

# 乙酸乙烯酯-NO<sub>2</sub> 光氧化产生 SOA 的影响因素研究

杨智博, 郭斌\*, 任爱玲, 刘子楠

(河北科技大学环境科学与工程学院, 挥发性有机物与恶臭污染防治技术国家地方联合工程研究中心, 河北省大气污染防治推广中心, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**在温度(287±1)K的条件下,利用自制的室内烟雾箱探究反应物初始浓度比值、光照强度、相对湿度及部分种子气溶胶对C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>光氧化生成SOA的影响。结果表明,反应物初始浓度比值、光照强度的增大会提高SOA的产生浓度,且与产生的SOA浓度最大值之间存在显著的线性关系;高湿度条件会抑制更多SOA的生成;3种因素对SOA生成的影响顺序为光照强度>反应物初始浓度比值>相对湿度。种子气溶胶(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O加入初期会促进SOA生成,之后会阻碍SOA的生成,使SOA的最终生成量降低;3种子气溶胶对SOA生成的影响顺序为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>≈Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O。

**关键词:**烟雾箱;乙酸乙烯酯;SOA

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0164-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.034

## Study on influencing factors of SOA induced by photooxidation of vinyl acetate-NO<sub>2</sub>

YANG Zhi-bo, GUO Bin\*, REN Ai-ling, LIU Zi-nan

(Hebei Provincial Research and Promotion Center for Air Pollution Control Technology, National Local Joint Engineering Research Center for Volatile Organic Compounds and Odorous Pollution Control Technology, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:**At a temperature of 287(±1) K, the effects of initial concentration ratio of reactants, light intensity, relative humidity and some seed aerosols on the generation of SOA from C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> are investigated in a self-made indoor smog chamber. The results indicate that the increases of both the initial concentration ratio of reactants and the light intensity will increase the production concentration of SOA, and there is a significant linear relationship between the ratio and the maximum concentration of SOA. High humidity conditions inhibit the generation of more SOA. Light intensity has the largest impact on SOA generation, followed by reactant initial concentration ratio and relative humidity. The addition of seed aerosol, such as (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, will promote the generation of SOA at the initial stage, but will hinder the generation of SOA later, and will reduce the final production of SOA. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> has the greatest influence on SOA generation, come next with NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.

**Key words:** smog chamber; vinyl acetate; SOA

挥发性有机物(Volatile Organic Compound, VOCs)在光照条件下能通过氧化、吸附、凝结等过程最终生成二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)<sup>[1-3]</sup>,对大气环境造成严重污染。目前主要用烟雾箱进行VOCs的大气光化学反应实验模拟研究<sup>[4-6]</sup>。研究表明,芳香烃的增加会显著提高SOA的产率<sup>[7]</sup>;在光照充足的情况下,VOCs能快速分解生成SOA<sup>[2]</sup>;降低O<sub>3</sub>生成浓度的有效策略是降低NO<sub>x</sub><sup>[8]</sup>;相对湿度虽然影响NO<sub>x</sub>壁损失率常

数,但二者之间的关系没有统计学意义<sup>[9]</sup>;·OH在形成SOA中起到重要作用<sup>[10]</sup>;种子气溶胶的加入会对SOA的生成起到阻碍的作用<sup>[11]</sup>。

乙酸乙烯酯(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)作为典型的VOCs应用于聚乙烯醇树脂、粘合剂、高分子材料和合成纤维的制备,属于低毒类的无色液体,人体长时间接触会造成麻醉,微溶于水,易溶于有机溶剂。乙酸乙烯酯的蒸气比空气重,可在低处大面积扩散,严重危害人体健康和大气环境<sup>[12]</sup>。且乙酸乙烯酯分子中含有不

收稿日期:2020-01-14;修回日期:2020-09-11

基金项目:河北省重点研发计划项目(19273714D);河北省重点研发计划项目(19273813D)

作者简介:杨智博(1996-),男,硕士研究生,研究方向为大气污染控制,995687800@qq.com;郭斌(1960-),男,博士,教授,主要从事污染控制工程研究,通讯联系人,Gbin69@163.com。

饱和键结构 C=C 双键与 C=O 双键,反应活性较高。因此,研究乙酸乙烯酯光氧化生成二次有机气溶胶的影响因素对改善大气污染问题具有重要意义。笔者利用自制烟雾箱,在黑光灯的照射下,模拟 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 的光化学反应,探究反应物初始浓度比值、光照强度、相对湿度及加入部分种子气溶胶对该反应过程的影响。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

所用烟雾箱由配气、反应、监测 3 部分组成,烟雾箱主体由特氟龙(FEP)薄膜制作而成,反应箱体积为 0.175 m<sup>3</sup> (0.7 m×0.5 m×0.5 m),其厚度为 0.05 mm,表面积与体积比为 10.86 m<sup>-1</sup>,反应箱外设置黑光灯 6 支(40 W,飞利浦 TL-D 型),UVA 波段为 340~380 nm。

主要仪器:质量流量计,北京七星华创流量计有限公司生产;温湿度检测仪(HH314A,OMEGAETTE);三通道激光尘埃粒子计数器(CW-HPC300);种子气溶胶发生器(TSI9302);傅里叶变换红外气体分析仪(Antaris IGS)。

N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 纯度均大于 99%,石家庄市西三教制氧站生产;C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>,质量分数均为 1%,北京市北氧特种气体研究所有限公司生产;种子气溶胶 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,分析纯,天津永大化学试剂有限公司生产。

### 1.2 实验方法

将 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 以体积比 79:21 的比例注入反应箱中,充作模拟大气环境的背景气体<sup>[13]</sup>,同时用背景气体冲洗反应箱 3 次,在温度(287±1)K 条件下同时注入 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub>,通过改变  $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$ 、光照强度、相对湿度和种子气溶胶等实验条件,设计 16 组实验并采用单一控制变量法探究不同影响因素对 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 光化学反应生成 SOA 的影响,每次实验持续 6 h,每 30 min 记录 1 次颗粒物数浓度变化。

实验 1~实验 4 的实验条件:相对湿度为(16.0±0.2)%、光照强度为 200 μW/cm<sup>2</sup>、NO<sub>2</sub> 质量浓度为(12.37±0.05)mg/m<sup>3</sup>,改变 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 的浓度,使  $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  依次为 1.8、3.8、5.4、7.2;实验 5~实验 8 的实验条件:相对湿度为(15.9±0.2)%、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为(47.26±0.05)mg/m<sup>3</sup>、NO<sub>2</sub> 质量浓度为(12.35±0.04)mg/m<sup>3</sup>,光照强度依次设置为 100、200、300、400 μW/cm<sup>2</sup>;实验 9~

实验 12 的实验条件:光照强度为 200 μW/cm<sup>2</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 浓度为(47.10±0.03)mg/m<sup>3</sup>、NO<sub>2</sub> 质量浓度为(12.24±0.04)mg/m<sup>3</sup>,相对湿度依次设置为 15.8%、29.8%、42.1%、65.7%;实验 13~实验 16 的实验条件:相对湿度为(15.7±0.1)%、光照强度为 200 μW/cm<sup>2</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为(47.22±0.04)mg/m<sup>3</sup>、NO<sub>2</sub> 质量浓度为(12.32±0.02)mg/m<sup>3</sup>,种子气溶胶质量浓度依次依次为 0、4.1(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)、4.0(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、4.0[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] mg/m<sup>3</sup>。

背景气体中残留的其他气体或杂质在光照条件下会产生少量的颗粒物,同时为验证烟雾箱是否具有较好的重复性,在正式实验开始前设计空白实验<sup>[14]</sup>(相对湿度为 15%、光照强度为 200 μW/cm<sup>2</sup>)及烟雾箱重复性实验<sup>[15]</sup>[相对湿度为(15.9±0.1)%、光照强度为 200 μW/cm<sup>2</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为(45.22±0.02)mg/m<sup>3</sup>、NO<sub>2</sub> 质量浓度为(12.34±0.03)mg/m<sup>3</sup>]。空白实验中,背景气体所产生的颗粒物数浓度最大值小于 1 500 个/L,远小于 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 光氧化所产生的颗粒物数浓度,对实验结果的影响可忽略不计;烟雾箱重复性实验中,设计 3 组初始条件相近的实验,用 Origin 软件的非线性 Logistic 回归模型对 3 组实验结果进行对比<sup>[16]</sup>,C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度、NO<sub>2</sub> 质量浓度、颗粒物数浓度变化情况拟合曲线的 R<sup>2</sup> 分别为 0.981 53、0.995 48、0.996 21,由此可以看出,在反应过程中,3 组实验的反应物与产物变化情况基本相同,没有出现较大的浓度偏差,所使用的烟雾箱具有较好的重复性,可以满足研究的要求。

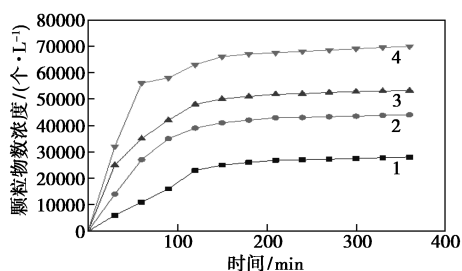
## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素影响实验

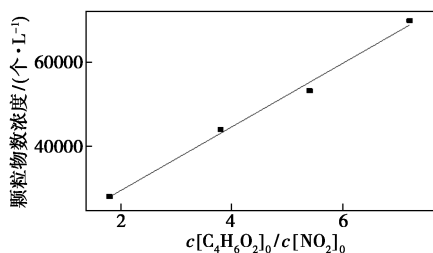
#### 2.1.1 反应物初始浓度比值的影响

实验 1~实验 4 的颗粒物数浓度变化情况如图 1(a)所示, $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  与颗粒物数浓度最大值之间的变化情况如图 1(b)所示。由实验记录可知,C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 的消耗量随反应物初始浓度比值的增高而加大。

由图 1(a)可以看出,0~60 min 时,4 组实验的颗粒物数浓度均出现快速增长,150 min 后颗粒物数浓度呈现缓慢增长态势。对比实验 1~实验 4 可以看出,在实验条件下(反应物初始质量浓度比值为 1.8~7.2)的同一时间, $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  越高,颗粒物数浓度就越高;且随着初始浓度比值的增



1—实验 1;2—实验 2;3—实验 3;4—实验 4  
(a) 颗粒物数浓度的变化情况



(b)  $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  与颗粒物数浓度最大值之间的变化情况

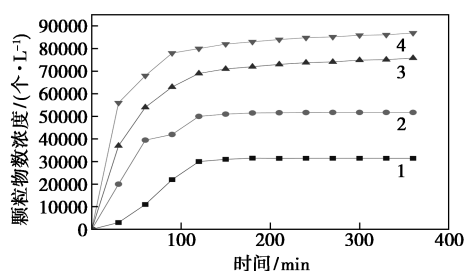
图 1  $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  的影响实验

大,颗粒物数浓度的最大值也在增大。由图 1(b) 可以看出,  $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  与颗粒物数浓度最大值之间存在相关性,利用 Origin 软件对变化情况进行线性拟合分析,可得拟合方程  $y = 8\ 024x + 16\ 393$ ,其中  $R^2 = 0.993\ 5$ ,因此,  $C_4H_6O_2$  与  $NO_2$  初始质量浓度比值与颗粒物数浓度最大值之间存在一定的线性关系。这是因为  $C[C_4H_6O_2]_0/C[NO_2]_0$  的增加促使  $C_4H_6O_2-NO_2$  反应向右进行<sup>[17]</sup>,生成更多的 SOA,说明控制  $C_4H_6O_2$  的排放是减少 SOA 生成的重要途径。

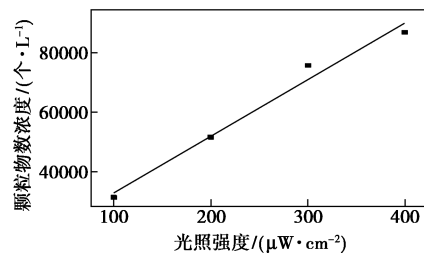
### 2.1.2 光照强度的影响

实验 5~实验 8 的颗粒物数浓度变化情况如图 2(a) 所示,不同光照强度与产生的颗粒物数浓度最大值之间的变化情况如图 2(b) 所示。由实验记录可知,  $C_4H_6O_2$  与  $NO_2$  的消耗量随光照强度的增高而加大。

由图 2(a) 可以看出,0~60 min 时,4 组实验的颗粒物数浓度均出现快速增长,150 min 后实验 5 与实验 6 所产生的颗粒物数浓度不再增长,250 min 后还有减少的趋势;实验 7 与实验 8 所产生的颗粒物数浓度在 250 min 后仍具有缓慢增长的趋势。通过实验 5~实验 8 的对比可知,在实验条件下(光照强度 100~400  $\mu W/cm^2$ ) 的同一时间,光照强度越强,产生的颗粒物数浓度就越高;且颗粒物数浓度最大值也最大。由图 2(b) 可以看出,光照强度与颗粒物数浓度最大值之间存在相关性,利用 Origin 软件对



1—实验 5;2—实验 6;3—实验 7;4—实验 8  
(a) 颗粒物数浓度的变化情况



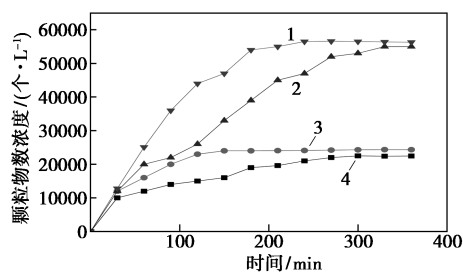
(b) 光照强度与颗粒物数浓度最大值之间的变化情况

图 2 光照强度的影响实验

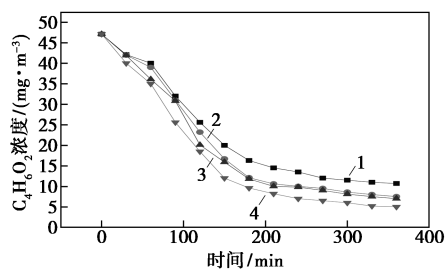
变化情况进行线性拟合分析可得拟合方程  $y = 209.2x + 18\ 987.28$ ,其中  $R^2 = 0.980\ 99$ ,因此,光照强度与颗粒物数浓度最大值之间存在一定的线性关系。这是由于光照导致  $NO_2$  产生更多的 O 原子、臭氧和  $\cdot OH$  自由基等<sup>[18]</sup>,促使  $C_4H_6O_2$  生成 SOA,因此 SOA 多生成于光照强烈的夏季。

### 2.1.3 相对湿度的影响

实验 9~实验 12 的颗粒物数浓度变化情况如图 3 所示。



(a) 颗粒物数浓度的变化情况



(b)  $C_4H_6O_2$  的变化情况

1—实验 9;2—实验 10;3—实验 11;4—实验 12

图 3 相对湿度的影响实验

由图3(a)中可以看出,200 min时4组实验产生的颗粒物数浓度实现增长,实验9与实验10增长迅速;随着相对湿度的增加4组实验产生的颗粒物数浓度最大值也在增加;从第1次监测记录开始,实验9所产生的颗粒物数浓度便一直大于实验12所产生的颗粒物数浓度。270 min后,2组实验所产生的颗粒物数浓度均趋于平缓,并有减少的趋势。由此可见,湿度是影响SOA生成的重要影响因素,高湿度条件下会抑制C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>与NO<sub>2</sub>生成更多的SOA。由图3(b)可以看出,随着相对湿度的增加C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>浓度逐渐降低,结合图3(a)推测,这是由于生成的颗粒物粒径尺度增加,导致生成的颗粒物浓度降低<sup>[19-21]</sup>。

## 2.2 正交实验

在C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>光氧化反应单因素影响实验的基础上,选用主要因素及范围:C[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/C[NO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>(1.8~7.2)、光照强度(100~400 μW/cm<sup>2</sup>)、相对湿度(15.8%~65.7%),设计三因素三水平正交实验<sup>[22]</sup>,用以比较各因素对C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>生成SOA的影响。正交实验因素设计表如表1所示,实验结果如表2所示。

表1 因素设计

因素	相对湿度/ %	光照强度/ (μW·cm <sup>-2</sup> )	C[C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / C[NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>
1	15.8	100	1.8
2	42.1	200	3.8
3	65.7	400	7.2

表2 实验结果

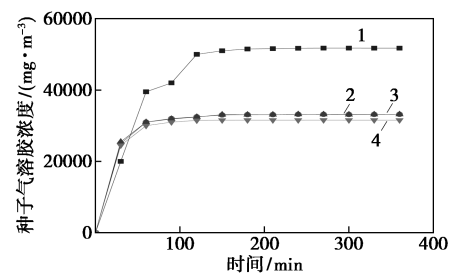
编号	相对 湿度/%	光照强度/ (μW·cm <sup>-2</sup> )	C[C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / C[NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	颗粒物数浓度/ (10 <sup>4</sup> 个·L <sup>-1</sup> )
1	1(15.8)	1(100)	1(1.8)	1.51
2	1	2(200)	2(3.8)	5.17
3	1	3(400)	3(7.2)	9.93
4	2	1	2	2.86
5	2	2	3	6.12
6	2	3	1	3.22
7	3	1	3	3.16
8	3	2	1	2.01
9	3	3	2	8.11
K <sub>1j</sub>	16.61	7.53	6.74	—
K <sub>2j</sub>	12.20	13.30	16.14	—
K <sub>3j</sub>	13.28	21.26	19.21	—

$\bar{K}_1$	5.54	2.51	2.25	—
$\bar{K}_2$	4.07	4.43	5.38	—
$\bar{K}_3$	4.43	7.09	6.40	—
R <sub>j</sub>	1.47	4.58	4.15	—

综上所述,在实验条件下,反应物初始浓度比值、光照强度和相对湿度对SOA生成的影响顺序为光照强度>反应物初始浓度比值>相对湿度。

## 2.3 种子气溶胶的影响实验

实验13~实验16的颗粒物数浓度的变化情况如图4所示。



1—实验13;2—实验14;3—实验15;4—实验16

图4 种子气溶胶影响实验的颗粒物数浓度变化情况

由图4可以看出,种子气溶胶的加入,会在实验初期促进C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>生成SOA;约45 min后,实验14~实验16产生的颗粒物数浓度开始低于实验13,直至实验结束;实验14~实验16产生的颗粒物数浓度比实验13更早进入平缓期。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>与Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O的加入对C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>生成SOA变化的影响差异不大;相比而言,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的影响更大一些。因而,种子气溶胶的加入会对SOA的生成产生影响,初期为促进作用,短时间之后为抑制作用,且3种种子气溶胶对产生SOA影响的大小为:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>≈Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O。这是因为种子气溶胶参与了C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>反应过程,或阻碍了反应过程中某种中间产物的形成<sup>[23-25]</sup>。

## 3 结论

(1)C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>初始浓度比值的增大可提高SOA的生成浓度,且初始浓度比值与产生的SOA浓度最大值之间存在显著的线性关系,R<sup>2</sup>=0.9935;光照强度的增大可提高SOA的生成浓度,且光照强度与产生的SOA浓度最大值之间存在显著的线性关系,R<sup>2</sup>=0.98099;高湿度条件不利于C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>生成更多的SOA。

(2)通过正交实验可知,在实验条件下,反应物初始浓度比值、光照强度和相对湿度对 SOA 生成的影响顺序为:光照强度>反应物初始浓度比值>相对湿度。

(3)种子气溶胶的加入会对 SOA 的生成产生影响,初期为促进作用,短时间之后为抑制作用,且 3 种种子气溶胶对产生 SOA 影响的大小为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 \approx \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

### 参考文献

- [1] Hui L, Liu X, Tan Q, *et al.* VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650(2): 2624–2639.
- [2] Ma J, Chu B, Liu J, *et al.*  $\text{NO}_x$  promotion of  $\text{SO}_2$  conversion to sulfate: An important mechanism for the occurrence of heavy haze during winter in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 233: 662–669.
- [3] 何方辉. VOCs 向 PM2.5 转化机理研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.
- [4] Spiro D, Christos K, Aikaterini L, *et al.* Measurement of formation rates of secondary aerosol in the ambient urban atmosphere using a dual smog chamber system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1336–1343.
- [5] Guo Q, Chen L, Mi J. Atmospheric degradation mechanism of Z/E- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$ , and  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  initiated by OH radicals using a smog chamber with long-path FT-IR at 298 K[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 218: 116991.1–116991.7.
- [6] Li K W, Chen L H, White S J, *et al.* Smog chamber study of the role of  $\text{NH}_3$  in new particle formation from photo-oxidation of aromatic hydrocarbons[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 619–620: 927–937.
- [7] Luo H, Jia L, Wan Q, *et al.* Role of liquid water in the formation of  $\text{O}_3$  and SOA particles from 1, 2, 3-trimethylbenzene [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 217: 116955.1–116955.8.
- [8] Sandoval F, Marroquín R, Jaimes L, *et al.* Effect of hydrocarbons and nitrogen oxides on ozone formation in smog chambers exposed to solar irradiance of Mexico city[J]. *Atmósfera*, 2009, 14(1): 17–27.
- [9] Liu S, Tsonea N T, Zhang Q, *et al.* Influence of relative humidity on cyclohexene SOA formation from OH photooxidation [J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 478–486.
- [10] Song M, Zhang C, Wu H, *et al.* The influence of OH concentration on SOA formation from isoprene photooxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650(1): 951–957.
- [11] 朱敏聪, 徐俊, 黄明强, 等. 氯化钙种子气溶胶对甲苯二次有机气溶胶与氨形成含氮有机物的影响[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(9): 2881–2888.
- [12] 潘晓春. 环境空气中乙酸乙酯的测定[J]. *能源与环境*, 2018, (3): 80–81.
- [13] 王琦. 烟雾箱模拟 1,3-丁二烯- $\text{NO}_x$  的大气光化学反应研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [14] 王姗姗. 挥发性有机物 1,3-丁二烯向二次有机气溶胶转化特性研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
- [15] 鲍恺吉. 复合污染体系下甲苯光化学反应烟雾箱模拟实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [16] Verboon P, Peters G J Y. Applying the generalized logistic model in single case designs: Modeling treatment-induced shifts[J]. *Behavior Modification*, 2020, 44(1): 27–48.
- [17] 黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 等. 大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2551–2557.
- [18] 田森. 乙酸乙酯—臭氧光氧化向二次有机气溶胶(SOA)转化的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
- [19] 徐永福, 贾龙. 实验室模拟研究大气二次有机气溶胶的形成[J]. *大气科学*, 2018, 42(4): 767–785.
- [20] Long J, Yongfu X. Ozone and secondary organic aerosol formation from Ethylene- $\text{NO}$ - $\text{NaCl}$  irradiations under different relative humidity conditions[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2016, 73(1): 81–100.
- [21] Huang M, Lin Y, Huang X, *et al.* Experimental study of particulate products for aging of 1, 3, 5-trimethylbenzene secondary organic aerosol [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6(2): 209–219.
- [22] Zhang X, Liu M Q, Zhou Y D. Orthogonal uniform composite designs [J]. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 2020, 206: 100–110.
- [23] 王姗姗, 任爱玲, 王宁, 等. 种子气溶胶对 1,3-丁二烯臭氧光氧化形成二次有机气溶胶的影响[J]. *煤炭与化工*, 2017, 40(8): 24–30.
- [24] Zhang P, Chen T, Liu J, *et al.* Impacts of  $\text{SO}_2$ , relative humidity, and seed acidity on secondary organic aerosol formation in the ozonolysis of butyl vinyl ether [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(15): 8845–8853.
- [25] Huang M, Hao L, Cai S, *et al.* Effects of inorganic seed aerosols on the particulate products of aged 1,3,5-trimethylbenzene secondary organic aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 152: 490–502. ■