

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究	唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)
南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析	薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)
2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征	李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)
结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟	郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)
2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析	沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翥 (1662)
移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO ₂ 的时空分布	李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)
秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)
连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制	窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)
我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平	于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)
巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响	马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)
京杭大运河(杭州段)典型断面水生植物多样性调查及其与水环境相关性研究	陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)
合肥市区典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价	李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)
重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算	潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)
千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价	唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)
九龙江流域潜在病原菌污染分析	侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)
江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响	刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)
鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征	简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)
典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征	姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)
基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析	席庆, 李兆富, 罗川 (1773)
混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究	孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)
不同波长和强度光照对水体汞还原的影响	李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)
地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响	杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)
溴氧化铋可见光催化降解高效氯氟酯的研究	彭一荣, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)
石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究	常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)
电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究	卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)
典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋	甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)
颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制	何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)
石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究	周贵忠, 王兆丰, 王珣, 李文倩, 李少香 (1832)
酞基甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用	张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)
FePMo ₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究	王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)
实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究	杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)
SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究	龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)
不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响	尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)
黄原酸化废弃污泥吸附 Cu ²⁺ 研究	岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)
轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究	薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)
不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能	黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)
北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究	李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)
泰州市区重金属污染的藜袋法与路生法评价研究	陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)
放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响	王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)
苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响	王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)
重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究	王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)
上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征	奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)
不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³ C 连续标记法	谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)
污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究	郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)
石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究	李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)
大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究	虞俊超, 王宝盛, 王亚韩, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)
应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性	周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)
氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究	王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)
吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制	黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立椿, 王惜若 (1974)
牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究	焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)
针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响	杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)
城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究	王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)
铈插层黏土负载铁催化剂在 H ₂ S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究	孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)
脱硫类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征	祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)
固定污染源排气中 PM _{2.5} 采样方法综述	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)
产甲烷微生物研究概况	李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)
《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)	

连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制

窦健^{1,2}, 花磊¹, 侯可勇¹, 蒋蕾^{1,2}, 谢园园^{1,3}, 赵无垠^{1,3}, 陈平^{1,3}, 王卫国¹, 田地², 李海洋^{1,2*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春 130061; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 搭建了一套化学电离飞行时间质谱仪用于连续测量大气·OH。该仪器采用了基于⁶³Ni放射源的双管正交式结构大气压化学电离源电离大气中的·OH, 最大程度地避免了试剂气体电离及滴定、转化反应间的相互干扰。⁶³Ni放射源首先电离 HNO₃ 试剂气体得到试剂离子 NO₃⁻, ·OH在反应管中与 SO₂ 反应最终转化为 H₂SO₄, NO₃⁻ 与 H₂SO₄ 发生化学电离反应生成 HSO₄⁻ 离子, 进入到质谱仪中进行检测, 通过测量 NO₃⁻ 与 HSO₄⁻ 离子的强度, 利用化学电离反应方程可直接计算出大气中 OH 的浓度。所研制仪器用于实验室内·OH的在线检测, 在 5 s 内测得·OH的浓度为 1.6 × 10⁶ 个·cm⁻³, 实验结果显示该仪器可用于原位连续测量大气中的超痕量自由基。

关键词: 大气压化学电离; 飞行时间质谱仪; 负离子; ·OH; 连续测量

中图分类号: X851 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1688-06 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.05.008

Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical

DOU Jian^{1,2}, HUA Lei¹, HOU Ke-yong¹, JIANG Lei^{1,2}, XIE Yuan-yuan^{1,3}, ZHAO Wu-duo^{1,3}, CHEN Ping^{1,3}, WANG Wei-guo¹, TIAN Di², LI Hai-yang^{1,2}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A home-made chemical ionization time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) has been developed for continuous measurements of atmospheric hydroxyl radical. Based on the atmospheric pressure chemical ionization technique, an ionization source with orthogonal dual tube structure was adopted in the instrument, which minimized the interference between the reagent gas ionization and the titration reaction. A ⁶³Ni radioactive source was fixed inside one of the orthogonal tubes to generate reactant ion of NO₃⁻ from HNO₃ vapor. Hydroxyl radical was first titrated by excess SO₂ to form equivalent concentrations of H₂SO₄ in the other orthogonal tube, and then reacted with NO₃⁻ ions in the chemical ionization chamber, leading to HSO₄⁻ formation. The concentration of atmospheric hydroxyl radical can be directly calculated by measuring the intensities of the HSO₄⁻ product ions and the NO₃⁻ reactant ions. The analytical capability of the instrument was demonstrated by measuring hydroxyl radical in laboratory air, and the concentration of the hydroxyl radical in the investigated air was calculated to be 1.6 × 10⁶ molecules·cm⁻³, based on 5 seconds integration. The results have shown that the instrument is competent for in situ continuous measurements of atmospheric trace radical.

Key words: atmospheric pressure chemical ionization; time-of-flight mass spectrometer; negative-ion; hydroxyl radical; continuous measurements

近年来,我国多个大中型城市频繁出现灰霾天气,严重影响人们的身体健康^[1~3],这种状况的产生,与大气中不断增加的 CO、NO_x、碳氢化合物、挥发性有机物(VOCs)以及其它痕量污染物密切相关^[4~11]。这些环境污染物通过与大气中的氧化剂反应造成更为严重的空气污染。氢氧自由基(·OH)是大气化学中最活跃的氧化剂,能与大气中绝大多数组分发生化学反应,是大气化学反应的主要引发剂和催化剂,酸雨、对流层臭氧平衡、城市光化学烟雾,以及二次气溶胶形成等过程都有·OH和 HO₂ 自由基的参与^[12~18]。大气中的 VOCs,例如大气中的

甲烷(CH₄),可以快速与·OH反应生成可溶解氧化物 CH₂O、CH₃COOH 发生沉降,每年排入大气中的 CH₄ 的量为 5.15 × 10¹⁴ g,而每年·OH氧化的 CH₄ 的量为 4.45 × 10¹⁴ g,占 CH₄ 总量的 80% 以上^[19]。从某种程度来看,·OH决定了这些组分在大气中的寿命和浓度。

在低空对流层中,·OH的主要来源有两个:一是 O₃ 在 320 nm 光波下的光解,二是 HO₂ 与氮氧化物

收稿日期: 2013-07-25; 修订日期: 2013-09-06

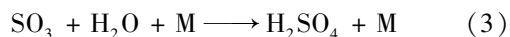
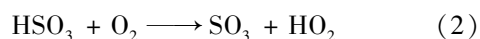
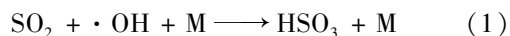
作者简介: 窦健(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为在线质谱监测技术, E-mail: doujian1217@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: hli@dicp.ac.cn

以及臭氧的反应. ·OH的平均寿命通常为几秒甚至更短,而它在对流层的最大浓度仅有 $10^6 \sim 10^7$ 个· cm^{-3} ^[20],因此,对于·OH的检测十分困难.

目前,在线测量对流层中·OH的方法主要有以下6种^[21]:气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)、差分吸收光谱技术(DOAS)、 ^{14}CO 示踪技术、水杨酸吸收技术、自旋捕获技术以及化学电离质谱技术(CIMS). FAGE作为一种在低压条件下测量·OH的激光诱导荧光技术(LIF),由于系统结构复杂,装置笨重,不利于开展现场测量. 此外,压力的降低,既会增加·OH出现光学饱和现象的几率,也可能改变·OH的转动分布情况^[22]. DOAS是利用空气中的分子气体的窄带吸收特性及强度来鉴别气体成分、推演气体浓度的一种技术. 相比其他方法,DOAS不需要校正,对·OH浓度的检测更精确. 可是,其激光系统价格昂贵,数据处理过程复杂. ^{14}CO 示踪技术是一种利用光稳态对·OH进行研究的方法,但鉴于它需要分别测量 ^{14}CO 、 $^{14}\text{CO}_2$ 的浓度,实际操作较为繁杂^[21,23,24]. 水杨酸吸收技术和自旋捕获技术,则由于其在检测中所需的时间均大于20 min,从而不适合应用于·OH的连续在线检测.

CIMS是一种利用·OH的化学特性对其进行检测的技术. 在所有外场测量·OH的技术中,CIMS的灵敏度是最高的,其检测限(LOD)可达到 10^5 分子· cm^{-3} ,单次测量时间小于1 min. CIMS对·OH进行测量的关键在于通过过量的 SO_2 将其滴定,从而把·OH全部转化为 H_2SO_4 ,再用 NO_3^- 离子通过化学电离方法把 H_2SO_4 电离为 HSO_4^- 离子,最终通过测量得到 NO_3^- 与 HSO_4^- 离子的强度,完成对·OH的检测^[25]. 其基本原理如下:



目前,CIMS中普遍采用了四极杆质量分析器(QMS),其结构相对简单,而且有大量的商品化产品可供选择. 但是QMS是单一 m/z 选择器,测量不同 m/z 离子时需要改变QMS的射频电源的频率. 当需要同时测量多个离子时,每个离子的利用率就要降低. 为此,笔者采用飞行时间质量分析器(TOFMS)对·OH进行检测,它可以在一次采集过程中同时完成对于 NO_3^- 离子及 HSO_4^- 离子的测量. TOFMS的这种多离子同时测量的能力,不仅大大缩

短了检测时间,而且避免了分时间段对不同离子进行检测时,由仪器系统及外界环境波动所引起的误差,提高了测量的准确性. 本研究基于CIMS的检测原理,设计了在线化学电离源,以垂直加速飞行时间质谱(oa-TOFMS)作为不同质荷比化合物的分析器,研制了一台用于原位连续测量大气活性自由基的负离子飞行时间质谱仪.

1 材料与方法

1.1 试剂

浓硝酸(浓度65%~68%,天津市科密欧化学试剂有限公司), SO_2 (浓度0.99%,大连大特气体有限公司),丙烷(分析纯,大连大特气体有限公司). 实验中所用的吹扫气与稀释载气均为经分子筛与干燥管处理过的压缩空气.

1.2 仪器结构

图1是自行研制的大气压化学电离源负离子 oa-TOFMS 的结构示意,它主要包括4个部分:离子源、离子调制系统、飞行时间质量分析器、信号采集处理系统. ·OH在离子源中经过大气压条件下的滴定、化学电离后,转化成负离子 HSO_4^- ,产生的离子通过一个孔径为 $\Phi 400 \mu\text{m}$ 的 Sampler 小孔进入到质谱中. 随后,离子在离子调制系统中的射频四级杆、静电透镜的作用下,最终被整形成一个长方形截面的离子束引出至飞行时间质量分析器中进行检测. 仪器正常工作时,Sampler 和 Skimmer1 之间腔体的真空由一台抽速为 $7 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的机械泵(Agilent Triscroll™ 600)维持,其真空度约为150 Pa;离子调制系统内射频四极杆腔体连接有一台抽速为 $300 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的分子泵(Hipace 300,德国 Pfeiffer 公司),真空度维持在1 Pa左右;而飞行时间质量分析器腔体则通过一台抽速为 $1200 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的分子泵(FF-200/1200C,北京中科科仪公司)来保证 $4.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的高真空环境. 两台分子泵共同使用一台抽速为 $7 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的机械泵(Agilent Triscroll™ 600)作为前级泵. 飞行时间质量分析器采用垂直加速直线式的结构,无场飞行区长度为790 mm.

1.3 进样系统及电离源

仪器采用了双管正交式大气压化学电离源设计,其结构如图2所示. 自由基的滴定、转化反应与 NO_3^- 试剂离子的产生分别在两个相互独立且夹角为 90° 的管路中进行. 其中,滴定、转化反应管长122 mm,直径15 mm;试剂离子产生管长59 mm,直径8 mm. 放射性活度为5 mCi 的 ^{63}Ni 放射源固定在

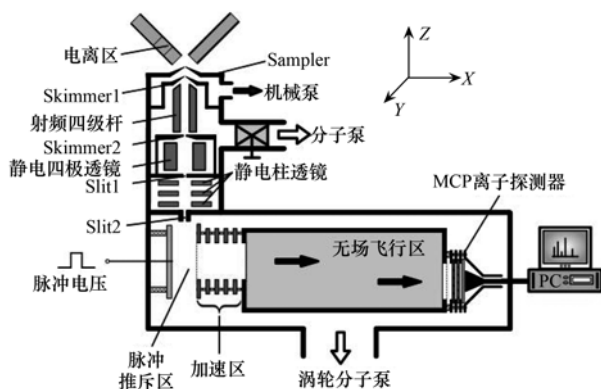


图1 ·OH化学电离飞行时间质谱仪 (TOFMS) 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ·OH radical chemical ionization time-of-flight mass spectrometer (TOFMS)

试剂离子产生管内,距离化学电离反应区6 mm。端盖电极、聚焦环电极和Sampler之间有聚四氟乙烯绝缘垫间隔,构成相对密闭的电离区结构。尾气出口连接有尾气泵,通过调节尾气泵的抽速来控制大气·OH气体样品的进样量。

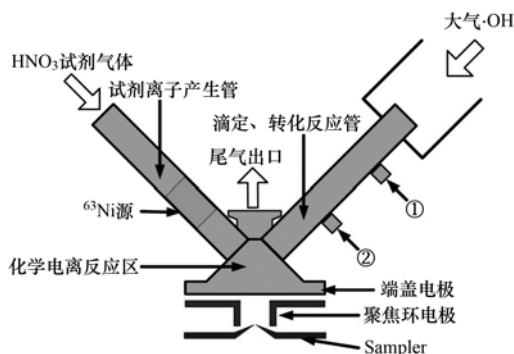


图2 仪器的滴定、转化反应管及电离源内部结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the titration and ionization system of the instrument

进行检测时,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的浓 HNO_3 顶空吹扫气,经过流速为 $550\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的载气稀释后作为反应试剂气体,进入 ^{63}Ni 放射源电离。控制尾气泵的抽速,将进入到滴定、转化反应管的空气的流量维持在 $850\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。根据管道中气体介质的雷诺数计算公式 $Re = \rho vd/\eta$ (式中, v 、 ρ 、 η 分别为流体的流速、密度与黏性系数, d 为管道直径),内径为 $\Phi 15\text{ mm}$ 的反应管内气流的雷诺数小于200,呈现为稳定的层流,在最大程度上避免了·OH与反应管的管壁碰撞造成的损失。

实验中,滴定与转化反应的试剂气体 SO_2 由管壁上内径为 $\Phi 2\text{ mm}$ 的小孔①以 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速进入到反应管中,与空气中的·OH混合,最终将其

转化为 H_2SO_4 进入到化学电离反应区中(图2)。除此之外,还在小孔①中以 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速间隔通入丙烷(C_3H_8),由于·OH与 C_3H_8 的反应速度比与 SO_2 的反应速度快,因此在通入 C_3H_8 时,·OH完全被 C_3H_8 消耗掉,从而得到背景谱图。但是由反应式(2)可以看出,在滴定、转化过程中生成了中间产物 HO_2 。不仅如此,日间环境气体中 HO_2 自由基的浓度通常比·OH的浓度高1~2个数量级。在有NO存在时,会发生如反应式(5)所示的反应生成·OH,从而影响·OH的检测^[20]。



为了减小由此带来的影响,在沿气流方向距离小孔①14 mm,内径同样为 $\Phi 2\text{ mm}$ 的小孔②中,以 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通入过量的 C_3H_8 ,来消除由此产生的·OH。与此同时,在电离区内产生的以 NO_3^- 和 $\text{HNO}_3\cdot\text{NO}_3^-$ 为主的负离子在电场和载气的共同作用下也进入化学电离反应区。 NO_3^- 和 H_2SO_4 在反应区内通过离子分子反应生成 HSO_4^- ,并由Sampler小孔进入到质谱中检测。

在这种进样系统及电离源结构中,试剂离子的产生以及·OH的滴定、转化反应分别在不同的管路中进行,互不干扰,有利于对其进行精确地控制。化学电离反应区位于进样Skimmer的正上方,使产物离子在第一时间进入到质谱中,最大程度地缩短了其在大气压条件下传输的距离,有效地减少了损失。

1.4 离子调制系统

图1中Skimmer1与Slit2之间的部分,为仪器的离子传输及调制系统,由低压射频四级杆、静电四级透镜以及静电柱透镜这3个部分组成,其作用是将经Sampler进入到质谱中的离子整形成为扁平状的长方形截面离子束,再通过Slit2垂直引出至飞行时间质量分析器的加速区中。

低压射频四级杆作为大气压电离源与质谱仪之间的传输装置,通过碰撞聚焦减小了离子传输过程中的空间分散,抑制了真空差分时离子的扩散。射频四级杆工作在1 Pa左右的气压条件下,由四根相互平行,内切圆半径 $r_0 = 2.615\text{ mm}$,杆半径 $r_c = 3\text{ mm}$,杆长 $L = 143\text{ mm}$ 的不锈钢杆组成,固定于Skimmer1下方4 mm处,且每根射频四级杆靠近Skimmer1的端面,都被切削成 45° 角,以保证其能够与Simmer1有效的配合,进而为通过Skimmer1的离子提供一个更大的接收角度。正常工作时,射频四

级杆的工作电压 $V_{pp} = 78.4 \text{ V}$, 频率 $f = 625 \text{ kHz}$. 经过射频四级杆调制整形的离子, 其能量发散接近于气体分子热运动的水平, 且沿轴线会聚成直径小于 1 mm 的离子束.

静电四极透镜位于射频四级杆下方 17 mm 处, 为 4 根直径 20 mm , 长度 40 mm 的圆柱电极. 正常工作时, X 方向的两根相对电极所加电压均为 -16 V , 而 Y 方向两电极所加电压均为 -13 V . 这使得通过静电四极透镜的离子束, 在 X 方向上得到压缩, 束截面由圆形变成长方形, 从而更大程度的通过 Slit1 与 Slit2.

与四级透镜不同, 静电柱透镜由 6 块高光洁度的不锈钢长方体组成. 如图 1 中所示, 6 块电极沿 X 轴方向被分为左右对称的两组, 每组 3 块, 组间距离为 10 mm . 所有电极均为 $40 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的长方体, 且组内相邻电极间由厚度 2 mm 的绝缘层隔开. 静电柱透镜可以使穿过的离子束, 在 X 轴方向上被准直. 不仅如此, 它还可以在在一定程度上弥补离子调制系统与质量分析器之间的装配误差. 图 3 为整个静电透镜离子束整形系统的 SIMION 软件模拟. 最终进入到质量分析器的离子束截面大小约为 $2 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$.

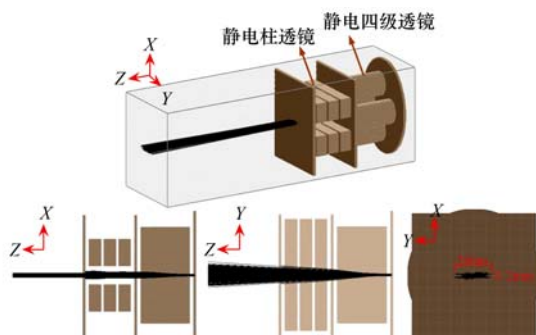


图 3 静电透镜离子束整形系统中离子飞行轨迹的 SIMION 软件模拟示意

Fig. 3 Simulation of the trajectories for the electrostatic lens with SIMION

2 结果与讨论

2.1 质谱的分辨率

在对整套飞行时间质谱仪的电压参数、离子光学系统和狭缝的尺寸参数, 以及脉冲延迟时间参数优化后, 仪器的最优分辨率超过 600. 图 4 是测量浓度为 1% 的 SO_2 样品时得到的质谱图, 由图中可以看出, 产生的主要是硫酸氢根离子 HSO_4^- ($m/z = 97$) 和其团簇离子 $[\text{H}_2\text{SO}_4] \text{HSO}_4^-$ ($m/z = 195$)、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_2 \text{HSO}_4^-$ ($m/z = 293$). 对 $[\text{H}_2\text{SO}_4] \text{HSO}_4^-$ 的

峰进行高斯拟合, 如图 4 所示, 其单峰分辨率达到了 643.

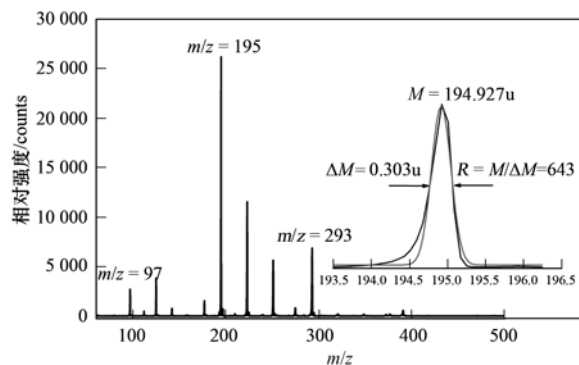


图 4 浓度 1% 的 SO_2 样品的飞行时间质谱图及其质量分辨率的计算

Fig. 4 Time-of-flight mass spectrum of 1% SO_2 gas sample and the calculation of mass resolution

2.2 室内空气中·OH的检测

如图 5 所示, 为在小孔①中不通入 C_3H_8 只通入 SO_2 , 以及同时通入 C_3H_8 和 SO_2 的条件下, 得到的实验室空气中的·OH信号谱图和本底信号谱图. 测试时每张谱图均采集 5 s , 累积 10 万次.

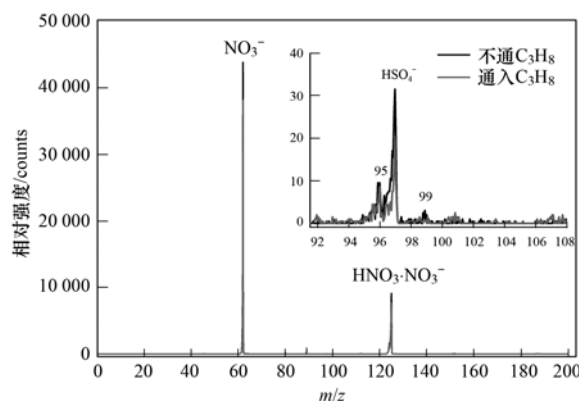


图 5 不同条件下实验室空气中·OH测试质谱

Fig. 5 Mass spectra of $\cdot\text{OH}$ radical in the laboratory air under different experimental conditions

·OH 的浓度可由质谱图中 HSO_4^- 和 NO_3^- 的信号强度估算出来, 其计算公式为^[20]:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{NO}_3^-]kt} = \frac{\{\text{HSO}_4^-\}}{\{\text{NO}_3^-\}kt} \quad (6)$$

式中, $[\cdot\text{OH}]$ 为·OH 的浓度; $[\text{HSO}_4^-]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 分别为电离源中产生的 HSO_4^- 和 NO_3^- 离子的浓度; $\{\text{HSO}_4^-\}$ 和 $\{\text{NO}_3^-\}$ 分别表示实验测定的 HSO_4^- 和 NO_3^- 离子强度, 这里以质谱峰的积分面积作为计算标准; k 是反应速率常数, 其值为 $2.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[26], 准确度为 20% ; t 为电离源中 NO_3^- 和

H_2SO_4 的离子分子反应时间,根据电离源中的电场强度、气体流速,利用 SIMION 软件进行模拟,得到 t 的值约为 0.08 s. 由于 NO_3^- 离子与 HSO_4^- 离子的质量数相差较小,二者在 TOFMS 中具有近似的离子传输效率与检测效率,因此,在利用公式(6)对 $\cdot\text{OH}$ 浓度进行计算时,所产生的误差较小.

由图 5,在扣除掉本底谱图中 HSO_4^- 质谱峰强度后,实验室空气中实际含有的 $\cdot\text{OH}$ 所对应的 HSO_4^- 质谱峰积分强度约为 60 counts,而试剂离子 NO_3^- 的质谱峰积分强度约为 180 000 counts,因此,实验中所测实验室空气中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度为:

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{实验室空气}} = \frac{\{\text{HSO}_4^-\}}{\{\text{NO}_3^-\}kt} = 1.6 \times 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$$

图6对比了在不同条件下,对实验室空气中的 $\cdot\text{OH}$ 进行连续监测所得到的结果. 测试时,oa-TOFMS 工作于 20 kHz 的脉冲频率,连续采集过程每张质谱图累积 5 s,共计 10 万次,谱图中纵轴为 HSO_4^- 离子峰的积分面积. 实验中,分别在时间点①、③处向小孔①中通入 C_3H_8 ,测试实验室空气中的本底信号强度;在时间点②、④处停止通入,测试 $\cdot\text{OH}$ 的信号强度. 由图中可以看出,当 C_3H_8 通入时, HSO_4^- 离子的信号强度由 160 counts 锐减到 100 counts;而当停止通入时,信号强度又迅速恢复. 这一现象不仅与图 5 中单次采集情况下得到的质谱图相吻合,而且体现了仪器的快速响应能力,能够满足实时在线监测的要求. 在时间点⑤处,将固定于 $\cdot\text{OH}$ 滴定、转化反应管前端的笔式汞灯打开,得到的 HSO_4^- 离子峰的信号强度要比直接测量实验室大气中 $\cdot\text{OH}$ 的信号强度高出 2 个量级,约 130 倍. 这是

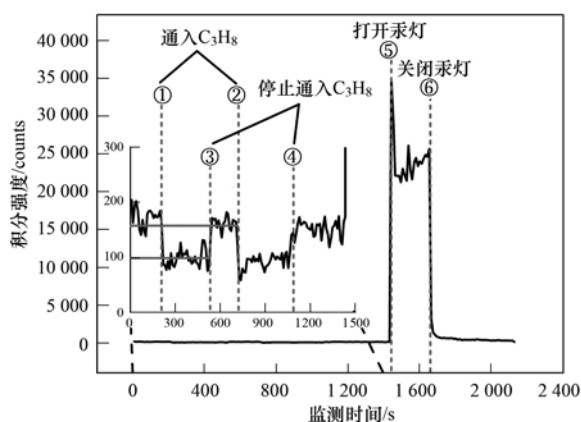


图 6 不同条件下测试实验室空气中 $\cdot\text{OH}$ 时 HSO_4^- 质谱峰积分面积变化曲线

Fig. 6 Integral intensity of HSO_4^- peak when measuring $\cdot\text{OH}$ radical in the laboratory air under different experimental conditions

因为在打开汞灯之后,紫外光的照射产生了大量的 $\cdot\text{OH}$. 在后续研究中,可以利用汞灯光解 H_2O 产生一定浓度的 $\cdot\text{OH}$ 来对仪器进行准确的动态标定.

3 结论

基于 CIMS 技术自行研制了一台连续测量大气活性自由基的负离子飞行时间质谱仪. 仪器采用了新型的双管正交式结构的大气压化学电离源,用于大气 $\cdot\text{OH}$ 的转化和电离. 飞行时间质谱的分辨率优于 600, 5 s 实现了实验室空气中 $\cdot\text{OH}$ 的检测. 仪器主要性能稳定,操作灵活方便,可用于原位连续测量大气中的超痕量自由基,有望为研究城市大气灰霾形成的过程和原因提供高灵敏检测手段和可靠数据. 后续的研究重点将放在搭建浓度在线标定装置,以进一步提高自由基的测量精度和准确度,并将仪器应用于城市大气外场连续监测上,以对外场 $\cdot\text{OH}$ 实现在线定量分析.

参考文献:

- [1] 谭吉华, 赵金平, 段菁春, 等. 广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1982-1987.
- [2] Coleman L, McVeigh P, Berresheim H, et al. Photochemical impact on ozone fluxes in coastal waters [J]. Advances in Meteorology, 2012, Article ID 943785, 6, doi:10.1155/2012/943785.
- [3] Liao J, Huey L G, Tanner D J, et al. Observations of hydroxyl and peroxy radicals and the impact of BrO at Summit, Greenland in 2007 and 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(16): 8577-8591.
- [4] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 367-376.
- [5] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1071-1079.
- [6] 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 等. 膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs [J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3628-3634.
- [7] 刘全, 王跃思, 吴方堃, 等. 长沙大气中 VOCs 研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3543-3548.
- [8] 韩忠娟, 罗福坤, 李泽清. 蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3662-3666.
- [9] 李想, 陈建民. 新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs [J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3613-3616.
- [10] 崔虎雄, 吴迺名, 高松, 等. 上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3537-3542.
- [11] Kaser L, Karl T, Schnitzhofer R, et al. Comparison of different real time VOC measurement techniques in a ponderosa pine forest

- [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(5): 2893-2906.
- [12] Levy H. Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted[J]. *Science*, 1971, **173**(3992): 141-143.
- [13] Lelieveld J, Butler T M, Crowley J N, *et al.* Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest [J]. *Nature*, 2008, **452**(7188): 737-740.
- [14] Guenther A. Are plant emissions green? [J]. *Nature*, 2008, **452**(7188): 701-702.
- [15] Rohrer F, Berresheim H. Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation[J]. *Nature*, 2006, **442**(7099): 184-187.
- [16] Wennberg P O. Radicals follow the Sun[J]. *Nature*, 2006, **442**(7099): 145-146.
- [17] Berndt T, Boge O, Stratmann F, *et al.* Rapid formation of sulfuric acid particles at near-atmospheric conditions [J]. *Science*, 2005, **307**(5710): 698-700.
- [18] 任信荣, 王会祥, 邵可声, 等. 北京市大气·OH自由基测量结果及其特征[J]. *环境科学*, 2002, **23**(4): 24-27.
- [19] Houghton J T, Meira F L G, Bolin B, *et al.* *Climate Change 1994, Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios* [M]. Great Britain: Cambridge University Press, 1994. 73-125.
- [20] Berresheim H, Elste T, Plass-Dulmer C, *et al.* Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric ·OH and H₂SO₄ [J]. *International Journal of Mass Spectrometer*, 2000, **202**(1-3): 91-109.
- [21] Heard D E, Pilling M J. Measurement of ·OH and HO₂ in the Troposphere[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 5163-5198.
- [22] Amedro D, Miyazaki K, Parker A, *et al.* Atmospheric and kinetic studies of ·OH and HO₂ by the FAGE technique[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(1): 78-86.
- [23] Felton C C, Sheppard J C, Campbell M J. Measurements of the diurnal ·OH cycle by a ¹⁴C-tracer method[J]. *Nature*, 1988, **335**(6185): 53-55.
- [24] Felton C C, Sheppard J C, Campbell M J, *et al.* The Radiochemical Hydroxyl Radical Measurement Method [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**(12): 1841-1847.
- [25] Kukui A, Ancellet G, Bras G L, *et al.* Chemical ionisation mass spectrometer for measurements of ·OH and Peroxy radical concentrations in moderately polluted atmosphere[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2008, **61**(2): 133-154.
- [26] Viggiano A A, Perry R A, Albritton D L, *et al.* Stratospheric negative-ion reaction rates with H₂SO₄ [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1982, **87**(C9): 7340-7342.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjing Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, MA Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-lu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FeMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LU Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《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)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行