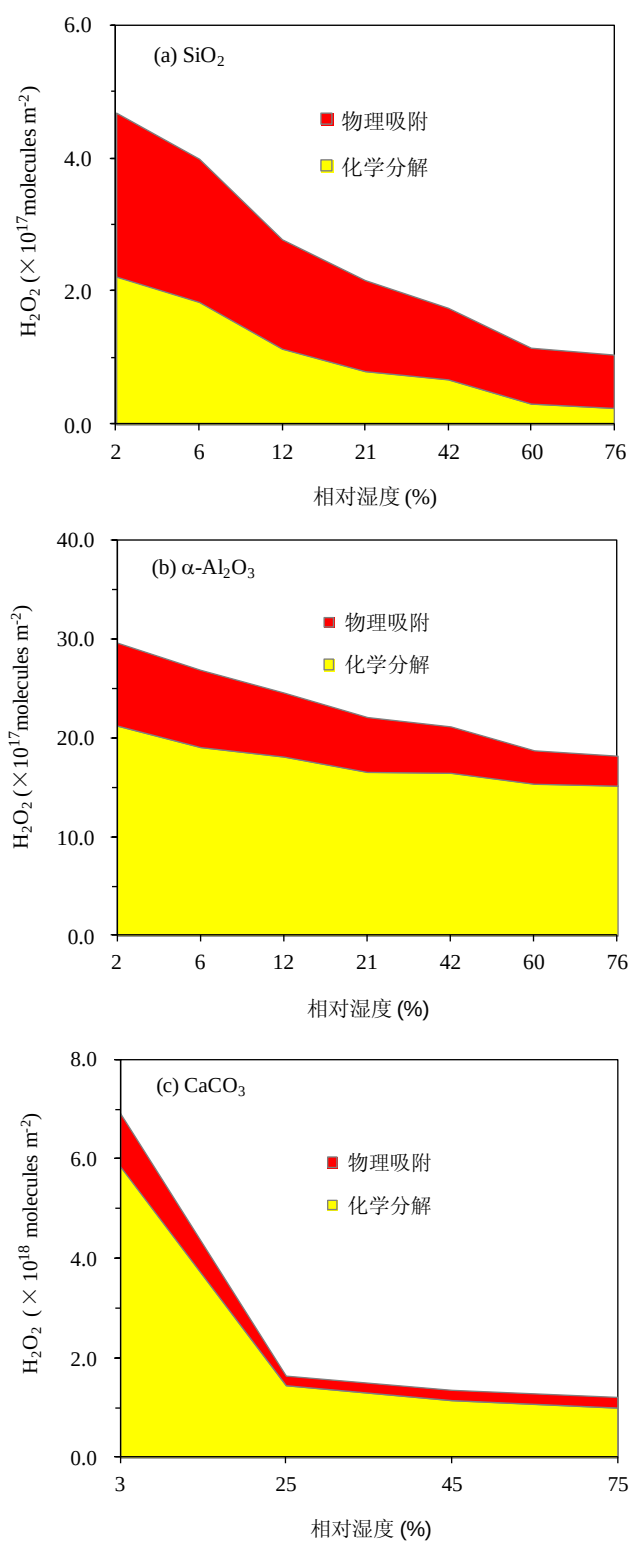


图 4-5 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上 H_2O_2 的物理吸附和化学分解量随相对湿度变化关系。反应时间为 20 min。

利用相同的方法,可以得到不同相对湿度下 SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 H_2O_2 的摄取量。由于 CaCO_3 颗粒物红外谱图信噪比很低,这里没有测定其表面物理吸附态 H_2O_2 的时间变化序列,而是在反应结束后提取颗粒物上物理吸附态 H_2O_2 ,并使用 HPLC 方法进行测定。图 4-5 给出了不同相对湿度下反应 20 min 后 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 对 H_2O_2 的摄取量以及物理吸附和化学分解对 H_2O_2 摄取的贡献。由图可知,在 SiO_2 颗粒物上, H_2O_2 的摄取以物理吸附为主,但 H_2O_2 本身具有热不稳定性,因此一部分 H_2O_2 还可在表面发生热分解,但是随着 RH 升高, H_2O_2 的热分解效率显著降低(热分解的 H_2O_2 占被摄取的 H_2O_2 总量比例从 2% RH 的 48%减小到 76% RH 的 20%),这表明 SiO_2 上吸附水的存在有利于 H_2O_2 的稳定。对于反应活性较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物, H_2O_2 可以与表面活性位点直接反应,而发生显著的化学分解。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, H_2O_2 分解量占总摄取量的 70–80%,而在 CaCO_3 上可占到 80%以上。

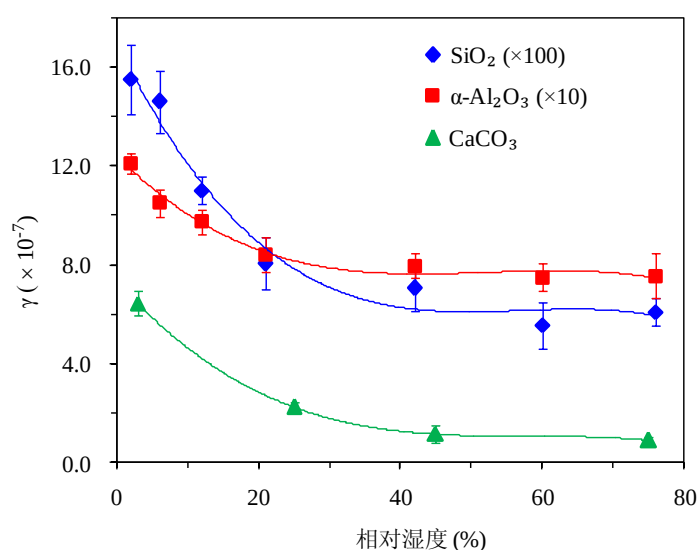


图 4-6 不同相对湿度下 H_2O_2 在 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的摄取系数。为了便于与 CaCO_3 比较, SiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 摄取系数分别被放大了 100 倍和 10 倍。误差棒给出了多次重复实验结果的 1σ 。

由于反应器中 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物样品呈堆积态,难以准确估算颗粒物参与反应的有效表面积,因此在测定摄取系数时会存在较大的不确定性。然而,为了比较这些颗粒物对 H_2O_2 的反应活性,并探讨相对湿度对反应活性的影响,根据式 (1.2) 计算了 H_2O_2 在 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 上的基于颗粒物 BET

表面积摄取系数。如图 4-6 所示, H_2O_2 在这些颗粒物上摄取系数均随相对湿度的增加而减小, 表明水的存在可显著降低颗粒物对 H_2O_2 的摄取活性。而且, 三种矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取活性存在较大的差别, 其大小顺序为 $\text{SiO}_2 < \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CaCO}_3$ 。Wang et al. (2011) 和 Zhou et al. (2012) 利用努森池测定了干态下 H_2O_2 在 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的摄取系数, 发现了类似的摄取活性顺序。

由图 4-2、4-5 和 4-6 可知, H_2O_2 在 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 上的摄取与相对湿度呈明显反相关。如前文所述, 表面-OH 基团是矿质颗粒物对 H_2O_2 摄取的重要活性位点。在湿态条件下, 水分子可直接吸附于表面-OH 基团上, 阻碍 H_2O_2 与表面-OH 基团的相互作用 (Goodman et al., 2001b; Al-Abadleh and Grassian, 2003; Stipp et al., 1994)。在中性 SiO_2 颗粒物上, 表面吸附水还可以稳定 H_2O_2 分子, 抑制其发生热分解。而在活性较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上, 吸附水会消耗表面其它活性位点, 如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的酸性 Al 原子位点和 CaCO_3 表面的碱性 HCO_3^- 位点 (Eng et al., 2000; Al-Abadleh and Grassian, 2003; Stipp et al., 1994), 从而降低这些颗粒物对 H_2O_2 的反应活性。总而言之, 湿态条件下, 表面吸附水由于竞争消耗了 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CaCO_3 颗粒物表面对 H_2O_2 摄取起作用的活性位点而抑制了 H_2O_2 的摄取。Pradhan et al. (2010a) 和 Romanias et al. (2012) 在 TiO_2 颗粒物上发现 H_2O_2 的摄取与相对湿度呈反相关关系, 而 Pradhan et al. (2010b) 在撒哈拉沙尘和戈壁沙尘上却观测到 H_2O_2 摄取与相对湿度呈正相关。造成这种差异的主要原因可能是 Pradhan et al. 使用的实际沙尘颗粒物发生了一定的老化, 总体反应活性相对较低, H_2O_2 的摄取主要受颗粒物表面水含量控制, 因此 RH 的升高可以增加颗粒物表面水含量而促进 H_2O_2 的摄取。而 TiO_2 颗粒物对 H_2O_2 的摄取, 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 类似, 受颗粒物内在化学反应活性主导, 湿态条件下吸附水降低了颗粒物表面化学反应活性而抑制了 H_2O_2 的摄取。

4.3 反应机理分析

一般情况下, SiO_2 颗粒物不具备反应活性, 各种痕量气体在其表面发生可逆的物理吸附 (Usher et al., 2003a; Crowley et al., 2010)。但是, H_2O_2 本身具有很高的活性和热不稳定性, 因而吸附于 SiO_2 表面后容易发生热分解 (Hiroki et al.,

2005)。而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 是大气矿质颗粒物的重要活性组分, H_2O_2 可与其表面活性位点直接反应而发生分解。以下将结合本实验结果和文献资料, 探讨 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的化学分解机理。

表 4-2 水杨酸修饰颗粒物与 H_2O_2 反应生成 2,5-DHBA 情况

反应体系	是否检测到 2,5-DHBA
H_2O_2 + 水杨酸修饰的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	是
H_2O_2 + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	否
水杨酸修饰的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	否
H_2O_2 + 水杨酸修饰的 CaCO_3	否
H_2O_2 + CaCO_3	否
水杨酸修饰的 CaCO_3	否

H_2O_2 在各种金属氧化物 (如 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 等)、土壤和沙砾悬浊液中的液相催化分解机理得到了广泛的研究 (Lin and Gurol, 1998, Miller and Valentine, 1999; Petigara et al., 2002; Hiroki et al., 2005; Do et al., 2009)。研究发现, H_2O_2 在这些金属氧化物和土壤颗粒表面可发生 Fenton 或类 Fenton 反应产生 OH 自由基等活性氧物种。 H_2O_2 在云、雾和湿气溶胶等大气水相中也可与金属离子或氧化物 (如 Fe 离子和 Fe_2O_3) 反应产生 OH 自由基 (Herrmann et al., 2005)。那么, H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 表面的分解是否能产生 OH 自由基呢? 为了回答这个问题, 设计了一个探针反应, 将 H_2O_2 气体与水杨酸修饰的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物反应, 测定颗粒物上是否可生成水杨酸与 OH 自由基反应的特征产物 (如 2,5-二羟基苯甲酸, 2,5-DHBA), 间接检测 H_2O_2 的分解可否产生 OH 自由基。在表 4-2 所示的各种反应体系中, 仅在 H_2O_2 与水杨酸修饰的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应体系中检测到 2,5-DHBA 的生成, 而且颗粒物单位表面积上其生成量随反应时间增加而明显增大 (图 4-7)。 H_2O_2 和 HO_2 自由基几乎不与水杨酸直接反应 (任信荣等, 2001), 因此可以认为反应体系中 2,5-DHBA 是由水杨酸与 OH 自由基反应生成。以上结果表明, H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分解确实产生了 OH 自由基, 而在 CaCO_3 上的分解则不会产生 OH 自由基。

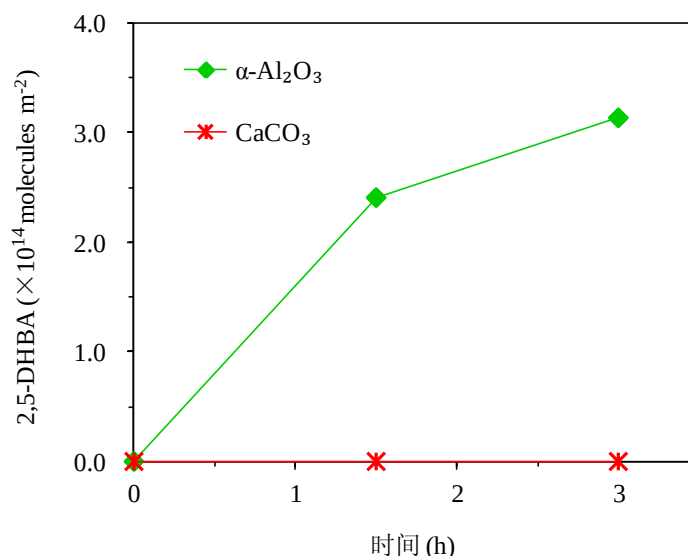


图 4-7 水杨酸修饰 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 与 H_2O_2 反应生成 2,5-DHBA 情况。

如果 H_2O_2 在颗粒物表面反应产生了 OH 自由基，则反应的最终产物应该是 H_2O 、 O_2 或 H_2 。这些产物生成后会进入气相，从而释放表面活性位点。因此， H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的反应应该具有一定的催化性。为了确认这一点，需要测定 H_2O_2 在颗粒物上反应的转换数 (Turnover number, T_N)。 T_N 表达式为：

$$T_N = \frac{\text{颗粒物对H}_2\text{O}_2\text{的摄取量}}{\text{颗粒物表面活性位点的数量}} \quad (4.1)$$

当 $T_N > 1$ 时，表明颗粒物表面没有饱和，活性位点可以再生，反应具有可催化性。在 6% RH 条件下反应 30 min， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对气态 H_2O_2 (浓度 13.8 ppmv) 的摄取量为 $5.5 \times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2}$ (见图 4-8)。这一摄取量再结合 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面活性位点数 $4.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (Knozinger and Ratnasamy, 1978)，得到 $T_N = 1.37$ 。从图 4-8 可看到， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的摄取量在 30min 后仍处于明显上升阶段，因此当反应时间更长时， T_N 将显著大于 1。这一结果表明 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的反应具有可催化性。

图 4-9 显示， H_2O_2 在 CaCO_3 颗粒物表面的摄取存在明显饱和现象。结合 H_2O_2 摄取量和 CaCO_3 表面活性位点数 $6.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (Prince et al., 2007)，估算出反应 50 min 时 T_N 值为 0.85。这表明 H_2O_2 与 CaCO_3 反应不具备催化性。Zhou et al. (2012) 利用努森池观测到 H_2O_2 在 CaCO_3 颗粒物上反应很快达到饱和，但他们认为 H_2O_2 在 CaCO_3 表面主要发生物理吸附。

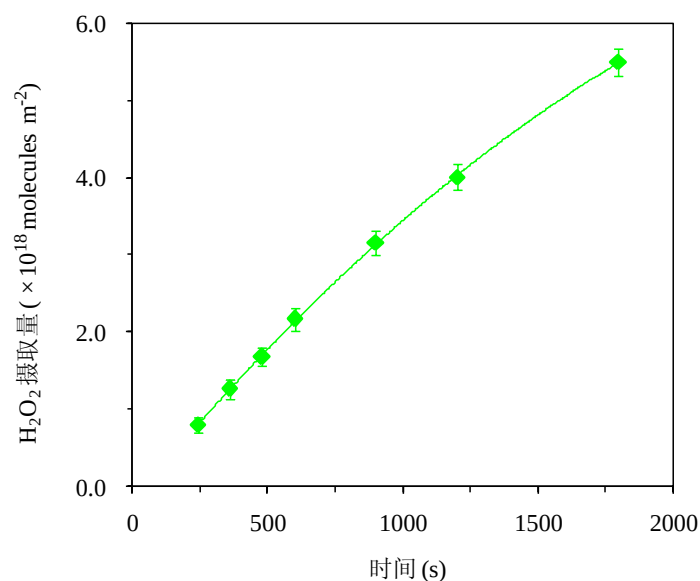


图 4-8 H₂O₂ 在 α -Al₂O₃ 颗粒物上摄取量的时间变化曲线（反应相对湿度 6%）。

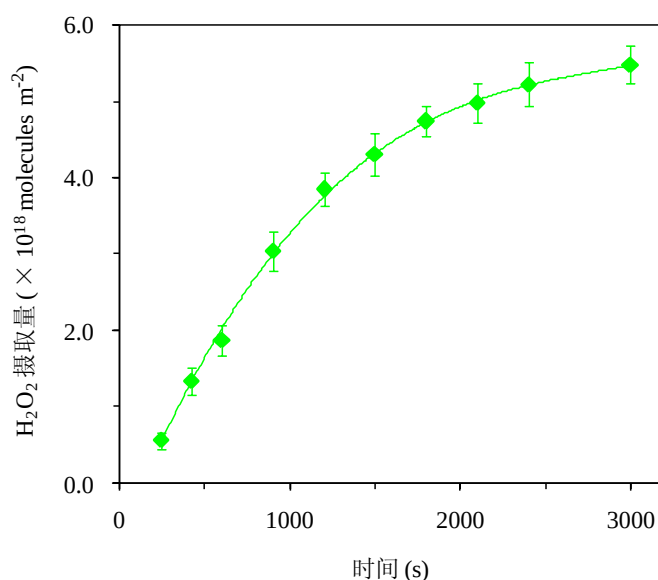
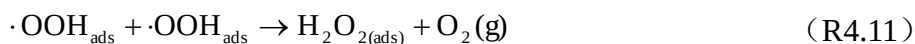
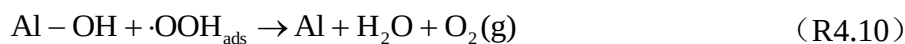
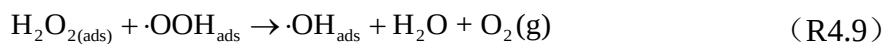
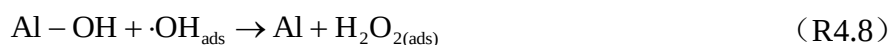
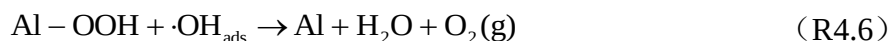
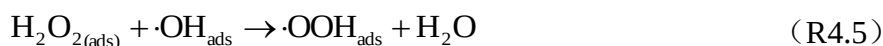
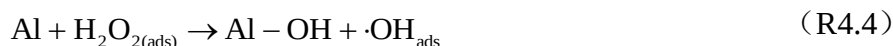
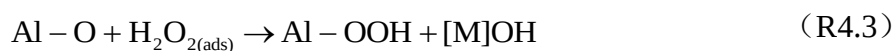
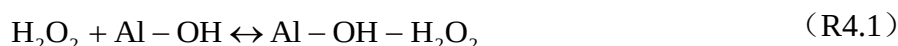


图 4-9 H₂O₂ 在 CaCO₃ 颗粒物上摄取量的时间变化曲线（反应相对湿度 3%）。

根据实验结果和文献资料，推测 H₂O₂ 在 α -Al₂O₃ 和 CaCO₃ 颗粒物表面的反应机理。在 α -Al₂O₃ 上，弱酸性的 H₂O₂ 与表面碱性-OH 基团作用形成复合物（R4.1），该复合物进一步分解产生过氧物种 Al-OOH 和 H₂O（R4.2）（Lin and Gurol, 1998）；H₂O₂ 在表面碱性 O 原子位点上也可能发生分解产生过氧物种 Al-OOH（R4.3）（Do et al., 2009）。研究发现，H₂O₂ 在土壤或金属氧化物（如 Fe₂O₃）的悬浊液中可与还原性金属离子（如 Fe²⁺）发生 Fenton 反应产生 OH 自由基（Lin and Gurol, 1998, Miller and Valentine, 1999; Petigara et al., 2002）。本研

研究发现 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分解可产生 OH 自由基，而颗粒物表面 Lewis 酸性 Al 原子位点（即晶格氧缺位）具有一定的还原性，因此推测 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上分解产生 OH 自由基最可能的途径是在 Al 原子位点上发生类 Fenton 反应(R4.4)。OH 自由基具有很高的反应活性，生成后能迅速与表面 H_2O_2 及其它物种反应（R4.5–R4.8），产生 HO_2 自由基并使表面 Lewis 酸性 Al 原子位点再生（Lin and Gurol, 1998; Bedjanian et al., 2013）。而 HO_2 自由基可以与 H_2O_2 反应产生 OH 自由基（R4.9）或与表面–OH 基团反应释放 Lewis 酸性 Al 原子位点（R4.10）（Lin and Gurol, 1998; Miller and Valentine, 1999; Petigara et al., 2002）。此外，OH 和 HO_2 自由基可以发生自由基碰并反应(R4.11 和 R4.12)。综上所述， H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的催化分解主要包括 OH 自由基引发反应、自由基及表面活性位点再生反应和自由基碰并反应三个部分，最终生成 H_2O 和 O_2 。



CaCO_3 颗粒物不具有 Lewis 酸性， H_2O_2 在其表面不能发生类 Fenton 反应产生 OH 自由基。但是 CaCO_3 具有较强碱性，弱酸性的 H_2O_2 可能主要与表面碱性

物种 $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$ 发生酸碱反应生成过氧物种 $\text{Ca}(\text{OOH})(\text{HCO}_3)$ (R4.13)。过氧物种 $\text{Ca}(\text{OOH})(\text{HCO}_3)$ 是否会继续发生反应还不清楚, 需进一步研究。然而, H_2O_2 在 CaCO_3 上的反应不具备催化性, $\text{Ca}(\text{OOH})(\text{HCO}_3)$ 物种即使能够发生进一步反应不会导致颗粒物上活性位点的再生。



4.4 环境影响

H_2O_2 在矿质颗粒物上的非均相反应是大气 H_2O_2 一个重要的汇。而本章研究结果表明, 这一非均相反应还是矿质颗粒物表面氧化剂 (如 H_2O_2 和/或 OH 自由基) 的一个重要来源。 H_2O_2 是云、雾、雨水中和冰云表面 S(IV)氧化成 S(VI)的重要氧化剂 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Clegg and Abbatt, 2001), 而本研究揭示了摄取 H_2O_2 能为矿质颗粒物表面提供氧化剂, 从而促进颗粒物上硫酸盐的生成。 H_2O_2 在矿质颗粒物表面分解产生 OH 自由基将可能会促进大气有机物的非均相氧化。Kanji et al. (2013) 在高岭土颗粒物 O_3 暴露实验研究中发现, 颗粒物表面与 O_3 反应形成亲水性更强的氧化物 (M-O), 更有利于气态和液态水分子簇的稳定, 因而颗粒物通过浸入 (Immersion mode) 和沉积 (Deposition mode) 方式形成冰云的能力显著增强。例如, 与未反应过的高岭土颗粒物相比, 与 O_3 反应过的颗粒物通过浸入机制成为冰核 (ice nuclei) 的平均活化温度高出 1.5 K, 而通过沉积机制成为冰核的活化率要高出 1 个数量级。本研究发现, 矿质颗粒物与 H_2O_2 反应后, 表面会产生亲水性更强的含氧物种 (如 M-OH 和 M-OOH), 因此颗粒物成为冰核的能力可能发生显著变化。另外, 大气颗粒物影响人体健康的机制之一是颗粒物自身含有或进入人体后协同产生活性氧物种 (ROS, 如 OH 自由基、 H_2O_2 、 O_2^- 离子等), 对人体细胞和 DNA 等造成氧化性损伤 (Shiraiwa et al., 2012)。 H_2O_2 在矿质颗粒物上的非均相反应不仅使颗粒物表面积聚着物理吸附态 H_2O_2 , 还可产生氧化性更强的 OH 自由基, 因而可能显著改变矿质颗粒物的人体健康效应。

4.5 本章小结

利用网涂敷颗粒物反应器研究了 H_2O_2 在典型矿质组分 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物表面非均相反应。结合在线 HPLC 和原位 FTIR 分析方法，同时测定了 H_2O_2 气体与颗粒物反应后的气相损耗量和颗粒物表面 H_2O_2 的物理吸附量，进而定量了颗粒物表面 H_2O_2 的物理吸附和化学分解对摄取 H_2O_2 的相对贡献，考察了相对湿度等因素对 H_2O_2 摄取的影响。结果发现，在 SiO_2 颗粒物上， H_2O_2 的摄取以物理吸附为主；在活性较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上， H_2O_2 摄取以表面分解为主。三种矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取活性存在较大差别， CaCO_3 最高， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 次之， SiO_2 最小。湿空气条件下，表面吸附水竞争消耗了活性位点，三种矿质颗粒物对 H_2O_2 摄取活性均显著下降， H_2O_2 物理吸附量和化学转化量显著减小。

采用 H_2O_2 与水杨酸修饰的颗粒物反应的探针方法研究了 H_2O_2 在矿质颗粒物上的分解是否会产生 OH 自由基。结果表明， H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的分解可产生 OH 自由基，而在 CaCO_3 颗粒物上则不会产生 OH 自由基。结合实验结果和文献资料，推测了 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的分解机理。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上， H_2O_2 分解包括 OH 自由基引发反应、自由基及表面活性位点再生反应以及自由基猝灭反应三个部分，反应具有催化性；在 CaCO_3 颗粒物上， H_2O_2 主要与颗粒物表面碱性位点发生酸碱反应，反应不具催化性。

研究结果揭示了 H_2O_2 非均相反应是大气矿质颗粒物表面氧化剂（如 H_2O_2 和 OH 自由基）的重要来源，提高颗粒物表面氧化能力，从而可能促进 SO_2 和还原性有机物等气体在颗粒物表面非均相氧化。另外， H_2O_2 非均相反应对矿质颗粒物的冰核活性（Ice nucleation activity）以及健康效应可能具有重要影响。

第5章 过氧化氢与老化矿质颗粒物反应

矿质颗粒物在大气传输过程中能通过与其痕量活性气体（如 HNO_3 、 NO_x 和 SO_2 ）反应而发生老化，其表面覆盖上一层硝酸盐和硫酸盐等组分，这些组分会影响矿质颗粒物物理与化学性质，如吸湿性和反应活性。与新鲜矿质颗粒物相比，老化矿质颗粒物对 H_2O_2 可能表现出不同的摄取能力。这里，利用网涂敷颗粒物反应器，研究 H_2O_2 与大气典型酸性气体 HNO_3 和 SO_2 老化的矿质颗粒物非均相反应，重点探讨老化对矿质颗粒物与 H_2O_2 反应活性的影响。

5.1 颗粒物选择

使用预先与 HNO_3 和 SO_2 反应过的 CaCO_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物来模拟老化的大气矿质颗粒物。老化 CaCO_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物的制备方法在 2.2 节已介绍。 CaCO_3 是大气矿质颗粒物的重要组分，在大气中以单个颗粒或与其它矿物形成聚集物的形式存在，占矿质颗粒物的比重可高达 20–30%（Kandler et al., 2009; D áz-Hern ández et al., 2011）。此外， CaCO_3 颗粒物对大气酸性气体尤其是 HNO_3 具有很高的反应活性（Usher et al., 2003a; Crowley et al., 2010）。外场观测发现，大多数情况下，大气矿质颗粒物上的硝酸盐与含 Ca 矿物（主要是方解石）密切相关（Zhuang et al., 1999; Sullivan et al., 2007; Li and Shao, 2009）。单颗粒观测和实验研究均发现，在方解石颗粒物上常覆盖着很厚的硝酸盐，而 HNO_3 在其表面的非均相反应是其主要来源（Krueger et al., 2004; Li and Shao, 2009）。尽管方解石颗粒物对 SO_2 的反应活性相对较低，但外场观测发现方解石可对大气 SO_2 的转化起作用（Matsuki et al., 2005; D áz-Hern ández et al., 2011）。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是铝硅酸盐的主要活性组分，在大气矿质颗粒物中，铝硅酸盐组分的比重可高达 60–70%（Glaccum and Prospero, 1980; Kandler et al., 2009）。与 CaCO_3 相比，铝硅酸盐颗粒物对 HNO_3 的反应活性要小很多，然而单颗粒分析发现大气硅铝酸颗粒物上覆盖着一层硝酸盐（Li and Shao, 2009）。外场观测发现矿质颗粒物上硫酸盐的生成与铝硅酸盐组分具有十分密切的关系（Sullivan et al., 2007）。因此，从多个角度来看， CaCO_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都可以在一定程度上代表实际矿质颗粒物，用来研究老化对大气矿质颗粒物非均相反应活性的影响。

实验研究指出, HNO_3 和 SO_2 在 CaCO_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上主要发生不可逆反应, 生成硝酸盐或亚硫酸(氢)盐 (Goodman et al., 2001a; 2001b; Al-Hosney and Grassian, 2005; Li et al., 2006; Santschi and Rossi, 2006; Prince et al., 2007; Liu et al., 2008a)。本研究中, HNO_3 和 SO_2 老化的 CaCO_3 颗粒物上硝酸盐和亚硫酸盐的覆盖量分别为 $(20\text{--}195)\times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2}$ 和 $(0.9 \pm 0.1)\times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2}$, 而老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上硝酸盐和亚硫酸盐的覆盖量相对较低, 分别为 $(1.2\text{--}3.5)\times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2}$ 和 $(7.0\pm 0.3)\times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2}$ 。在 CaCO_3 颗粒物表面, 硝酸盐和亚硫酸盐以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaSO_3 形式存在, 可以根据相近的晶体如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaSO_4 的密度, 利用公式 5.1 估算老化的 CaCO_3 颗粒物表面单层硝酸盐和亚硫酸盐的分子数 (N^*), 进而得到其表面覆盖度。

$$N^* = (N_A \rho M)^{\frac{2}{3}} \quad (5.1)$$

式中, N_A 是阿伏伽德罗常数; ρ 和 M 分别是覆盖层物质的密度和分子量。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaSO_4 晶体的密度分别为 2.53 和 2.61 g cm^{-3} , 单层 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaSO_4 的分子数分别为 4.4×10^{14} 和 $5.1\times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-2}$, 估算出老化的 CaCO_3 表面硝酸盐和亚硫酸盐的覆盖度分别为 $4.5\text{--}44$ 层和 1.4 层。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上, 硝酸盐或亚硫酸盐以离子中氧原子与表面 Al^{3+} 形成配位键的形式存在。假设硝酸盐和亚硫酸盐在颗粒物表面为均匀覆盖, 根据硝酸盐和亚硫酸盐离子的半径分别为 126 和 151 pm (Greenwood and Earnshaw, 1997), 估算出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上硝酸盐和亚硫酸盐的覆盖度分别为 $6\text{--}18\%$ 和 6% 。

5.2 相对摄取系数测定方法

H_2O_2 气体网涂敷颗粒物反应器中存在明显的壁效应, 在研究 H_2O_2 与老化的 CaCO_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物非均相反应前, 需要实验测定 H_2O_2 壁效应。表 5-1 列出了不同相对湿度条件下 H_2O_2 通过含有和不含有颗粒物的反应器的损耗量实验结果。可见, H_2O_2 (特别在高相对湿度条件下) 存在较大的壁效应, 但 H_2O_2 气体在通过含老化 CaCO_3 颗粒物反应器后的损耗明显大于 H_2O_2 的壁效应。老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物样品总表面积比老化 CaCO_3 样品高 1 个数量级以上, H_2O_2 气体通过含有样品的反应器时气相损耗量更大。因此, 两种颗粒物对 H_2O_2 的摄取量均可被准确测定。

表 5-1 不同情况下 H_2O_2 气体在反应器内的损耗

反应表面	硝酸盐/亚硫酸盐覆盖度 (层)	$(C_t - C_0)/C_0$			
		3% RH	25% RH	45% RH	75% RH
RW	—	5%	5%	8%	15%
$\text{CaCO}_3 + \text{RW}$	—	35%	15%	15%	20%
$\text{N-CaCO}_3 + \text{RW}$	4.5	13%	17%	24%	33%
	13–17	12%	20%	26%	37%
	31–35	—	24%	28%	47%
	44	10%	—	29%	—
$\text{S-CaCO}_3 + \text{RW}$	1.4	36%	37%	42%	55%

注: C_0 : 反应器入口 H_2O_2 气体浓度; C_t : 反应器出口 H_2O_2 气体浓度; RW: 反应器内壁; CaCO_3 : 未老化的 CaCO_3 ; N- CaCO_3 : 硝酸老化的 CaCO_3 ; S- CaCO_3 : SO_2 老化的 CaCO_3

对于堆积态颗粒物样品, 其参与反应的有效表面积难以准确估算, 由此得到的摄取系数存在很大不确定性。为了更好地评估颗粒物在老化前后的反应活性变化, 这里用摄取系数相对比值来表征这一活性差别。使用相同的实验方法, 在相同的实验条件下测定新鲜和老化的 CaCO_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的摄取量。如果 H_2O_2 在颗粒物上的摄取不受气相 H_2O_2 扩散的限制, 根据摄取系数的定义式 1.4, 可用式 5.2 来表示老化和新鲜颗粒物对 H_2O_2 摄取系数的比值, 即相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$ 。

$$\frac{\gamma_{\text{老化}}}{\gamma_{\text{新鲜}}} = \frac{(d[\text{X}]_{\text{p}}/dt)_{\text{老化}}/Z_{\text{老化}}}{(d[\text{X}]_{\text{p}}/dt)_{\text{新鲜}}/Z_{\text{新鲜}}} = \frac{R_{\text{老化}}}{R_{\text{新鲜}}} \cdot \frac{Z_{\text{新鲜}}}{Z_{\text{老化}}} \quad (5.2)$$

当 $Z_{\text{老化}} = Z_{\text{新鲜}}$ 时, 相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$ 可由 H_2O_2 在新鲜和老化颗粒物上的摄取速率得到, 而无需估算颗粒物参与反应的确切表面积。

对于气体在颗粒物上的摄取, 可以用一个阻抗模型将所测得的摄取系 (γ_{exp}) 用气体分子的气相扩散 (Γ_{diff}) 和在颗粒物表面的反应, 即真实摄取系数 (γ_{true}) 两部分来描述 (Pöschl et al., 2007)。

$$\frac{1}{\gamma_{\text{exp}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{diff}}} + \frac{1}{\gamma_{\text{true}}} \quad (5.3)$$

$$\Gamma_{\text{diff}} = \frac{\text{Kn}(1+\text{Kn})}{0.75+0.28\text{Kn}} \quad (5.4)$$

$$\text{Kn} = \frac{6D_g}{\omega d_p} \quad (5.5)$$

式中, Γ_{diff} 是归一化的气相扩散速率, Kn 是努森数, D_g 是反应气体气相扩散系数, d_p 是颗粒物直径, ω 反应气体分子平均运动速度。如果颗粒物对气体分子的摄取非常快, 反应气体在颗粒物表面附近会形成浓度梯度, 则反应受气相扩散的限制, 实验测定的摄取系数 (γ_{exp}) 可能会低估真实的摄取系数 (γ_{true})。H₂O₂ 在空气中的气相扩散系数为 0.153 cm² s⁻¹ (296 K) (McMurtrie and Keyes, 1948; Ivanov et al., 2007), CaCO₃ 颗粒物的粒径分布为 0.3–20 μm (平均粒径 6.6 μm, 见图 5-1), Γ_{diff} 值估算为 0.014–1.27, 平均值为 0.043。本研究及 Pradhan et al. (2010a, b) 发现, H₂O₂ 在未老化的矿质颗粒物上的 γ_{true} 在 10⁻⁴ 量级, 远小于 Γ_{diff} , 这说明对于新鲜的 CaCO₃, H₂O₂ 的气相扩散不是其在颗粒物上摄取的限制因素。相比新鲜的 CaCO₃, 典型相对湿度条件下, HNO₃ 或 SO₂ 老化的 CaCO₃ 颗粒物对 H₂O₂ 的摄取活性增大了数倍 (见 5.2.2 和 5.3.2 节)。其中, 75% RH 条件下 SO₂ 老化的 CaCO₃ 对 H₂O₂ 的摄取活性上升最为显著 (约 10 倍), 此时 γ_{true} 在 10⁻³ 的量级, 即使在这种情况下, H₂O₂ 的气相扩散对其摄取仅有轻微的影响, γ_{exp} 对 γ_{true} 的低估 < 6%。本研究使用的 α-Al₂O₃ 颗粒物的平均粒径仅为 35 nm, 其对 H₂O₂ 的摄取不会受气相扩散限制。因此, 对于新鲜和老化的 CaCO₃ 和 α-Al₂O₃ 颗粒物, H₂O₂ 的气相扩散均不是摄取的限制因素, 相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$ 可以利用式 3.6 计算得到。

然而, 要由相对摄取速率 $R_{\text{老化}}/R_{\text{新鲜}}$ 得到相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$, 还要求新鲜和老化的矿质颗粒物样品参与反应的有效表面积在实验误差范围内一致。本研究使用的 CaCO₃ 颗粒物粒径分布为 0.3–20 μm, 密度为 2.71 g cm⁻³, 假设颗粒物为球形, 估算出颗粒物几何表面积为 1.02 m² g⁻¹, 略小于实测的颗粒物 BET 比表面积 (1.4 m² g⁻¹), 这表明 CaCO₃ 颗粒物孔隙较少。得到的 HNO₃ 和 SO₂ 老化的 CaCO₃ 颗粒物表面分别覆盖着约 4.5–44 个单层的硝酸盐和 1.4 个单层的亚硫

酸盐。根据每单层硝酸盐和亚硫酸盐的分子数 N^* (见 5.1 节), 单层硝酸盐和亚硫酸盐的厚度 d 约为 0.47 nm 和 0.44 nm ($d^2 = 1/N^*$)。再根据覆盖层数, 得到老化的 CaCO_3 表面硝酸盐和亚硫酸盐的厚度分别约为 2–20 nm 和 0.6 nm。对于 HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物, 表面硝酸钙具有很强的吸湿性, 在湿态条件下会使颗粒物发生吸湿增长。利用干态粒径为 98 nm 的硝酸钙颗粒物的吸湿增长因子, 即 1.3 (25% RH)、1.4 (45% RH) 和 1.6 (75% RH) (Gibson et al., 2005), 估算出不同相对湿度下, 老化的 CaCO_3 颗粒物表面硝酸盐的厚度分别为 2.6–26 nm (25% RH)、2.8–28 nm (45% RH) 和 3.2–32 nm (75% RH)。与硝酸钙相比, 亚硫酸钙的吸湿性较小, 在湿态条件下 SO_2 老化的 CaCO_3 颗粒物表面亚硫酸盐的厚度不会明显增长。考虑到 CaCO_3 颗粒物具有较大的粒径和较少的孔隙, 可以认为硝酸盐和亚硫酸盐覆盖对 CaCO_3 颗粒物的有效表面积不会产生明显影响。对于老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物, 其表面硝酸盐和亚硫酸盐覆盖度均很低, 有效表面积不会发生明显变化。

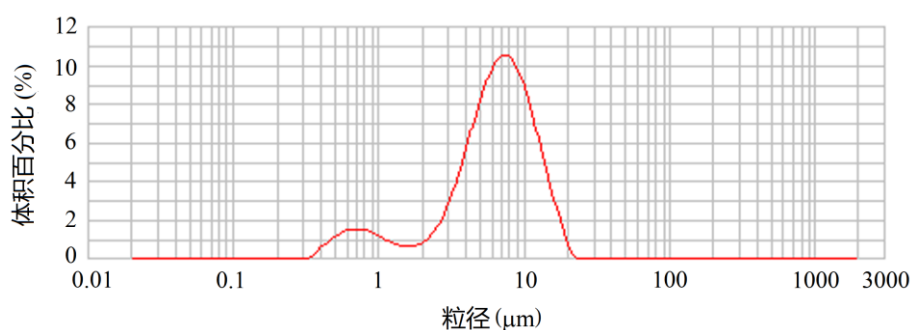


图 5-1 CaCO_3 颗粒物样品的粒径分布。纵坐标代表某一粒径段颗粒物体积占颗粒物样品总体积的百分比。

综上所述, 相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$ 可由测量相对摄取速率 $R_{\text{老化}}/R_{\text{新鲜}}$ 而得到。本研究中, 使用反应初始 8 min 内 H_2O_2 摄取量数据线性拟合计算得到 H_2O_2 在颗粒物表面摄取速率 R 。

5.3 过氧化氢与硝酸老化矿质颗粒物反应

5.3.1 老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物表面反应

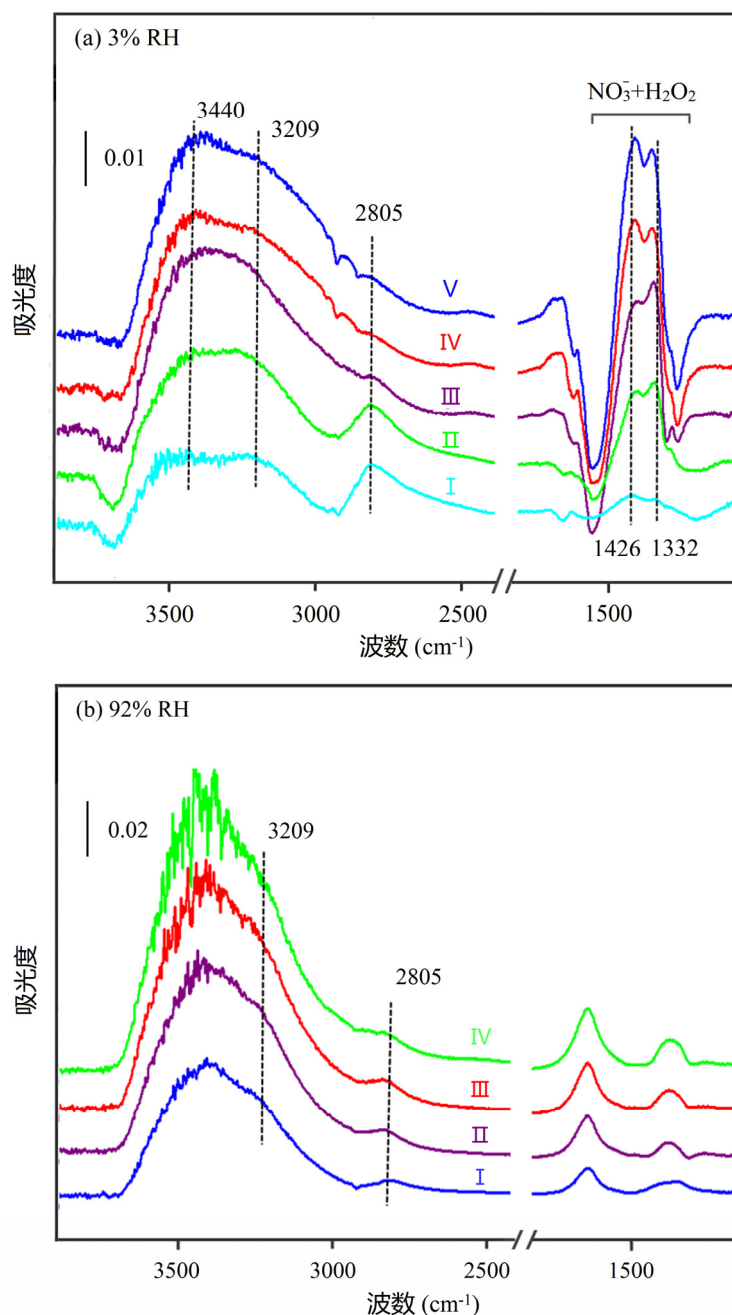


图 5-2 具有不同硝酸盐覆盖量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物与 H_2O_2 反应 30 min 后的红外光谱图 (3% RH 和 92% RH)。图 a 中 I、II、III、IV 和 V 光谱分别对应于表面硝酸盐覆盖量为 0、1.1、1.7、2.7 和 $3.5 (\times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2})$ 。图 b 中 I、II、III 和 IV 光谱分别对应于表面硝酸盐覆盖量为 0、1.9、2.6 和 $3.2 (\times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2})$ 。

图 5-2 为 HNO_3 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物与 H_2O_2 (6.9 ppmv) 反应的红外光谱图。图中给出了未老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物与 H_2O_2 反应的红外谱图作为对比。谱图中 3209 cm^{-1} 、 2805 cm^{-1} 、 1426 cm^{-1} 和 1332 cm^{-1} 处红外吸收峰是颗粒物表面物理吸附态 H_2O_2 的特征吸收峰。对于 HNO_3 老化的颗粒物, 1426 cm^{-1} 和 1332 cm^{-1}

处吸收峰与表面硝酸盐红外吸收峰重叠。如图所示, 在 3% RH, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上物理吸附态 H_2O_2 的量随表面硝酸盐覆盖量的增大而显著减少, 而在 92% RH, 颗粒物上物理吸附态 H_2O_2 的量随硝酸盐覆盖量的增大无明显变化。这表明, HNO_3 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的反应活性显著依赖于表面硝酸盐覆盖量和相对湿度。

为了进一步探讨 HNO_3 老化对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物与 H_2O_2 反应活性的影响, 测定了不同相对湿度和 HNO_3 老化程度(硝酸盐覆盖量)条件下, H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的摄取速率, 并计算相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$, 结果见图 5-3。可以看出, 老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力与未老化颗粒物存在显著差别, 而且显著依赖于相对湿度和表面硝酸盐覆盖量。在 3% RH, HNO_3 老化使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的摄取量下降 25–35%; 在中等湿度, 如 25% 和 45% RH, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力随着其表面硝酸盐覆盖量上升而出现拐点; 在高湿度, 如 75% RH, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力则随其表面硝酸盐覆盖量上升而呈单调增大。这些结果表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物表面硝酸盐对 H_2O_2 的摄取具有双重作用。在未老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 颗粒物内在的化学反应活性, 即表面活性位点的数量, 决定了其对 H_2O_2 的摄取能力(见 4.2 节)。 HNO_3 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物反应会消耗其表面对 H_2O_2 摄取起作用的活性位点, 从而导致颗粒物对 H_2O_2 摄取能力降低。但是, 硝酸盐具有很强的吸湿性, 在湿态条件下, 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上硝酸盐的存在使其表面吸附水含量显著增大, 有利于高水溶性 H_2O_2 的摄取。因此, 硝酸盐占据了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物表面活性位点, 但提高了表面水含量, 在高湿度条件下, 如 75% RH, 颗粒物表面水含量增大对 H_2O_2 摄取的促进作用大于表面活性位点减少对 H_2O_2 摄取的抑制作用, 此时 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物对 H_2O_2 摄取能力因 HNO_3 老化而得以提升。Usher et al. (2003b) 研究了干态条件下硝酸盐覆盖的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物与 O_3 的反应, 发现硝酸盐的存在可显著降低颗粒物的反应活性, 导致 O_3 的摄取系数减小约 70%, 但湿态条件下硝酸盐的存在对 O_3 摄取的影响还不清楚。

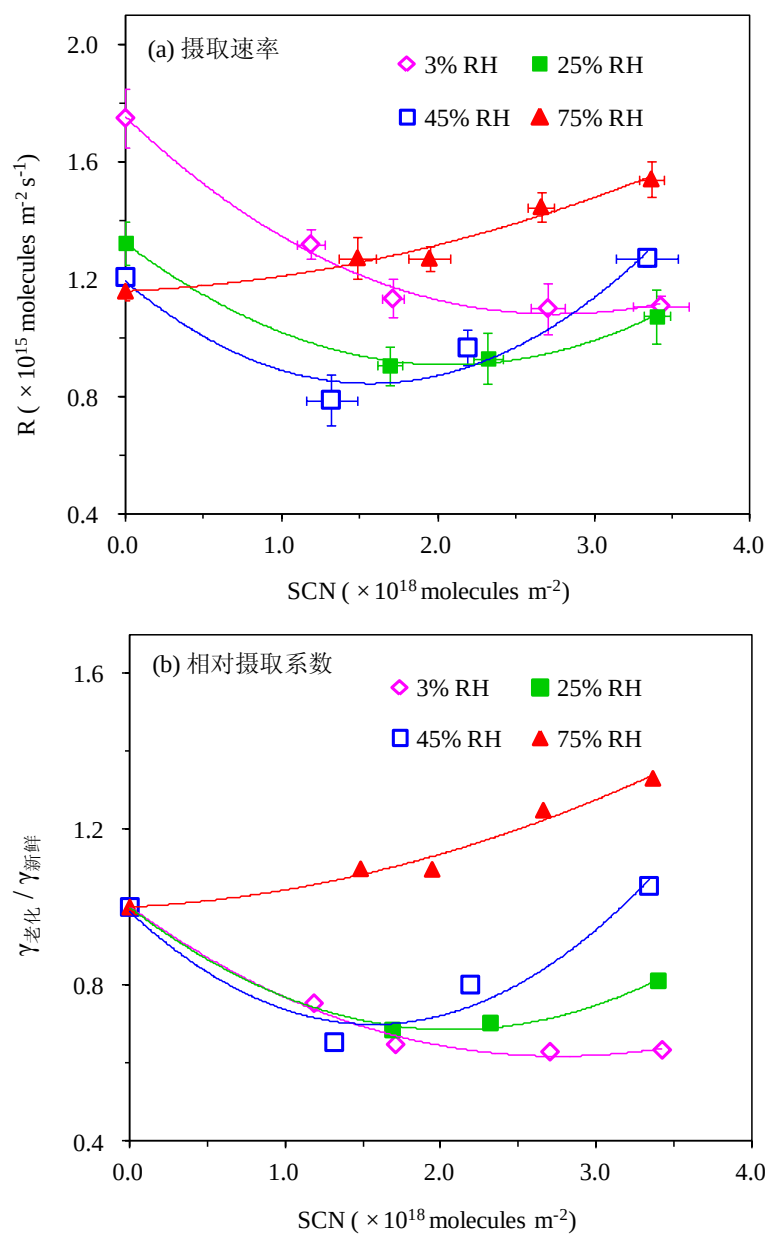


图 5-3 H_2O_2 在 HNO_3 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上摄取与相对湿度和表面硝酸盐覆盖量的关系。图中给出了 H_2O_2 在新鲜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的摄取作为对比。SCN: 表面硝酸盐覆盖量。误差棒给出了多次重复实验结果的 1σ 。

5.3.2 老化 CaCO_3 颗粒物表面反应

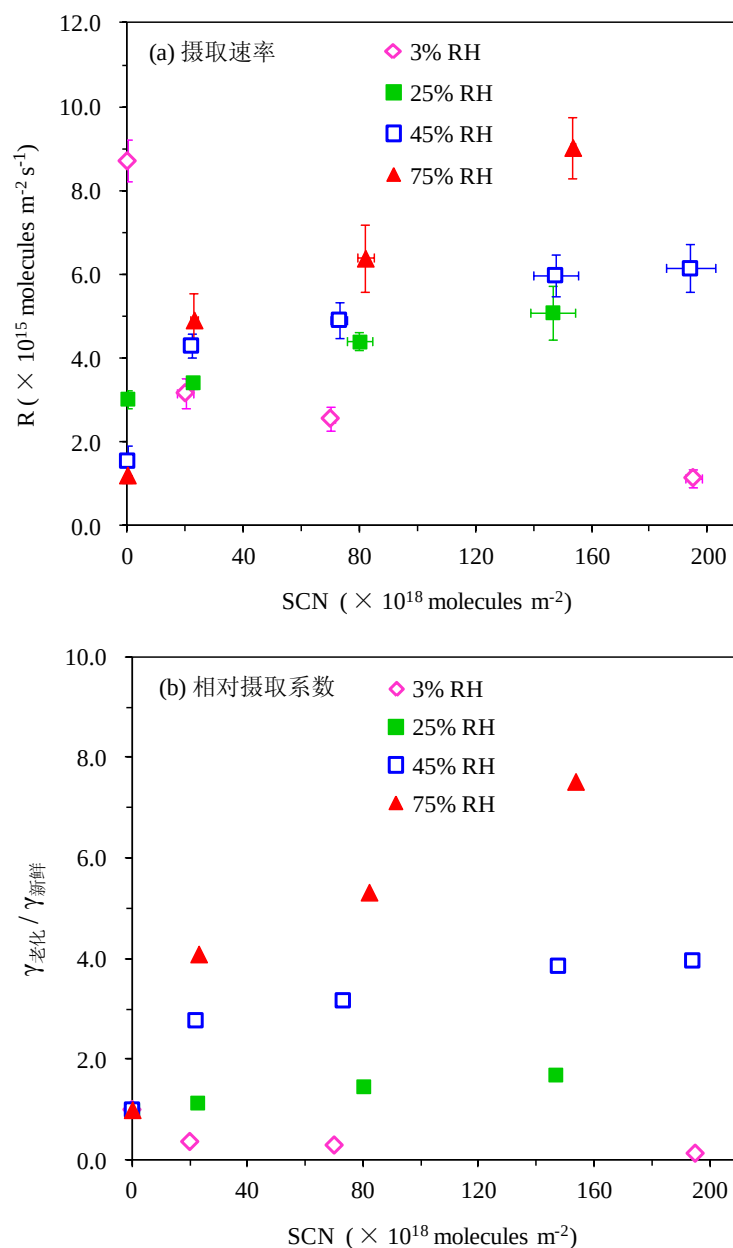


图 5-4 H_2O_2 在 HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物上的摄取与相对湿度和表面硝酸盐覆盖量的关系。图中给出了 H_2O_2 在新鲜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的摄取作为对比。SCN：表面硝酸盐覆盖量。误差棒给出了多次重复实验结果的 1σ 。

本研究中， HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物上硝酸盐的覆盖量显著大于老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物。因此， HNO_3 老化对 CaCO_3 颗粒物与 H_2O_2 反应活性可能具有更显著的影响。图 5-4a 显示，不同相对湿度（3–75% RH）和表面硝酸盐含量 $(20\text{--}195) \times 10^{18} \text{ molecules m}^{-2}$ （4.5–44 层）条件下， H_2O_2 在 HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物上的摄取速率。可以看出， HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物对 H_2O_2 的摄取能

力与新鲜 CaCO_3 存在显著差异, 而且与相对湿度和表面硝酸盐含量密切相关。如图 5-4b 所示, 在 3% RH, 表面硝酸盐的存在使 CaCO_3 颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力降低了 30–85%, 而在较高相对湿度条件下, 表面硝酸盐却显著促进 H_2O_2 摄取, H_2O_2 在老化 CaCO_3 上的摄取系数相对于新鲜 CaCO_3 增大了 20–60% (25% RH)、1–3 倍 (45% RH) 和 3–8 倍 (75% RH)。研究发现, CaCO_3 表面硝酸钙在 < 7% RH 以固态存在而在 ~10% RH 发生潮解而以液态溶液形式存在 (Krueger et al., 2004; Liu et al., 2008b)。因此, 在 3% RH, 固态硝酸盐覆盖了 CaCO_3 颗粒物表面 -OH 基团和 HCO_3^- 基团等活性位点, 从而降低了 CaCO_3 颗粒物对 H_2O_2 的反应活性。较高相对湿度条件下, 如 25%、45% 和 75% RH, 由于硝酸钙吸水潮解, CaCO_3 颗粒物表面存在一层液态水, 而且随着表面硝酸盐含量的增大, 液态水层厚度增加。 H_2O_2 在液层中的溶解几乎不受硝酸盐浓度的影响 (Chung et al., 2005), 因此 CaCO_3 颗粒物表面液态水含量的增加将促进 H_2O_2 的摄取。从图 5-4b 还可以看出, 与新鲜 CaCO_3 颗粒物相反, H_2O_2 在 HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物上的摄取与相对湿度呈正相关。这反映出在 HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物上, H_2O_2 摄取受表面液态水含量控制, 而在新鲜 CaCO_3 上, H_2O_2 摄取则受表面化学反应活性主导。

表面硝酸盐还将影响 CaCO_3 颗粒物上物理吸附态 H_2O_2 的含量。如表 5-2 所示, 在 HNO_3 老化的 CaCO_3 颗粒物上, 物理吸附态 H_2O_2 含量随相对湿度和表面硝酸盐覆盖度增大而升高, 这与表面液态水含量增加促进 H_2O_2 摄取的结果一致。值得注意的是, 物理吸附态 H_2O_2 含量占 H_2O_2 摄取量的比例不足 50%, 这表明 H_2O_2 摄取到 CaCO_3 颗粒物表面后发生了分解。为了验证 CaCO_3 颗粒物表面硝酸钙液层的作用, 配制浓度相近的硝酸钙和 H_2O_2 混合溶液, 即 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.1 M H_2O_2 , 实验发现混合溶液中 H_2O_2 浓度在 1 h 中没有明显变化。这一实验结果表明 CaCO_3 颗粒物上 H_2O_2 的分解不是发生在硝酸钙液层中。为了解释 H_2O_2 分解, 提出以下两条机理: 其一, 硝酸钙液层中的 H_2O_2 分子扩散至 CaCO_3 固-液界面, 与界面上存在的 $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3^-)$ 物种反应; 其二, 硝酸盐液层可能分布不均匀而形成微团 (Al-Hosney and Grassian, 2005), 未被覆盖的 CaCO_3 活性位点与 H_2O_2 反应。老化 CaCO_3 颗粒物表面液态水含量的增加似乎有利于 H_2O_2 的稳定和降低液层分布的不均匀性, 因此随着相对湿度和表面硝酸盐覆盖度上升, 表面对

H₂O₂ 的分解效率逐渐降低。

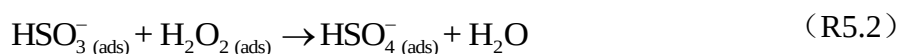
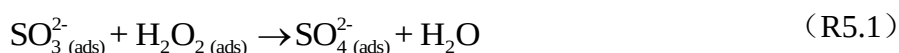
表 5-2 HNO₃ 老化的 CaCO₃ 颗粒物上物理吸附态 H₂O₂ 的含量及其占 H₂O₂ 摄取量比例

		表面硝酸盐覆盖度（层）			
		0	4.5	13–17	31–35
[H ₂ O ₂] _{ads}	25% RH	1.9 ± 0.4	2.0 ± 0.3	4.5 ± 1.0	7.6 ± 1.2
	45% RH	2.1 ± 0.6	2.7 ± 0.7	7.8 ± 0.7	16.2 ± 1.5
	75% RH	2.2 ± 0.3	5.3 ± 1.0	17.2 ± 1.7	26.1 ± 3.2
<i>f</i> _{ads}	25% RH	0.12 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.23 ± 0.05	0.35 ± 0.05
	45% RH	0.15 ± 0.06	0.17 ± 0.04	0.32 ± 0.03	0.39 ± 0.04
	75% RH	0.17 ± 0.03	0.26 ± 0.05	0.43 ± 0.02	0.45 ± 0.06

注：反应时间 15 min；[H₂O₂]_{ads}：表面物理吸附态 H₂O₂（× 10¹⁷ molecules m⁻²）；*f*_{ads}：物理吸附态 H₂O₂ 占 H₂O₂ 摄取量的比例

5.4 过氧化氢与二氧化硫老化矿质颗粒物反应

H₂O₂ 是在云、雾、雨水中和冰云表面对 S(IV) 氧化起重要作用的氧化剂（Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Clegg and Abbatt, 2001），它可能会在矿质颗粒物表面起这一作用（反应 R5.1 和 R5.2）。



在大气中，S(IV)一般以气态 SO₂ 方式存在，被矿质颗粒物摄取后以 SO₃²⁻ 和 HSO₃⁻ 存在于表面。这相当于矿质颗粒物受到了 SO₂ 老化作用。这里研究 H₂O₂ 在这一老化颗粒物表面的非均相反应，有助于理解矿质颗粒物经 SO₂ 老化对 H₂O₂ 摄取能力的影响，有助于认识 H₂O₂ 对 S(IV)非均相氧化的作用。

5.4.1 老化α-Al₂O₃ 颗粒物表面反应

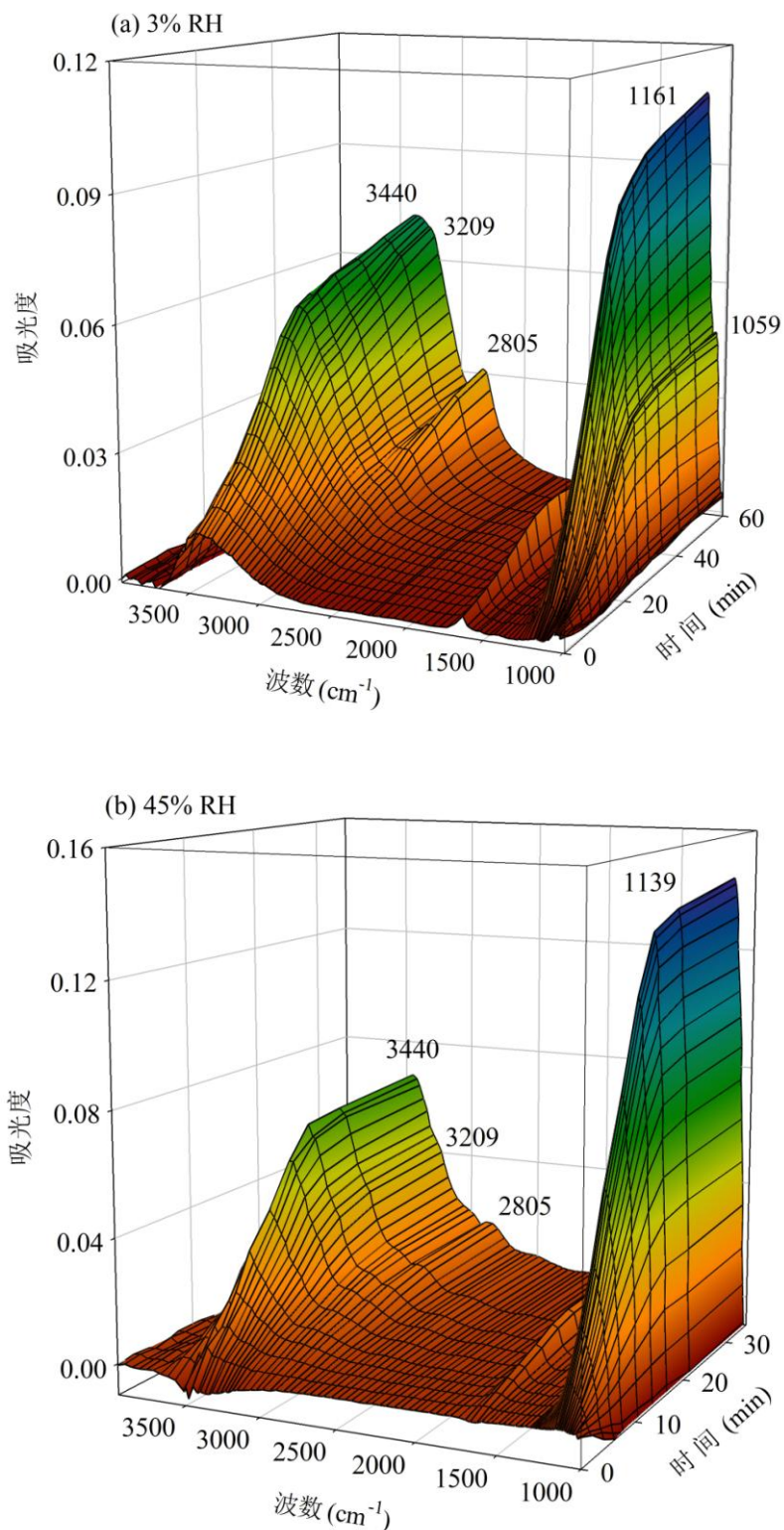


图 5-5 SO_2 老化的 α - Al_2O_3 颗粒物与 H_2O_2 反应红外光谱图 (3%和 45% RH)。

图 5-5 是不同相对湿度条件下 SO_2 老化的 α - Al_2O_3 颗粒物与 H_2O_2 反应的红外光谱图。在 3% RH, 谱图中 1161 cm^{-1} 和 1059 cm^{-1} 红外吸收峰是颗粒物表面硫酸盐或硫酸氢盐的特征吸收峰 (Fu et al., 2007), 而在 45% RH, 由于硫酸盐水合作

用, 这两个吸收峰合并成 1139 cm^{-1} 一个吸收峰。谱图中 3209 cm^{-1} 、 2805 cm^{-1} 以及 $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为物理吸附态 H_2O_2 的吸收峰。可以看出, 在不同相对湿度下, 硫酸盐红外吸收峰的强度均随反应时间增加而增大, 表明 H_2O_2 将颗粒物表面的 S(IV) 氧化为 S(VI) 。结果还显示, 硫酸盐生成速率随相对湿度升高而明显增大, 说明水汽的存在可促进颗粒物上 S(IV) 氧化。当颗粒物表面 S(VI) 红外吸收峰不再增长, 红外谱图中开始出现 H_2O_2 吸收峰, 表明颗粒物表面 S(IV) 对 H_2O_2 具有很高的反应活性, 当 S(IV) 被消耗完时, H_2O_2 才得以在颗粒物表面积累。

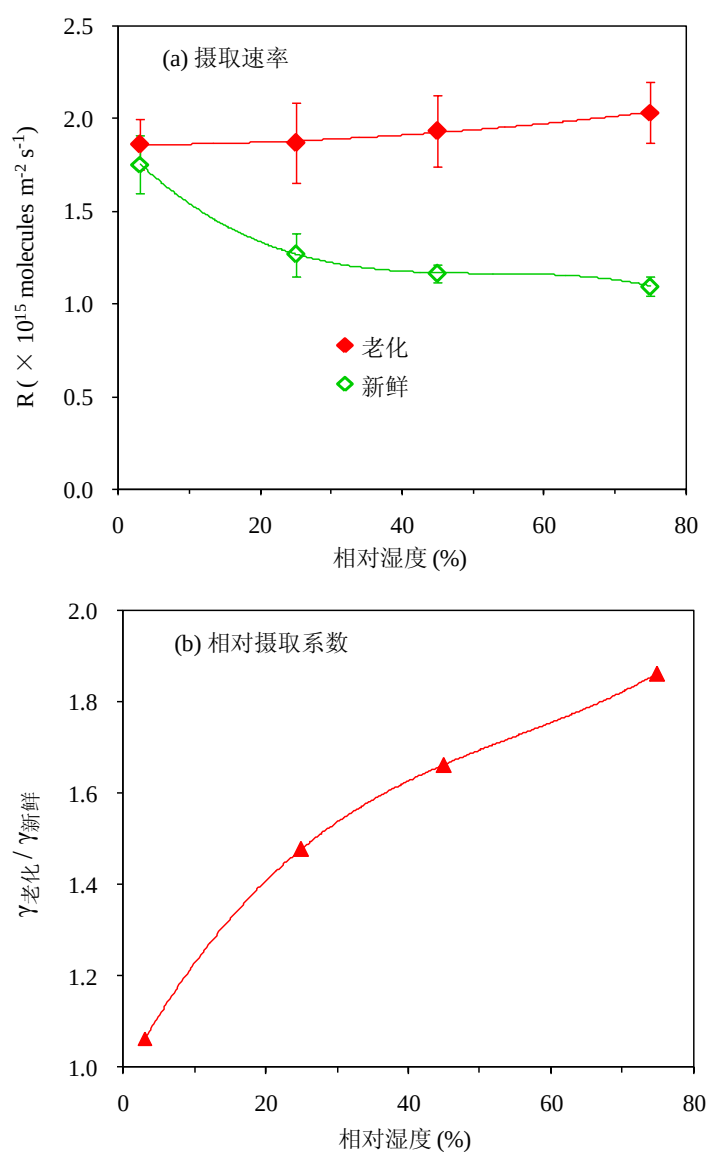


图 5-6 H_2O_2 在 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上摄取与相对湿度关系图。图中给出了 H_2O_2 在新鲜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上摄取作为对比。误差棒给出了多次重复实验结果的 1σ 。

为了进一步探讨 SO_2 老化对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 H_2O_2 反应活性的影响, 测定了不同相对湿度下 H_2O_2 在新鲜和老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上的摄取速率和相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$, 结果如图 5-6 所示。可以看出, 新鲜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物摄取 H_2O_2 能力与相对湿度呈反相关, 而 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物摄取 H_2O_2 能力随相对湿度增加略有增大。在 3–75% RH, 老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 H_2O_2 的摄取系数相对于未老化颗粒物增大了 6–85%。这些结果表明, 虽然 SO_2 老化消耗了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物自身活性位点(如 Al-OH 和 Al-O 位点), 但生成的 S(IV) 物种为 H_2O_2 提供了新的反应位点, 这一新增位点似乎具有更高的 H_2O_2 反应活性, 而水汽能增加这一活性。

5.4.2 老化 CaCO_3 颗粒物表面反应

H_2O_2 与 SO_2 老化 CaCO_3 颗粒物反应红外光谱图见图 5-7。可以看出, SO_2 老化的 CaCO_3 颗粒物暴露于 H_2O_2 气体后, 表面亚硫酸盐被氧化为硫酸盐, 而且水汽的存在有助于亚硫酸盐氧化。图 5-8 显示, H_2O_2 摄取速率以及相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$ 随相对湿度上升而增大。这些结果与 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物类似。然而, 在 CaCO_3 颗粒物上, 亚硫酸盐覆盖度更高 (> 1 层), H_2O_2 摄取的促进作用更为显著。在 25–75% RH, H_2O_2 在 SO_2 老化 CaCO_3 上的摄取系数相对于新鲜 CaCO_3 增大了 3–10 倍。

上述实验结果均表明, 表面吸附水可促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 表面 H_2O_2 氧化亚硫酸盐为硫酸盐, 增大 H_2O_2 在颗粒物上的摄取。这是因为湿态条件下, 吸附水使亚硫酸盐水解为亚硫酸氢盐, 而后者酸度更高, 对 H_2O_2 具有更高的反应活性。

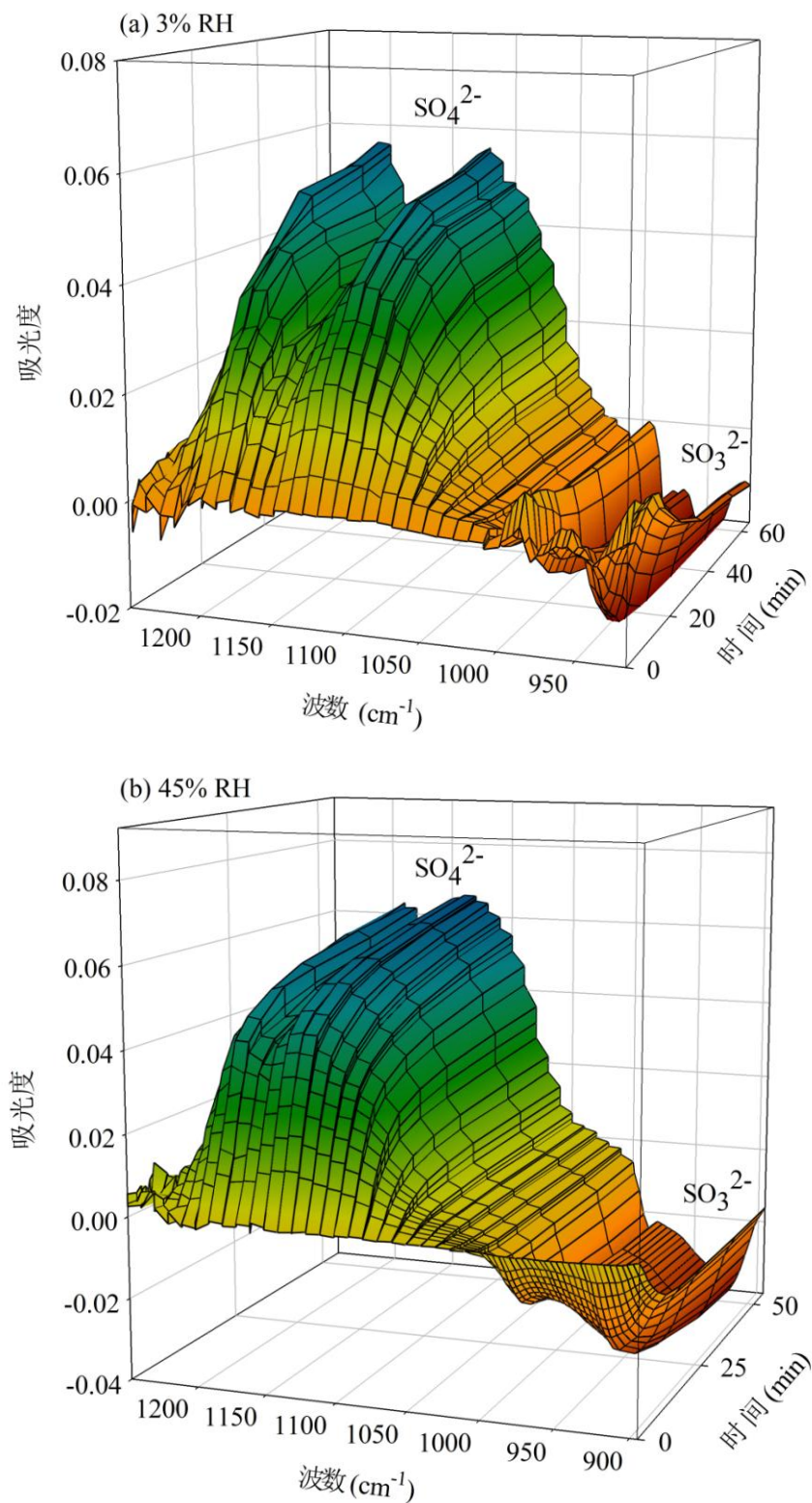


图 5-7 H_2O_2 与 SO_2 老化的 CaCO_3 颗粒物反应的红外光谱图（3%和 45% RH）。

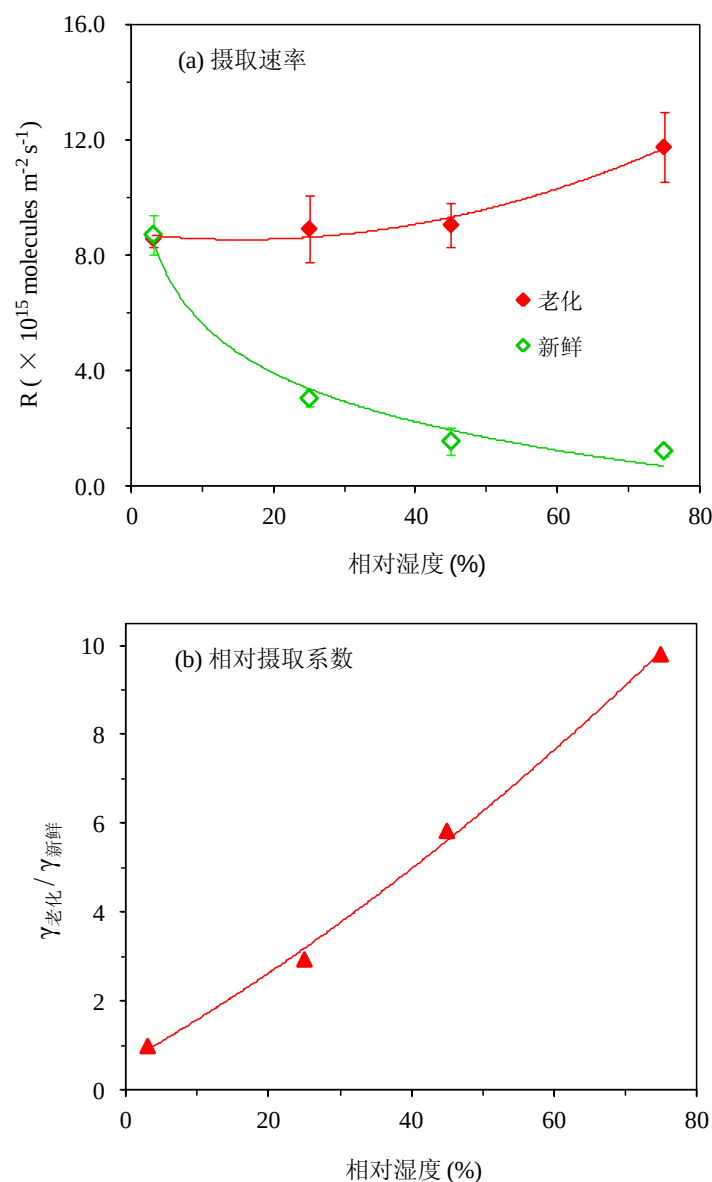


图 5-8 H_2O_2 在 SO_2 老化的 CaCO_3 颗粒物上摄取与相对湿度关系图。图中给出了 H_2O_2 在新鲜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的摄取作为对比。误差棒给出了多次重复实验结果的 1σ 。

5.5 气相浓度对过氧化氢摄取系数的影响

为了评估气相 H_2O_2 浓度对摄取的影响，在 45% RH 条件下测定了不同气相浓度 $(1.9\text{--}18.7) \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$ (约 0.8–7.6 ppmv) 的 H_2O_2 在 HNO_3 和 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的摄取。利用颗粒物对 H_2O_2 的摄取速率与气相 H_2O_2 浓度的关系，得到 H_2O_2 与老化颗粒物非均相反应的反应级数，进而评估气相浓度对 H_2O_2 摄取的影响。如果反应为一级反应， H_2O_2 摄取速率与其气相浓度呈正比，而摄取系数与气相浓度无关。

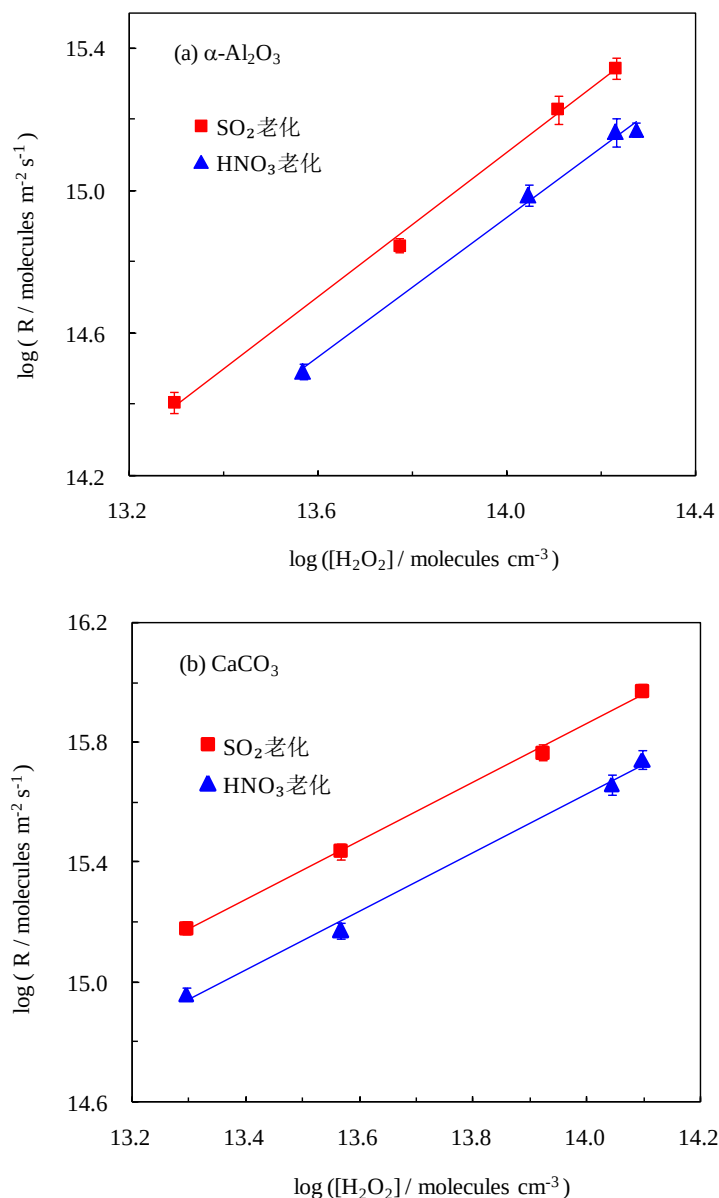


图 5-9 H_2O_2 在 HNO_3 和 SO_2 老化颗粒物上摄取速率与气相 H_2O_2 浓度关系。反应相对湿度 45%。老化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上硝酸盐和亚硫酸盐覆盖度分别为 18%和 6%；老化 CaCO_3 上硝酸盐和亚硫酸盐覆盖度分别为 34 层和 1.4 层。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

假设老化的矿质颗粒物表面活性位点浓度为 N_s ，反应一段时间后被 H_2O_2 消耗的活性位点浓度为 N_r ，用 θ 表示颗粒物上活性位点的消耗率，有 $\theta = N_r/N_s$ ，那么，颗粒物上剩余活性位点浓度 $N_{ur} = N_s(1-\theta)$ 。 H_2O_2 在老化颗粒物上的摄取速率可以表示为

$$\frac{d\{H_2O_2\}}{dt} = k [H_2O_2]^m [N_s(1-\theta)]^n \quad (5.6)$$

式中， $\{H_2O_2\}$ 为颗粒物摄取的 H_2O_2 浓度， $[H_2O_2]$ 为气相 H_2O_2 浓度， k 为反应速率常数， m 和 n 分别是反应对气相 H_2O_2 和表面未消耗的活性位点的反应级数。

在反应初始阶段，颗粒物对 H_2O_2 摄取量呈线性增长，可认为颗粒物上活性位点的消耗与总活性位点数相比可忽略不计，即 $\theta \ll 1$ ，于是式 5.6 可变换为：

$$\frac{d\{H_2O_2\}}{dt} = k_1 [H_2O_2]^m \quad (5.7)$$

式中， $k_1 = k [N_s(1-\theta)]$ 。对式 5.7 两边同时取对数，得到

$$\log \left(\frac{d\{H_2O_2\}}{dt} \right) = \log k_1 + m \log [H_2O_2] \quad (5.8)$$

图 5-9 给出了 H_2O_2 在 HNO_3 和 SO_2 老化的 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $CaCO_3$ 上摄取速率与气相 H_2O_2 浓度的双对数关系。用线性回归方程拟合，得到直线斜率为 0.98 ± 0.03 ($HNO_3-\alpha-Al_2O_3$)、 1.01 ± 0.05 ($SO_2-\alpha-Al_2O_3$)、 0.96 ± 0.07 (HNO_3-CaCO_3) 和 0.98 ± 0.05 (SO_2-CaCO_3)，均近似为 1。这表明 H_2O_2 与老化 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $CaCO_3$ 颗粒物反应对于气相 H_2O_2 均为一级反应。因此， H_2O_2 在老化 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $CaCO_3$ 颗粒物上的摄取系数在实验浓度范围内与其气相浓度无关。在实际大气中， H_2O_2 在老化矿质颗粒物上摄取可能符合这一反应动力学规律。

5.6 环境影响

矿质颗粒物在大气传输过程中会与 HNO_3 和 SO_2 等酸性气体反应而发生老化。本研究以 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $CaCO_3$ 颗粒物作为矿质颗粒物模型，揭示了大气老化可显著改变矿质颗粒物的反应活性。例如，当矿质颗粒物发生轻微老化，如表面积聚少量的硝酸盐（如 18% 个单层）时，低湿度条件（ $< 10\% RH$ ）下 H_2O_2 摄取下降 30% 左右，而在较高湿度（ $> 45\% RH$ ）条件下反而增大 30%；表面覆盖少量的亚硫酸盐（如 6% 个单层）时，颗粒物对 H_2O_2 的摄取即可增大 40–80%。当矿质颗粒物发生较大程度老化，如表面覆盖上多层硝酸盐时，低湿度条件下 H_2O_2 摄取下降高达 85%，而在较高湿度条件下则增大高达 3–8 倍；表面亚硫酸盐覆盖量超过 1

个单层时，颗粒物对 H_2O_2 摄取增大3–10倍。由此可见，在实际大气中，矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力与颗粒物的老化类型、老化程度以及相对湿度等因素密切相关，因而会随着气团传输路径和传输时间的变化而发生改变。

本研究还发现，湿态条件下老化 CaCO_3 颗粒物表面硝酸盐液层中存在很多物理吸附态 H_2O_2 。这些 H_2O_2 可使颗粒物表面硝酸盐液层成为S(IV)液相氧化的有利场所。这一机制也许能部分解释实际大气矿质颗粒物上硫酸盐和硝酸盐之间的相关性（Matsuki et al., 2005），也可能解释老化的矿质颗粒物表面 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 覆盖层中为何分散着许多微小 CaSO_4 颗粒（Li and Shao, 2009）。

实际大气中，矿质颗粒物的老化现象十分普遍而且老化过程十分复杂，除了与 HNO_3 、 SO_2 以及其它痕量活性气体发生非均相反应外，还包括与其它无机和有机颗粒物的碰并、半挥发性物质的蒸汽凝结、液相反应（如云中过程）等。然而，现有的耦合矿质颗粒物非均相化学的大气化学模式（如 Bauer et al., 2004; Zhu et al., 2010），通常采用在未老化的矿质颗粒物上获得的摄取系数来评估非均相反应的重要性。本研究结果表明，与未老化的矿质颗粒物相比，老化的矿质颗粒物对活性气体表现出不同的反应活性。因此，建议大气化学模式考虑大气老化对矿质颗粒物反应活性的影响。

5.7 本章小结

研究了 H_2O_2 与 HNO_3 和 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 这两种大气矿质模型颗粒物非均相反应，考察了不同老化程度（不同硝酸盐或亚硫酸盐覆盖量）和相对湿度对反应的影响。利用非均相反应阻抗模型计算发现， H_2O_2 在老化矿质颗粒物上的摄取不受 H_2O_2 气相扩散的限制，而且老化不会显著改变矿质颗粒物有效表面积。因而，可通过测定相同实验条件下 H_2O_2 在老化和新鲜矿质颗粒物上的摄取速率来获得相对摄取系数 $\gamma_{\text{老化}}/\gamma_{\text{新鲜}}$ ，以评估 HNO_3 和 SO_2 老化对矿质颗粒物与 H_2O_2 反应活性的影响。结果发现， HNO_3 和 SO_2 老化可显著改变矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力，改变量依赖于相对湿度和老化程度。矿质颗粒物在大气传输过程中发生老化的现象普遍存在，因此大气化学模式中需要考虑大气老化对矿质颗粒物反应活性的影响。

第 6 章 过氧化氢对含氧挥发性有机物非均相反应作用

含氧挥发性有机物 (OVOCs) 是对流层大气的重要组分, 在大气光化学氧化剂循环和二次有机气溶胶 (SOA) 生成中起着关键作用。OVOCs 会在矿质颗粒物表面发生复杂的非均相反应, 这一反应对大气 OVOCs 的收支以及颗粒物的化学组成、吸湿性和 CCN 活性等物理和化学性质都具有重要影响。已有的实验研究 OVOCs 气体与矿质颗粒物非均相反应一般没有考虑其它气体的作用。实际大气中存在其它活性气体, 尤其是 OH 自由基、 H_2O_2 和 O_3 等氧化剂, 这些气体的存在可能会改变 OVOCs 与矿质颗粒物之间的非均相化学。因此, 开展其它气体共存条件下 OVOCs 与矿质颗粒物非均相反应动力学和机理研究, 具有重要的大气意义。这里以 H_2O_2 作为共存气体开展这一研究。

H_2O_2 是大气中一种重要的氧化剂。前面指出, 大气矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力很强, 而且能使 H_2O_2 在颗粒物表面发生分解, 其中在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等活性组分颗粒物表面分解产生 OH 自由基。因此, H_2O_2 将改变矿质颗粒物表面反应活性, 从而改变 OVOCs 在颗粒物表面的反应动力学行为。

本研究选择大气中重要的不饱和羰基化合物甲基丙烯醛 (MACR) 作为 OVOCs 的典型代表, 利用网涂敷颗粒物反应器研究 H_2O_2 共存条件下 MACR 在 SiO_2 、高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaCO_3 等矿质组分颗粒物上的非均相反应机理, 重点探讨 H_2O_2 对 MACR 在矿质颗粒物上非均相摄取和氧化的作用, 考虑了相对湿度变化对反应的影响。利用膜分散颗粒物反应器测定 MACR 在矿质组分颗粒物和实际沙尘上的摄取系数, 对比 H_2O_2 共存与否的结果, 评估大气重要性。

6.1 光谱学分析

图 6-1 是干态下 MACR、 H_2O_2 以及 MACR/ H_2O_2 在矿质颗粒物表面反应红外光谱图。 H_2O_2 和 MACR 气体浓度均为 7.0 ppmv, 相对湿度 < 2%, 反应 60 min。可以看出, 在 MACR/ SiO_2 体系中, MACR 在 SiO_2 颗粒物表面仅发生物理吸附 (Chen et al., 2008a), 红外谱图中吸收峰均为 MACR 的特征吸收峰。在 MACR/高岭土体系中, 红外谱图中除了在 1700–1750 cm^{-1} 之间存在几个微弱吸收峰外,

其它吸收峰与 MACR/SiO₂ 体系的吸收峰相似,表明 MACR 在高岭土颗粒表面主要发生物理吸附。在 α -Al₂O₃、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物与 MACR 反应体系中,除了 MACR 的红外吸收峰外,新出现了多个较强吸收峰,这表明这三种颗粒物对 MACR 具有显著反应活性,导致 MACR 在表面发生显著化学转化。高岭土对 MACR 的反应活性不如 α -Al₂O₃,可以解释为高岭土 Al-OH 八面体和 Si-O 四面体结构中缺乏活性氧原子 (Brindley and Brown, 1980),从而难于氧化 MACR。MACR 在高岭土上仍有轻微化学转化,这可能是高岭土含有的少量 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 在起作用。对于 MACR/CaCO₃ 体系,红外谱图各个吸收峰强度都很弱,表明 CaCO₃ 颗粒物对 MACR 的反应活性很低。

在 MACR/H₂O₂/SiO₂ 体系中,红外谱图中除 MACR 和 H₂O₂ 的红外吸收峰外,未见新的吸收峰;MACR 吸收峰强度变小(与不含 H₂O₂ 的 MACR/SiO₂ 体系相比)。这一结果表明,在 SiO₂ 颗粒物上 H₂O₂ 与 MACR 不会直接发生反应,MACR 物理吸附因 H₂O₂ 的竞争而减小。在高岭土、 α -Al₂O₃、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物上,被吸附的 MACR 红外吸收峰因 H₂O₂ 的共存而减小,在 1500–1600 cm⁻¹ 范围内出现明显吸收峰,而对于 α -Al₂O₃、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物,其它区域的非 MACR 吸收峰的强度明显增大。1500–1600 cm⁻¹ 范围的吸收峰可以归属于羧酸基团 -C(O)O- 反对称伸缩振动 (Busca et al., 1987; Glisent, 1998; 徐冰焯等, 2006; Xu et al., 2010; Zhao et al., 2010)。这些结果表明,在这四种颗粒物上,尤其是 α -Al₂O₃、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂, H₂O₂ 的存在促进了 MACR 的非均相化学转化。对于 CaCO₃ 颗粒物, H₂O₂ 的共存没有改变表面 MACR 的红外谱图特征,这表明 H₂O₂ 对 MACR 在这一颗粒物上非均相反应无明显作用。有研究指出,MACR 和 H₂O₂ 之间直接反应只能在强酸性溶液(如> 40wt%的硫酸溶液)中发生 (Liu et al., 2012)。高岭土、 α -Al₂O₃、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物表面没有这样强的酸性, H₂O₂ 与 MACR 不会直接发生反应, H₂O₂ 在这些颗粒物表面促进 MACR 化学转化可能是借助于其分解产生的活性氧物种,如 OH 自由基。

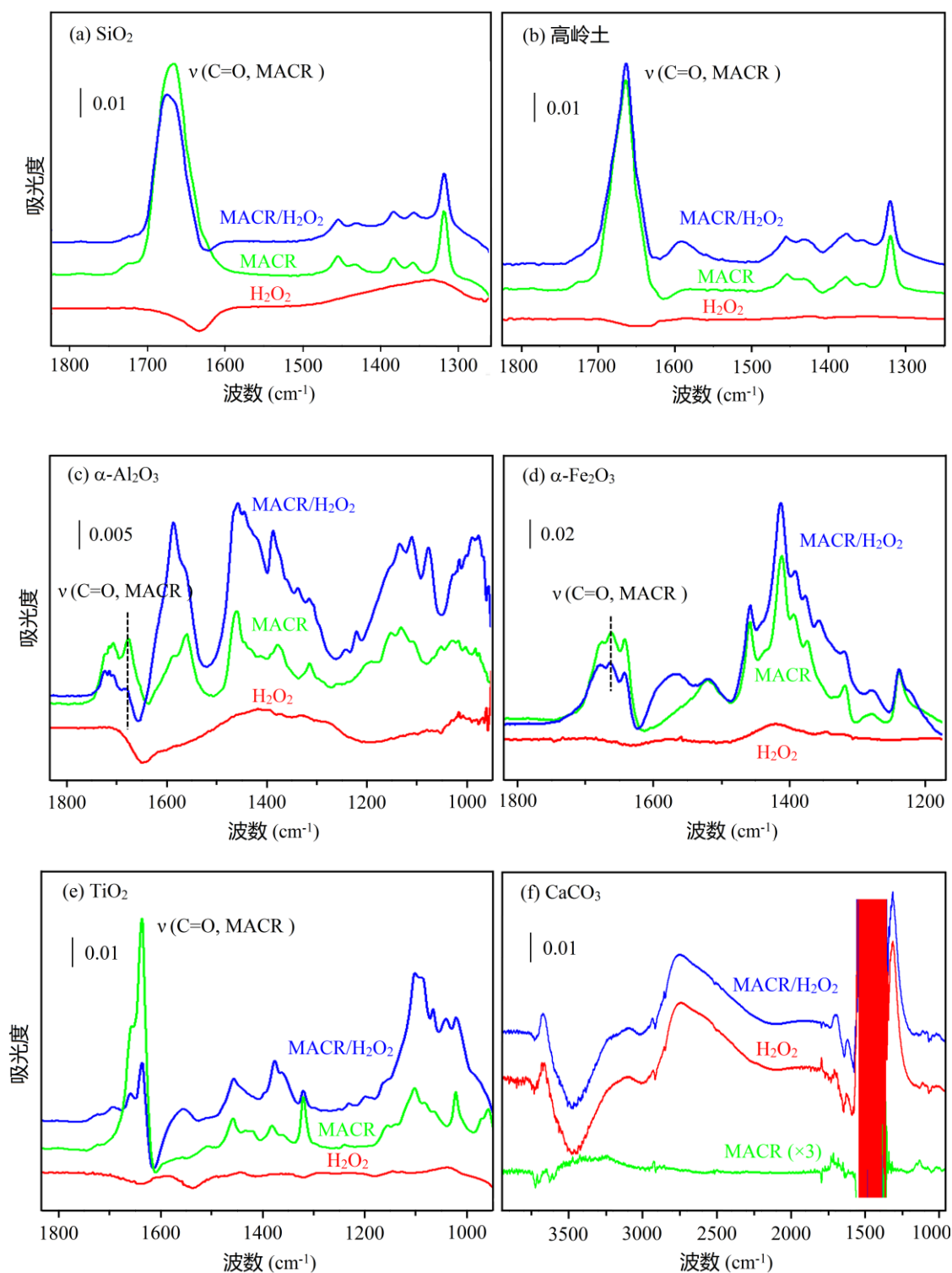


图 6-1 干态下 MACR、 H_2O_2 以及 MACR/ H_2O_2 在矿质颗粒物表面反应红外光谱图。相对湿度 $<2\%$ ，反应 60 min。图 f 中， CaCO_3 与 MACR 反应后的红外谱图强度被放大了 3 倍。 $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{MACR})$ 为 MACR 分子中 C=O 伸缩振动峰。

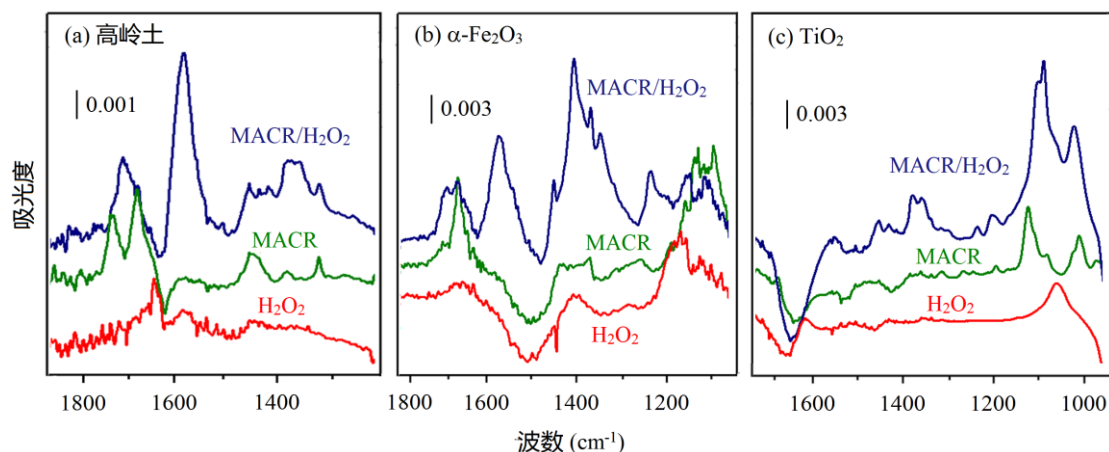


图 6-2 湿态下 MACR、 H_2O_2 以及 MACR/ H_2O_2 在矿质颗粒物表面反应红外光谱图。相对湿度 40%，反应 60 min。

湿态条件下，水汽会影响矿质颗粒物表面化学反应活性。需要对这一影响进行考察。图 6-2 是湿态下 MACR、 H_2O_2 以及 MACR/ H_2O_2 在矿质颗粒物表面反应红外光谱图。 H_2O_2 和 MACR 气体浓度均为 7.0 ppmv，相对湿度 40%，反应 60 min。可以看出，在 40% RH 条件下，MACR 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应后的红外谱图吸收峰强度相比干态下显著下降，这表明表面吸附水抑制了 MACR 在颗粒物上的反应。在 MACR/ H_2O_2 /颗粒物体系中，红外谱图中吸收峰强度虽然有所下降但仍保持较高水平，并且显著大于无 H_2O_2 的反应体系。这表明在湿态条件下， H_2O_2 仍显著促进 MACR 在矿质颗粒物上的摄取和转化。

为了定量研究 H_2O_2 对 MACR 在矿质颗粒物上摄取和化学转化的影响，测定了不同相对湿度条件下 MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物表面的物理吸附和化学转化量。利用 Horibe 管冷阱法收集气相 MACR 样品，测定 H_2O_2 存在与否时 MACR 与颗粒物反应后的气相损耗量，即得到矿质颗粒物对 MACR 的总摄取量。反应结束后洗脱颗粒物，测定洗脱液 MACR，得到颗粒物对 MACR 的物理吸附量。总摄取量减去物理吸附量即得到 MACR 的化学转化量。

图 6-3 显示不同相对湿度下有无 H_2O_2 共存时 MACR 在三种矿质颗粒物上的物理吸附和化学转化量。可以看出，无 H_2O_2 时，高岭土颗粒物对 MACR 的摄取以物理吸附为主；有 H_2O_2 时，MACR 的摄取量增大 30–50%，化学转化量显著增大，占总摄取量 40–80%。在两种金属氧化物颗粒物上， H_2O_2 的存在使 MACR 摄取量增大 80–120% ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 和 90–150% (TiO_2)，MACR 化学转化量占总摄取总量 90% 以上，主导 MACR 摄取。无 H_2O_2 时，这三种颗粒物对 MACR 的摄取量均随着相对湿度增大而急剧下降；有 H_2O_2 时，颗粒物对 MACR 的摄取量

随相对湿度增加虽然有所下降，但仍维持可观的量。这些结果表明， H_2O_2 可显著促进 MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上的摄取和化学转化。

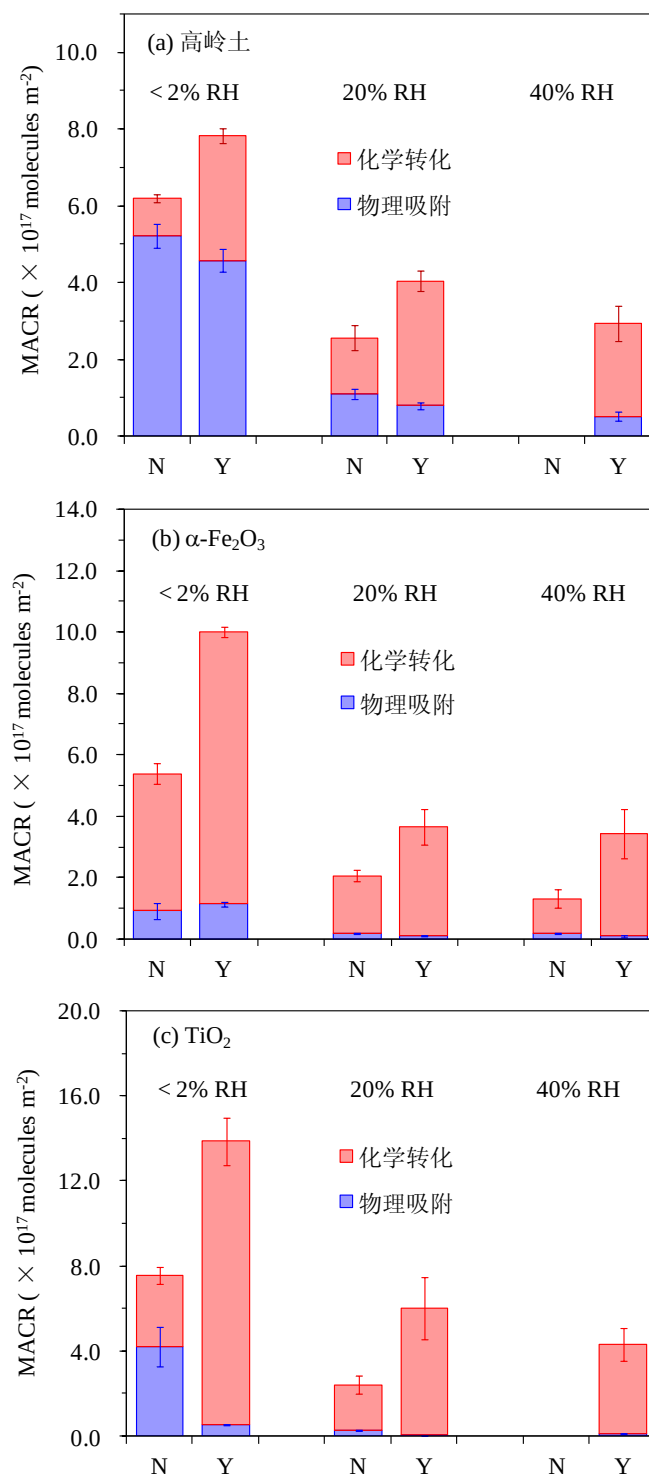


图 6-3 不同相对湿度下，MACR 在有无 H_2O_2 时与矿质颗粒物反应后 MACR 在表面的物理吸附量和化学转化量。反应时间 60 min。N，无 H_2O_2 ；Y，有 H_2O_2 。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

6.2 产物分析

为了进一步研究 H_2O_2 共存时, MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上的非均相化学转化特征, 评估这一反应对其它物种的贡献, 利用 IC、HPLC-紫外吸收和 HPLC-荧光法测定了反应产物, 包括有机酸、羰基化合物和过氧化物。

6.2.1 有机酸

有机酸可能是 MACR 与矿质颗粒物非均相反应的重要产物之一。考虑到反应产物可能具有挥发性, 为了真实地反映表面反应情况, 需要对颗粒相和气相同时进行测定。气相和颗粒相的 IC 分析结果表明, MACR 在有无 H_2O_2 时与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应生成的有机酸主要分布在颗粒相, 占总量 90% 以上, 主要成分为甲酸和乙酸。这一结果得到了红外光谱印证, 见图 6-1。光谱中可以看到出现在 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 的羧酸基团 -C(O)O- 红外吸收峰, 但在 $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 没有明显红外吸收峰, 而这一区域被认为是有机酸分子中羰基 C=O 的伸缩振动峰 (Glisenti, 1998; Kubicki et al., 1999)。这说明反应生成的有机酸主要以羧酸盐的形式存在于颗粒物表面。这种化学吸附态的羧酸盐与颗粒物表面的作用力很强, 在常温常压下难于从颗粒物表面脱附下来进入气相。鉴于气相中有机酸含量低, 定量的误差较大, 这里没有对气相中的有机酸产物进行测定, 而使用颗粒相有机酸含量来代表有机酸的生成量。

图 6-4 给出了不同相对湿度和有无 H_2O_2 共存条件下, MACR 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应 60 min 生成甲酸和乙酸的产量。在高岭土颗粒物上仅检测到甲酸生成, 而在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上, 除甲酸外还检测到乙酸生成。与无 H_2O_2 时相比, H_2O_2 存在时甲酸和乙酸的产量均增大数倍, 这说明 H_2O_2 能显著促进 MACR 在矿质颗粒物表面发生氧化反应。甲酸和乙酸的产量均随相对湿度增大而明显下降, 这与 MACR 化学转化量显著下降的结果一致。 H_2O_2 存在时, H_2O_2 对 MACR 摄取和氧化有促进作用, 因此湿态条件下甲酸和乙酸仍具有较大生成量。

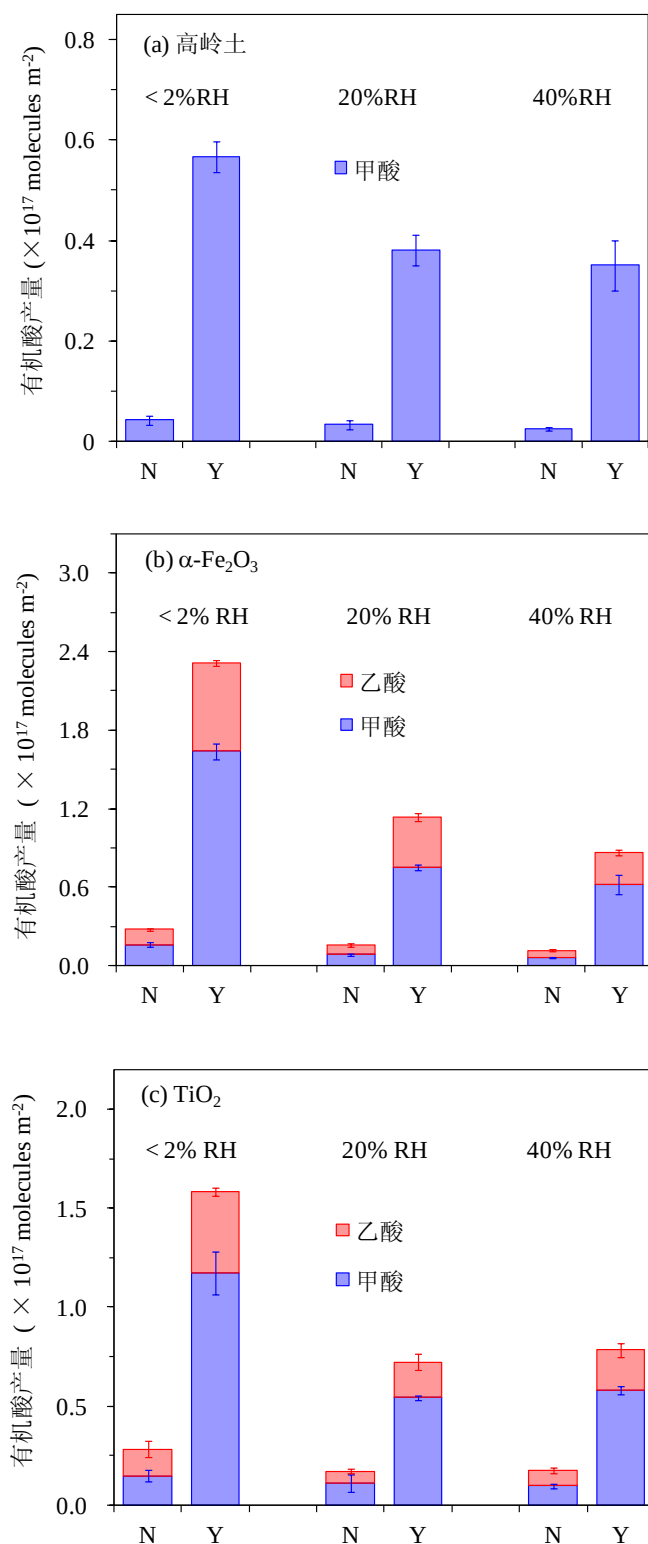


图 6-4 不同相对湿度下, MACR 在有/无 H_2O_2 时与矿质颗粒物反应生成甲酸和乙酸产量。反应时间 60 min。N, 无 H_2O_2 ; Y, 有 H_2O_2 。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

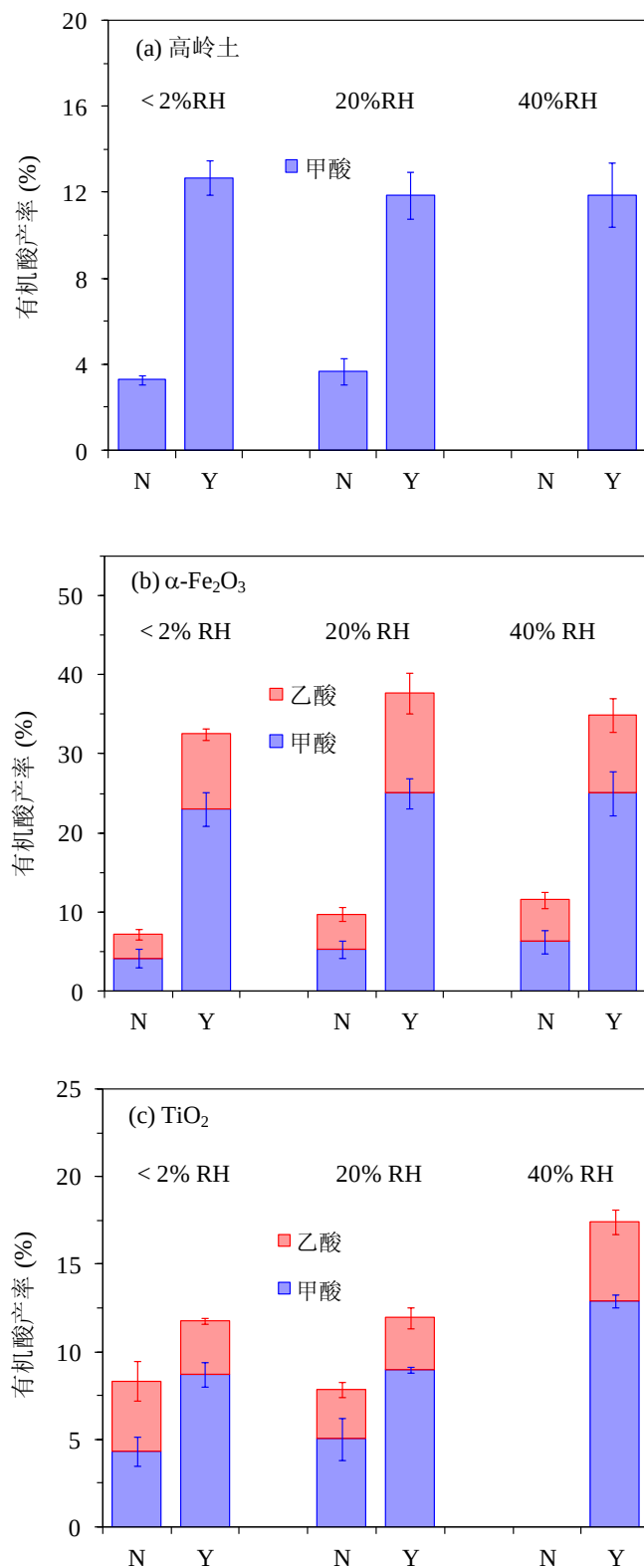


图 6-5 不同相对湿度下, MACR 在有无 H₂O₂ 时与矿质颗粒物反应生成甲酸和乙酸摩尔产率。反应时间 60 min。N, 无 H₂O₂; Y, 有 H₂O₂。误差棒代表多次重复实验结果的 1 σ 。

为了评估 MACR 与矿质颗粒物非均相反应对甲酸和乙酸的贡献, 计算了 H_2O_2 存在与否时, 甲酸和乙酸的摩尔产率, 结果见图 6-5。需要指出, 在无 H_2O_2 和 40% RH 条件下, MACR 在高岭土和 TiO_2 颗粒物上摄取和化学转化量均较小, 使用 Horibe 管冷阱收集难于对其进行准确测定, 因此没有获得此反应的有机酸产率。可以看出, 与无 H_2O_2 时相比, H_2O_2 存在使 MACR 与三种矿质颗粒物反应生成甲酸的摩尔产率均显著增加, 分别为~4 倍(高岭土)、~6 倍($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和~2 倍(TiO_2), 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物上乙酸的产率增大 2–3 倍。这些结果揭示了 H_2O_2 促进 MACR 非均相氧化的机理明显不同于 MACR 与矿质颗粒物自身活性位点(如晶格氧)的氧化反应。 H_2O_2 在颗粒物表面分解出新的氧化剂可能是造成这一差异的主要原因。值得注意的是, MACR 在三种矿质颗粒物上的化学转化量以及甲酸和乙酸生成量都与相对湿度呈反相关关系, 但甲酸和乙酸的摩尔产率对相对湿度却没有显著依赖关系。这表明湿态下表面吸附水降低了矿质颗粒物的反应活性, 但不会明显影响 MACR 非均相氧化机理。

6.2.2 羰基化合物

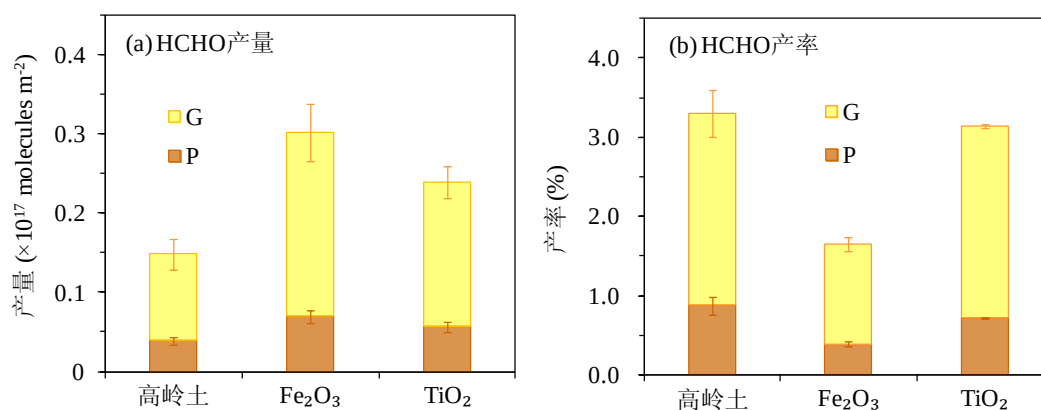


图 6-6 MACR/ H_2O_2 混合气体与矿质颗粒物反应生成甲醛的产量和摩尔产率。干态 (<2% RH) 条件, 反应时间 60 min。P: 颗粒相中产物, G: 气相中产物。误差棒给出了多次重复实验结果的 1σ 。

无 H_2O_2 时, MACR 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应中没有检测到新羰基化合物; 有 H_2O_2 时, 反应中检测到少量 HCHO, 湿态条件下 HCHO 量更少。图 6-6 给出了干态 (< 2% RH) 条件下 MACR/ H_2O_2 混合气体与三种矿质颗粒物反应生成 HCHO 的产量和摩尔产率。可以看出, 反应生成的 HCHO 主要分布在

气相。这一现象有两种可能原因：其一，HCHO 挥发性较高，容易进入气相；其二，HCHO 在矿质颗粒物表面继续发生氧化反应，生成甲酸等物质 (Carlos-Cuellar et al., 2003; 徐冰焘等, 2006; Xu et al., 2010)。HCHO 产量和产率均明显低于有机酸，这为 HCHO 可能发生氧化反应提供了一个证据。

6.2.3 过氧化物

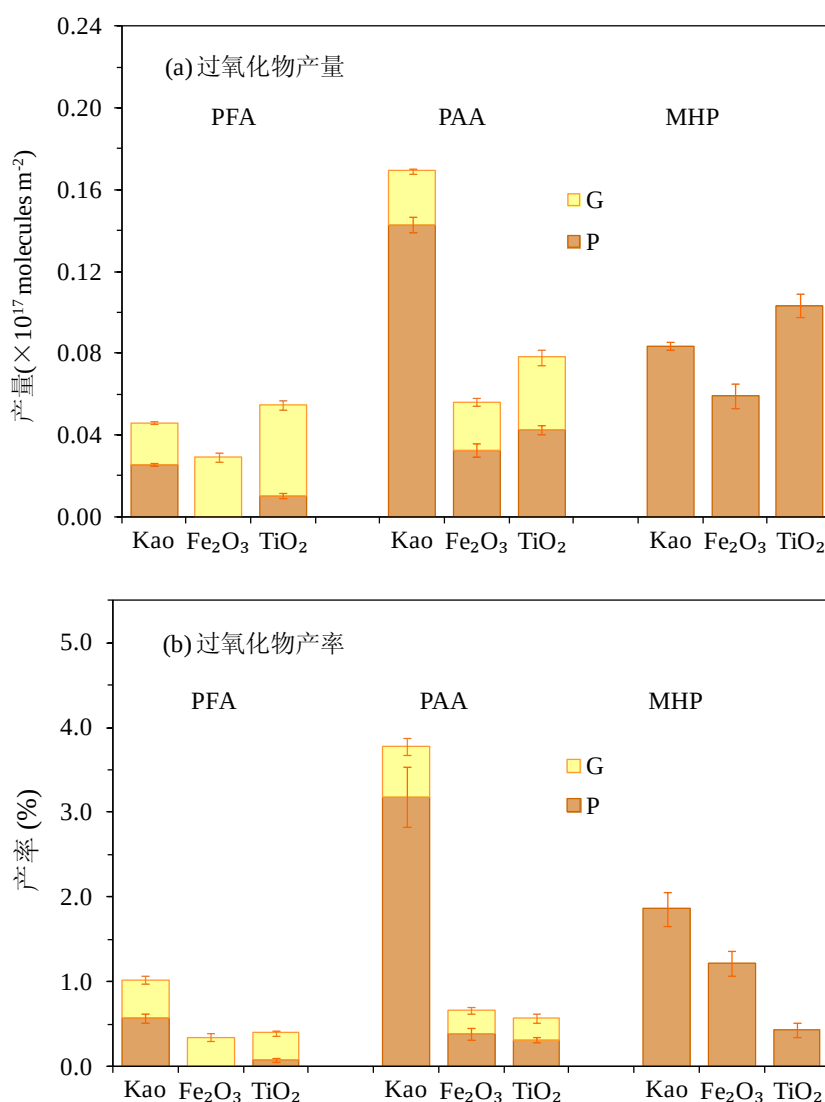


图 6-7 MACR/H₂O₂ 混合气体与矿质颗粒物反应生成有机过氧化物。干态 (<2%) 条件，反应时间 60 min。P：颗粒相中产物，G：气相中产物。PFA：过氧甲酸；PAA：过氧乙酸；和 MHP：甲基过氧化氢；Kao：高岭土。误差棒代表多次重复实验结果的 1 σ 。

反应体系中加入 H₂O₂ 时，无法考查 MACR 与矿质颗粒物反应是否生成 H₂O₂，但可以检测是否生成有机过氧化物。实验结果表明，无 H₂O₂ 时，MACR

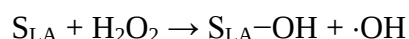
与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应中没有检测过氧化物；有 H_2O_2 时，反应中检测到三种有机过氧化物，即甲基过氧化氢（MHP）、过氧甲酸（PFA）和过氧乙酸（PAA）。图 6-7 给出了干态条件下（<2%）MACR/ H_2O_2 混合气体与三种矿质颗粒物反应 60 min 生成有机过氧化物的产量和摩尔产率。Chen et al. (2008) 研究发现，MACR 在 SiO_2 颗粒物表面与 O_3 氧化反应会生成 MHP。在 MACR 与 O_3 反应中，MHP 可通过高能 Criegee 双自由基 $[\text{CH}_3\text{COOCHO}]^*$ 异构化产生的 CH_3O_2 自由基与 HO_2 自由基反应生成 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。Chen et al. (2008) 仅在 SiO_2 颗粒相检测到 MHP，因而认为 MHP 的生成可能存在另一条途径，即 CH_3O_2 自由基夺取 SiO_2 颗粒物表面 $-\text{OH}$ 基团中的 H 原子生成 MHP，生成的 MHP 与表面 $-\text{OH}$ 之间存在很强的作用力而被吸附于颗粒物上。以上两条 MHP 生成途径均与 CH_3O_2 自由基有关。在无 O_3 体系中， CH_3O_2 自由基通常由有机物与 OH 自由基反应产生。MACR/ H_2O_2 混合气体与矿质颗粒物反应体系中检测到 MHP，这暗示反应中产生了 OH 自由基，而 H_2O_2 在颗粒物表面分解反应则是 OH 自由基最可能来源。

与 MHP 类似，PFA 和 PAA 可能通过相应的过氧酰基自由基与 HO_2 自由基反应生成。有研究发现，当溶液中同时存在高浓度 H_2O_2 和有机酸时， H_2O_2 与有机酸可直接发生反应生成过氧有机酸 (Dul'neva and Moskvina, 2005)。MACR/ H_2O_2 混合气体与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应生成有机酸，这些有机酸可能直接与 H_2O_2 反应生成过氧有机酸。为了验证这一点，将高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物分别暴露于 H_2O_2 、甲酸和乙酸组成的混合气体中。测量结果显示，三个反应体系中均生成了 PFA 和 PAA。这表明高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物均能使有机酸与 H_2O_2 反应生成相应的过氧有机酸。

需要指出，MHP、PFA 和 PAA（尤其是后两者）不稳定，在矿质颗粒物上可能会进一步反应。从图 6-7 中看到，MACR/ H_2O_2 混合气体与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物反应在颗粒物相未检测到 PFA，这可能是由于 PFA 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物表面发生了进一步反应。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上 PFA 和 PAA 的产率低于高岭土颗粒物，这可能是因为 PFA 和 PAA 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上更容易分解。PFA 和 PAA 在矿质颗粒物上分解生成何种产物尚不清楚，需要进一步研究。

6.3 反应机理分析

高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 等矿质颗粒物本身具有反应活性，在无 H_2O_2 条件下 MACR 可直接在这些颗粒物表面发生化学转化。然而，当反应体系中存在 H_2O_2 时，MACR 的化学转化量和产物产率均显著增大。这表明在 H_2O_2 存在条件下，MACR 在这些矿质颗粒物表面化学转化存在另外一种机理，而且该机理与 H_2O_2 表面分解密切相关。前面指出，MACR/ H_2O_2 混合气体与以上三种矿质颗粒物反应中均检测到 MHP，暗示反应中可能有 OH 自由基生成。为了进一步验证是否有 OH 自由基生成，设计探针反应，将水杨酸修饰的高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物与 H_2O_2 气体反应，测定水杨酸与 OH 自由基反应的特征产物 2,5-二羟基苯甲酸（2,5-DHBA）。测定结果见图 6-8。可以看出，这三个反应体系中均检测出 2,5-DHBA，表明 H_2O_2 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应产生 OH 自由基。4.3 节指出， H_2O_2 在这些矿质颗粒物上分解产生 OH 自由基的可能机理是 H_2O_2 在颗粒物表面 Lewis 酸性金属离子位点（如 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} ）上发生类 Fenton 反应：



式中， S_{LA} 代表 Lewis 酸性位点。碱性 CaCO_3 颗粒不含有 S_{LA} 位点， H_2O_2 在其表面分解不会产生 OH 自由基，这可能是 H_2O_2 对 MACR 在 CaCO_3 颗粒物表面化学转化无明显作用的关键原因。

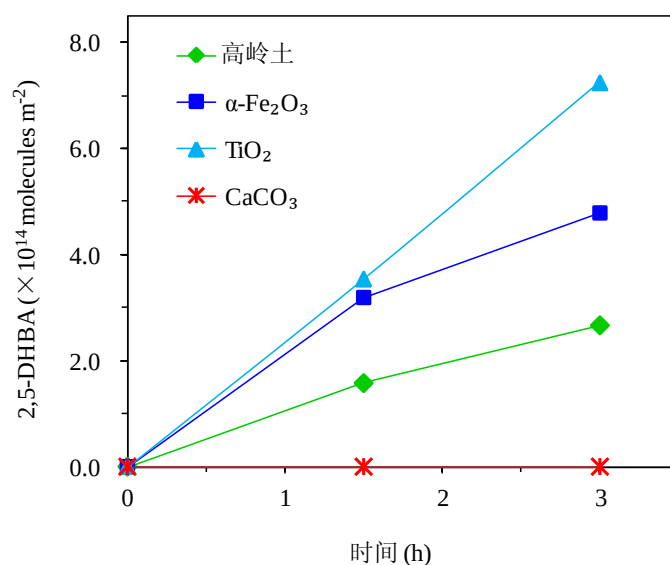
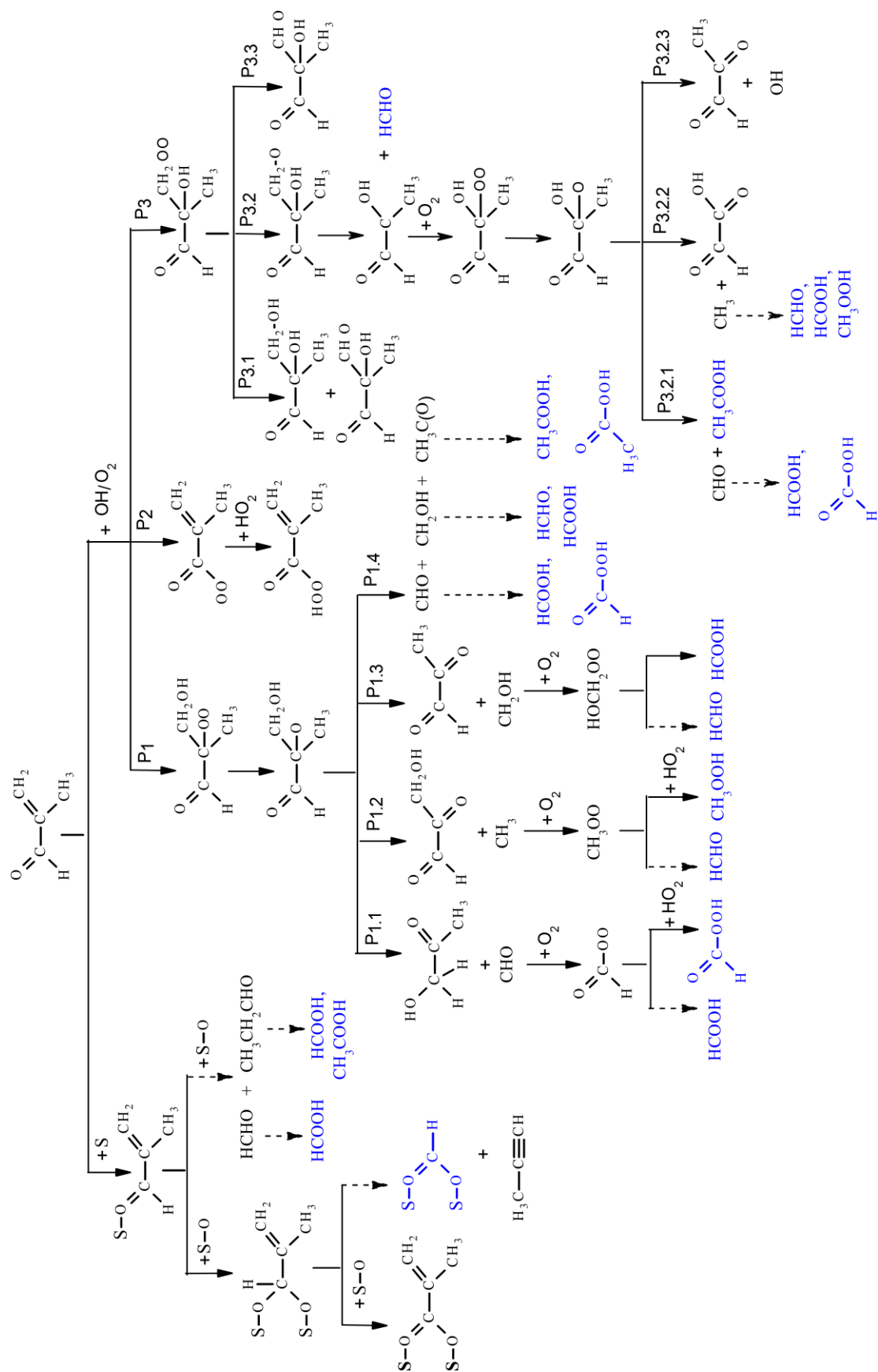


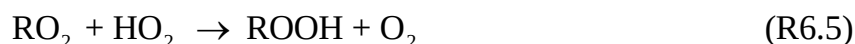
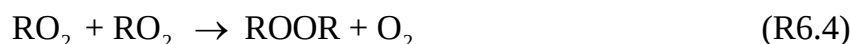
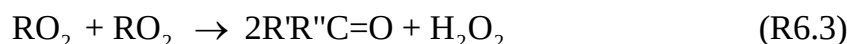
图 6-8 水杨酸修饰矿质颗粒物与 H_2O_2 反应生成 2,5-DHBA 情况。

图 6-9 与 H_2O_2 共存时 MACR 在矿质颗粒物表面非均相反应简化机理。

综合以上分析, 推测在 MACR/H₂O₂ 混合气体与高岭土、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物反应体系中, MACR 在颗粒物表面通过两种机理发生化学转化: 一是与矿质颗粒物表面自身活性位点反应, 二是与 H₂O₂ 在矿质颗粒物表面分解产生的 OH 自由基反应。结合本研究实验结果和文献资料, 提出 H₂O₂ 共存时 MACR 在矿质颗粒物表面非均相反应的简化机理, 见图 6-9。

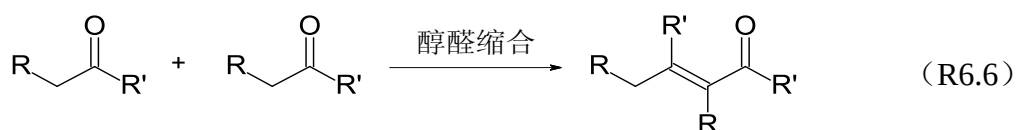
MACR 分子羰基 (C=O) 氧原子与高岭土、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物表面 -OH 基团形成氢键或与 Lewis 酸性位点 S_{LA} (如 Fe³⁺ 和 Ti⁴⁺) 结合形成物理吸附态 MACR。高岭土颗粒物表面虽然不含酸性 Al³⁺ 位点, 但其中少量的 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 组分可提供 S_{LA}。与 S_{LA} 结合的 MACR 羰基氧原子上的电子向表面金属阳离子方向转移, 使羰基碳亲电子性更强, 容易被表面晶格氧原子亲核攻击生成二氧亚烷基物种。二氧亚烷基不稳定, 其氢原子在另一个表面晶格氧原子的亲核攻击下, 发生氢去除反应, 生成双齿配位的羧酸盐 (Busca et al., 1987; Vohs and Barteau, 1989; 徐冰焯等, 2006), 还可能发生烷基去除反应生成双齿配位的甲酸盐 (Vohs and Barteau, 1989)。此外, 表面活性晶格氧可能攻击 MACR 分子碳碳双键 (C=C) 生成甲醛和丙醛。甲醛可进一步发生氧化生成甲酸 (Carlos-Cuellar et al., 2003; 徐冰焯等, 2006; Xu et al., 2010); 丙醛可进一步发生氧化生成甲酸和乙酸 (赵佳宁, 2010)。

H₂O₂ 在高岭土、 α -Fe₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒物表面分解产生 OH 自由基, 因此在 H₂O₂ 共存时 MACR 将与这一 OH 自由基发生反应。如图 6-9 所示, MACR 与 OH 自由基反应的途径包括 C=C 双键上的加成反应 (P1 和 P3) 和 C=O 碳上的 H 摘取反应 (P2)。各条途径产生的 R 自由基迅速与 O₂ 结合形成 RO₂ 自由基。在无 NO_x 存在时, RO₂ 自由基反应途径主要有以下几条 (Atkinson et al., 2003):



其中, 反应 R6.1 生成的 RO 自由基可进一步发生 C-C 键断裂反应, 生成小分子产物, 如实验中观测到的甲酸、乙酸、甲醛、MHP、PFA 和 PAA 等物质。需要指出的是, PFA 与 PAA 除了通过相应自由基反应途径生成外, 还可能由 H_2O_2 与甲酸和乙酸在颗粒物表面反应生成 (见 6.2.3 节)。CH₃CO(CHO)CH₂OH 和 CH₃C(OH)(CHO)CH₂O 自由基发生 C-C 键断裂反应 (P1.1、P1.3 和 P3.2.3) 可能生成羟基丙酮和丙酮醛, 但是实验中没有观测到这两种双官能团羰基化合物。而在 MACR 与 OH 自由基气相和水相反应中, 羟基丙酮和丙酮醛是主要小分子产物 (Liu et al., 2009; Zhang et al., 2010; Crounse et al., 2012)。造成这一差异的可能原因是: 其一, 与气相和水相不同, 在矿质颗粒物表面反应途径 P1.1、P1.3 和 P3.2.3 不重要; 其二, 羟基丙酮和丙酮醛在颗粒物表面发生进一步转化。

在酸性或碱性矿质颗粒物 (如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 TiO_2) 表面, α 碳位上含有 H 原子的羰基化合物会发生醇醛缩合 (Aldol condensation) 反应 (R6.6) 生成分子量更大的物质 (Rekoske and Barteau, 1999; Li et al., 2001; Singh et al., 2008)。



Rekoske and Barteau (1999) 发现, 乙醛在 TiO_2 颗粒物上表面主要发生醇醛缩合反应, 氧化生成乙酸盐为次要。MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物表面反应生成产物可能包括 α 碳位上含 H 的羰基化合物 (如丙醛、羟基丙酮和丙酮醛), 这些有机物会发生醇醛缩合反应。在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上, 羰基化合物产物在表面晶格氧等活性位点作用下可发生进一步氧化, 如甲醛易被氧化成甲酸 (Busca et al., 1987; 徐冰焱等, 2006; Xu et al., 2010)。

在 MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物表面反应中, H_2O_2 共存能使 MACR 化学转化量增大 2-3 倍 (见图 6-3), 甲酸和乙酸产率均增大数倍 (图 6-4)。据此可以推测, 在 MACR/ H_2O_2 混合气体与矿质颗粒物反应中, MACR 化学转化以表面 OH 自由基氧化作用为主导。MHP 仅在颗粒相检测到, 这进一步证明 MACR 与 OH 自由基反应主要发生在矿质颗粒物表面。

6.4 动力学分析

为了评估 H_2O_2 共存时 MACR 在矿质颗粒物上非均相反应大气重要性, 利用膜分散颗粒物反应器在 H_2O_2 和 MACR 反应气浓度 (均为 ~ 2.1 ppbv) 接近典型大气浓度条件下, 测定了 MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和实际沙尘颗粒物 (标准黄沙和沙尘暴颗粒) 的摄取系数。图 6-10 显示干态条件下, 有无 H_2O_2 共存时 MACR 在 TiO_2 颗粒物上随反应时间变化的摄取量。可以看出, 在 60 min 内 MACR 在 TiO_2 颗粒物上的摄取量随反应时间增加而增加。与 TiO_2 颗粒物类似, MACR 在其它矿质颗粒物上的摄取量在 60 min 内呈线性增加。MACR 摄取速率由 60 min MACR 摄取量数据线性拟合的直线斜率得到, 再结合颗粒物 BET 表面积用公式 1.4 计算得到 MACR 摄取系数。矿质颗粒物在 Teflon 膜上呈高度分散状态, 与 H_2O_2 和 MACR 气体分子作用比较充分, 因而这里选用颗粒物 BET 表面积来代表参与反应的颗粒物有效表面积。需要指出, BET 表面积会在一定程度上高估有效表面积, 因此这里得到的 MACR 摄取系数代表了其真实摄取系数的下限。

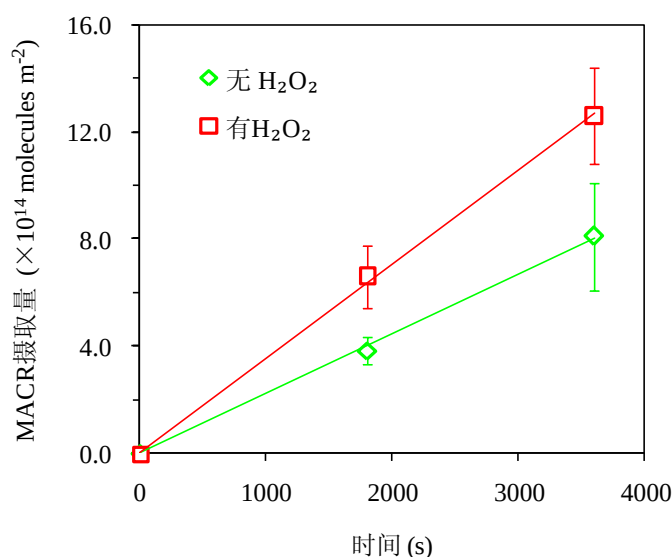


图 6-10 干态下有无 H_2O_2 共存时 MACR 在 TiO_2 颗粒物上摄取量时间变化曲线。 H_2O_2 和 MACR 反应气浓度均为 ~ 2.1 ppbv。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

图 6-11 给出了有无 H_2O_2 共存时, MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和实际沙尘颗粒物上的摄取系数。可以看出, MACR 在这些矿质颗粒物上的摄取系数在 10^{-5} – 10^{-4} 量级。 H_2O_2 共存使 MACR 摄取系数增大, 增大率为 50–80% (高岭土)、80–170% ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、90–120% (TiO_2), 40–50% (标准黄沙) 和 40–45% (沙尘暴颗粒物)。 H_2O_2 对实际沙尘颗粒物摄取 MACR 的促进作用小于其它三

种颗粒物。这与实际沙尘的组成有关。实际沙尘包含石英（化学成分 SiO_2 ）和碳酸盐矿物（如 CaCO_3 ）等组分， H_2O_2 在这些组分上无助于 MACR 摄取。湿态条件下，表面吸附水显著降低矿质颗粒物对 MACR 的摄取活性，MACR 摄取系数明显减小。但在 H_2O_2 共存条件下，MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、标准黄沙和沙尘暴颗粒物上的摄取系数仍保持较高水平，分别为 2.8×10^{-5} 、 5.8×10^{-5} 、 5.6×10^{-5} 、 6.8×10^{-5} 和 3.8×10^{-5} 。

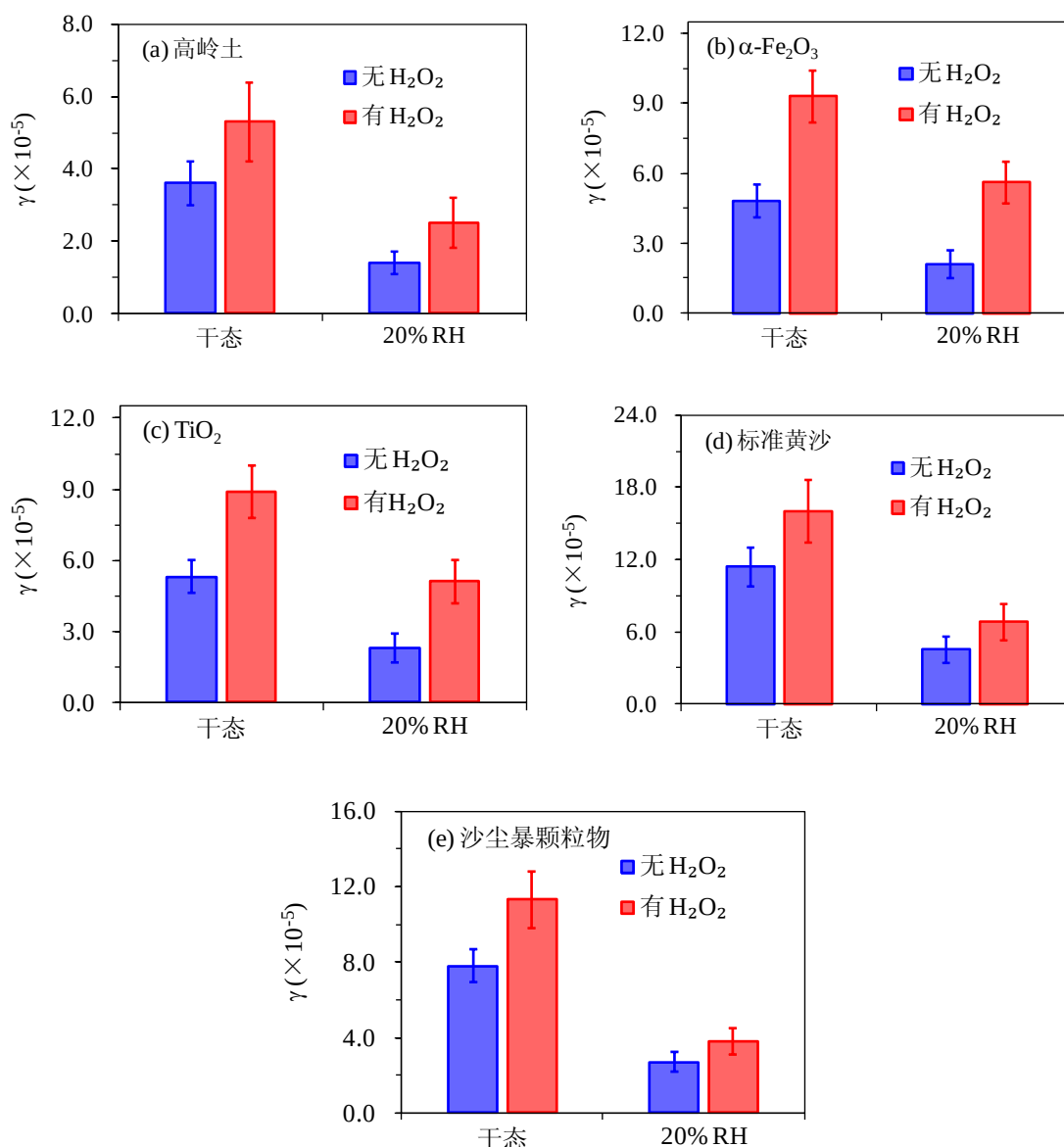


图 6-11 有无 H_2O_2 共存时 MACR 在矿质颗粒物上的摄取系数。分干态 ($<2\%$ RH) 和湿态 (20% RH) 两种条件。 H_2O_2 和 MACR 反应气浓度均为 ~ 2.1 ppbv。高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和实际沙尘颗粒物在膜上的样品质量分别为 ~ 0.7 、 ~ 0.6 、 ~ 0.6 和 $0.8\text{--}1.2$ mg。误差棒代表多次重复实验结果的 1σ 。

图 6-11 显示, 沙尘暴颗粒物对 MACR 的摄取系数低于标准黄沙, 这主要是因为沙尘暴颗粒物在大气传输过程中发生了明显的老化。在干态条件下, 沙尘暴颗粒物表面固态无机盐和有机酸覆盖层降低了颗粒物自身氧化 MACR 和分解 H_2O_2 产生 OH 自由基的活性, 从而抑制 MACR 摄取; 在湿态条件下, 虽然颗粒物表面覆盖层的吸湿潮解将提高表面摄取 H_2O_2 的能力, 但 MACR 水溶性很低, 难以进入表面液层内与 H_2O_2 分解产生的 OH 自由基反应, 因此 MACR 的摄取系数较低。

值得注意的是, 干态下有无 H_2O_2 共存时两种实际沙尘对 MACR 的摄取系数均高于相应条件下高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物。实际沙尘中包含 SiO_2 和 CaCO_3 等组分, 这些组分对 MACR 反应活性明显低于高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 ; 实际沙尘尤其是沙尘暴颗粒物, 已经有一定老化, 其表面无机离子和有机酸等组分已占据部分活性位点。按说实际沙尘对 MACR 的摄取活性应该低于高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 , 但实验结果却相反。这一现象难于解释。一种可能原因是颗粒物反应有效面积估算存在不确定性。标准黄沙和沙尘暴颗粒物样品 BET 比表面积为 $4\text{--}6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 明显小于高岭土 ($9.7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($22.1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) 和 TiO_2 ($51\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) 颗粒物样品, 这使得沙尘颗粒物表面能更有效地暴露于 MACR 气流中。这样, 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物相比, 实际沙尘颗粒物 BET 表面积应更接近于参与反应的有效表面积, 使得测定的 MACR 摄取系数更接近于其真实值。相比之下, 对于高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物, MACR 摄取系数实验值对真实值的低估更加显著。

6.5 环境影响

实验研究结果表明, MACR 可在矿质颗粒物表面被摄取和发生化学转化, H_2O_2 共存有促进作用。在实际大气中, MACR 与矿质颗粒物非均相反应是否重要, 这需要与气相反应途径比较。MACR 大气气相反应包括光解以及与 OH 自由基、 O_3 和 NO_3 自由基反应。气相反应大气寿命可利用公式 1.2 计算得到。颗粒物表面非均相反应大气寿命则可利用公式 3.1 计算。

在受沙尘影响地区, 大气矿质颗粒物典型质量浓度在非沙尘天为 $\sim 25\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$, 轻度沙尘天为 $\sim 150\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ (Huang et al., 2010; Li et al., 2012)。亚洲沙尘暴颗粒物

BET 比表面积为 $6.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (本研究), 结合以上质量浓度, 得到大气矿质颗粒物表面积浓度 (A) 在非沙尘天和轻度沙尘天分别为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ 和 $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ 。选取 20% RH 条件下有 H_2O_2 共存时 MACR 在实际沙尘颗粒物上平均摄取系数值 5.3×10^{-5} 。有了以上参数, 可以利用公式 3.1 估算 MACR 在矿质颗粒物表面非均相损耗的大气寿命, 估算结果列在表 6-1 中。作为对比, MACR 与气相氧化剂反应的大气寿命也列在表 6-1 中。可以看出, 无论在非沙尘天还是轻度沙尘天, MACR 在日间去除受 OH 自由基氧化反应主导。在非沙尘天, MACR 在矿质颗粒物表面非均相损耗与 NO_3 自由基和 O_3 氧化反应具有一定可比性, 因此对 MACR 夜间去除有一定的贡献; 在轻度沙尘天, MACR 非均相损耗比 NO_3 自由基和 O_3 氧化反应更重要, 成为夜间 MACR 主要去除途径。

表 6-1 MACR 不同损耗途径的大气寿命

	A ($\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}$)	τ (h)
非均相损耗	1.6×10^{-6} (非沙尘天)	457
	9.2×10^{-6} (轻度沙尘天)	76
气相损耗	k ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	τ (h) ^b
O_3 反应	$1.1 \times 10^{-18} \text{ a}$	344
OH 自由基反应	$2.9 \times 10^{-11} \text{ a}$	4.8
NO_3 自由基反应	$3.4 \times 10^{-15} \text{ a}$	163

^a Atkinson and Arey (2003); ^b 气相氧化剂浓度取值, O_3 全天 24 h 均值 $7.4 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$, OH 自由基日间 12 h 均值 $2 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$, NO_3 自由基夜间 12 h 均值 $5 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ (Ambrose et al., 2007); A: 颗粒物表面积浓度; k: 气相反应速率常数

MACR 与矿质颗粒物反应可能是大气颗粒相有机酸的一个来源。这一反应生成有机酸的速率 (R_{OA}) 可用式 6.1 计算:

$$R_{\text{OA}} = \frac{\gamma \omega A [\text{MACR}]_{\text{g}} Y_{\text{OA}}}{4} \quad (6.1)$$

式中, $[\text{MACR}]_{\text{g}}$ 为大气中 MACR 气相浓度; Y_{OA} 为反应生成有机酸的产率。实验研究指出, 当 H_2O_2 共存时, MACR 在矿质颗粒物上反应生成甲酸和乙酸的产率分别为 ~15% 和 ~5%。外场观测显示, 非森林地区大气中 MACR 平均浓度在

0.07–0.7 ppbv 之间 (Stroud et al., 2001; Apel et al., 2002; Xie et al., 2008), H_2O_2 的平均浓度在 0.1–1.3 ppbv 之间 (Reeves and Penkett, 2003; Hua et al., 2008; He et al., 2010)。MACR 和 H_2O_2 浓度均取 0.3 ppbv, 用式 6.2 估算出颗粒相甲酸生成速率为 $0.1 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (非沙尘天) 和 $0.75 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (轻度沙尘天), 而乙酸生成速率为 $0.03 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (非沙尘天) 和 $0.2 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (轻度沙尘天)。一个轻度沙尘气团从源地经过 1–2 d 传输到达受体地区, 假设在大气传输过程中沙尘颗粒物与 MACR 和 H_2O_2 (浓度均为 0.3 ppbv) 持续反应, 则到达受体点时该气团中甲酸浓度可达 $18\text{--}36 \text{ ng m}^{-3}$ 。外场观测发现, 经过 1–2 d 长距离传输的沙尘气团中颗粒相甲酸盐的浓度为 $130\text{--}710 \text{ ng m}^{-3}$ (Falkovich et al., 2004)。由此可见, MACR 与矿质颗粒物非均相反应对颗粒相有机酸具有潜在重要贡献。碳酸盐矿质颗粒物对 MACR 反应活性较低, 沙尘气团中有机酸积累将主要发生在非碳酸盐矿质颗粒物上。

有研究指出, 非碳酸盐矿质颗粒物表面有机酸可以提高颗粒物的吸水能力, 但不会显著改变颗粒物的吸湿增长特性和 CCN 活性 (Ma et al., 2012a)。然而, 表面有机酸对矿质颗粒物的冰核 (Ice nucleation, IN) 活性却可能具有重要影响。实验研究指出, 当矿质颗粒物表面覆盖一层水溶性 SOA 时, 颗粒物冰核活性显著下降 (Möhler et al., 2008)。但是外场观测发现, 大多数具有冰核活性的大气矿质颗粒物上都可以检测到有机物 (Baustian et al., 2012)。这些结果表明矿质颗粒物表面有机物 (包括有机酸) 会改变颗粒物的冰核活性, 但具体作用 (促进或抑制) 尚不清楚, 需要进一步研究。

总而言之, 以 MACR 为例的研究表明, 大气 H_2O_2 会促进 OVOCs 在矿质颗粒物上摄取和非均相转化, 从而影响 OVOCs 收支和颗粒相有机物生成。

6.6 本章小结

利用网涂敷颗粒物反应器研究了不同相对湿度条件下甲基丙烯醛 (MACR) 和 H_2O_2 混合气体与典型矿质组分颗粒物 (高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和 CaCO_3) 非均相反应, 通过对比分析 MACR/ H_2O_2 /矿质颗粒物与 MACR/矿质颗粒物两类反应体系中 MACR 的摄取和化学转化量、小分子有机酸、碳基化合物和有机过氧化物等产物的产量和产率, 重点探讨了 H_2O_2 对 MACR 在矿质颗粒物

上非均相摄取和化学转化的作用。结合实验结果和文献资料,探讨了 H_2O_2 共存时 MACR 在矿质颗粒物上的化学转化机理。最后,利用膜分散颗粒物反应器测定了有无 H_2O_2 共存时 MACR 在矿质颗粒物上的摄取系数,评估了 H_2O_2 共存大气中 MACR 与矿质颗粒物非均相反应的大气重要性。

研究发现,在高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上, H_2O_2 的存在明显促进 MACR 在颗粒物上的摄取和化学转化,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上尤为显著;在 SiO_2 和 CaCO_3 颗粒物上 H_2O_2 对 MACR 的摄取和转化促进作用却不明显。这种差异反映出 H_2O_2 在不同矿质颗粒物上的反应特征存在显著差别。

H_2O_2 的存在可显著促进甲酸和乙酸等有机酸的生成。与无 H_2O_2 时相比, H_2O_2 共存时 MACR 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物反应生成甲酸的产率分别增大~4 倍、~6 倍和~2 倍,在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物上乙酸的产率增大 2–3 倍。不同相对湿度条件下有机酸产率没有显著变化,表明水的存在不会改变 MACR 的化学转化机理。此外,在 H_2O_2 共存时,检测到了 MHP、PFA 和 PAA 等有机过氧化物生成。MHP 的生成暗示 H_2O_2 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物表面反应产生了 OH 自由基。水杨酸修饰的矿质颗粒物与 H_2O_2 反应结果进一步确认 H_2O_2 与高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物表面反应可产生 OH 自由基。这一自由基可促进 MACR 在颗粒物表面的氧化。

结合实验结果和文献资料,推测 MACR 在矿质颗粒物表面存在两种化学转化机理:一是与矿质颗粒物表面 Lewis 酸性位 (S_{LA}) 和活性氧物种 (S-O) 反应,二是与 H_2O_2 在矿质颗粒物表面分解产生的 OH 自由基反应。在 H_2O_2 存在时,MACR 在矿质颗粒物表面化学转化以与 OH 自由基反应主导。

在 H_2O_2 共存下 MACR 在矿质颗粒物上的摄取系数在 10^{-5} – 10^{-4} 量级。 H_2O_2 的存在使高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 和实际沙尘颗粒物(标准黄沙和沙尘暴颗粒物)对 MACR 的摄取系数分别增大 50–80%、80–170%、90–120%和 40–50%。基于测定的摄取系数评估了典型大气条件下 H_2O_2 共存时 MACR 与矿质颗粒物非均相反应的大气重要性。在 H_2O_2 共存的实际大气中,MACR 在矿质颗粒物表面非均相反应不仅是夜间和光照强度较弱的日间 MACR 一个重要的汇,同时也是矿质

颗粒物上小分子有机酸的一个重要来源。这一结论凸显出在实验室研究 OVOCs 与矿质颗粒物非均相反应时需要考虑其它活性气体组分(如氧化剂)共存的作用。

第 7 章 结论和展望

7.1 结论

人类生存的环境大气是一个气态和颗粒态物质共存的体系, 这些物质之间存在着非常复杂的各种相互作用关系, 然而人们目前对于这些关系的认识还非常有限。本论文以探讨大气氧化能力变化为切入点, 研究气态过氧化氢 (H_2O_2) 与矿质颗粒物的相互作用规律及其在大气有机物化学转化中的作用。利用自行设计的常压流动反应装置, 结合傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、高效液相色谱 (HPLC) 和离子色谱 (IC) 等分析方法, 重点探讨了 H_2O_2 在矿质颗粒物表面的摄取动力学和化学转化特征、矿质颗粒物的大气老化对其与 H_2O_2 反应活性的影响以及 H_2O_2 对含氧挥发性有机物 (OVOCs) 在矿质颗粒物表面非均相氧化的作用。本文的主要结论如下:

(1) H_2O_2 与大气矿质颗粒物非均相反应是大气 H_2O_2 重要的汇。

研究了 H_2O_2 在亚洲沙尘暴颗粒物和标准黄沙颗粒物上的非均相反应, 测定了 H_2O_2 在这两种实际沙尘颗粒物上的摄取系数。结果发现, H_2O_2 在两种沙尘颗粒物上的摄取系数均在 10^{-4} 量级。两种沙尘颗粒物对 H_2O_2 的摄取机理显著不同。亚洲沙尘暴颗粒对 H_2O_2 的摄取能力受颗粒物表面水含量控制, 因而随空气相对湿度 (RH) 升高而增大, 而标准黄沙颗粒物对 H_2O_2 的摄取则由颗粒物表面反应活性主导, 因此湿空气条件下水汽竞争消耗颗粒物表面活性位点而抑制 H_2O_2 的摄取。基于 H_2O_2 在亚洲沙尘暴颗粒物上的摄取系数估算了 H_2O_2 在矿质颗粒物上非均相损耗的大气寿命。结果发现, H_2O_2 在矿质颗粒物上非均相损耗寿命 (0.6–3.6 d) 与 H_2O_2 气相反应和沉降去除寿命 (1.2–1.4 d) 是可比的, 表明 H_2O_2 在矿质颗粒物表面非均相反应是大气 H_2O_2 重要的去除途径。

(2) H_2O_2 在矿质颗粒物上发生物理吸附和化学分解, 两者对 H_2O_2 摄取的相对贡献与颗粒物组成密切相关。

研究了 H_2O_2 与典型矿质组分 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物的反应, 解决了定量测定颗粒物表面物理吸附态 H_2O_2 的技术难题, 量化了 H_2O_2 在颗粒物上物

理吸附和化学分解对其摄取的贡献。在 SiO_2 颗粒物上, H_2O_2 的摄取以物理吸附为主; 在活性较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上, H_2O_2 表面分解则对摄取起主导作用。三种矿质颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力存在较大差别, 其中 CaCO_3 最高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 次之, SiO_2 最小。湿空气条件下, 表面吸附水竞争消耗对 H_2O_2 摄取起作用的活性位点, 三种矿质颗粒物对 H_2O_2 摄取能力均显著下降, H_2O_2 物理吸附量和化学分解量显著减小。

(3) H_2O_2 在矿质组分高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上反应产生 OH 自由基, 而在 CaCO_3 颗粒物上则不产生。

采用 H_2O_2 与水杨酸修饰的矿质颗粒物反应的探针实验方法研究了 H_2O_2 在矿质颗粒物上的分解是否会产生 OH 自由基。结果发现, H_2O_2 在高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上的分解可产生 OH 自由基, 而在 CaCO_3 颗粒物上的分解则不会产生 OH 自由基。结合实验结果和文献资料, 推测 H_2O_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的分解机理: 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒物上, H_2O_2 分解包括 OH 自由基引发反应、自由基及表面活性位点再生反应以及自由基链并反应三个部分, 反应具有催化性; 在 CaCO_3 颗粒物上, H_2O_2 主要与颗粒物表面碱性位点发生酸碱反应, 反应不具催化性。

(4) HNO_3 和 SO_2 老化显著改变 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物对 H_2O_2 的摄取能力, 改变程度显著依赖于空气相对湿度和老化程度。

研究了 H_2O_2 在 HNO_3 和 SO_2 老化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 颗粒物上的非均相反应, 考察了不同老化程度(不同硝酸盐或亚硫酸盐覆盖度)和相对湿度对反应的影响。结果发现, 在 HNO_3 老化的矿质颗粒物上, 表面硝酸盐具有双重作用: 低相对湿度($< 10\% \text{ RH}$)条件下, 硝酸盐占据表面活性位点而抑制 H_2O_2 的摄取; 在较高相对湿度条件下, 硝酸盐的存在显著增大表面含水量而有利于 H_2O_2 的摄取。例如, 当颗粒物表面覆盖上亚单层(18%单层)和多层硝酸盐时, 在 $\text{RH} < 10\%$ 条件下 H_2O_2 摄取系数分别下降高达 30%和 85%, 而在 $\text{RH} > 25\%$ 条件下 H_2O_2 摄取系数分别增大高达 30%和 3–8 倍。在 SO_2 老化的矿质颗粒物上, 表面亚硫酸使颗粒物表面反应活性增大, 促进 H_2O_2 的摄取, 在湿空气条件下尤其明显。在 20–80% RH 范围内, 当矿质颗粒物发生轻微老化, 表面覆盖上亚单层(6%单层)

亚硫酸盐时, H_2O_2 摄取系数增大 40–80%; 当矿质颗粒物发生较大程度老化, 表面亚硫酸盐覆盖量超过 1 个单层时, H_2O_2 摄取系数增大 3–10 倍。

(5) H_2O_2 显著促进含氧挥发性有机物 (OVOCs) 在矿质颗粒物上非均相摄取和化学转化。

以大气重要的多官能团羰基化合物甲基丙烯醛 (MACR) 为例, 研究了 H_2O_2 对 OVOCs 在矿质颗粒物表面非均相摄取和化学转化的作用。结果发现, 在高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 上, H_2O_2 的存在明显促进 MACR 在颗粒物上的摄取和化学转化, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上尤为显著。然而, 在 CaCO_3 颗粒物上 H_2O_2 对 MACR 的摄取和转化却没有明显促进作用。 H_2O_2 的存在显著促进 MACR 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物表面生成甲酸和乙酸等有机酸以及甲基过氧化氢 (MHP)、过氧甲酸 (PFA) 和过氧乙酸 (PAA) 等有机过氧化物。 H_2O_2 在高岭土、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物上分解产生 OH 自由基是其能促进 MACR 摄取和化学转化的关键原因。基于实验结果和文献资料, 推测 MACR 在矿质颗粒物表面化学转化存在两种机理: 一是与矿质颗粒物表面 Lewis 酸性位 (S_{LA}) 和活性晶格氧 (S–O) 反应, 二是与 H_2O_2 在矿质颗粒物表面分解产生的 OH 自由基反应。在 H_2O_2 存在条件下, MACR 的化学转化以与 OH 自由基反应为主导。 H_2O_2 共存时 MACR 在矿质颗粒物上的摄取系数在 10^{-5} – 10^{-4} 量级。基于测定的摄取系数评估了典型大气条件下 H_2O_2 共存时 MACR 与矿质颗粒物非均相反应的大气重要性。在 H_2O_2 共存大气中, MACR 在矿质颗粒物表面非均相反应不仅是夜间 MACR 一个重要的汇, 同时也是矿质颗粒物上小分子有机酸的一个重要来源。

7.2 本论文主要创新点

本论文主要创新点如下:

(1) 研究了 H_2O_2 在矿质颗粒物上的化学转化特征, 发现矿质颗粒物活性组分可以使 H_2O_2 显著地化学分解。通过设计探针反应实验发现, 含有 Lewis 酸性金属离子位点的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 颗粒物能够使 H_2O_2 分解产生 OH 自由基, 反应具有催化性, 但碱性 CaCO_3 颗粒物分解 H_2O_2 时不能产生 OH 自由基, 反应不具有催化性。

(2) 研究了矿质颗粒物的大气化学老化对其与 H_2O_2 反应活性的影响, 发现老化可以显著改变颗粒物对 H_2O_2 的反应活性, 改变程度显著依赖于空气相对湿度和颗粒物老化程度。例如, 在典型大气相对湿度 (20–80% RH) 条件下, 矿质颗粒物受酸性气体老化作用表面覆盖上多层硝酸盐或亚硫酸盐, 对 H_2O_2 的摄取能力提高 3–10 倍。

(3) 研究了 H_2O_2 对矿质颗粒物表面含氧挥发性有机物 (OVOCs) 非均相氧化的作用, 发现 H_2O_2 的存在可以提高颗粒物表面氧化能力, 显著促进 OVOCs (以 MACR 为例) 在矿质颗粒物表面的摄取和氧化。

7.3 展望

本论文针对大气过氧化氢与矿质颗粒物非均相反应及其在大气有机物化学转化中的作用开展了系列研究, 相关研究结果有助于深入地认识 H_2O_2 的大气化学行为及其环境影响。但本论文研究仅涉及到 H_2O_2 大气非均相化学的一部分, 在以后的工作中还有以下问题值得进一步探讨。

(1) 发展单颗粒物非均相反应研究方法。本研究使用的网涂敷颗粒物反应器有助于研究非均相反应机理, 但颗粒物样品参与反应的有效表面积难以准确估算, 影响摄取系数测定的准确性。膜分散颗粒物反应器能比较准确地估算参与反应的颗粒物有效表面积, 测定的摄取系数更接近实际大气, 但是该方法在操作上难度很大, 而且不适合于研究形貌和相态容易发生变化的颗粒物, 如易潮解的颗粒物在反应中有效表面积会发生变化。因此, 在将来 H_2O_2 大气非均相化学研究中需要建立颗粒物适应范围更广和可操作性更强的单颗粒物非均相反应研究方法。

(2) 深入开展 H_2O_2 大气非均相化学研究。 H_2O_2 是大气中 S(IV) 液相氧化生成硫酸盐最重要的氧化剂。本研究发现, H_2O_2 在矿质颗粒物上可显著促进亚硫酸盐氧化为硫酸盐, 但是 H_2O_2 对矿质颗粒物上硫酸盐形成的具体贡献还不清楚, 研究 H_2O_2 和 SO_2 混合气体与矿质颗粒物非均相反应可能为回答这一问题提供思路。大气氧化剂的存在会影响 OVOCs 与矿质颗粒物之间的非均相化学, 为了进一步认识这一化学过程, 需要开展氧化剂共存条件下 OVOCs 与矿质颗粒物

非均相反应研究。

(3) 实验研究与模式模拟、外场观测相结合。目前大气非均相化学研究主要以实验室研究为主,模式模拟和外场观测研究比较少。实验研究可以提供大气颗粒物非均相反应速率(如摄取系数)和反应机理的详细信息。但是评估这些非均相反应在大气化学过程和全球气候变化中的作用,需要将实验研究结果合理地整合进大气化学模式中。外场观测提供的大气痕量气体和大气颗粒物的时空分布信息不仅是大气化学模式需要的输入数据,也可以用来检验模式和实验室研究结果。因此,在将来 H_2O_2 大气非均相化学研究中需要把实验室研究、模式模拟和外场观测三种方法有机结合起来。

参考文献

- 何淑仲. 大气气相和水相过氧化物观测及烷基硝酸酯光化学反应机理实验研究. 北京大学硕士学位论文, 2010.
- 华伟. 大气过氧化物变化规律、生成机制及其大气化学影响—基于观测的研究. 北京大学硕士学位论文, 2008.
- 介崇禹, 陈忠明, 李爽, 王红丽. T-FTIR 研究大气颗粒物表面非均相反应. 光谱学与光谱分析, 2008, 28, 1753–1757.
- 李爽, 陈忠明, 任信荣, 邵可声, 唐孝炎. 异戊二烯与 O_3 反应体系中有有机氢过氧化物和 H_2O_2 的产率研究. 环境科学, 1997, 18, 16–18.
- 任信荣, 邵可声, 唐适宜. 液相吸收-高效液相色谱法测量气相 OH 方法的建立. 环境化学, 2001, 20, 81–85.
- 史飞. 大气过氧化物气相生成与去除反应动力学研究. 北京大学硕士学位论文. 2003.
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版). 高等教育出版社, 北京, 2006.
- 王红丽. 异戊二烯及其主要氧化产物水相臭氧氧化反应. 北京大学硕士学位论文, 2008.
- 徐冰焯, 朱彤, 唐孝炎, 丁杰, 李宏军. 甲醛在 $\alpha-Al_2O_3$ 颗粒物表面的非均相反应研究. 高等学校化学学报, 2006, 27, 1912–1917.
- 徐金荣, 陈忠明. 高效液相色谱-荧光检测法测定环境样品中的过氧化物. 色谱, 2005, 23, 366–369.
- 赵佳宁. 大气醛酮物在 $\alpha-Al_2O_3$ 表面非均相反应动力学与机理. 北京大学硕士学位论文. 2009.
- Adams, J.W., Rodriguez, D., Cox, R. A. The uptake of SO_2 on Saharan dust: a flow tube study. Atmos. Chem. Phys., 2005, 5, 2679–2689.
- Al-Abadleh, H.A., Grassian, V.H. FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. Langmuir, 2003, 19, 341–347.
- Al-Hosney, H.A., Carlos-Cuellar, S., Baltrusaitis, J., Grassian, V.H. Heterogeneous uptake and reactivity of formic acid on calcium carbonate particles: a Knudsen cell reactor, FTIR and SEM study. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7, 3587–3595.
- Al-Hosney, H. A., Grassian, V. H. Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on

- calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 1266–1276.
- Ambrose, J. L., et al. Nighttime nitrate radical chemistry at Appledore Island, Maine during the 2004 International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation *J. Geophys. Res.*, 2007, 112, D21302, doi:10.1029/2007JD008756.
- Apel, E.C., Riener, D.D., Hills, A., Baugh, W., Orlando, J., Faloon, I., Tan, D., Brune, W., Lamb, B., Westberg, H., Carroll, M.A., Thornberry, T., Geron, C.D. Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive. *J. Geophys. Res.*, 2002, 107, D3, doi: 10.1029/2000JD000225v.
- Arimoto, R., W. Balsam and C. Schloesslin. Visible spectroscopy of aerosol particles collected on filters: iron-oxide minerals. *Atmos. Environ.*, 2002, 36, 89–96.
- Atkinson, R. and Arey, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4605 – 4683.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, 4, 1461–1738.
- Ballinger, T.H., Yates, J.T. IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on Al₂O₃ using adsorbed CO. Correlation with Al-OH group removal. *Langmuir*, 1991, 7, 3041–3045.
- Baltrusaitis, J., Usher, C. R., Grassian, V. H. Reactions of sulfur dioxide on calcium carbonate single crystal and particle surfaces at the adsorbed water carbonate interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 3011–3024.
- Bauer, S.E., Balkanski, Y., Schulz, M., Hauglustaine, D.A., Dentener, F. Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations. *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, D02304, doi: 10.1029/2003jd003868.
- Baustian, K. J., Cziczo, D. J., Wise, M. E., Pratt, K. A., Kulkarni, G., Hallar, A. G., and Tolbert, M. A. Importance of aerosol composition, mixing state, and morphology for heterogeneous ice nucleation: a combined field and laboratory approach, *J. Geophys. Res.*, 2012, 117, D06217, doi:10.1029/2011jd016784.
- Becker, K.H., Brockmann, K. J., Bechara, J. Production of hydrogen peroxide in

- forest air by reaction of ozone with terpenes, *Nature*, 1990, 346, 256–258.
- Becker, K. H., Bechara, J., and Brockmann, K. J.: Studies on the formation of H_2O_2 in the ozonolysis of alkenes, *Atmos. Environ.*, 1993, 27, 57–61.
- Bedjanian, Y., Romanias, M.N., El Zein, A. Interaction of OH radicals with Arizona test dust: uptake and products. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 393–400.
- Biesenthal, T. A., Shepson, P. B. Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24, 1375–1378.
- Böge, O., Miao, Y., Plewka, A., Herrmann, H. Formation of secondary organic particulate phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: an aerosol chamber and field study, *Atmos. Environ.*, 2006, 40, 2501–2509.
- Borensen, C., Kirchner, U., Scheer, V., Vogt, R., Zellner, R. Mechanism and kinetics of the reactions of NO_2 or HNO_3 with alumina as a mineral dust model compound. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 5036–5045.
- Brindley, G. W., Brown, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, U.K., 1980.
- Busca, G., Lamotte, J., Lavalley, J. C., Lorenzelli, V. FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 5197–5202.
- Buseck, P. R., Posfai, M. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, 96, 3372–3379.
- Calvert, J. G., et al. Chemical mechanism of acid generation in the troposphere, *Nature*, 1985, 317, 27–35.
- Carlos-Cuellar, S., Christensen, A.P., Krueger, B.J., Burrichter, C., Grassian, V.H. Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen Cell reactor: adsorption of acetic acid, formaldehyde, and methanol on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and SiO_2 . *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 4250–4261.
- Chen, G., Davis, D., Crawford, J., Hutterli, L. M., Huey, L. G., Slusher, D., Mauldin, L., Eisele, F., Tanner, D., Dibb, J. A reassessment of HO_x South Pole chemistry based on observations recorded during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, 2004, 38, 5451–5461.
- Chen, G., Huey, L. G., Crawford, J. H., Olson, J. R., Hutterli, M. A, Sjostedt, S., Tanner, D., Dibb, J., Lefer, B., Blake, N., Davis, D., Stohl, A. An assessment of the polar HO_x photochemical budget based on 2003 Summit Greenland field observations, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 7806–7820.

- Chen, X., Aoki, M., Takami, A., Chai, F.H., Hatakeyama, S. Effect of ambient-level gas-phase peroxides on foliar injury, growth, and net photosynthesis in Japanese radish (*Raphanus sativus*). *Environ. Pollut.*, 2010, 158, 1675–1679.
- Chen, Z. M., Jie, C.Y., Li, S., Wang, H. L., Wang, C. X., Xu, J. R., Hua, W. Heterogeneous reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone: Kinetics and mechanisms of uptake and ozonolysis on silicon dioxide. *J Geophys. Res.*, 2008a, 113, D22303, doi:10.1029/2007JD009754.
- Chen, Z. M., Wang, H. L., Zhu, L. H., Wang, C. X., Jie, C. Y., Hua, W. Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008b, 8, 2255–2265.
- Chung, M.Y., Muthana, S., Paluyo, R.N., Hasson, A.S. Measurements of effective Henry's law constants for hydrogen peroxide in concentrated salt solutions. *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 2981–2989.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., and Maenhaut, W. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, 2004, 38, 4093–4098.
- Claquin, T., M. Schulz, Y. Balkanski and O. Boucher. Uncertainties in assessing radiative forcing by mineral dust. *Tellus B*, 1998, 50, 491–505.
- Clegg, S. M., Abbatt, J. P. D. Oxidation of SO₂ by H₂O₂ on ice surfaces at 228 K: a sink for SO₂ in ice clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 2001, 1, 73–78.
- Crounse, J. D., Knap, H. C., Ørnskov, K.B., Jørgensen, S., Paulot, F., Kjaergaard, H.G., Wennberg, P.O. Atmospheric fate of methacrolein. 1. peroxy radical isomerization following addition of OH and O₂. *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 5756–5762.
- Crowley, J. N., Ammann, M., Cox, R. A., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Mellouki, A., Rossi, M. J., Troe, J., Wallington, T. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 9059–9223.
- DeMott, P. J., K. Sassen, M. R. Poellot, D. Baumgardner, D. C. Rogers, S. D. Brooks, A. J. Prenni, S. M. Kreidenweis. African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. *Geophys. Res. Lett.*, 2003, 30, 1732, DOI: 10.1029/2003GL017410.
- De Reus, M., Fischer, H., Sander, R., Gros, V., Kormann, R., Salisbury, G., Dingenen, R.V., Williams, J., Zollner, M., Lelieveld, J. Observations and model calculations

- of trace gas scavenging in a dense Saharan dust plume during MINATROC. *Atmos. Chem. Phys.*, 2005, 5, 1787–1803.
- D íz-Hern ández, J.L., Mart ín-Ramos, J.D., López-Galindo, A. Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.*, 2011, 45, 3015–3024.
- Do, S.H., Batchelor, B., Lee H.K., Kong, S.H. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. *Chemosphere*, 2009, 75, 8–12.
- Dogan, M. Environmental pulmonary health problems related to mineral dusts: Examples from central Anatolia, Turkey. *Environ. Geol.*, 2002, 41, 571–578.
- Dul’neva, L.V., Moskvina, A.V. Kinetics of Formation of Peroxyacetic Acid. *Russian J. General Chem.*, 2005, 75, 1125–1130.
- El Haddad, I. E., Liu, Y., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., and Monod, A. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-part 2: formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5107 – 5117.
- Eng, P.J., Trainor, T.P., Brown Jr, G.E., Waychunas, G.A., Newville, M., Sutton, S.R., Rivers, M.L. Structure of the Hydrated α - Al_2O_3 (0001) Surface. *Science*, 2000, 288, 1029–1033.
- Falkovich, A. H., Schkolnik, G., Ganor, E., Rudich, Y. Adsorption of organic compounds pertinent to urban environments onto mineral dust particles. *J Geophys. Res.*, 2004, 109, D02208, doi:10.1029/2003JD003919.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: theory, experiments, and applications. Academic Press, New York, 2000.
- Formenti, P., Schutz, L., Balkanski, Y., Desboeufs, K., Ebert, M., Kandler, K., Petzold, A., Scheuven, D., Weinbruch, S., Zhang, D. Recent progress in understanding physical and chemical properties of African and Asian mineral dust. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 8231–8256.
- Fu, H. B., Wang, X., Wu, H. B., Yin, Y., and Chen, J. M. Heterogeneous uptake and oxidation of SO_2 on iron oxides, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6077–6085.
- G äb, S., Hellpointner, E., Turner, W. V., Korte, F. Hydroxymethyl hydroperoxide and bis (hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes, *Nature*, 1985, 316, 535–536.

- Gäb, S., Yurner, E., Wolff, W. V., Becker, S., Puppert, K. H., Brockmann, L. Formation of alkyl and hydroxyalkyl hydroperoxides on ozonolysis in water and in air. *Atmos. Environ.*, 1995, 29, 2401–2407.
- Glisenti, A. Interaction of formic acid with Fe_2O_3 powders under different atmospheres: an XPS and FTIR study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94, 3671–3676.
- Gibson, E.R., Hudson, P.K., Grassian, V.H. Physicochemical properties of nitrate aerosols: Implications for the atmosphere. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 11785–11799.
- Glaccum, R. A., Prospero, J. M. Saharan aerosols over the tropical North Atlantic — Mineralogy. *Mar. Geol.*, 1980, 37, 295–321.
- Goodman, A. L., Bernard, E. T., Grassian, V. H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water. *J. Phys. Chem. A*, 2001a, 105, 6443–6457.
- Goodman, A. L., Li, P., Usher, C. R., Grassian, V. H. Heterogeneous uptake of sulfur dioxide on aluminum and magnesium oxide particles. *J. Phys. Chem. A*, 2001b, 105, 6109–6120.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Second Edition. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997
- Guenther, A., et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, 6, 3181–3210.
- Hammer, M. U., Vogel, B., and Vogel, H. Findings on $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ as an indicator of ozone sensitivity in Baden-Württemberg, Berlin-Brandenburg, and the Po Valley based on numerical simulations. *J. Geophys. Res.*, 2002, 107, D22, 8190, doi:10.1029/2000JD000211.
- Hanisch, F., Crowley J. N. Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al_2O_3 , CaCO_3 , and atmospheric dust samples: A Knudsen cell study. *J. Phys. Chem. A*, 2001a, 105, 3096–3106.
- Hanisch, F., Crowley J. N. The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001b, 3, 2474–2482.
- Hansell, D. A., N. R. Bates, D. B. Olson. Excess nitrate and nitrogen fixation in the

- North Atlantic Ocean. *Marine Chem.*, 2004, 84, 243-265.
- Hatakeyama, S., Haiping, L., Shidong, G., and Murano, K. Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air. *Chem. Lett.*, 1993, 8, 1287-1290.
- Hatch, C. D., V. H. Grassian. 10th Anniversary Review: Applications of analytical techniques in laboratory studies of the chemical and climatic impacts of mineral dust aerosol in the Earth's atmosphere. *J. Environ. Monit.*, 2008, 10, 919-934.
- Hatch, C. D., Gough, R. V., Tolbert, M. A. Heterogeneous uptake of the C1 to C4 organic acids on a swelling clay mineral. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 4445-4458.
- Hauglustaine, D. A., Granier, C., Brasseur, G. P., M $\acute{e}$ gie, G. The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system. *J. Geophys. Res.*, 1994, 99, 1173-1186.
- He, S. Z., Chen, Z. M., Zhang, X., Zhao, Y., Huang, D. M., Zhao, J. N., Zhu, T., Hu, M., Zeng, L. M. Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides in Beijing before and during the 2008 Olympic Games: Chemical and physical factors influencing their concentrations. *J. Geophys. Res.*, 2010, 115, D17307, doi:10.1029/2009JD013544.
- Herrmann, H., A. Tilgner, P. Barzaghia, Z. Majdika, S. Gligorovskia, L. Poulain, A. Monod. Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0. *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 4351-4363.
- Hiroki, A., LaVerne, J.A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 3364-3370.
- Hua, W., Chen, Z.M., Jie, C.Y., Kondo, Y., Hofzumahaus, A., Takegawa, N., Chang, C.C., Lu, K.D., Miyazaki, Y., Kita, K., Wang, H.L., Zhang, Y.H., Hu, M. Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: Their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8, 6755-6773.
- Huang, K., G.S. Zhuang, J. Li, Q.Z. Wang, Y.L. Sun, Y.F. Lin, J.S. Fu. Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007. *J. Geophys. Res.*, 2010, 115, D00K13, doi:10.1029/2009JD013145.
- Hullar, T., Anastasio, C. Yields of hydrogen peroxide from the reaction of hydroxyl radical with organic compounds in solution and ice. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 7209-7222.

- Hullar, T., Patten, K., Anastasio, C. Formation of hydrogen peroxide from illuminated polar snows and frozen solutions of model compounds. *Atmos. Environ.*, 2012, 55, 127–134.
- Huneeus et al. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 7781–7816.
- IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change. Report. Ed Solomon, S. Cambridge Univ Press: Cambridge, UK, 2007.
- Ivanov, A.V., Trakhtenberg, S., Bertram, A.K., Gershenson, Y.M., Molina, M.J. OH, HO₂, and ozone gaseous diffusion coefficients. *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 1632–1637.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., et al. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 2005, 308, 67–71.
- Jie, C. Y., Chen, Z. M., Li, S., Wang, H. L. Heterogeneous reactions on the surface of atmospheric particles: a transmission FTIR spectroscopy study. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2008, 28, 1753–1757.
- Johnson, E. R., Sciegienka, J., Carlos-Cuellar, S., Grassian, V. H. Heterogeneous uptake of gaseous nitric acid on dolomite (CaMg(CO₃)₂) and calcite (CaCO₃) particles: A Knudsen cell study using multiple, single, and fractional particle layers, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 6901–6911.
- Judeikis, H. S., Stewart, T. B., Wren, A. G. Laboratory Studies of heterogeneous reactions of SO₂, *Atmos. Environ.*, 1978, 12, 1663–1641.
- Kandler, K., Schütz, L., Deutscher, C., Ebert, M., Hofmann, H., Jäckel, S., Jaenicke, R., Knippertz, P., Lieke, K., Massling, A., Petzold, A., Schladitz, A., Weinzierl, B., Wiedensohler, A., Zorn, S., Weinbruch, S. Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006. *Tellus B*, 2009, 61, 32–50.
- Kanji, Z. A., Abbatt, J. P. D. Laboratory studies of ice formation via deposition mode nucleation onto mineral dust and n-hexane soot samples. *J. Geophys. Res.*, 2006, 111, D16204, DOI: 10.1029/2005JD006766.
- Kanji, Z. A., Welti, A., Chou, C., Stetzer, O., Lohmann, U. Laboratory studies of immersion and deposition mode ice nucleation of ozone aged mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2013, 13, 8701–8767.

- Knozinger, H., Ratnasamy, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1978, 17, 31-70.
- Kolb, C. E., Cox, R. A., Abbatt, J. P. D., Ammann, M., Davis, E. J., Donaldson, D. J., Garrett, B. C., George, C., Griffiths, P. T., Hanson, D. R., Kulmala, M., McFiggans, G., Posch, U., Riipinen, I., Rossi, M. J., Rudich, Y., Wagner, P. E., Winkler, P. M., Worsnop, D. R., O' Dowd, C. D. An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 10561–10605.
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Varutbangkul, V., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds. *J. Geophys. Res.*, 2005, 110, D23207. doi:10.1029/2005JD006004.
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H., Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1869–1877, 2006.
- Krueger, B. J., Grassian, V. H., Iedema, M. J., Cowin, J. P. Laskin, A. Probing heterogeneous chemistry of individual atmospheric particles using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis. *Anal. Chem.*, 2003, 75, 5170–5179.
- Kruegera, B. J., Grassiana, V. H., Cowinb, J. P., Laskin, A. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmos. Environ.*, 2004, 38, 6253–6261.
- Kubicki, J.D., Schroeter, L.M., Itoh, M.J., Nguyen, B.N., Apitz, S.E. Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63, 2709–2725.
- Lam, K. S., Wang, T. J., Wu, C. L., Li, Y. S. Study on an ozone episode in hot season in Hong Kong and transboundary air pollution over Pearl River Delta region of China, *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 1967–1977.
- Lannon, J.A.; Verderame, F.D.; Anderson, Jr., R.W. Infrared spectrum of solid and matrix-isolated H_2O_2 and D_2O_2 . *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 2212–2223.
- Laskin, A., Iedema, M. J., Ichkovich, A., Graber, E. R., Taraniuk I., and Y. Rudich. Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles. *Faraday Discuss.*, 2005, 130, 453–468.

- Lee, M., Heikes, B. G., Jacob, D. J., Sachse, G., Anderson, B. Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *J Geophys. Res.*, 1997, 102, 1301–1309.
- Lee, M., Heikes, B. G., O’Sullivan, D. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review. *Atmos. Environ.*, 2000, 34, 3475–3494.
- Lee, A. K. Y., Chan C. K. Heterogeneous reactions of linoleic acid and linolenic acid particles with ozone: reaction pathways and changes in particle mass, hygroscopicity, and morphology. *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 6285–6295.
- Lee, S.H., Murphy, D.M., Thomson, D. S., Middlebrook, A.M. Chemical components of single particles measured with particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) during the Atlanta supersite project focus on organic/sulfate, lead, soot, and mineral particles. *J Geophys. Res.*, 2002, 107, D1, doi: 10.1029/2000JD000011.
- Li, J., Wang, Z., Zhuang, G., Luo, G., Sun, Y., Wang, Q. Mixing of Asian mineral dust with anthropogenic pollutants over East Asia: a model case study of a super-duststorm in March 2010. *Atmos. Chem. Phys.* 2012, 12, 7591–7607.
- Li, L., Chen, Z. M., Zhang, Y. H., Zhu, T., Li, J. L., Ding, J. Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate. *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, 6, 2453–2464.
- Li, P., Perreau, K. A., Covington, E., Carmichael, G. C. and Grassian, V. H. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds on oxide particles of the most abundant elements present in the earth's crust: surface reactions of acetaldehyde, acetone and propionaldehyde on SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ and CaO. *J. Geophys. Res.*, 2001, 106, 5517–5529.
- Li, W. J., Shao, L. Y. Observation of nitrate coatings on atmospheric mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 1863–1871.
- Liang, H., Chen, Z. M., Huang, D., Zhao, Y., Li, Z. Y. Impacts of aerosols on the chemistry of atmospheric trace gases: A case study of peroxides and HO₂ radicals. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2013, 13, 16549–16595.
- Liggio, J., Li, S. M., McLaren, R. Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: identification of acetals and sulfate esters. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 1532–1541.
- Lin, S. S., Gurol, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide:

- kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 1417–1423.
- Liu, Y., Gibson, E. R., Cain, J. P., Wang, H., Grassian, V. H., Laskin, A. Kinetics of heterogeneous reaction of CaCO_3 particles with gaseous HNO_3 over a wide range of humidity. *J. Phys. Chem. A*, 2008a, 112, 1561–1571.
- Liu, Y. J., T. Zhu, D. F. Zhao, Z. F. Zhang, Investigation of the hygroscopic properties of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and internally mixed $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ particles by micro-Raman spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008b, 8, 7205–7215.
- Liu, Y., El Haddad, I., Scarfoglierio, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Picquet-Varrault, B., Monod, A. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - Part 1: Aqueous phase photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5093–5105.
- Liu, Z., Wu, L.Y., Wang, T. H., Ge, M. F., Wang, W. G. Uptake of methacrolein into aqueous solutions of sulfuric acid and hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 437–442.
- Ma, Q. X., Y. C. Liu, H. He, Synergistic effect between NO_2 and SO_2 in their adsorption and reaction on gamma-alumina. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 6630–6635.
- Ma, Q. X., Liu, Y.C., Liu, C., He, H. Heterogeneous reaction of acetic acid on MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and CaCO_3 and the effect on the hygroscopic behaviour of these particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012a, 14, 8403–8409.
- Ma, Q. X., Liu, Y.C., Liu, C., Ma, J.Z., He, H. A case study of Asian dust storm particles: Chemical composition, reactivity to SO_2 and hygroscopic properties. *J. Environ. Sci.*, 2012b, 24, 62–71.
- Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial pacific-ocean. *Nature*, 1994, 371, 123–129.
- Matsuki, A., Iwasaka, Y., Shi, G., Zhang, D., Trochkin, D., Yamada, M., Kim, Y.-S., Chen, B., Nagatani, T., Miyazawa, T., Nagatani, M., Nakata, H. Morphological and chemical modification of mineral dust: observational insight into the heterogeneous uptake of acidic gases. *Geophys. Res. Lett.*, 2005, 32, L22806, doi: 10.1029/2005GL024176.
- McMurtrie, R.L., Keyes, F.G. A measurement of the diffusion coefficient of hydrogen peroxide vapor into air. *J Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3755–3758.

- Miller, C.M., Valentine, R.L. Mechanistic studies of surface catalyzed H_2O_2 decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Wat. Res.*, 1999, 33, 2805–2816.
- Miller, R.L.; Hornig, D.F. Infrared spectrum and force field of crystalline hydrogen peroxide. *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 265–272.
- Möhler, O., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Schneider, J., Walter, S., Ebert, V., and Wagner, S. The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols. *Environ. Res. Lett.*, 2008, 3, 025007, doi:10.1088/1748-9326/3/2/025007.
- Molina, M. J., et al. Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of active chlorine. *Science*, 1987, 238, 1253–1257.
- Morel, F. M., Price, N. M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 2003, 300, 944–947.
- Moore, J. K., Doney, S. C., Glover, D. M., Fung, I. Y. Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean. *Deep-Sea Res.*, 2002, Part II, 49, 463–507.
- Parungo, F., Z. Li, X. S. Li, D. Z. Yang, J. Harris, Gobi dust storms and the Great Green Wall. *Geophys. Res. Lett.*, 1994, 21, 999–1002.
- Paulot, F., Wunch, D., Crounse, J.D., Toon, G.C., Millet, D.B., DeCarlo, P.F., Vigouroux, C., Deutscher, N.M., González Abad, G., Notholt, J., Warneke, T., Hannigan, J.W., Warneke, C., de Gouw, J.A., Dunlea, E.J., De Mazière, M., Griffith, D.W.T., Bernath, P., Jimenez, J.L., Wennberg, P.O. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 1989–2013.
- Penkett et al. Importance of atmospheric ozone and hydrogen-peroxide in oxidizing sulfur-dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.*, 1979, 13, 123–137.
- Petigara, B. R., Blough, N. V., Mignerey, A. C. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 639–645.
- Pöschl, U., Rudich, Y., Ammann, M. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions: Part 1 – general equations, parameters, and terminology. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 5989–6023.
- Pradhan, M., Kalberer, M., Griffiths, P. T., Braban, C. F., Pope, F. D., Cox, R. A., Lambert, R. M. Uptake of gaseous hydrogen peroxide by submicrometer titanium dioxide aerosol as a function of relative humidity. *Environ. Sci.*

- Technol., 2010a, 44, 1360–1365.
- Pradhan, M., Kyriakou G., Archibald, A. T., Papageorgiou, A. C., Kalberer, M., Lambert, R. M. Heterogeneous uptake of gaseous hydrogen peroxide by Gobi and Saharan dust aerosols: A potential missing sink for H_2O_2 in the troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010b, 10, 7127–7136.
- Prince, A. P., Kleiber, P., Grassian, V. H., Young, M. A. Heterogeneous interactions of calcite aerosol with sulfur dioxide and sulfur dioxide-nitric acid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 3432–3439.
- Prince, A. P., Kleiber, P. D., Grassian, V. H., Young, M. A. Reactive uptake of acetic acid on calcite and nitric acid reacted calcite aerosol in an environmental reaction chamber. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 142–152.
- Prospero, J. M. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1999, 96, 3396–3403.
- Ravishankara, A. R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science*, 1997, 276, 1058–1065.
- Reeves, C. E. Penkett, S. A. Measurements of peroxides and what they tell us. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 5199–5218.
- Rekoske, J. E., Barteau, M. A. Competition between acetaldehyde and crotonaldehyde during adsorption and reaction on anatase and rutile titaniumdioxide. *Langmuir*, 1999, 15, 2061–2070.
- Romanias, M. N., A. El Zein, Y. Bedjanian. Heterogeneous interaction of H_2O_2 with TiO_2 surface under dark and UV Light irradiation conditions. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 8191–8200.
- Rosen, E. P., Garland, E. R., Baer, T. Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 10315–10324.
- Santschi, C., Rossi M. J. Uptake of CO_2 , SO_2 , HNO_3 and HCl on calcite (CaCO_3) at 300 K: Mechanism and the role of adsorbed water. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 6789–6802.
- Sassen, K., P. J. DeMott, J. M. Prospero, M. R. Poellot. Saharan dust storms and indirect aerosol effects on clouds: CRYSTAL-FACE results. *Geophys. Res. Lett.*, 2003, 30, 1633, DOI: 10.1029/2003GL017371.

- Sassine, M., Burel, L., D'Anna, B., George, C. Kinetics of the tropospheric formaldehyde loss onto mineral dust and urban surfaces. *Atmos. Environ.*, 2010, 44, 5468–5475.
- Sauer, F., Schäfer, C., Neeb, P., Horie, O., Moortgat, G. K. Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of simple alkenes under humid conditions, *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 229–241.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. *Atmos. Chem. Phys.:* from air pollution to climate change. Second edition, Wiley, New York, 2006.
- Seisel, S., Borensen, C., Vogt R., Zellner, R. The heterogeneous reaction of HNO_3 on mineral dust and gamma-alumina surfaces: a combined Knudsen cell and DRIFTS study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 498–5508.
- Shen, H., Barakat, A.I., Anastasio C. Generation of hydrogen peroxide from San Joaquin Valley particles in a cell-free Solution. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 753–765.
- Shen, X. L., Zhao, Y., Chen, Z. M., Huang, D. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2013, 68, 297–314.
- Shiraiwa, M., Selzle, K., Pöschl, U. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species (ROS), soot, polycyclic aromatic compounds, and allergenic proteins. *Free Radical Res.*, 2012, 46, 927–939.
- Sillman, S. The use of NO_y , H_2O_2 , and HNO_3 as indicators for ozone- NO_x -hydrocarbon sensitivity in urban locations, *J. Geophys. Res.*, 1995, 100, D7, 14175–14188.
- Singh, M., Zhou, N.J., Paul, D.K., Klabunde, K.J. IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO_2 surface. *J. Catal.*, 2008, 260, 371–379.
- Sokolik, I.N., Toon, O.B. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 1996, 381, 681–683.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., Wuebbles, D. J. On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 1986, 321, 755–758.
- Stipp, S.L.S., Eggleston, C.M., Nielsen, B.S. Calcite surface structure observed at microphotographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 3023–3033.

- Stroud, C.A., et al. Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern oxidants study. *J. Geophys. Res.*, 2010, 106, D8, 8035–8046.
- Styler, S.A., Donaldson, D.J. Photooxidation of atmospheric alcohols on laboratory proxies for mineral dust. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 10004–10012.
- Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Zhao, X., Li, J., Wang, Z., An, Z. Chemical composition of dust storms in Beijing and implications for the mixing of crustal aerosol with pollution aerosol on the pathway. *J. Geophys. Res.*, 2005, 110, D24209. doi:10.1029/2005JD006054.
- Sullivan, R.C., Guazzotti, S.A., Sodeman, D.A., Prather, K.A. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7, 1213–1236.
- Symington, A. The heterogeneous interaction of organic acids with ice surfaces at temperatures of the upper troposphere, CPGS Dissertation, Newham College, University of Cambridge, 2006.
- Tang, Y. H., et al. Impacts of dust on regional tropospheric chemistry during the ACE-Asia experiment: A model study with observations. *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, D19S21, doi:10.1029/2003JD003806.
- Tong, S.R., Wu, L.Y., Ge, M.F., Wang, W.G., Pu, Z.F. Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at ambient condition. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 7561–7574.
- Ullerstam, M., Johnson, M. S., Vogt, R., Ljungström, E. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust. *Atmos. Chem. Phys.*, 2003, 3, 2043–2051.
- Ullerstam, M., Vogt, R., Langer, S., Ljungstrom, E. The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 4694–4699.
- Underwood, G. M., Li, P., Al-Abadleh, H., Grassian, V. H. A knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 6609–6620.
- Underwood, G. M., Li, P., Usher, C. R., Grassian, V. H. Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces with a Knudsen cell reactor. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104,

819–829.

- Usher, C. R., Al-Hosney, H., Carlos-Cuellar, S., Grassian, V. H. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles. *J. Geophys. Res.*, 2002, 107, 4713, doi:10.1029/2002JD002051.
- Usher, C. R., Michel, A. E., Grassian, V.H. Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.*, 2003a, 103, 4883–4939.
- Usher, C. R., Michel, A. E., Steca, D., and Grassian, V.H. Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust. *Atmos. Environ.*, 2003b, 37, 5337–5347.
- Vlasenko, A., Sjogren, S., Weingartner, E., Stemmler, K., Gaggeler, H. W. Ammann M. Effect of humidity on nitric acid uptake to mineral dust aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, 6, 2147–2160.
- Vohs, J. M., Barteau, M. A. Formation of Stable Alkyl and Carboxylate Intermediates in the Reactions of Aldehydes on the ZnO(0001) Surface. *Langmuir*, 1989, 5, 965–972.
- Wang, F., Y.H. Zhang, S.H. Li, L.Y. Wang, L.J. Zhao. A strategy for single supersaturated droplet analysis: Confocal Raman investigations on the complicated hygroscopic properties of individual MgSO_4 droplets on the quartz substrate. *Anal. Chem.*, 2005, 77, 7148–7155.
- Wang, H. L., Huang, D., Zhang, X., Zhao, Y., Chen, Z. M. Understanding the aqueous phase ozonolysis of isoprene: distinct product distribution and mechanism from the gas phase reaction. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 7187–7198.
- Wang, W. G., Ge, M. F., Sun, Q. Heterogeneous uptake of hydrogen peroxide on mineral oxides. *Chinese J. Chem. Phys.*, 2011, 24, 515–520.
- Wu, L. Y., Tong, S. R., Wang, W. G., Ge, M. F. Effects of temperature on the heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on calcium carbonate. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 6593–6605.
- Wu, Z. J., Cheng, Y. F., Hu, M., Wehner, B., Sugimoto, N., and Wiedensohler A. Dust events in Beijing, China (2004–2006): comparison of ground-based measurements with columnar integrated observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 6915–6932.
- Xie, X., Shao, M., Liu, Y., Lu, S.H., Chang, C.C., Chen, Z.M. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China. *Atmos.*

- Environ., 2008, 42, 6000–6010.
- Xu, B. Y., Zhu, T., Tang, X. Y., Shang, J. Heterogeneous reaction of formaldehyde on the surface of TiO_2 particles. *Sci. China Chem.*, 2010, 53, 2644–2651.
- Yi, J., Bahrini, C., Schoemaeker, C., Fittschen, C., Choi, W. Photocatalytic decomposition of H_2O_2 on different TiO_2 surfaces along with the concurrent generation of HO_2 radicals monitored using cavity ring down spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 10090.
- Yokelson et al. Emissions from biomass burning in the Yucatan. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5785–5812.
- Żegliński J., Piotrowski, G. P., Piekoś, R. A study of interaction between hydrogen peroxide and silica gel by FTIR spectroscopy and quantum chemistry. *J. Mol. Struct.*, 2006, 794, 83–91.
- Zhang, H. F., et al. Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of NO_x level, relative humidity and aerosol acidity. *Environ. Chem.*, 2012, 9, 247–262.
- Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.-C., Wang, G., Cao, J., Lee, C. S. L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y. Chemical characterization and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing: seasonal perspective. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2013, 13, 9953–10007.
- Zhang, X., Chen, Z. M., Wang, H. L., He, S. Z., Huang, D. M. An important pathway for ozonolysis of alpha-pinene and betapinene in aqueous phase and its implications, *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 4465–4471.
- Zhang, X., Chen, Z.M., Zhao, Y. Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: Significance to the in-cloud SOA production, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 9551–9561.
- Zhang, X. Y., Gong, S. L., Shen, Z. X., Mei, F. M., Xi, X. X., Liu, L.C., Zhou, Z. J., Wang, D., Wang, Y. Q., and Cheng, Y. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations, *J. Geophys. Res.*, 2003, 108, 4261, doi:10.1029/2002jd002632.
- Zhang, Y. Carmichael, G. R. The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia - A model study. *J. Appl. Meteor.*, 1999, 38, 353–366.
- Zhang, Y., Yang, B., Meng, J. W., Gao, S. K., Dong, X. Y., Shu, J. N. Homogeneous

- and heterogeneous reactions of phenanthrene with ozone. *Atmos. Environ.*, 2010, 44, 697–702.
- Zhang, Y. H., Chan, C. K. Study of contact ion pairs of supersaturated magnesium sulfate solutions using Raman scattering of levitated single droplets. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 9191–9196.
- Zhao, D. F., Zhu, T., Chen, Q., Liu, Y. J., Zhang, Z. F. Raman micro-spectrometry as a technique for investigating heterogeneous reactions on individual atmospheric particles. *Sci. China Chem.*, 2011, 54, 154–160.
- Zhao, Y., Chen, Z.M. Application of fourier transform infrared spectroscopy in the study of atmospheric heterogeneous processes. *Appl. Spectros. Rev.*, 2010, 45, 63–91.
- Zhao, Q., He, K.B., Rahn, K.A., Ma, Y.L., Jia, Y.T., Yang, F.M. Duststorms come to Central and Southwestern China, too: implications from a major dust event in Chongqing. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 2615–2630.
- Zhou, L., Wang, W. G., Ge, M. F. Temperature dependence of heterogeneous uptake of hydrogen peroxide on silicon dioxide and calcium carbonate. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 7959–7964.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., Wexler, A. S. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 4223–4233.
- Zhu, S., Butler, T., Sander, T., Ma, J., Lawrence, M.G. Impact of dust on tropospheric chemistry over polluted regions: a case study of the Beijing megacity. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 3855–3873.

致谢

荏苒间，燕园五年的博士学习生涯即将结束。回首走过的青春岁月，一幕幕往事历历在目，感慨颇多。

首先，由衷地感谢我的导师陈忠明教授。在和您相处的五年里，您广博的学识、对科学问题的敏锐洞察力和严谨务实的治学态度潜移默化地影响着我。您对科研的无比热情和兢兢业业、忘我的工作精神不断地感染和鞭策着我。在我的学习和科研中，您不断地给予我指导和启发，从研究方案的设计、实验装置的搭建、实验操作、数据分析到论文写作的整个研究过程中您都倾注了大量的心血。一直以来，您都把我们学生的前途和发展摆在首位，总是在第一时间处理我们学习和科研上的事情。而除了学习和科研外，您还经常和我们畅谈人生和理想。从您那里，我不仅学会了做学问，更重要的是学到了很多人生的道理，这些都将成为我未来科研和人生道路上的宝贵财富。在论文完成之际，我谨向您对我学习、工作和生活上的指导和关怀致以最诚挚的感谢！

感谢张远航老师、胡敏老师、邵敏老师、朱彤老师、郑玫老师、宋宇老师、王雪松老师、要茂盛老师等对我从综合考试到论文答辩认真细致的指点和帮助。感谢胡敏老师、邵敏老师、要茂盛老师和谢曙光老师在平日对我的关心和鼓励。感谢陆思华老师在离子色谱等仪器使用方面的耐心讲解和帮助，在学习和生活中给予了我很多关心。感谢曾立民老师在颗粒物再悬浮装置设计方面提供的建议。您们的学术造诣、敬业精神以及关心学生的胸怀永远都是我学习的榜样。

感谢陈老师小组的每一个人，在共同奋斗的日子里，我很荣幸能得到你们的支持和帮助。感谢赵佳宁师兄和黄道明师兄在我初到燕园时在生活上的照顾以及在初进实验室时对我的指点和帮助，尤其感谢赵佳宁师兄耐心地教我做实验，让我找到做科研的“感觉”。感谢张璇师姐和何淑仲师姐在学习和生活上给我的支持和帮助。感谢黄道和申晓莉，我们互相支持、互相鼓励，或热烈地讨论学术，或畅快地谈论人生和理想，与你们在一起的日子让我终生难忘。感谢梁昊和黄柳斌，谢谢你们在学习和生活上给予我的支持和帮助，你们让我在技物楼的学习和生活更加充满乐趣。感谢吴琴琴、饶芝菡、李子悦、徐才佳的无私帮助，与你们相处的日子快乐而充实。

感谢国家重点实验室陆克定师兄、郭松师兄、王志彬师兄、胡伟伟师姐、武艳、俞挺在学习和生活上的关心、鼓励和帮助。感谢要茂盛老师小组的每一位成员，在技物楼西翼的日子里没少麻烦你们，十分谢谢你们的帮助和支持。感谢

08 硕和 10 博的所有同学，与你们在一起的日子我永远不会忘记。

感谢教育部博士生学术新人奖对我的资助。

最后，要感谢我的家人。感谢我的奶奶、父亲、母亲、哥哥和我的妻子代俊，谢谢你们多年来对我的关爱、理解、包容和鼓励，你们是我心灵的港湾，你们的支持让我在追寻人生理想的道路上具有更大的动力和勇气。

谨以此文献给所有关心、支持和帮助过我的亲人、师长、同学和朋友们！衷心地祝愿大家学习工作愉快、生活幸福安康！

赵 岳

2013 年 5 月 28 日于燕园

博士生在读期间研究成果及参与研究项目情况

已发表及在审论文:

1. **Zhao, Y.**, Huang, D., Huang, L.B., and Chen, Z. M. Hydrogen peroxide enhances the oxidation of oxygenated volatile organic compound on mineral dust particles. *Environ. Sci. Technol.*, under review, 2013.
2. **Zhao, Y.**, Chen, Z.M., Shen, X. L., and Huang, D. Heterogeneous reactions of gaseous hydrogen peroxide on pristine and acidic gas-processed calcium carbonate particles: effects of relative humidity and surface coverage of coatings. *Atmos. Environ.*, 67, 63–72, 2013.
3. **Zhao Y.**, Chen Z.M., Shen X.L., and Huang D. Importance of atmospheric aging in reactivity of mineral dust aerosol: a case study of heterogeneous reaction of gaseous hydrogen peroxide on processed mineral particles. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 28563–28586, 2011.
4. **Zhao, Y.**, Chen, Z.M., Shen, X. L., and Zhang, X. Kinetics and mechanisms of heterogeneous reaction of gaseous hydrogen peroxide on mineral oxide particles. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3317–3324, 2011.
5. **Zhao, Y.**, Chen, Z.M., and Zhao, J.N. Heterogeneous reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone on α -Al₂O₃ particles. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2035–2041, 2010.
6. **Zhao, Y.**, and Chen, Z.M. Applications of FTIR spectroscopy in the study of atmospheric heterogeneous processes. *Appl. Spectros. Rev.*, 45, 63–91, 2010.
7. Shen, X. L., **Zhao, Y.**, Chen, Z.M., and Huang, D. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 68, 297–314, 2013.
8. Huang, D., Chen, Z.M., **Zhao, Y.**, and Liang, H. Newly observed peroxides and the water effect on the formation and removal of hydroxyalkyl hydroperoxides in the ozonolysis of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5671–5683, 2013.
9. Liang, H., Chen, Z.M., Huang, D., **Zhao, Y.**, Li, Z.Y. Impacts of aerosols on the chemistry of atmospheric trace gases: A case study of peroxides and HO₂ radicals. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 16549–16595, 2013.
10. Zhang, X., He, S.Z., Chen, Z.M., **Zhao, Y.**, and Hua, W. Methyl hydroperoxide

- (CH₃OOH) in urban, suburban and rural atmosphere: ambient concentration, budget, and contribution to the atmospheric oxidizing capacity. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8951-8962, 2012.
11. Wang, H.L., Huang, D., Zhang, X., **Zhao, Y.**, and Chen, Z.M. Understanding the aqueous phase ozonolysis of isoprene: distinct product distribution and mechanism from the gas phase reaction. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7187–7198, 2012.
 12. Huang, D., Zhang, X., Chen, Z.M., **Zhao, Y.**, and Shen, X. L. The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxy radical. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8515–8551, 2011.
 13. Zhang, X., Chen Z.M., and **Zhao Y.** Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9551–9561, 2010.
 14. He, S. Z., Chen, Z. M., Zhang, X., **Zhao, Y.**, Huang, D. M., Zhao, J. N., Zhu, T., Hu, M., and Zeng, L. M. Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides in Beijing before and during the 2008 Olympic Games: chemical and physical factors influencing their concentrations. *J. Geophys. Res.*, 2010, 115, D17307, doi:10.1029/2009JD013544.
 15. Zhang, X., Chen, Z. M., He, S. Z., Hua, W., **Zhao, Y.**, and Li, J. L. Peroxyacetic acid in urban and rural atmosphere: concentration, feedback on PAN–NO_x cycle and implication on radical chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 737–748, 2010.
 16. Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.-C., Wang, G., Cao, J., Lee, C. S. L., Zhu, L., Chen, Z., **Zhao, Y.** Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective. *Atmos. Chem. Phys.*, accepted, 2013.
 17. 申晓莉, 陈忠明, **赵岳**, 黄道. 乙二醛在沙尘颗粒物表面吸附与转化的红外光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 32, 2946–2949, 2012.
 18. 朱李华, 陶俊, 陈忠明, **赵岳**, 张仁健, 曹军骥. 2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子. *环境科学*, 33, 13–19, 2012.

参加学术会议:

1. **Zhao, Y.**, Chen Z. M., and Huang D. Hydrogen peroxide enhances the heterogeneous oxidation of oxygenated volatile organic compounds on mineral dust. The American Association for Aerosol Research (AAAR) 32nd Annual

Conference (Oral presentation), Portland, September 30–October 4, 2013.

2. **Zhao, Y.**, Chen Z. M., and Huang D. Heterogeneous reaction of gaseous hydrogen peroxide and its role in the oxidation of organic compounds on mineral dust. The American Geophysical Union (AGU) 2012 Fall Meeting (Poster), San Francisco, December 3–7, 2012.
3. **Zhao Y.**, Chen Z. M., Shen X. L., and Huang D. Heterogeneous reactions of gaseous hydrogen peroxide on acidic gas-processed calcium carbonate particles: effects of relative humidity and surface coverage of coating. The 12th International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) Science Conference (Poster), Beijing, September. 17–21, 2012.
4. **Zhao Y.**, Chen Z. M., Shen X. L., and Huang D. Heterogeneous reactions of gaseous hydrogen peroxide on clean and coated mineral particles: dependence on relative humidity and surface coverage. The American Geophysical Union (AGU) 2011 Fall Meeting (Poster), San Francisco, December. 5–9, 2011.
5. **赵岳**, 陈忠明, 申晓莉, 黄道. 大气过氧化氢在清洁和老化的矿质颗粒物表面非均相反应动力学与机理. 第6届全国环境化学会议(口头报告), 上海, 9月21日–24日, 2011.
6. **Zhao Y.**, Chen Z. M., Jie C. Y., and Zhao J. N. Heterogeneous reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone on mineral particles. The 6th International Conference on Interfaces Against Pollution (Oral presentation), Beijing, May 16–19, 2010.

参与研究项目:

1. 国家自然科学基金面上项目《大气化学氧化过程对中重度雾霾持续时间的影响》(项目编号 41275125)。负责大气活性气态物种与颗粒物之间耦合作用对颗粒物理化性质变化及灰霾形成作用的实验研究, 数据处理与讨论。
2. 国家自然科学基金重大项目《大气二次污染形成的化学过程及其健康影响》课题三《大气颗粒物界面过程与二次物种的形成》(项目编号 21190053)。负责OVOCs非均相反应对矿质颗粒物表面二次有机物种贡献的实验研究, 数据处理与讨论。
3. 国家自然科学基金面上项目《异戊二烯及其氧化产物与羟基自由基多相氧化反应机理》(项目编号 21077003)。负责异戊二烯一代氧化产物甲基丙烯醛与颗粒物表面羟基自由基非均相反应实验研究, 数据处理与讨论。

4. 国家自然科学基金面上项目《大气过氧化物在气相与颗粒相间迁移转化规律》（项目编号 40875072）。负责 H_2O_2 与颗粒物非均相反应实验研究，数据处理与讨论。
5. 国家自然科学基金面上项目《大气中多官能团羰基化合物非均相反应机理研究》（项目编号 20677002）。负责多官能团羰基化合物MACR和MVK与颗粒物非均相反应实验研究，数据处理与讨论。
6. 国家环境保护公益性行业科研专项《典型灰霾区域环境空气质量指标体系研究》（项目编号 200809143）。负责北京地区一年四个季度 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的采集工作。
7. 北京市科委重大项目《奥运前后臭氧污染现状监测与控制效果评估》。负责2008年8月北大超级站大气过氧化物的测量，参与数据分析与讨论。

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名： 日期： 年 月 日

学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
- 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务，在校园网上提供服务；
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，授权学校☐一年/☐两年/☐三年以后，在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名： 导师签名：

日期： 年 月 日

