大气中 SO₂ 和 HCOOH 在 CaO 表面的耦合相互作用

吴玲燕^a 佟胜睿^b 葛茂发^{*b}

(^a 中国气象局大气化学重点开放实验室 中国气象科学研究院 北京 100081)

(^b 分子动态与稳态结构国家重点实验室 北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 矿物气溶胶表面非均相反应由于可以改变气溶胶理化性质以及大气痕量气体平衡而成为大气化学的研究热点。然而目前关于痕量气体在矿物气溶胶表面的共同吸附研究却很有限。本研究采用原位漫反射红外光谱研究了大气中 SO₂ 和 HCOOH 在 CaO 表面的耦合相互作用。通过分析红外光谱以及获取动力学曲线发现 SO₂ 和 HCOOH 在 CaO 颗粒物表面非均相反应相互抑制, 同时通入两种气体时表面产物甲酸盐和亚硫酸盐都减少。通过分步实验发现 SO₂ 和 HCOOH 在 CaO 表面的耦合相互作用主要分为两个方面。SO₂ 共同存在时可供吸附的反应活性位点变少从而抑制 HCOOH 在颗粒物表面反应, 导致产物甲酸盐生成量减少。另一方面对于 SO₂ 在 CaO 表面的非均相反应而言, HCOOH 会阻止 SO₂ 在颗粒物表面的非均相反应, 使得表面生成亚硫酸盐减少。

关键词 矿物气溶胶; 非均相反应; 漫反射红外光谱; 甲酸盐; 亚硫酸盐

Synergistic Effect between SO₂ and HCOOH on the Surface of CaO

Wu, Lingyan^a Tong, Shengrui^b Ge, Maofa^{*b}

(^a Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

(^b State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Due to altering the properties of particles and the budget of trace gases, heterogeneous reactions on mineral aerosols become an important subject in the atmospheric chemistry. However, synergistic effects between trace gases on the surface of mineral aerosol are largely uncertain. In this work, the synergistic effect between SO₂ and HCOOH on the surface of CaO was studied using *in situ* Diffusion Reflectance Infrared Fourier Spectroscopy (DRIFTS). From analysing of the spectral features and obtaining the kinetic curves, it is found that the heterogeneous reactions of SO₂ and HCOOH on the surface of CaO blocked each other. In addition, the formate and sulfite decreased when SO₂ and HCOOH were introduced into the reaction chamber simultaneously. Synergistic effect between SO₂ and HCOOH on the surface of CaO was mainly divided into two aspects according to step-by-step experiments. Less reactive sites available for adsorption because of the coexisting of SO₂ inhibited the reaction of HCOOH on the surface of CaO, resulting in the decrease of the formation of formate. On the other hand, HCOOH could prevent SO₂ from reacting with CaO so that the formation of sulfite decreased.

Keywords mineral aerosol; heterogeneous reaction; DRIFTS; formate; sulfite

1 引言

矿物气溶胶(也称作沙尘气溶胶)是对流层颗粒物的重要组成部分之一, 每年约有 1000~3000 Tg 排放到大气中, 约占对流层气溶胶总量的一半^[1,2]。在北京矿物气溶胶约占总颗粒物 32%~67%, 占细粒子(PM_{2.5}) 10%~70%, 在沙尘暴期间分别高达 74%和 90%^[3]。矿物气溶胶不但可以通过直接和间接反射太阳辐射, 影响地球能量平衡和气候变化, 降低大气能见度; 而且可以作为云凝结核, 其浓度变化影响云的光学特性、云量和云的寿命, 具有间接的气候效应^[4]。同时, 矿物气溶胶可以为气态污染

物在其表面发生气-固非均相反应提供活性中心^[5], 促进了大气中一次污染物向二次污染物的转换, 使其表面的非均相研究对全球生物地球化学循环有重要影响。最近大气化学模式研究已经表明沙尘气溶胶可以通过非均相反应过程影响大气化学平衡^[1,6,7]。

SO₂ 作为对流层中主要的含硫气态污染物, 据估计全球近一半的 SO₂ 排放量都被转化成了硫酸盐颗粒^[8-10]。大气中硫酸盐颗粒由于直接影响人类健康同时通过对太阳辐射的直接或间接效应影响大气气候而备受关注^[11,12]。研究者们从外场观测和实验室模拟等方面

* E-mail: gemaofa@iccas.ac.cn; Tel.: 010-62554518

Received December 19, 2014; published January 12, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41405118, 41105085), the Basic Scientific Research Progress of The Chinese Academy of Meteorological Sciences (No. 2014Y007), the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB05010400).

项目受国家自然科学基金(Nos. 41405118, 41105085)、中国气象科学研究院基本科研业务费专项资金(No. 2014Y007)、中国科学院先导专项(Grant No. XDB05010400)资助。

对 SO_2 在矿物气溶胶表面发生的非均相反应做了许多相关研究, 为人们进一步了解矿物气溶胶表面二次硫酸盐气溶胶生成机制提供了一些依据^[4,9]. Dentener 发现在源区 50%~70% 的硫酸盐与矿尘相关, 矿尘气溶胶表面携带有超过全球 10% 的硫酸盐, 同时矿尘气溶胶表面非均相反应时比干沉降更快的 SO_2 清除方式^[1]. 另外, 外场观测发现矿物气溶胶表面上羧酸盐和硫酸盐常常共同存在^[13,14], 但是目前机理不明确. 实验室研究表明大气中共存气态污染物对二次硫酸盐气溶胶的形成可能具有促进或抑制作用^[15~18], 然而目前大部分实验室模拟都是单一气态污染物在典型矿物气溶胶表面的研究, 缺乏共存气体在矿物气溶胶表面的耦合相互作用研究, 限制了人们对硫酸盐形成机制的理解.

因此, 本文选取大气中常见并且可以同时存在的无机酸性气体(SO_2)和有机酸性气体(HCOOH)作为研究对象, 研究其在矿物气溶胶表面的耦合相互作用. 采用漫反射傅里叶变换红外光谱流动反应池方法对比了单独一种气体和两种气体同时作用于矿物气溶胶表面时产物和动力学参数的差别. 为理解接近实际大气环境下矿物气溶胶表面二次气溶胶生成机理提供了帮助.

2 结果与讨论

为了研究 SO_2 和 HCOOH 之间的协同效应, 以下几方面需要考虑: 一、 CaO 与两种气体(HCOOH 和 SO_2)单独反应情况; 二、当 HCOOH 和 SO_2 同时通入并与 CaO 反应时产物变化情况.

2.1 HCOOH 在 CaO 表面上的非均相反应

开始实验之前将 CaO 颗粒放在 DRIFTS 反应池中原位 573 K 加热 3 h. 这个预处理过程可以除去颗粒物表面吸附物质例如水等^[19]. 待已处理过的样品冷却至室温后, 将浓度为 $(1.23 \pm 0.02) \times 10^{14}$ molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 HCOOH 引入 DRIFTS 原位反应池中与预处理的 CaO 颗粒接触反应, 同时用红外光谱原位在线采集颗粒物表面产物光谱. 如图 1 所示, HCOOH 与 CaO 单独反应时原位 DRIFTS 随时间变化情况. 为了避免破坏产物峰的出现, 实验中未人为地扣除反应池外部空气中水蒸气吸收峰, 因此谱图中 $1500 \sim 1700$ cm^{-1} 之间会出现部分噪声. 当通入 HCOOH 后, $1700 \sim 1200$ cm^{-1} 范围内开始出现一系列的吸收峰. 通过查阅涉及甲酸反应的文献对这些吸收峰进行了归属^[20~22], 认为这些特征峰都与表面甲酸盐峰一致. 位于 1345 cm^{-1} 处峰与 1378 cm^{-1} 肩峰分别归属于 OCO 的对称伸缩振动 [$\nu_s(\text{OCO})$] 和 C-H 的面内弯曲振动 [$\delta(\text{CH})$], 这与在其它 CaO 上的峰相符^[21]. 1596 cm^{-1} 处宽峰对应于 OCO 的非对称伸缩振动 ($\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$)^[21], 表明表面生成了甲酸盐. 位于 2720 cm^{-1} 处峰为 OCO 对称伸缩振动 (1345 cm^{-1}) 和 C-H 面外弯曲振动 (1378 cm^{-1}) 之间的组频峰. 而 2944 cm^{-1} 处峰为

OCO 非对称伸缩振动 (1596 cm^{-1}) 和 C-H 面外弯曲振动 (1378 cm^{-1}) 之间的组频峰. 位于 2848 cm^{-1} 处峰归属于 C-H 的伸缩振动. 因此, 整个反应过程中 HCOOH 分子与 CaO 反应生成了甲酸盐.

图 1 HCOOH 与 CaO 单独反应时原位 DRIFTS 谱图

Figure 1 *In situ* DRIFTS spectra of HCOOH adsorption on CaO particles as a function of time

2.2 SO_2 在 CaO 表面上的非均相反应

单独通入 SO_2 与 CaO 反应的红外谱图随反应时间变化情况如图 2 所示. 298 K 时一旦 SO_2 [$(1.23 \pm 0.02) \times 10^{14}$ molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$] 吸附到 CaO 颗粒上, $750 \sim 1100$ cm^{-1} 区域内位于 940 cm^{-1} 处出现一个新的宽峰并伴随着 982 和 902 cm^{-1} 两个肩峰出现, 随着反应时间的增加这些峰高增大. 根据以往文献报道^[23~25], 这些峰都归属于亚硫酸根. 位于 982 和 940 cm^{-1} 处的峰分别与亚硫酸根离子的 ν_1 振动 (970 cm^{-1}) 和 ν_3 振动 (930 cm^{-1}) 接近. 而 Nickless^[26] 认为亚硫酸根属于 C_{3v} 点群, ν_3 吸收峰可能发生裂分, 导致在 940 cm^{-1} 吸收峰附近出现了 902 cm^{-1} 肩峰. 因此, 单独 SO_2 与 CaO 颗粒反应时在颗粒物表面生成亚硫酸根.

图 2 单独 SO_2 通入与 CaO 反应的红外谱图随反应时间变化情况

Figure 2 *In situ* DRIFTS spectra of SO_2 adsorption on CaO particles as a function of time

2.3 HCOOH 和 SO₂ 在 CaO 表面上的共同吸附

2.3.1 HCOOH 和 SO₂ 同时通入漫反射反应池

在这个实验中气相 HCOOH $[(1.23 \pm 0.02) \times 10^{14} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}]$ 和 SO₂ $[(1.23 \pm 0.02) \times 10^{14} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}]$ 同时通入漫反射反应池中并与 CaO 颗粒反应. 共同吸附过程中的红外谱图随时间变化情况如图 3(a)所示. 从谱图中可以发现, 随着反应时间的增加甲酸盐特征峰(1345, 1596, 2720, 2848 和 2944 cm⁻¹)开始出现. 与此同时, 亚硫酸根峰(940 cm⁻¹)也在谱图中出现. 这就说明同时通入 HCOOH 和 SO₂ 时, CaO 颗粒物表面生成的产物为甲酸盐和亚硫酸盐, 与两种气体单独通入反应时产物是一样的. 为了对比产物最终生成量, 将同时通入 HCOOH 和 SO₂ 反应 200 min 的红外谱图和两种气体单独反应 200 min 后的红外谱图放在一起进行比较, 如图 3(b)所示. 从三张谱图中甲酸盐和亚硫酸盐的特征峰可以看出, 与单独反应情况相比, 同时通入两种反应气体时甲酸盐和亚硫酸盐最终的生成量都有所下降.

图3 (a) HCOOH 和 SO₂ 同时通入反应池中与 CaO 颗粒反应的红外光谱图随时间变化趋势; (b) 同时通入 HCOOH 和 SO₂ 两种气体反应 200 min 后的红外谱图与这两种气体单独反应 200 min 的对比

Figure 3 (a) IR spectra of the surface species when CaO particles simultaneously exposed to SO₂ and HCOOH, (b) IR spectra of the surface species when CaO particles simultaneously exposed to different gases for 200 min

为了更清楚地了解整个反应过程中甲酸盐和亚硫酸盐生成量的变化趋势, 我们获取了两种产物的生成动力学曲线. 图 4(a) 为单独通入甲酸以及同时通入 HCOOH 和 SO₂ 两种情况下, 甲酸根特征吸收峰的积分面积(2790~2905 cm⁻¹)随时间变化曲线. 从图中可以看出, 反应初始阶段两种情况下甲酸根生成速率以及量都相差不大. 然而当反应进行到 50 min 时, 单独通入 HCOOH 时甲酸盐可以继续增长, 而同时通入两种气体时表面甲酸盐已经开始出现饱和. 反应进行至 200 min 时, 单独通入 HCOOH 和同时通入两种气体的甲酸盐都达到饱和, 但是同时通入两种气体反应时, 颗粒物表面甲酸盐相对单独 HCOOH 反应时量更少.

图4 (a) CaO 颗粒单独与 HCOOH 反应, 以及同时与 HCOOH 和 SO₂ 反应时的甲酸盐(2790~2905 cm⁻¹)生成的动力学曲线; (b) CaO 颗粒单独与 SO₂ 反应, 以及同时与 HCOOH 和 SO₂ 反应时的亚硫酸盐(1100~820 cm⁻¹)生成的动力学曲线

Figure 4 (a) Dynamic changes in the integrated absorbance area of formate (2790~2905 cm⁻¹) for CaO particles exposed to HCOOH alone and to both SO₂ and HCOOH. (b) Dynamic changes in the integrated absorbance area of sulfite (1100~820 cm⁻¹) for CaO particles exposed to SO₂ alone and to both SO₂ and HCOOH

SO₂ 单独通入以及 SO₂ 和 HCOOH 两种气体同时通入时颗粒物表面亚硫酸盐生成的动力学曲线, 如图 4(b) 所示. 从动力学曲线可以发现初始阶段亚硫酸盐生成速率接近, 但是当反应进行到 25 min 左右时, 只通 SO₂ 反

应的情况下表面亚硫酸盐继续增加, 而同时通入 HCOOH 和 SO₂ 两种气体时亚硫酸盐停止增加并有小幅度地减少. 从两种情况反应 200 min 时的情况来看, 单独通入 SO₂ 表面生成的亚硫酸盐量大约是同时通入 HCOOH 和 SO₂ 两种气体的 2 倍. 由此可以初步判断, 当两种气体同时通入时, HCOOH 和 SO₂ 在 CaO 颗粒表面可能存在相互竞争或抑制, 导致两种产物量都少于单独反应时的量.

2.3.2 先通入 HCOOH, 后通入 SO₂

为了详细探讨 HCOOH 和 SO₂ 在 CaO 颗粒上共同吸附反应, 采用分步实验研究此过程中两种气体的相互作用. 当 HCOOH 单独通入反应体系时, 反应 80 min 后表面的红外谱图如图 5(a) 中黑色谱图所示, 谱图中对应都为表面甲酸盐的特征吸收峰(1345, 1596, 2720, 2848 和 2944 cm⁻¹). 之后停止通入 HCOOH 气体并用合成空气(21% O₂ 和 79% N₂)吹扫颗粒表面约 45 min, 此过程中甲酸盐不再增长且保持稳定. 吹扫完后通入 SO₂ 气体至反应池中, 反应约 75 min 后, 颗粒物表面红外谱图如图 5(a) 中红色谱图所示, 发现此谱图与单独通入 HCOOH 的红外谱图基本一致, 甲酸盐峰强没有明显变

图 5 (a) 分步实验(先通 HCOOH 后通 SO₂)中 CaO 表面产物的红外谱图; (b) 分步实验中甲酸盐积分曲线(2790~2905 cm⁻¹)随反应时间的变化

Figure 5 (a) *In situ* DRIFTS spectra of surface products for CaO particles exposed sequentially to HCOOH and then SO₂; (b) Integrated absorbances of formate (2790~2905 cm⁻¹) as a function of reaction time

化同时没有发现新峰出现. 整个过程中也未观察到明显的亚硫酸盐吸收峰. 这说明经过与 HCOOH 反应后的 CaO 颗粒反应活性降低, 几乎不再与 SO₂ 发生反应. 图 5(b) 为整个分步实验(先通 HCOOH 后通 SO₂)中甲酸盐积分面积随反应时间变化. 从图中可以看出停止通入 HCOOH 气体后, 甲酸盐几乎没有增长, 之后通入 SO₂ 对表面甲酸盐的量也影响不大.

2.3.3 先通入 SO₂, 后通入 HCOOH

变更 HCOOH 和 SO₂ 通入反应池中顺序, 此次先通入 SO₂, 后通入 HCOOH. 如图 6 中所示, 黑色谱图为先只通 SO₂ 气体反应 60 min 后的红外谱图. 如上文所述, 位于 940 cm⁻¹ 处的宽吸收峰对应的都是亚硫酸盐. 反应 60 min 后停止通 SO₂ 气体并用合成空气吹扫颗粒物表面 60 min, 使得管路中不再有 SO₂ 气体残留. 之后往反应池中引入 $(1.23 \pm 0.02) \times 10^{14}$ molecules·cm⁻³ HCOOH 气体进行反应, 反应 100 min 后的红外谱图如图 6 中红色谱图所示, 从谱图中可以看出, 940 cm⁻¹ 宽峰减弱, 而开始出现一些甲酸盐的特征吸收峰(1345, 1596, 2720, 2848 和 2944 cm⁻¹).

图 6 分步实验(先通 SO₂ 后通 HCOOH)中表面产物的红外谱图
Figure 6 *In situ* DRIFTS spectra of surface products for CaO particles exposed sequentially to SO₂ and then HCOOH

为了更清楚地了解整个分步试验中产物亚硫酸盐和甲酸盐生成量的变化趋势, 对两者的特征峰进行分析, 获取动力学曲线, 如图 7 所示. 从图 7(a) 中可以看出, 对于亚硫酸根而言, 仅通入 SO₂ 进行反应时, 亚硫酸根快速生成, 反应进行至 40 min 后反应开始变缓. 进行至 60 min 停止通入 SO₂ 气体, 表面亚硫酸盐不再增加. 用合成空气吹扫时对表面亚硫酸盐也影响不大. 之后向反应池中引入甲酸气体, 发现表面亚硫酸盐开始减少, 且减少约一半后不再变化. 与此同时表面甲酸盐开始生成, 从图 7(b) 中可以看出 HCOOH 在颗粒物表面反应 80 min 后甲酸盐的积分面积约为 0.5. 而对比甲酸单独与颗粒物反应 80 min 的情况(如图 4(a) 所示), 单独反应时积分面积约为 0.9, 此值高于分步实验中甲酸盐的

积分面积. 这就说明 SO_2 与 CaO 颗粒反应后会抑制 HCOOH 在颗粒物表面的进一步反应.

图 7 CaO 颗粒分步暴露于 SO_2 和 HCOOH 气体中(先通 SO_2 后通 HCOOH)时, (a)表面亚硫酸盐($1100\sim 820\text{ cm}^{-1}$)和(b)甲酸盐的积分面积随时间变化情况

Figure 7 (a) Integrated absorbances of sulfite ($1100\sim 820\text{ cm}^{-1}$) and (b) Integrated absorbances of formate ($2790\sim 2905\text{ cm}^{-1}$) as a function of reaction time when CaO particles exposed sequentially to SO_2 and then HCOOH

3 结论

本文主要采用漫反射红外光谱原位在线反应技术研究了无机气体(SO_2)和有机气体(HCOOH)在 CaO 颗粒物表面的共同吸附. SO_2 和 HCOOH 在 CaO 表面的耦合相互作用主要分为两个方面. 对 HCOOH 在 CaO 表面非均相反应而言, SO_2 共同存在时可供吸附的反应活性位点变少从而抑制 HCOOH 在颗粒物表面反应, 从而使产物甲酸盐生成量减少. 另一方面对于 SO_2 在 CaO 表面的非均相反应而言, HCOOH 会阻止 SO_2 在颗粒物表面的非均相反应, 使得表面生成亚硫酸盐减少. 总之, 两种气体共同存在时由于两种气体之间的竞争以及相互抑制使得反应动力学与两种气体单独通入反应时不一样. 这为深入理解实际大气中大气化学过程提供了帮助, 弥补了只研究单一气态污染物在矿物气溶胶表面非均相反应对了解二次气溶胶形成机理不全面的缺陷.

4 实验部分

实验中用到的气态甲酸 ($1.23\pm 0.02\times 10^{14}\text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$) 是通过将甲酸 (>97%, Alfa Aesar) 用 N_2 (>99.999%, Beijing Tailong Electronics Co., Ltd) 稀释到一个玻璃瓶中并用压力传感器 (MKS 627B, 0-1000 Torr) 监视瓶中压力获得. SO_2 (99.9%, Beijing Huayuan Gas Chemical industry Co., Ltd.) 在使用前通过 N_2 (>99.999%, Beijing Tailong Electronics Co., Ltd) 稀释到所需浓度. O_2 和 N_2 在进入反应系统前都用硅胶和分子筛进行干燥, 从而使得气体相对湿度小于 1%. 所有气体在进入反应池前都充分混匀, 形成 400 sccm 的合成空气 (21% O_2 and 79% N_2). 漫反射红外傅里叶变换光谱流动反应池在我们之前的文章中已经作了详细说明^[27], 此处不再赘述. 为了得到较好的重复性, 每次往不锈钢样品池 (直径: 10 mm, 厚: 0.5 mm) 中放入约 16 mg 的 CaO 颗粒并抹平. 实验中所用 CaO 购自 Alfa Aesar 化学试剂公司, 纯度为 99.95%, 形状为白色粉末状. 实验开始之前, CaO 粉末在合成空气中原位 573 K 加热 3 h. 当样品温度降至室温 (298 K) 时, 稳定后采集未反应的颗粒物的红外光谱, 通入反应气体后所采的光谱都以此为背景光谱. 光谱范围为 4000 到 650 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 为了提高信噪比每张红外谱采集 100 次后取平均值, 时间分辨约为 40 s. 通入反应气体后开始采集谱图, 每个实验持续时间为 200 min.

References

- [1] Dentener, F. J.; Carmichael, G. R.; Zhang, Y.; Lelieveld, J.; Crutzen, P. J. *J. Geophys. Res., Atmos.* **1996**, *101*, 22869.
- [2] Harrison, S. P.; Kohfeld, K. E.; Roelandt, C.; Claquin, T. *Earth-Sci. Rev.* **2001**, *54*, 43.
- [3] Han, L. H.; Zhuang, G. S.; Sun, Y. L.; Wang, Z. F. *Science in China* **2005**, *35*, 237. (韩力慧, 庄国顺, 孙业乐, 王自发, 中国科学, **2005**, *35*, 237.)
- [4] Usher, C. R.; Michel, A. E.; Grassian, V. H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4883.
- [5] 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.; Poeschl, U.; Riipinen, I.; Rossi, M. J.; Rudich, Y.; Wagner, P. E.; Winkler, P. M.; Worsnop, D. R.; O' Dowd, C. D. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 10561.
- [6] Jacob, D. J. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2131.
- [7] Zhang, Y.; Carmichael, G. R. *J. Appl. Meteorol.* **1999**, *38*, 353.
- [8] Levin, Z.; Ganor, E.; Gladstein, V. *J. Appl. Meteorol.* **1996**, *35*, 1511.
- [9] Crowley, J. N.; Ammann, M.; Cox, R. A.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Mellouki, A.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Wallington, T. J. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 9059.
- [10] Adams, J. W.; Rodriguez, D.; Cox, R. A. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 2679.
- [11] Laskin, A.; Gaspar, D. J.; Wang, W. H.; Hunt, S. W.; Cowin, J. P.; Colson, S. D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Science* **2003**, *301*, 340.
- [12] Bauer, S. E.; Mishchenko, M. I.; Laci, A. A.; Zhang, S.; Perltwitz, J.; Metzger, S. M. *J. Geophys. Res., Atmos.* **2007**, *112*, D06307.
- [13] Deng, C.; Zhuang, G.; Huang, K.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, Q.; Liu, T.; Sun, Y.; Guo, Z.; Fu, J. S.; Wang, Z. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 7319.
- [14] Lee, S. H.; Murphy, D. M.; Thomson, D. S.; Middlebrook, A. M. *J. Geophys. Res., Atmos.* **2002**, *107*, 4003.
- [15] Liu, C.; Ma, Q.; Liu, Y.; Ma, J.; He, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1668.

- [16] Wu, L. Y.; Tong, S. R.; Zhou, L.; Wang, W. G.; Ge, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3972.
- [17] Ullerstam, M.; Johnson, M. S.; Vogt, R.; Ljungstrom, E. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 2043.
- [18] Ma, Q.; Liu, Y.; He, H. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6630.
- [19] Koretsky, C. M.; Sverjensky, D. A.; Salisbury, J. W.; Daria, D. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 2193.
- [20] Glisenti, A. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3671.
- [21] Busca, G.; Lamotte, J.; Lavalley, J. C.; Lorenzelli, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5197.
- [22] Busca, G.; Lorenzelli, V. *J. Catal.* **1980**, *66*, 155.
- [23] Martin, M. A.; Childers, J. W.; Palmer, R. A. *Appl. Spectrosc.* **1987**, *41*, 120.
- [24] Low, M. J. D.; Goodsel, A. J.; Takezawa, N. *Environ. Sci. Technol.* **1971**, *5*, 1191.
- [25] Babaeva, M. A.; Tsyganenko, A. A.; Filimonov, V. N. *Kinet. Catal.* **1984**, *25*, 787.
- [26] Nickless, G. *Inorganic Sulfur Chemistry*, Elsevier, New York, **1968**.
- [27] Wu, L. Y.; Tong, S. R.; Wang, W. G.; Ge, M. F. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 6593.

(Zhao, X.)