

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

序	郝郑平 (3461)
我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究	王海林, 张国宁, 聂磊, 王宇飞, 郝郑平 (3462)
我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨	陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (3469)
工业固定源 VOCs 治理技术分析评估	栾志强, 郝郑平, 王喜芹 (3476)
工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究	江梅, 张国宁, 魏玉霞, 邹兰, 张明慧 (3487)
台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准	栾志强, 王喜芹, 郑雅楠, 刘平 (3491)
国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究	张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林 (3501)
挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析	刘昌新, 王宇飞, 王海林, 郝郑平, 王铮 (3509)
民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征	李兴华, 王书肖, 郝吉明 (3515)
北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探	王琴, 邵敏, 魏强, 陈文泰, 陆思华, 赵越 (3522)
北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析	孙杰, 王跃思, 吴方堃 (3531)
上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析	崔虎雄, 吴迺名, 高松, 段玉森, 王东方, 张懿华, 伏晴艳 (3537)
长沙大气中 VOCs 研究	刘全, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (3543)
佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征	马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 程远, 杨复沫, 余永昌, 谭赞华, 王洁文 (3549)
深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析	 黄爱葵, 李楠, Alex Guenther, Jim Greenberg, Brad Baker, Michael Graessli, 白建辉 (3555)
北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3560)
北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3566)
城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征	周咪, 王伯光, 赵德骏, 张春林, 古颖纲 (3571)
城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究	何洁, 王伯光, 刘舒乐, 赵德骏, 唐小东, 邹宇 (3577)
城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究	刘舒乐, 王伯光, 何洁, 唐小东, 赵德骏, 郭薇 (3582)
植物释放挥发性有机物 (BVOC) 向二次有机气溶胶 (SOA) 转化机制研究	李莹莹, 李想, 陈建民 (3588)
NO ₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究	盖艳波, 葛茂发, 王炜罡 (3593)
3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究	王天鹤, 刘泽, 葛茂发, 王炜罡 (3599)
水中挥发性有机物的分析方法综评	许秀艳, 朱擎, 谭丽, 梁宵, 张颖, 滕思江 (3606)
新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs	李想, 陈建民 (3613)
大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究	王艳君, 郑晓玲, 何鹰, 张栋, 王保栋 (3617)
全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物	 周庆华, 仓怀文, 鞠帮玉, 李林, 杜永斋, 陈创, 侯可勇, 李京华, 王卫国, 李海洋 (3623)
膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs	 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋 (3628)
工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究	田秀英, 蔡强, 叶朝霞, 郭威, 卢岩文, 张永明 (3635)
电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 蔡强, 陈吕军, 张永明 (3641)
工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析	吴彬, 张红燕, 陆林光 (3647)
硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体	王喜芹, 李凯, 魏冰, 栾志强 (3653)
氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能	李东艳, 刘海弟, 陈运法 (3657)
蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究	韩忠娟, 罗福坤, 李泽清 (3662)
混合气体直接吸附分离回收过程研究	王红玉, 羌宁, 胡瑕 (3667)
生物滴滤降解氯苯废气的实验研究	周卿伟, 朱润晔, 胡俊, 张丽丽, 陈建孟 (3673)
复合吸收技术净化复杂工业有机废气	陈定盛, 岑超平, 唐志雄, 方平, 陈志航 (3680)
烘房 VOCs 废气治理技术路线探析	李泽清, 罗福坤 (3685)
Co ₃ O ₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化	闫清云, 李新勇, 肇启东, 曲振平 (3689)
Si 掺杂 TiO ₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs	邹学军, 李新勇, 曲振平, 王疆疆 (3694)
基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究	贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌 (3699)
膜分离法处理加油站油气研究	朱玲, 陈家庆, 张宝生, 王建宏 (3704)
机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟	陈家庆, 张男, 王金惠, 朱玲, 尚超 (3710)
《环境科学》第 32 卷 (2011 年) 总目录	(3717)
《环境科学》征稿简则 (3679) 《环境科学》征订启事 (3684) 信息 (3554, 3616, 3622, 3672)	

NO₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究

盖艳波, 葛茂发*, 王炜罡

(中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 在自制的大气反应烟雾箱模拟实验装置中, 利用相对速率法研究了 3 种工业常用溶剂四氢呋喃、1, 3-二氧五环、1, 4-二氧六环与 NO₃ 自由基在 298 K ± 1 K 和 1.01 × 10⁵ Pa 条件下的反应, 目的是通过了解这些挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 在大气中的降解反应动力学来评估这些化合物对环境可能造成的影响. 利用配有氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱 (GC) 检测反应物浓度变化, 测得 NO₃ 自由基与四氢呋喃的反应速率常数为 (5.36 ± 1.93) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹, 与文献报道值在误差范围内非常吻合, 验证了实验装置和实验方法的可靠性. 实验首次测定了 298 K ± 1 K 和 1.01 × 10⁵ Pa 条件下 1, 3-二氧五环以及 1, 4-二氧六环与 NO₃ 自由基反应的速率常数, 分别为 (1.84 ± 0.70) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹ 和 (3.20 ± 0.67) × 10⁻¹⁶ cm³ · (molecule · s)⁻¹. 利用所测反应速率常数估算这些化合物在大气中的平均寿命都在 1 d 甚至十几 d, 因此, 其排放可能会对区域大气环境产生一定的影响.

关键词: 1, 3-二氧五环; 1, 4-二氧六环; 四氢呋喃; 速率常数; NO₃ 自由基

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3593-06

Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO₃ Radicals with Three Cyclic Ethers

GAI Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Kinetics of the reaction of NO₃ radicals with tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane and 1, 4-dioxane at 298K ± 1K and 1.01 × 10⁵ Pa were investigated using a relative rate method in a self-made Teflon chamber. The objective of this study was to assess the possible impact of these volatile organic compounds (VOCs) on the environment by studying their atmospheric degradation kinetics. Using gas chromatograph with a flame ionization detector (GC/FID), the measured reaction rate constant for NO₃ with tetrahydrofuran was (5.36 ± 1.93) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹, which is in good agreement with the reported values, indicating the reliability of our experiment setup and methods. The reactions of NO₃ radicals with 1, 3-dioxolane and 1, 4-dioxane were studied for the first time and the measured rate constants were (1.84 ± 0.70) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹ and (3.20 ± 0.67) × 10⁻¹⁶ cm³ · (molecule · s)⁻¹, respectively. The atmospheric lifetimes of these compounds have also been estimated based on the measured rate constants, which indicate that emissions of these compounds may have an impact on regional atmospheric environment.

Key words: 1, 3-dioxolane; 1, 4-dioxane; tetrahydrofuran; rate constants; NO₃ radicals

近些年来,越来越多的含氧挥发性有机化合物 (oxygenated volatile organic compounds, OVOCs) 在大气中被检测到^[1-4]. 它们或是由人为源或生物源直接排放到大气中的一次污染物,或是大气中的碳氢化合物在光氧化过程中形成的中间产物^[5, 6]. 这些化合物能参与大气中的一些重要反应过程,其本身还能产生许多高反应活性自由基,影响大气氧化潜势^[1, 7]. 另外,OVOCs 对于大气气溶胶中的有机组分也具有贡献^[8]. 醚类化合物是 OVOCs 的重要组成部分,它们被广泛的用作燃料添加剂和工业溶剂等而被大量排放到大气当中^[9-12]. 要了解和评估这些化合物对环境可能造成的影响,必须要详细了解这些物质的大气降解机制和反应动力学.

与 OH 自由基和 NO₃ 自由基的反应分别代表了

VOCs 在大气中白天和晚上的主要反应途径. Semadeni^[13] 以及 Mellouki 等^[14] 先后利用绝对速率法研究了 OH 自由基与一系列直链醚的大气化学反应动力学; Langer^[15] 和 Chew 等^[16] 也分别利用绝对速率法和相对速率法测定了一系列直链醚与 NO₃ 自由基的反应速率常数. 相对于直链醚,环醚的大气化学反应动力学目前研究较少. Moriarty 等^[17] 利用相对速率法研究了一系列环醚与 OH 自由基的反应动力学; 而环醚与 NO₃ 自由基的反应研究,目前只

收稿日期: 2011-03-17; 修订日期: 2011-06-28

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目 (KJCX2-YW-N24, KZCX2-YW-Q02-03)

作者简介: 盖艳波 (1984 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气光氧化反应, E-mail: gaiyanbo@iccas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: gemaofa@iccas.ac.cn

有关于四氢呋喃的报道^[18,19].

本实验利用相对速率法研究了 NO_3 自由基与四氢呋喃、1,3-二氧五环以及 1,4-二氧六环的反应动力学,测定了常温常压下反应的速率常数,并对它们在大气中的化学寿命进行了估算. 研究结果是对大气化学反应动力学数据库的重要补充,同时也为评估这些化合物对环境的影响提供了重要的参考依据.

1 材料与方法

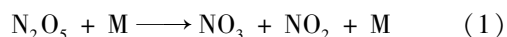
1.1 实验仪器

本实验在烟雾箱中进行. 所用反应器为 FEP Teflon 薄膜经热封加工而成的桶状反应袋, 体积为 100 L, 壁厚为 0.05 mm, 内表面积和体积比为 15.6 m^{-1} . FEP Teflon 薄膜对大多数有机物的吸附都很小, 是一种很好的惰性材料, 被广泛用来制作烟雾箱反应器. 反应器两端各有一个 Teflon 材料制成的进气口和出气口, 用于引入气体和取样测试. 反应器被放置在密闭的箱子中. 箱体由塑钢板做成, 塑钢板夹层填充有盐棉材料以便保温. 烟雾箱配有加热装置和循环风机, 通过自制控温系统可在 $\pm 1 \text{ K}$ 精确度范围内调节箱内温度. 实验装置与进样及检测设备之间用 Teflon 管连接.

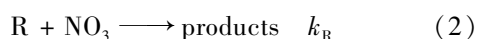
带有氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱 (Agilent GC6820, 美国) 用于检测反应物的浓度变化. 所用色谱柱为 DB-1 毛细管柱, 长 60 m, 直径 0.53 mm, 固定相厚度 $1 \mu\text{m}$. 色谱条件为: 柱箱温度 25°C , 进样器温度 150°C , 检测器温度 280°C , 载气 (N_2) 流速 $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氢气流速 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流速 $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.2 实验原理

本实验利用相对速率法来测量 3 种环醚与 NO_3 自由基的反应速率常数. 实验中 NO_3 自由基由 N_2O_5 热解产生:



选择一种与 NO_3 自由基反应速率常数已知的有机物作为参比物, 当把研究对象化合物与参比物通入烟雾箱反应器, 在有 NO_3 自由基参与反应的情况下, 2 种物质主要与 NO_3 自由基发生反应, 而且它们的反应是竞争反应. 以 R (参比物) 和 X (被测物) 为例, 它们与自由基的反应可以阐述如下:



经过推导可得到:

$$\ln\left(\frac{c_{\text{X},0}}{c_{\text{X},t}}\right) - D_t = \frac{k_{\text{X}}}{k_{\text{R}}}\left[\ln\left(\frac{c_{\text{R},0}}{c_{\text{R},t}}\right) - D_t\right] \quad (4)$$

式中, $c_{\text{X},0}$ 、 $c_{\text{X},t}$ 、 $c_{\text{R},0}$ 和 $c_{\text{R},t}$ 分别代表待测物和参比物在 t_0 和 t 时刻的浓度, 而 k_{R} 和 k_{X} 分别代表反应 (2) 和反应 (3) 的反应速率常数. D_t 代表由加入 N_2O_5 造成的待测物和参比物浓度变化, 它的引入是为了与由 NO_3 自由基反应造成的待测物和参比物浓度变化区分开来. 在本研究中, 每次加入 N_2O_5 带来的 $D_t = 0.00013$, 其影响可以忽略. 根据公式 (4), 以 $\ln(c_{\text{X},0}/c_{\text{X},t}) - D_t$ 对 $\ln(c_{\text{R},0}/c_{\text{R},t}) - D_t$ 作图, 可以得到一条直线, 直线的斜率为 $k_{\text{X}}/k_{\text{R}}$. 由此可以得到被测物质与 NO_3 自由基反应的速率常数.

1.3 实验方法

在每次动力学实验进行前, 往气袋中充入约 50 L 纯净氮气, 轻轻抖动气袋, 然后抽空, 如此操作 2 ~ 3 次, 以保证气袋内无其它物质干扰. 进样时, 液态反应物用微量进样器注入一个加热套加热的 U 形管中, 通过载气将其带入气袋中; 气态反应物经流量计控制通入所需体积, 最后将气袋充入高纯氮气至体积为 100 L, 整个过程用质量流量计 (D08-8C/ZM, 北京七星华创电子股份有限公司) 控制进气流量和总体积. 配气完成后, 轻轻抖动气袋使气体混合均匀, 由 GC-FID 检测, 直至各反应物峰面积变化在系统误差范围内. 然后往气袋中加入一定量 N_2O_5 , N_2O_5 会迅速分解产生出 NO_3 自由基并引发反应, 每隔 10 ~ 15 min 取气袋内样品进行色谱分析, 同时检测被测物和参比物峰面积的相对变化.

本实验中选用乙烯、丙烯、丁烯、四氢呋喃以及正己烷作参比物. 待测物和参比物的初始浓度比设定为 1:1、1:2 和 2:1, 以便消除反应过程中可能存在的二次反应对测量的影响^[20]. 实验中各反应物的浓度为: 四氢呋喃 $(1.5 \sim 3.7) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1,3-二氧五环 $(1.7 \sim 4.3) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1,4-二氧六环 $(1.4 \sim 3.5) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$, 丙烯 $(1.5 \sim 3.7) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$, 丁烯 $(1.2 \sim 3.7) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$, 乙烯 $(2.0 \sim 4.4) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$, 正己烷 $(1.4 \sim 4.2) \times 10^{14} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$.

1.4 实验试剂

四氢呋喃、1,3-二氧五环、1,4-二氧六环和正己烷, 均为分析纯试剂, 由北京化工厂提供; 乙烯 (1%, N_2 为本底气)、丙烯 (1%, N_2 为本底气) 和丁烯 (1%, N_2 为本底气), 由北京华通明慧气体技术有限公司提供; 高纯氮气, 99.999%, 由北京

泰龙电子技术有限公司提供。

实验中所用 N₂O₅ 按如下方法合成: 将一定量发烟硝酸加入到三口烧瓶中, 放在 220 K 冷浴中静置, 然后向烧瓶中慢慢加入约 7 倍于硝酸摩尔量的五氧化二磷, 边加边搅拌, 以不冒黄烟为准。待浓硝酸和五氧化二磷充分混合后, 将烧瓶加热到 313 K 并保持 40 min。加热步骤完成后, 用液氮冷阱收集三口瓶中的所有挥发性物质, 所收集混合物粉末为 N₂O₅ 和 NO₂ 的混合物, 呈淡黄色。然后在 263 K 条件下用机械泵连续抽气, 直至其中的淡黄色完全消失, 所得纯白色粉末即为纯 N₂O₅。将 N₂O₅ 放在液氮中保存以防分解。使用时, 用密封注射器抽取一定量 N₂O₅ 蒸气注射进反应器中。由于 N₂O₅ 在常温下热解较快, 加入的 N₂O₅ 很快就全部反应完, 因此实验中需要多次加入 N₂O₅ 以保证实验总体转化率, 每次实验需加入 3~5 次 N₂O₅。

2 结果与讨论

在实验之前, 首先测量了各目标反应物的壁损失速率。在避光条件下, 分别将各反应物通入反应器中, 然后静置 4 h, 用气相色谱检测各反应物的峰值变化, 结果 3 种环醚在 4 h 内壁损失都很小 (小于初始峰值的 3%)。因此, 本实验中壁损失对于 3 种环醚与 NO₃ 自由基反应速率测量的影响可以忽略。

2.1 四氢呋喃与 NO₃ 自由基反应速率常数的测定

在 298 K ± 1 K 和 1.01 × 10⁵ Pa 大气压条件下, 以高纯氮气为本底气, 利用丙烯和 1-丁烯作参比物, 首先测量了 NO₃ 自由基与四氢呋喃的反应速率常数。根据公式(1), 将所得数据进行线性拟合得速率曲线如图 1 所示。图 1 中速率曲线线性相关系数 (R) 均接近 0.999, 能在一定程度上证明本实验装置适用于 NO₃ 自由基反应速率的测量。分别采用文献[21]中数值:

$$k_{(\text{NO}_3+\text{丙烯})} = (9.49 \pm 3.32) \times 10^{-15}$$

表 1 利用不同参比物得到的环醚与 NO₃ 自由基反应的速率常数

Table 1 Rate coefficients for reactions of NO ₃ with cyclic ethers obtained using different references				
反应物	参比物	$k_X/k_R^{(1)}$	$k_X^{(1,2)} \times 10^{15}$ /cm ³ · (molecule · s) ⁻¹	$k_X^{(1)} \times 10^{15}$ /cm ³ · (molecule · s) ⁻¹
四氢呋喃	丙烯	0.56 ± 0.005	5.31 ± 0.05	5.36 ± 0.05
	1-丁烯	0.40 ± 0.004	5.40 ± 0.05	
1,3-二氧五环	丙烯	0.19 ± 0.006	1.80 ± 0.06	1.84 ± 0.06
	四氢呋喃	0.37 ± 0.006	1.89 ± 0.03	
1,4-二氧六环	乙烯	1.51 ± 0.06	0.31 ± 0.01	0.32 ± 0.02
	正己烷	2.92 ± 0.19	0.32 ± 0.02	

1) 误差部分为线性拟合标准偏差的 2 倍 (2σ); 2) 以 k_X/k_R 值计算得出的速率常数, 其误差为线性标准偏差的 2 倍 (2σ), 不包括参比物引进误差

$$\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$$
$$k_{(\text{NO}_3+1\text{-丁烯})} = (1.35 \pm 0.40) \times 10^{-14}$$
$$\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$$

对实验数据进行处理, 获得四氢呋喃与 NO₃ 自由基的反应速率常数, 结果列于表 1 中。表 1 中所有数值误差部分均只包括线性拟合时的 2 倍标准偏差 (2σ)。考虑到参比物本身速率常数最大 35% 的误差, 最终得到四氢呋喃与 NO₃ 自由基反应的速率常数为 $k_{\text{四氢呋喃}} = (5.36 \pm 1.93) \times 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

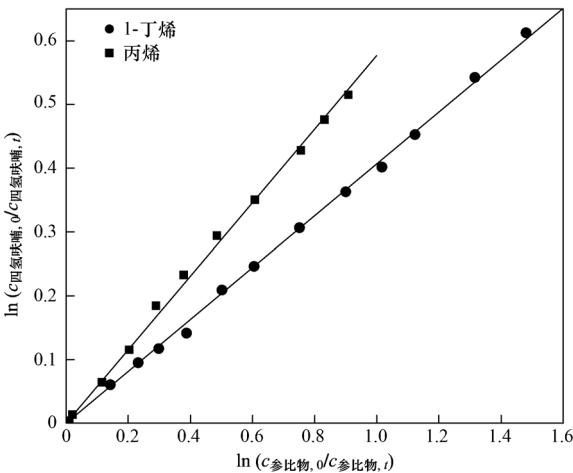


图 1 以丙烯和 1-丁烯为参比物得到的四氢呋喃与 NO₃ 自由基反应的动力学曲线

Fig. 1 Plots of equation (4) for reactions of NO₃ with tetrahydrofuran, with propene and 1-butene as reference compounds

Cabanas^[18] 和 Atkinson 等^[19] 分别利用相对速率法和绝对速率法研究了 298 K 条件下 NO₃ 自由基与四氢呋喃的反应动力学, 测得其反应速率常数分别为 (5.1 ± 0.2) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹ 和 (4.9 ± 0.63) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹, 与本研究结果在误差范围内非常吻合, 同时也表明了本实验装置和实验方法的可靠性。

2.2 1, 3-二氧五环、1, 4-二氧六环与 NO_3 自由基反应速率常数的测定

在 $298 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 大气压条件下, 以高纯氮气为本底气, 分别测量了 NO_3 自由基与 1, 3-二氧五环以及 1, 4-二氧六环的反应速率常数. 每个实验至少重复 3 次, 以确保实验结果的重现性. 根据公式(4) 所得到的速率曲线如图 2 和图 3 所示, 对应的反应速率比 k_X/k_R 也列在表 1 中.

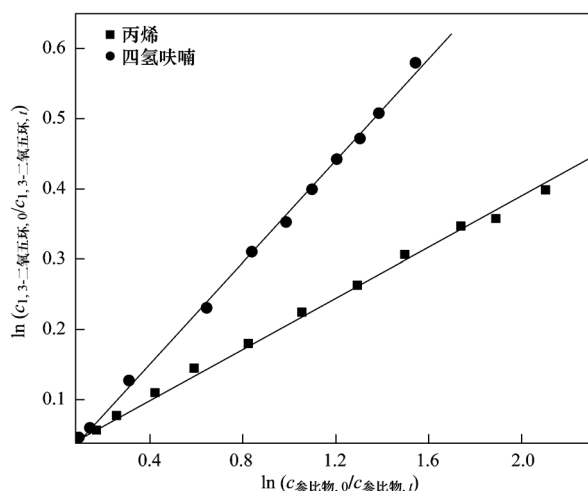


图 2 以丙烯和四氢呋喃为参比物得到的 1,3-二氧五环与 NO_3 自由基反应的动力学曲线

Fig. 2 Plots of equation (4) for reactions of NO_3 with 1, 3-dioxolane, with propene and tetrahydrofuran as reference compounds

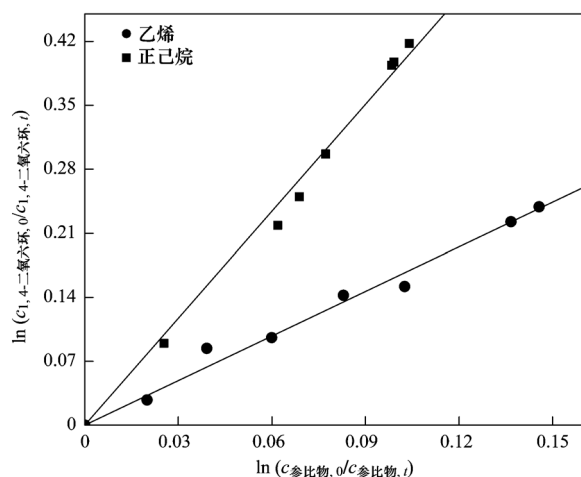


图 3 以乙烯和正己烷为参比物得到的 1,4-二氧六环与 NO_3 自由基反应的动力学曲线

Fig. 3 Plots of equation (4) for reactions of NO_3 with 1,4-dioxane, with ethene and n-hexane as reference compounds

所用参比物在 298 K 条件下与 NO_3 自由基反应的速率常数分别为: $k_{(\text{NO}_3 + \text{乙烯})} = (2.05 \pm 0.30) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, $k_{(\text{NO}_3 + \text{正己烷})} = 1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, $k_{(\text{NO}_3 + \text{丙烯})} = (9.49 \pm 3.32) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1[21, 22]}$, $k_{(\text{NO}_3 + \text{四氢呋喃})} = (5.1 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1[18]}$. 由此计算得到的 NO_3 自由基与 1, 3-二氧五环以及 1, 4-二氧六环反应的速率常数也列于表 1 中, 考虑到参比物本身的误差, 最终得:

$$k_{(\text{NO}_3 + 1, 3\text{-二氧五环})} = (1.84 \pm 0.70) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$$

$$k_{(\text{NO}_3 + 1, 4\text{-二氧六环})} = (3.20 \pm 0.67) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$$

所以, 3 种环醚与 NO_3 自由基反应的速率常数大小顺序为: $k_{\text{四氢呋喃}} > k_{1, 3\text{-二氧五环}} > k_{1, 4\text{-二氧六环}}$. 关于 1, 3-二氧五环和 1, 4-二氧六环与 NO_3 自由基反应的速率常数, 文献中并未见报道. 但与 OH 自由基的反应类似, NO_3 自由基与这些饱和化合物的反应也主要通过摘氢反应途径进行^[21]. 因此反应的快慢将取决于反应位点 C—H 键的性质. Huie 等^[23] 计算了不同环醚中各个碳原子位置的电荷密度, 以此来推断不同位置 C—H 键的强弱. 对于单氧环醚, 氧原子的存在使得 α 位碳原子电荷密度最小, H 原子最活泼, 所以反应主要在 α 位进行. 二氧环醚 α 位碳原子电荷密度要比单氧环醚稍大一些, 所以其反应活性比单氧环醚要弱. Moriarty 等^[17] 利用相对速率法测定了一系列环醚与 OH 自由基的反应速率常数, 其报道的与本研究相同的 3 种环醚与 OH 自由基的反应活性顺序同样是 $k_{\text{四氢呋喃} + \text{OH}} > k_{1, 3\text{-二氧五环} + \text{OH}} > k_{1, 4\text{-二氧六环} + \text{OH}}$, 这也表明了 NO_3 自由基与 OH 自由基反应机制的相似性.

2.3 大气意义

与 OH 自由基和 NO_3 自由基的反应分别代表了挥发性有机化合物在对流层大气中白天和晚上的主要消除途径. 已知反应的速率常数, 利用公式 $\tau = 1/(k[X])$, 可以估算上述 3 种醚在对流层中的平均寿命, 其中 $[X]$ 表示 OH 或 NO_3 自由基在对流层大气中的平均浓度, k 是所测定的反应速率常数. 估算结果列于表 2 中.

由表 2 可看出, 这些化合物在大气中与 NO_3 自由基反应的化学寿命要远远大于其与 OH 自由基反应的大气化学寿命, 因此这类醚可能主要通过白天与 OH 自由基的反应来消除. 但是 1 d 甚至十几 d

表 2 利用所得速率常数估算的环醚在对流层大气中的平均寿命
Table 2 Calculated tropospheric lifetimes of the selected ethers with respect to NO₃ and OH

化合物	$k_{\text{OH}}^{1)} \times 10^{12}$	$k_{\text{NO}_3}^{2)} \times 10^{15}$	$\tau_{\text{OH}}^{3)}$	$\tau_{\text{NO}_3}^{3)}$
	/cm ³ · (molecule · s) ⁻¹	/cm ³ · (molecule · s) ⁻¹	/h	/d
四氢呋喃	18.0	5.36	15.4	4.30
1, 3-二氧五环	11.8	1.84	23.5	12.6
1, 4-二氧六环	9.50	0.32	29.2	72.0

1)引自文献[17]; 2)本实验测定; 3)估算过程中用到的自由基平均大气浓度为[OH] = 1 × 10⁶ molecule · cm⁻³[24], [NO₃] = 5 × 10⁸ molecule · cm⁻³[25]

的大气寿命将有利于这些物质在大气中传播到远距离区域,对区域大气环境将产生一定的影响.因此需要进一步利用多种手段来研究这些醚类化合物在大气中的转化过程以及对大气环境的影响.

3 结论

(1)利用丙烯和 1-丁烯作参比物,测得在 298 K ± 1 K 和 1.01 × 10⁵ Pa 大气压条件下 NO₃ 自由基与四氢呋喃的反应速率常数为 (5.36 ± 1.93) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹.该值与文献报道值在误差范围内非常吻合,表明了本实验装置和实验方法的可靠性.

(2)利用相对速率法首次测得 298 K ± 1 K 和 1.01 × 10⁵ Pa 大气压条件下 1, 3-二氧五环以及 1, 4-二氧六环与 NO₃ 自由基反应的速率常数分别为 (1.84 ± 0.70) × 10⁻¹⁵ cm³ · (molecule · s)⁻¹ 和 (3.20 ± 0.67) × 10⁻¹⁶ cm³ · (molecule · s)⁻¹. 3 种环醚与 NO₃ 自由基反应的活性顺序和它们与 OH 自由基反应的活性顺序相一致,表明 2 类反应机制的相似性.

(3)通过大气寿命对比发现,所研究 3 种醚在大气中主要通过白天与 OH 自由基的反应消除,但由于其大气化学寿命在 1 d 甚至十几 d,所以这些醚的排放可能会对区域大气环境产生一定的影响.

参考文献:

[1] Singh H, Chen Y, Standt A, *et al.* Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds[J]. *Nature*, 2001, **410**(6832):1078-1081.
[2] König G, Brunda M, Puxbaum H, *et al.* Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(8):861-874.
[3] McKinney K A, Lee B H, Vasta A, *et al.* Emissions of isoprenoids and oxygenated biogenic volatile organic compounds from a New England mixed forest[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(10):4807-4831.
[4] Yassaa N, Ciccioli P, Brancaleoni E, *et al.* Ambient

measurements of selected VOCs in populated and remote sites of the Sahara desert[J]. *Atmospheric Research*, 2011, **100**(1): 141-146.
[5] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12):4605-4638.
[6] Mellouki A, Le Bras G, Sidebottom H. Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 5077-5096.
[7] Lewis A C, Carslaw N, Marriott P J, *et al.* A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres [J]. *Nature*, 2000, **405**(6788):778-781.
[8] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, *et al.* Organic aerosol and global climate modeling: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(4):1053-1123.
[9] Stump F D, Knapp K T, Ray W D. Seasonal impact of blending oxygenated organics with gasoline on motor vehicle tailpipe and evaporative emissions [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1990, **40**(6):872-880.
[10] Maurer T, Hass H, Barnes I, *et al.* Kinetic and product study of the atmospheric photooxidation of 1, 4-dioxane and its main reaction product ethylene glycol diformate [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**(26):5032-5039.
[11] Sauer C G, Barnes I, Becker K H, *et al.* Atmospheric chemistry of 1, 3-dioxolane: kinetic, mechanistic, and modeling study of OH radical initiated oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**(30):5959-5966.
[12] 王伯光,邵敏,张远航,等. 珠江三角洲大气中甲基叔丁基醚的污染特征研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7):1614-1620.
[13] Semadeni M, Stocker D W, Kerr J A. Further studies of the temperature dependence of the rate coefficients for the reactions of OH with a series of ethers under simulated atmospheric conditions [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1993, **16**(1):79-93.
[14] Mellouki A, Teton S, LeBras G. Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1995, **27**(8):791-805.
[15] Langer S, Ljungstrom E. Rates of reaction between the nitrate radical and some aliphatic ethers [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1994, **26**(3):367-380.
[16] Chew A A, Atkinson R, Aschmann S M. Kinetics of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of alcohols, glycol ethers, ethers and chloroalkenes [J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1998, **94**(8):1083-1089.

- [17] Moriarty J, Sidebottom H, Wenger J, *et al.* Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers and aliphatic diethers[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107**(10): 1499-1505.
- [18] Cabañas B, Baeza M T, Salgado S, *et al.* Oxidation of heterocycles in the atmosphere; kinetic study of their reactions with NO₃ radical[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(49):10818-10823.
- [19] Atkinson R, Aschmann S M, Pitts Jr J N. Rate constants for the gas-phase reactions of the NO₃ radical with a series of organic compounds at 296 ± 2K [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, **92**(12):3454-3457.
- [20] Canosa-Mas C E, Flugge M L, King M D, *et al.* An experimental study of the gas-phase reaction of the NO₃ radical with α, β-unsaturated carbonyl compounds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**(4):643-650.
- [21] Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, **26**(2):215-290.
- [22] Wang K, Ge M F, Wang W G. Kinetics of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with ethyl acrylate, *n*-butyl acrylate, methyl methacrylate and ethyl methacrylate [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15):1847-1850.
- [23] Huie R E, Clifton C L, Kafafi S A. Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄^{•-}: Experimental and theoretical results for cyclic ethers[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**(23):9336-9340.
- [24] Bloss W J, Evans M J, Lee J D, *et al.* The oxidative capacity of the troposphere: coupling of field measurements of OH and a global chemistry transport model [J]. *Faraday Discussions*, 2005, **130**:425-436.
- [25] Shu Y H, Atkinson R. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes [J]. *Journal of Geophysical Research-atmospheres*, 1995, **100**(D4):7275-7281.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内 外 公 开 发 行