

# OH 自由基与烷烃反应动力学研究

韦娜娜<sup>1,2</sup> 赵卫雄<sup>\*1</sup> 方波<sup>1,2</sup> 王春晖<sup>1,3</sup> 杨娜娜<sup>1,2</sup> 张为俊<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230026)

<sup>2</sup>(中国科学技术大学, 合肥 230026)

<sup>3</sup>(中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

**摘要** 基于闪光光解-磁旋转光谱(LFP-FRS)装置,以烷烃为例,研究了 OH 自由基( $\cdot\text{OH}$ )的反应动力学。通过 266 nm 的脉冲激光光解臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ ,利用 2.8  $\mu\text{m}$  中红外磁旋转吸收光谱直接测量反应腔中 $\cdot\text{OH}$ 浓度的衰减,在准一级近似反应条件下,获得了 5 kPa 压力下的甲烷与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数为  $6.59 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$ ,并对比了不同压力条件下,甲烷、乙烷和丙烷与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数的变化。利用化学模型,对其化学过程中存在的多个反应通道进行了模拟,为 $\cdot\text{OH}$ 相关的重要大气化学机制及反应过程研究奠定了基础。

**关键词** 闪光光解;磁旋转光谱;OH 自由基;反应动力学

## 1 引言

大气是一个极其复杂且快速变化的体系,其中包含了大量的无机和有机化学物质<sup>[1~3]</sup>。这些物质中的痕量气体会与大气中的自由基<sup>[4~6]</sup>相互作用,对大气环境和人体健康产生重要影响。OH 自由基( $\cdot\text{OH}$ )作为大气中最重要的氧化剂<sup>[7]</sup>,决定着大气污染物的生成和去除,其浓度水平是大气氧化性和自清洁能力的指标。 $\cdot\text{OH}$ 参与的关键化学反应过程是大气化学的核心研究内容<sup>[8~12]</sup>,与大气臭氧水平、灰霾污染等重大环境问题密切相关<sup>[13~15]</sup>,与之相关的自由基反应动力学研究对于理解这些关键化学反应过程至关重要<sup>[16]</sup>。

$\cdot\text{OH}$ 反应动力学研究可以通过直接测量 $\cdot\text{OH}$ 浓度的衰减而实现,如常用的激光诱导荧光技术(Laser-induced fluorescence, LIF)<sup>[17~19]</sup>,基于准一级反应假设,采用绝对速率法获得相应的反应速率。目前,在实验室中使用 LIF 已经测量了多种由 $\cdot\text{OH}$ 引发的挥发性有机物(VOC)降解的反应速率,如 Dillon 等<sup>[18]</sup>测量了 $\cdot\text{OH}$ 与异戊二烯(Isoprene)、 $\alpha$ -派烯( $\alpha$ -Pinene)、 $\Delta$ -3-萜烯( $\Delta$ -3-Carene)反应的速率常数,表明 $\Delta$ -3-萜烯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应是其主要损失过程。Carr 等<sup>[20]</sup>测量了不同压力和温度下 $\cdot\text{OH}$ 与乙醇反应的速率常数,并结合量化计算获得在不同温度下的反应通道。最近的研究表明,不同条件下 $\cdot\text{OH}$ 参与反应的通道及产物分支比存在差异<sup>[21,22]</sup>, $\cdot\text{OH}$ 对痕量物质不同位点上的 H 摘取反应使得反应速率常数各不相同。因此,为了完善 $\cdot\text{OH}$ 的化学反应机制,应进一步加强 $\cdot\text{OH}$ 反应动力学相关研究。

本研究组发展了一套新型的闪光光解-磁旋转光谱装置(Laser-flash photolysis-Faraday rotation spectrometer, LFP-FRS),此装置利用 2.8  $\mu\text{m}$  中红外磁旋转吸收光谱直接测量 $\cdot\text{OH}$ 浓度的衰减,实现 $\cdot\text{OH}$ 反应动力学和 $\cdot\text{OH}$ 总反应活性的直接测量。FRS 光谱基于顺磁性物质的磁光效应,具有高精度、高选择性、受光解前体物吸收干扰小等优点<sup>[23~25]</sup>,为实验过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度的实时在线测量提供了有效手段<sup>[26,27]</sup>。在此基础上,本研究选取甲烷( $\text{CH}_4$ )、乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )和丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )等典型痕量物质,对 $\cdot\text{OH}$ 动力学进行了研究,获得了相应的反应速率常数,通过化学模型模拟了 $\cdot\text{OH}$ 与甲烷反应过程中反应物与产物的变化趋势,并对其反应机理进行了探讨。同时,本研究使用 LFP-FRS 装置测定了不同压力条件下的 $\cdot\text{OH}$ 参与的反应速率常数,实验结果与文献[14, 28~30]一致,验证了此装置测量

2020-03-16 收稿; 2020-05-18 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 91544228, 41627810)、中国科学院科研装备研制项目(No. YZ201626)、中国科学院青年创新促进会项目(No. 2016383)和合肥物质科学研究院院长基金项目(Nos. BJPY2019B02, YZJJ2018QN7)资助

\* E-mail: wxzhao@aiofm.ac.cn

的可行性,表明 FRS 适用于大气反应动力学研究,为·OH 相关的重要大气化学机制及反应过程研究奠定了基础。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

本研究所使用的 LFP-FRS 装置的示意图如图 1 所示,详细介绍可参考文献[26]。零空气(南京特种气体有限公司)经 97-0067 低压汞灯 (Analytikjena 公司)光照产生臭氧,与水蒸汽混合后进入反应池,其流量(0.56 L/min)通过 D07-7B 质量流量计(七星华创公司)控制;烷烃气体(南京特种气体有限公司)以 0~0.02 L/min 的流速进行预混后通入反应池。反应池的压力通过蝶阀(瑞士 VAT 公司)控制,压力控制精确度为 0.1%,通过 CDG-500 电容式压力计(美国 Agilent 公司)实时监测<sup>[31]</sup>。反应池内气体流速通常在 0.10~0.16m/s 范围内,池内流体雷诺数小于 200,保持层流状态。

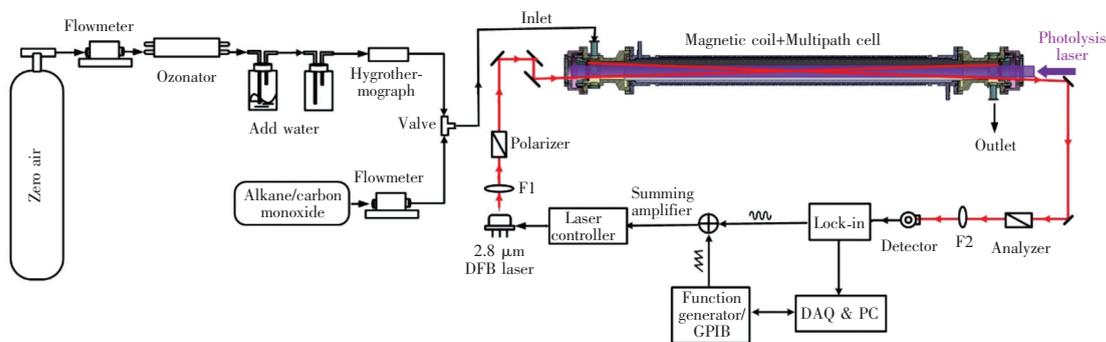


图 1 闪光光解-磁旋转光谱装置示意图

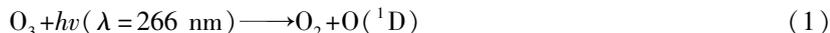
F, 镜头; DFB, 分布式反馈; GPIB, 通用接口总线; DAQ, 数据采集; PC, 计算机

Fig. 1 Experimental set-up of laser-flash photolysis-Faraday rotation spectrometer

F; lens; DFB; distributed feedback; GPIB; general-purpose interface bus; DAQ; data acquisition card; PC; personal computer

### 2.2 实验方法

·OH 由 266 nm 波长激光(Ultra 100, Quantel laser 公司)闪光光解 O<sub>3</sub> 产生。O<sub>3</sub> 光解产生激发态的氧原子 O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>D) 与反应池中的 H<sub>2</sub>O 发生快速反应,产生·OH,具体反应化学式如(1)和(2)所示:



实验中,266 nm 激光通过扩束镜扩大到 30 mm 直径,以提高 O(<sup>1</sup>D)的产率,从而产生所需浓度的·OH。

利用 2.8 μm 中红外 FRS 光谱技术探测·OH。为提高探测极限,采用 Herriott 光学多通池增加其吸收光程<sup>[32~35]</sup>,此吸收池总长为 1220 mm。吸收池的外部是一个长 800 mm 的水冷螺线管磁体,此线管由直径 1 mm 的漆包铜线绕制而成,为 FRS 光谱提供直流稳恒磁场,磁场强度通过改变注入电流进行调节。此光学多通池也同时作为反应池,·OH 的化学反应也在此进行。其中,仅探测激光光路与反应池中部分闪光光解区域重叠的部分为有效探测光程,约为 25 m,在此条件下,·OH 的探测极限为 1.1×10<sup>7</sup> molecule/cm<sup>3</sup> (1σ, 8 s)。

通常,在仪器中先由反应(1)和(2)产生·OH,再与烷烃进行反应,然后测量·OH 随时间的衰减。改变烷烃浓度,在准一级反应近似条件下对曲线进行拟合,得到相应的速率常数。在大气环境化学中,反应活性测量也属于动力学研究的一部分,本装置的灵敏度满足复杂体系中的·OH 总反应性测量<sup>[26]</sup>的要求。

实验过程中,在流动管中分别加入 CH<sub>4</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 和零空气,CH<sub>4</sub> 浓度 (6.82×10<sup>15</sup> molecule/cm<sup>3</sup>) 远高于·OH 浓度 (3×10<sup>9</sup> molecule/cm<sup>3</sup>),流动管内气压维持在 ~5000 Pa,发生的反应如式(3):



其反应速率方程为:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k_{\text{OH}+\text{CH}_4}[\text{OH}][\text{CH}_4] \quad (4)$$

其中,甲烷的浓度远高于 $\cdot\text{OH}$ 浓度6个数量级,符合准一级反应假设,则得到速率表达式为:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k'[\text{OH}] \quad (5)$$

对式(5)进行积分,得到动力学方程为:  $[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \cdot e^{-k't}$  (6)

式中, $k'$ 表示准一级反应速率常数,结合式(4)可如下表示:

$$k' = k_{\text{OH}+\text{CH}_4}[\text{CH}_4] \quad (7)$$

式中, $k_{\text{OH}+\text{CH}_4}$ 表示 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_4$ 的反应速率常数, $[\text{CH}_4]$ 表示 $\text{CH}_4$ 在反应池中的浓度。通过测量在不同 $\text{CH}_4$ 浓度下 $\cdot\text{OH}$ 的衰减曲线,获得准一级速率常数 $k'$ ,线性拟合式(7),斜率即为 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_4$ 在实验条件下的反应速率常数 $k_{\text{OH}+\text{CH}_4}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 与乙烷和丙烷的反应速率计算与甲烷类似,对应的反应速率常数分别为 $k_{\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6}$ 和 $k_{\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_8}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\cdot\text{OH}+\text{CH}_4$ 反应研究

图2A为不同甲烷浓度下, $\cdot\text{OH}$ 光谱信号强度随时间的变化图,随着甲烷浓度在 $0 \sim 5.89 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>3</sup>范围内的递增, $\cdot\text{OH}$ 的衰减逐渐加快。根据式(1)~(4)线性拟合不同 $\text{CH}_4$ 浓度下的 $k'_{\text{OH}}$ ,结果如图2B所示,其斜率即为 $k_{\text{OH}+\text{CH}_4}$ 。在5 kPa, 298 K实验条件下,实验所得 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_4$ 的反应速率常数 $k_{\text{OH}+\text{CH}_4}$ 为 $6.59 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>/(molecule·s),与文献报道值 $6.4 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>/(molecule·s)<sup>[14,36]</sup>一致。本实验反应速率常数的总不确定度小于5%,包括统计误差、流量测量误差、压力波动和数据拟合误差等。

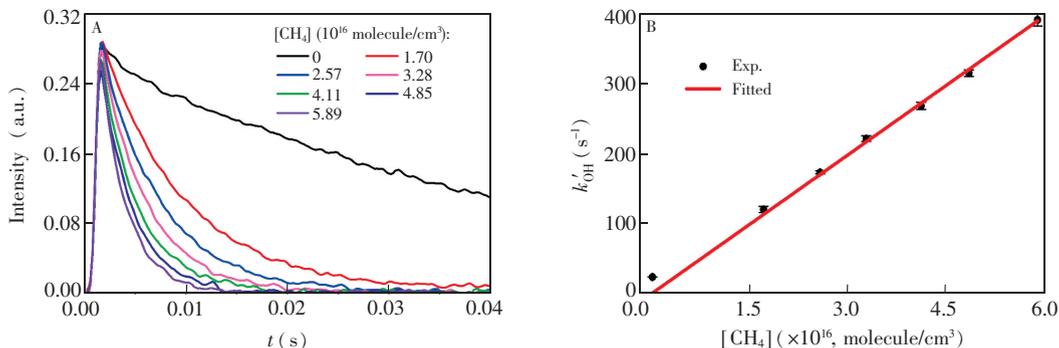


图2 (A) 5000 Pa, 298 K时,不同甲烷浓度下 $\cdot\text{OH}$ 的衰减曲线;(B) 准一级反应速率常数 $k'_{\text{OH}}$ 与 $\text{CH}_4$ 浓度变化的关系

Fig. 2 (A) Examples of the exponential decays of  $\cdot\text{OH}$  in reaction with different concentrations of methane,  $P=5000$  Pa; (B) Relationship between pseudo first-order rate constant  $k'_{\text{OH}}$  and methane concentration

研究过程中,对于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CH}_4$ 的反应系统,所涉及到的主要反应如表1所示。基于化学动力学模型模拟了 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_4$ 反应过程中反应物及产物的变化趋势<sup>[37]</sup>。在模拟中,设定臭氧初始浓度为 $1.45 \times 10^{12}$  molecule/cm<sup>3</sup>,保证产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度在 $10^9$  molecule/cm<sup>3</sup>数量级,与实验测量中 $\cdot\text{OH}$ 的初始浓度一致。甲烷的初始浓度为 $2.4 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>3</sup>,远高于 $\cdot\text{OH}$ 浓度,满足准一级反应假设,同时与实验测量的甲烷浓度一致。已知 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{O}_3$ 的反应速率系数 $k_{\text{OH}+\text{O}_3} = 7.3 \times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup>/(molecule·s)<sup>[36]</sup>,因此,由于添加臭氧而导致的 $\cdot\text{OH}$ 的化学损失率为0.42%,可以忽略不计。模拟值与实验值的对照结果如图3所示, $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_4$ 反应过程中, $\cdot\text{OH}$ 浓度随时间变化的实验值与模拟值完全吻合;同时,

·OH 浓度远高于反应产物 HO<sub>2</sub> 自由基浓度,表明在反应池中·OH 与 O<sub>3</sub> 的反应及其产物的影响可以忽略不计。根据表 1 中第 6 和第 7 个反应,·OH 在与甲烷反应的过程中,会伴随着·OH 的自反应,生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O 等物质。模拟过程中发现,产生的 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 自由基远高于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O,即·OH 自反应的影响可以忽略。综上,在本实验条件下,·OH 与 CH<sub>4</sub> 的主反应不受其它次生反应影响。

表 1 多通池中·OH 与甲烷反应的机理

Table 1 Mechanisms of reaction of OH radical with methane in multi-pass cell

序号 No.	反应 Reaction	反应速率常数 $k$ ( $\text{cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$ )	参考文献 Ref.
1	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.2 \times 10^{-10}$	[36]
2	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}_2$	$2.6 \times 10^{-11}$	[36]
3	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	$4.0 \times 10^{-11}$	[36]
4	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[36]
5	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$8.75 \times 10^{-16}$	[36]
6	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1.36 \times 10^{-11}$	[36]
7	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.48 \times 10^{-12}$	[36]
8	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$7.3 \times 10^{-14}$	[36]
9	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[36]
10	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.55 \times 10^{-12}$	[36]
11	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6.59 \times 10^{-15}$	This work
12	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2.44 \times 10^{-11}$	[38]
13	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	$4.66 \times 10^{-14}$	[39]
14	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$4.5 \times 10^{-11}$	[40]
15	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-13}$	[40]
16	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2.2 \times 10^{-13}$	[41]
17	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$1.3 \times 10^{-10}$	[37]
18	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{-11}$	[37]

### 3.2 ·OH 初始浓度的影响

以甲烷和乙烷为例,在不同·OH 初始浓度条件下,考察·OH 初始浓度对动力学测量的影响。实验温度为 298 K,压力为 5 kPa,甲烷及乙烷浓度分别为  $2.41 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>3</sup> 和  $4.51 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>3</sup>,·OH 初始浓度从  $1.29 \times 10^9$  molecule/cm<sup>3</sup> 变化到  $3.42 \times 10^9$  molecule/cm<sup>3</sup>,结果如图 4 所示。当  $[\text{OH}]_0 < 3 \times 10^9$  molecule/cm<sup>3</sup> 时,·OH 浓度与准一级反应速率常数是相互独立的,表明不同·OH 初始浓度对其动力学测量的影响可以忽略不计。

### 3.3 不同压力下·OH 与 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的反应速率研究

烷烃在与大气氧化剂(·OH)的反应过程中被消耗,被认为是·OH 的去除途径之一。本研究测量了在不同压力条件(500、2000、5000 和 10000 Pa)下,·OH 与甲烷、乙烷和丙烷的反应速率,结果分别如图 5~7 所示,不同压力下测得的速率常数误差均小于文献中已知的误差范围。

早期测定·OH 与甲烷反应的速率常数多是在常压条件下使用直接速率法、相对速率法以及理论计算进行测定<sup>[42-44]</sup>。将本实验所得的反应速率常数与文献[42,43]的研究结果进行比较,如图 5 所示,在压力 500~10000 Pa 范围内,未观察到测得的反应速率常数随压力的明显变化,仅在误差范围内上下波动,符合所预期的·OH 是通过从烷烃中摘取 H 原子进行双分子反应。对于·OH 与甲烷的反

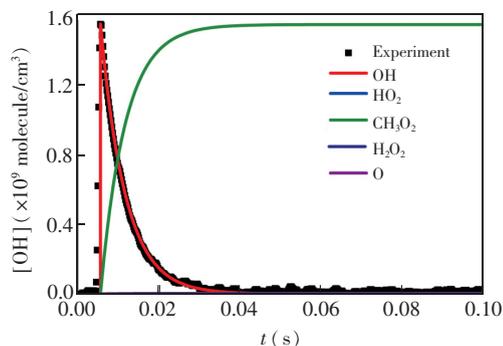


图 3 ·OH 和 CH<sub>4</sub> 反应体系中,OH、HO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O 的浓度随时间的变化。点代表实验值,线为模拟值

Fig. 3 Changes of the concentration of OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O with time in reaction of OH and CH<sub>4</sub>. The experimental value is represented by the point, and the simulated value is represented by the line

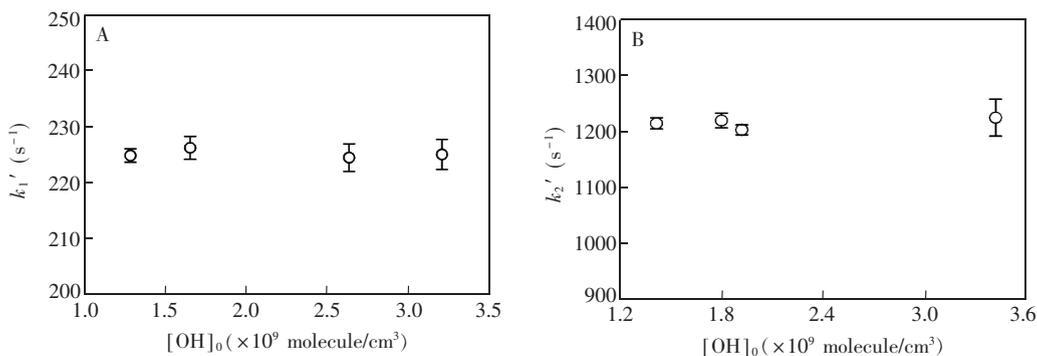


图4 (A)  $\cdot\text{OH}$  + 甲烷体系, 在 298 K, 5000 Pa,  $[\text{CH}_4] = 2.41 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>3</sup> 条件下,  $k'_1$  对  $\cdot\text{OH}$  初始浓度的依赖关系; (B)  $\cdot\text{OH}$  + 乙烷体系, 在 298 K, 5000 Pa,  $[\text{C}_2\text{H}_6] = 4.51 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>3</sup> 条件下,  $k'_2$  对  $\cdot\text{OH}$  初始浓度的依赖关系

Fig. 4 (A) Dependence of  $k'_1$  of OH radicals for reaction of  $\cdot\text{OH}$  + methane, 298 K, 5000 Pa,  $[\text{CH}_4] = 2.41 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>3</sup>; (B) Dependence of  $k'_2$  on the initial concentration of OH radicals for reaction of  $\cdot\text{OH}$  + ethane, 298 K, 5000 Pa,  $[\text{C}_2\text{H}_6] = 4.51 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>3</sup>

应, 其反应速率常数与 IUPAC 的推荐值  $k_{\text{OH}+\text{CH}_4} = 6.4 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[40]</sup> 呈现很好的一致性。

将  $\cdot\text{OH}$  和乙烷的反应速率常数与 IUPAC 数据库中来自文献[45~47]的  $k_{\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6}$  测量结果 ( $(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[45]</sup>、 $(2.77 \pm 0.3) \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[46]</sup> 及  $(2.5 \pm 0.06) \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[47]</sup>) 进行对比, 如图 6 所示, 发现实验值与文献值基本一致。同时, 研究了  $\cdot\text{OH}$  与丙烷反应速率常数, 与 IUPAC 数据库中来自文献[48~50]的  $k_{\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_8}$  测量结果 ( $(1.17 \pm 0.1) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[48]</sup>、 $(1.13 \pm 0.02) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[49]</sup> 及  $(1.11 \pm 0.04) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/(molecule · s)<sup>[50]</sup>) 进行对比, 如图 7 所示, 发现实验值与文献值相吻合。

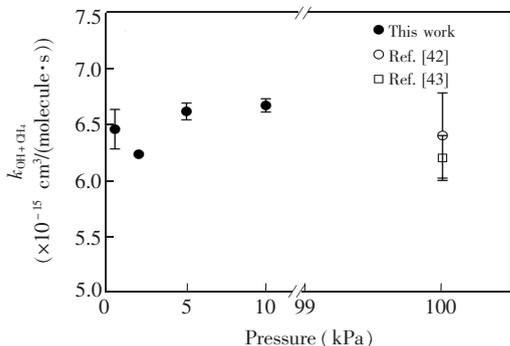


图5  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{CH}_4$  的反应速率常数与文献值<sup>[42,43]</sup> 的对比

Fig. 5 Comparison of reaction rate constants of  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{CH}_4$  with literature values<sup>[42,43]</sup>

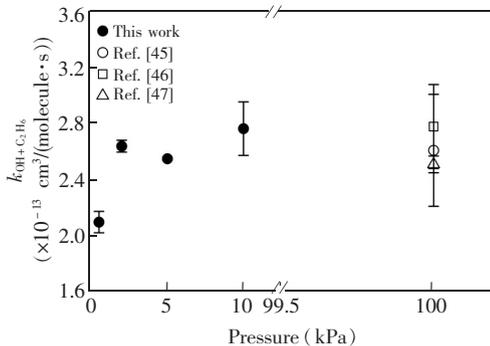


图6  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  的反应速率常数与文献值<sup>[45-47]</sup> 的对比

Fig. 6 Comparison of reaction rate constants of  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  with literature values<sup>[45-47]</sup>

如上所述, 在不同的压力条件下, 测量得到  $\cdot\text{OH}$  与甲烷、乙烷和丙烷的反应速率常数与文献值相当, 表明本研究所用仪器的测量结果不受压力和  $\cdot\text{OH}$  初始浓度的影响,  $\cdot\text{OH}$  与甲烷、乙烷和丙烷的反应速率常数仅在误差范围内上下波动, 这也进一步验证了不同的压力条件下, 仪器装置对于  $\cdot\text{OH}$  参与的反应动力学的研究是可行的, 有助于更好地研究  $\cdot\text{OH}$  的沉降过程, 尤其是未来对  $\cdot\text{OH}$  参与实际大气动力学过程开展的研究。除烷烃之外, 本仪器还能应用于烯烃、芳烃、炔烃以及含羰基类的化合物等 VOCs 物种研究。

## 4 结论

利用 LFP-FRS 技术,通过直接测量  $\cdot\text{OH}$  浓度的衰减,研究了  $\cdot\text{OH}$  与甲烷、乙烷、丙烷发生的化学过程。化学模型研究表明,在本研究的实验条件下,次生反应对动力学测量研究的影响可忽略。在不同压力下开展了实验,测得了  $\cdot\text{OH}$  与 3 种烷烃的反应速率常数,所获得的速率常数与文献值一致,表明此装置可用于开展不同压力条件下的动力学实验,为  $\cdot\text{OH}$  关键化学反应过程的研究提供了一种有效的研究手段。

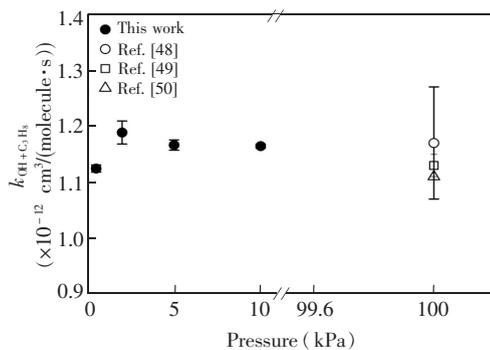


图7  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  的反应速率常数与文献值<sup>[48-50]</sup>的对比

Fig. 7 Comparison of reaction rate constants of  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  with literature values<sup>[48-50]</sup>

## References

- Lewis A C, Carslaw N, Marriott P J, Kinghorn R M, Morrison R, Lee A L, Bartle K D, Pilling M J. *Nature*, **2000**, 405(6788): 778-781
- Goldstein A H, Galbally I E. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(5): 1514-1521
- Carslaw N, Carslaw D. *Surv. Geophys.*, **2001**, 22(1): 31-53
- Fuchs H, Hofzumahaus A, Rohrer F, Bohn B, Brauers T, Dorn H P, Häsel R, Holl F, Kaminski M, Li X, Lu K D, Nehr S, Tillmann R, Wegener R, Wahner A. *Nat. Geosci.*, **2013**, 6(12): 1023-1026
- Chao W, Lin J J M, Takahashi K, Tomas A, Yu L, Kajii Y, Batut S, Schoemaeker C, Fittschen C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 131(15): 4795-5187
- Gligorovski S, Strekowski R, Barbaty S, Vione D. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(24): 13051-13092
- Whalley L K, Furneaux K L, Goddard A, Lee J D, Mahajan A S, Oetjen H, Read K A, Niedermeier N, Carpenter L, Lewis A C, Plane J M C, Saltzman E S, Wiedensohler A, Heard D E. *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 10(4): 743-746
- Gill K J, Hites R A. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106(11): 2538-2544
- Stone D, Whalley L K, Heard D E. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(19): 6348-6404
- Lu K D, Rohrer F, Holl F, Fuchs H, Bohn B, Brauers T, Chang C C, Häsel R, Hu M, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou S R, Nehr S, Shao M, Zeng L M, Wahner A, Zhang Y H, Hofzumahaus A. *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, 12: 1541-1569
- Speak T H, Blitz M A, Stone D, Seakins P W. *Atmos. Meas. Tech.*, **2020**, 13(2): 839-852
- Sadanaga Y, Yoshino A, Kato S, Kajii Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(22): 8847-8852
- TANG Xiao-Yan, ZHANG Yuan-Hang, SHAO Min. *Atmospheric Environmental Chemistry*, Beijing: Higher Education Press, **2006**: 32  
唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, **2006**: 32
- Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Crowley J N, Hampson R F, Hynes R G, Jenkin M E, Rossi M J, Troe J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6: 3625-4055
- Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, Barnes I, Dentener F J, Facchini M C, Dingenen R, Ervens B, Nenes A, Nielsen C J, Swietlicki E, Putaud J P, Balkanski Y, Fuzzi S, Horth J, Moortgat G K, Winterhalter R, Myhre C E L, Tsigaridis K, Vignati E, Stephanou E G, Wilson J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2005**, 5: 1053-1123
- Ehhalt D H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1(21): 5401-5408
- Stone D, Whalley L K, Ingham T, Edwards P M, Cryer D R, Brumby C A, Seakins P W, Heard D E. *Atmos. Meas. Tech.*, **2016**, 9(7): 2827-2844
- Dillon T J, Dulitz K, Groß C B M, Crowley J N. *Atmos. Chem. Phys.*, **2017**, 17(24): 15137-15150
- REN Xin-Rong, SHAO Ke-Sheng, TANG Xiao-Yan. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, **2000**, 17(2): 125-128  
任信荣, 邵可声, 唐孝炎. 光谱实验室, **2000**, 17(2): 125-128

- 20 Carr S A, Blitz M A, Seakins P W. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(15): 3335–3345
- 21 Assaf E, Sheps L, Whalley L, Heard D, Tomas A, Schoemaeker C, Fittschen C. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51: 2170–2177
- 22 Liu D P, Khaled F, Giri B R, Assaf E, Fittschen C, Farooq A. *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121(5): 927–937
- 23 Blake T A, Chackerian C, Podolske J R. *Appl. Opt.*, **1996**, 35(6): 973–985
- 24 Lewicki R, Doty J H, Curl R F, Tittel F K, Wysocki G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2009**, 106(31): 12587–12592
- 25 Zhao W X, Gerard W, Chen W D, Eric F, David L C, Denis P, Zhang W J. *Opt. Express.*, **2011**, 19: 2493–2501
- 26 Zhao W X, Fang B, Lin X X, Gai Y B, Zhang W J, Chen W G, Chen Z Y, Zhang H F, Chen W D. *Anal. Chem.*, **2018**, 90(6): 3958–3964
- 27 Wei N N, Fang B, Zhao W X, Wang C H, Yang N N, Zhang W J, Chen W D, Fittschen C. *Anal. Chem.*, **2020**, 92(6): 4334–4339
- 28 Bonard A, Daele V, Delfau J L, Vovelle C. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106(17): 4384–4389
- 29 Morin J, Romanias M N, Bedjanian Y. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2015**, 47(10): 629–637
- 30 Vasu S S, Davidson D F, Hong Z, Vasudevan V, Hanson R K. *Proc. Combust. Inst.*, **2009**, 32: 173–180
- 31 Clifford E P, Farrell J T, DeSain J D, Taatjes C A. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104(49): 11549–11560
- 32 Chang C Y, Shy J T. *Appl. Optics*, **2015**, 54: 28–32
- 33 Gianella M, Pinto T H P, Wu X, Ritchie G A D. *J. Chem. Phys.*, **2017**, 147: 054201
- 34 Wang J J, Chen H B, Glass G P, Curl R F. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107(49): 10834–10844
- 35 Blitz M A, Seakins P W. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(19): 6318–6347
- 36 Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Crowley J N, Hampson R F, Hynes R G, Jenkin M E, Rossi M J, Troe J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2004**, 4: 1461–1738
- 37 Caravan R L, Khan M A H, Zúdor J, Sheps L, Antonov I O, Rotavera B, Ramaseshal K, Aul K, Chen M W, Rösch D, Osborn D L, Fittschen C, Schoemaeker C, Duncianu M, Grira A, Dusanter S, Tomas A, Percival C J, Shallcross D E, Taatjes C A. *Nat. Commun.*, **2018**, 9(1): 4343
- 38 Kaiser E W, Rimai L, Wallington T J. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93(10): 4094–4098
- 39 Allan B J, Carslaw N, Coe H, Burgess R A, Plane J M C. *J. Phys. Chem.*, **1999**, 33(2): 129–154
- 40 Masaki A, Tsunashima S, Washida N. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 218(5-6): 523–528
- 41 Kaiser E W. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97(45): 11681–11688
- 42 Gierczak T, Talukdar R K, Herndon S C, Vaghjiani G L, Ravishankara A R. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101(17): 3125–3134
- 43 Amedro D, Miyazaki K, Parker A, Schoemaeker C, Fittschen C. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 24(1): 78–86
- 44 Zhang C X, Liu C, Hu Q H, Cai Z N, Su W J, Xia C Z, Zhu Y Z, Wang S W, Liu J G. *Light Sci. Appl.*, **2019**, 8: 100
- 45 Leu M T. *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70: 1662–1666
- 46 Bourmada N, Lafage C, Devolder P. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 136: 209–214
- 47 Stachnik R A, Molina L T, Molina M J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90(12): 2777–2780
- 48 Carl S A, Crowley J N. *Atmos. Chem. Phys.*, **2001**, 1: 1–7
- 49 Kozlov S N, Orkin V L, Huie R E, Kurylo M J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107(9): 1333–1338
- 50 Talukdar R K, Mellouki A, Gierczak T, Barone S, Chiang S Y, Ravishankara A R. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1994**, 26(10): 973–990

# Kinetic Studies of Reaction between OH Radical and Alkanes

WEI Na-Na<sup>1,2</sup>, ZHAO Wei-Xiong<sup>\*1</sup>, FANG Bo<sup>1,2</sup>, WANG Chun-Hui<sup>1,3</sup>, YANG Na-Na<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei-Jun<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China)

<sup>2</sup>(University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

<sup>3</sup>(School of Environmental Science and Optoelectronics Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** Kinetic studies of the reactions between  $\cdot\text{OH}$  and alkanes were performed with laser-flash photolysis and Faraday rotation spectrometer (LFP-FRS). The  $\cdot\text{OH}$  was generated by flash photolysis of ozone with a 266 nm pulsed laser, the decay of the  $\cdot\text{OH}$  concentration was directly measured with a time-resolved FRS spectrometer at 2.8  $\mu\text{m}$  under the pseudo-first-order, and the reaction rate constant of methane with  $\cdot\text{OH}$  at 5 kPa was measured to be  $6.59 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 / (\text{molecule} \cdot \text{s})$ . Meanwhile, the rate constants of methane, ethane and propane reacted with  $\cdot\text{OH}$  under different pressure conditions were compared. The reaction process was simulated by implementing several existed reaction channels into a chemical kinetic model, which provided a basis for studying the important atmospheric chemical mechanism and reaction process of  $\cdot\text{OH}$  radical.

**Keywords** Laser-flash photolysis; Faraday rotation spectroscopy; OH radical; Reaction kinetics

(Received 16 March 2020; accepted 18 May 2020)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91544228, 41627810), the Instrument Developing Project of the Chinese Academy of Sciences (No. YZ201626), the Youth Innovation Promotion Association, CAS (No. 2016383) and the CASHIPS Director's Fund (Nos. BJPY2019B02, YZJJ2018QN7).

## 中科大化学与材料科学学位分委员会认定的国内核心期刊目录

序号	刊名	主办单位	序号	刊名	主办单位
1	中国科学·B辑	中国科学院	30	辐射研究与 辐射工艺学报	辐射研究与辐射工艺学会, 中科院上海原子核研究所
2	中国科学基金	国家自然科学基金委	31	化工学报	中国化工学会
3	中国化学快报(英文版)	中国化学会,中国医学科学院药物研究所	32	分析实验室	北京有色金属研究总院
4	高等学校化学学报	教育部委托吉林大学 and 南开大学	33	明胶科学与技术	中国明胶学会
5	化学学报	中国化学会,中科院上海有机化学研究所	34	中国医药杂志	国家医药管理局
6	物理化学学报	中国化学会,北京大学化学与分子工程学院	35	药物分析杂志	中国药学会
7	分析化学	中国化学会,中科院长春应用化学研究所	36	离子交换与吸附	南开大学高分子化学研究所
8	高分子学报	中国化学会,中科院化学研究所	37	应用科学学报	上海大学
9	应用化学	中国化学会,中科院长春应用化学研究所	38	分析仪器	北京分析仪器研究所
10	无机化学学报	中国化学会	39	化学反应工程与工艺	浙江大学
11	化学通报	中国化学会	40	功能材料	机械电子工业部重庆仪表材料研究所
12	化学通报(网络版)	中国科学院	41	化学工程	化学工业部化学工程设计技术中心站
13	有机化学	中国化学会,中科院上海有机化学研究所	42	化工机械	化工部化工机械研究院
14	色谱	中科院大连化学物理研究所	43	中国药物化学杂志	沈阳药科大学,中国药学会
15	催化学报	中国化学会	44	同位素	中国化学会
16	结构化学	中科院福建物质结构研究所	45	高分子通报	化学工业出版社
17	感光科学与光化学	中科院理化技术研究所,中国感光学会	46	分析科学学报	武汉大学,北京大学,南京大学
18	药学报	中国药学会	47	光谱实验室	中科院化工冶金研究所等
19	无机材料学报	中科院上海硅酸盐研究所	48	水处理技术	国家海洋局等
20	高分子材料科学与工程	中国石油化工科技开发公司	49	感光材料	化工部第一胶片厂
21	化学试剂	化学工业部化学试剂信息站	50	现代化工	中国化工信息中心
22	分子催化	中科院兰州化学物理研究所	51	高等学校化学研究	教育部,吉林大学
23	分析测试学报	中国分析测试协会	52	中国化学工程学报	中国化工学会
24	中国腐蚀与防护学报	中国腐蚀与防护学会,中科院金属研究所	53	环境化学	中科院生态环境研究中心
25	功能高分子学报	华东理工大学	54	中草药	国家医药管理局中草药情报中心站
26	理化检验·化学分册	中国机械工程学会理化检验学会	55	中国烟草学报	中国烟草学会
27	膜科学与技术	国家石油和化学工业局	56	烟草科技	郑州烟草研究院
28	高校化学工程学报	浙江大学	57	硅酸盐学报	中国硅酸盐学会
29	中国生物医学工程学报	中国生物医学工程学会			