

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE



第36卷 第4期

Vol.36 No.4

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

- 中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示 高庆先, 刘俊蓉, 李文涛, 高文康(1141)
2013年1月北京市PM_{2.5}区域来源解析 李璇, 聂腾, 齐珺, 周震, 孙雪松(1148)
2013年1月北京市一次空气重污染成因分析 程念亮, 李云婷, 张大伟, 聂腾, 邱启鸿, 徐文帅(1154)
上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征 常燕, 冯冲, 瞿建国, 张经(1164)
厦门春季PM₁₀中PAHs成分谱特征及其与气象要素相关性分析 张健, 樊曙先, 孙玉, 张悦, 魏锦成(1173)
硫氧同位素示踪南京北郊大气PM_{2.5}中硫酸盐来源 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 祝胜男, 姜文娟, 石磊, 陈姝(1182)
结合激光雷达分析2014年春季南京地区一次大气污染过程 包青, 贺军亮, 查勇, 程峰, 李倩楠(1187)
春季华东高山背景区域PM_{2.5}和PM_{2.5~10}中水溶性无机离子特征 苏彬彬, 张智胜, 陶俊, 许梧洋, 纪贤鑫, 刘心东, 张若宇(1195)
落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究 杨伟宗, 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹(1202)
四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征 何敏, 王幸锐, 韩丽, 冯小琼, 毛雪(1208)
深圳市船舶排放清单与时空特征研究 杨静, 尹佩玲, 叶斯琪, 王水胜, 郑君瑜, 区家敏(1217)
超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性 孙在, 陈秋方, 蔡志良, 杨文俊, 汪晗(1227)
空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征 张华玲, 冯鹤华, 方子梁, 王本栋, 李丹(1234)
基于氢氧稳定同位素的黄土高原云下二次蒸发效应 靳晓刚, 张明军, 王圣杰, 朱小凡, 董蕾, 任正果, 陈粉丽(1241)
黄河小浪底水库水沙调控对DOC输送的影响 张永领, 王明仕, 董玉龙(1249)
调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响 王苗苗, 孙志高, 卢晓宁, 王伟, 王传远(1256)
春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响 于正良, 杨平恒, 赵瑞一, 李林立, 张琳, 童小容, 罗刚(1263)
降雨期间岩溶城镇区地下河水重金属变化特征及来源解析 任坤, 杨平恒, 江泽利, 王尊波, 师阳, 王凤康, 李晓春(1270)
北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价 钟惠舟, 韦朝海(1277)
丰水期洪湖水质空间变异特征及驱动力分析 李昆, 王玲, 李兆华, 王祥荣, 陈红兵, 吴忠, 朱鹏(1285)
三峡库区典型干-支流相互作用过程中的营养盐交换:以梅溪河为例 操满, 傅家楠, 周子然, 邓兵, 王雨春, 汪福顺(1293)
营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响 王睿喆, 王沛芳, 任凌霄, 王超, 王颖雪(1301)
一小型藻华池塘浮游植物群落动态及其影响因子研究 杨文, 朱津永, 张克鑫, 万莉, 陆开宏(1309)
昌黎生态监控区夏季浮游植物群落年际变化特征分析 梁晓林, 杨阳, 王玉良, 张月明, 赵志楠, 韩晓庆, 张鉴达, 高伟明(1317)
河道曝气提升河流水质的WASP模型研究 朱文博, 王洪秀, 柳翠, 张建, 梁爽(1326)
 γ 辐照降解水中的盐酸环丙沙星的研究 祝胜男, 郭照冰, 赵永富, 葛鑫, 魏英, 陈姝, 王静(1332)
电化学氢化物发生法处理含锑废水及对锑的回收 陈京晶, 张国平, 李海霞, 付志平, 欧阳小雪, 吴琼(1338)
Fe-MCM-41催化臭氧氧化间甲酚废水 孙文静, 王亚旻, 卫皇墨, 王森, 李旭宁, 李敬美, 孙承林, 安路阳(1345)
生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素 孔德勇, 梁斌, 云慧, 王爱杰, 任南琪(1352)
308 nm光作用下 α -Fe₂O₃表面HNO₃的光解 陆军, 孙云东, 谢晶晶, 赵军, 邹家骥, 朱承驻(1359)
L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚 何家洪, 徐强, 丁武泉, 李强(1365)
酰基功能型高分子生物载体(PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究 许晴, 侯正浩, 田秀蕾, 牛春梅, 郭延凯, 廉静, 郭建博(1374)
枯草芽孢杆菌对土臭素和2-甲基异冰片的降解动力学特性 马念念, 罗国芝, 谭洪新, 姚妙兰, 王晓用(1379)
喹啉降解菌筛选及其对焦化废水强化处理 李静, 李文英(1385)
Fe³⁺对同步硝化反硝化过程氮元素迁移转化及N₂O释放的影响 李浩, 闫玉洁, 谢慧君, 贾文林, 胡振, 张建(1392)
内循环半短程亚硝化工艺运行条件与微生物群落研究 赵志瑞, 焦海华, 崔丙健, 黄迪, 曹世超, 王云, 刘上千, 马斌, 白志辉(1399)
利用处理含4-氯苯酚模拟废水的剩余污泥培养普通小球藻 王璐, 陈秀荣, 闫龙, 何怡萱, 施震东(1406)
进水渗滤液总氮和BOD₅/TN对填埋场反应器反硝化和厌氧氨氧化协同脱氮的影响 杨盈盈, 陈奕, 李明杰, 谢冰(1412)
重庆金佛山土壤中PAHs含量的海拔梯度分布及来源解析 师阳, 孙玉川, 梁作兵, 任坤, 袁道先(1417)
湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析 张敏, 王美娥, 陈卫平, 牛俊杰(1425)
沟渠化对三江平原湿地铁元素沉积过程的影响 苏文辉, 于晓菲, 王国平, 栾金花, 邹元春(1431)
施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 韩月(1437)
不同条件下皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗修复 邓红侠, 杨亚莉, 李珍, 许岩, 李荣华, 孟昭福, 杨亚提(1445)
陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价 齐雁冰, 楚万林, 蒲洁, 刘梦云, 常庆瑞(1453)
有机无机缓释复合肥对不同土壤微生物群落结构的影响 王菲, 袁婷, 谷守宽, 王正银(1461)
玉米对铅胁迫的响应及体内铅化学形态研究 程海宽, 张彪, 景鑫鑫, 杨素勤, 赵鹏, 孙晓雪, 周志云(1468)
硼锑交互作用对水稻吸收积累锑和硼的影响 向猛, 黄益宗, 蔡立群, 保琼莉, 黄永春, 王小玲, 乔敏, 胡莹, 金姝兰, 李季, 王斐(1474)
丛枝菌根真菌对不同含盐量湿地土壤中芦苇生长的影响 郭江源, 郭伟, 毕娜, 付瑞英, 赵文静, 赵仁鑫, 王立新(1481)
滨海区芦苇和香蒲耐盐碱性及除氮磷效果对比研究 陈友媛, 孙萍, 陈广琳, 王宁宁(1489)
不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系 吴静, 陈书涛, 胡正华, 张旭(1497)
工业VOCs经济手段和工程技术减排对比性分析 王宇飞, 刘昌新, 程杰, 郝郑平, 王铮(1507)
《环境科学》征订启事(1216) 《环境科学》征稿简则(1248) 信息(1163, 1194, 1248, 1424)

308 nm 光作用下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 HNO_3 的光解

陆军¹, 孙云东², 谢晶晶², 赵军², 邹家骥², 朱承驻^{2,3*}

(1. 合肥工业大学分析测试中心, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 3. 合肥工业大学大气环境与污染控制研究所, 合肥 230009)

摘要: 采用紫外可见光谱(UV-Vis)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)及离子色谱(IC)技术对 HNO_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面暗反应和 308 nm 下光解反应进行了研究。考察了时间、 HNO_3 浓度、相对湿度(RH)等条件对反应的影响。结果表明, 随着 HNO_3 浓度、光照时间的增加, HNO_3 在气相与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面光解产物浓度均呈指数增加; HNO_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面光解产生的 NO_2 、 NO 分别为气相产生的 3.27 及 3.87 倍, 而无论气相还是表面光解的 NO_2 浓度均约为 NO 的 2 倍。随着 RH 的增加, HNO_3 光解产生的 HONO 的浓度随之呈指数增大, 其产率从 RH 20% 时的 0.023 增加到 90% 时的 0.087。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面效应在 HNO_3 的表面光解反应中起主导作用。

关键词: 气相 HNO_3 ; 暗反应; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面; 308 nm 光解; 反应机制

中图分类号: X131; X551 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1359-06 DOI: 10.13227/j.hjkx.2015.04.030

Photolysis of Gaseous HNO_3 on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Films Under 308 nm UV Light

LU Jun¹, SUN Yun-dong², XIE Jing-jing², ZHAO Jun², ZOU Jia-ji², ZHU Cheng-zhu^{2,3*}

(1. Center of Analysis & Measurement, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. Institute of Atmospheric Environment & Pollution Control, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Under 308 nm UV light, photolysis of HNO_3 in the gas phase and on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films was studied by using ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) combined with ion chromatography (IC) technique. The effects of HNO_3 initial concentration, relative humidity (RH) and illumination time were systematically investigated. Results showed photolysis of HNO_3 could produce NO_2 and NO in the gas phase and on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films. With the increase of reaction time and HNO_3 initial concentration, the concentration of NO_2 and NO were all increased exponentially. NO_2 and NO concentrations produced from photolysis of HNO_3 on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films were about 3.27 and 3.87 times higher than those in gas phase, respectively. And NO_2 concentration was about 2 times higher than that of NO whatever photolysis of HNO_3 in gas phase or on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films. HONO concentration increased in exponent regularity along with the increase of RH. The yield of HONO increased from 0.023 to 0.087 when RH from 20% increased to 90%. Surfaces effect played a leading role in photochemical reaction of gaseous HNO_3 on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films.

Key words: gaseous HNO_3 ; dark reaction; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films; 308 nm UV light photolysis; reaction mechanism

HNO_3 是酸雨的主要致酸物质之一, 在大气环境中经过一系列复杂的反应可转化成氮氧化物 (NO_2 、 NO 、 N_2O 等), 从而对地面臭氧形成、平流层臭氧损耗和酸沉降起着十分重要的作用, 对气候的变化具有显著的影响^[1~4]。大气中 HNO_3 吸附在气溶胶表面又会发生各种均相与非均相的光化学反应, 对大气环境质量产生重要作用^[5~7]。Mamane 等^[3] 利用 SEM 分析证明, 气态 HNO_3 与大气颗粒物发生多相反应可形成 NO_3^- 。Chen 等^[8] 和 Rubasinghege 等^[9] 通过气溶胶烟雾箱对矿物粉尘气溶胶表面的痕量气体非均相光化学反应进行研究后认为, 由于光的作用, 矿物粉尘气溶胶表面沉积的硝酸并非永久的沉积产物, 而是成为活性氮氧化物循环中的一员, 在该反硝化过程中, 水起了非常重要的

作用^[9]。但目前此类研究大多集中在颗粒物表面的非均相反应, 对其表面光化学转化机制的研究方面仍不清晰。本研究利用 UV-Vis、FTIR 及 IC 手段对 HNO_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物表面在 308 nm 紫外光(模拟太阳光能达到对流层表面)照射下的光化学反应进行了系统的探讨, 以期为了解大气中的反硝化过程中的微观行为及 HNO_3 在转化成硝酸盐气溶胶的贡献方面提供一些有益信息, 同时对日益严重的雾霾污染的预防和治理提供理论指导。

收稿日期: 2014-08-21; 修订日期: 2014-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177034)

作者简介: 陆军(1964~), 女, 高级工程师, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: lujun1998@126.com

* 通讯联系人, E-mail: czzhu@hfut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂：硝酸(AR，西陇化工股份有限公司)；硫酸(AR, 上海博河精细化学品有限公司)；二氧化硅(国药集团化学试剂有限公司)；无水乙醇(AR, 上海苏懿化学试剂有限公司)。

仪器：紫外光谱仪(UV-1750型, 日本Shimadzu), 离子色谱仪(皖仪-6200型, 中国), X射线衍射仪(DX-2700型, 日本), 比表面和孔径分析仪(Nova-3000e型, 美国), 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)(Bruker Vertex 70型, 德国)。

1.2 实验装置与方法

实验装置如图1所示, 光化学反应器由不锈钢圆柱体(内、外径分别为18 cm及20 cm, 高15 cm)、石英玻璃窗片(直径20 cm, 厚1 cm)、冷却室、密封圈及法兰组成, 其中石英玻璃窗片位于不锈钢体的上方, 紫外灯(365 nm, 功率为6 W)放置在石英玻璃窗片外部中间, 光强为 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 冷却室位于不锈钢圆柱体底部, 其冷却剂出入口连接恒温循环器, 根据需要将反应器降至不同的温度; HNO_3 及水蒸气入口管放置在反应器的两端, 压力计及真空泵接口置于反应器两边, 约100 mg的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末均匀涂覆在内置底部的玻璃片(直径15 cm, 厚3 mm)表面, 其涂覆厚度约为0.25 mm。

实验方法: 实验中先将反应器抽真空到10 Pa以下, 再通入一定压力的 HNO_3 , 在308 nm紫外光照射下, 反应一段时间, 将反应气体导入到紫外样品池中, 用紫外光谱分析产物, 考察其直接光解的可能性, 并对光解产物及颗粒物表面吸附的产物进行分析。

1.3 高纯度 HNO_3 的制备

高纯度的 HNO_3 采用3:2硫酸和硝酸在273 K下真空蒸馏后导入液氮冷却器中制备, 反复蒸馏5

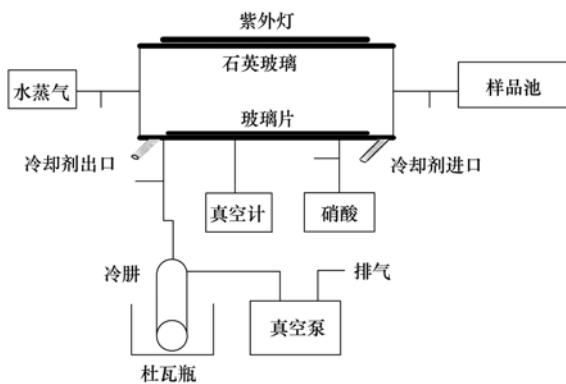


图1 HNO_3 光解反应装置

Fig. 1 Schematic of the photolysis experimental setup

次。为了进一步减少杂质 NO_2 , 每次实验前用高纯氮气在鼓泡30 min后, 再真空抽吸装有液态 HNO_3 的容器10 min以去除 HNO_3 溶液中的氮气。硝酸中 NO_2 的杂质浓度用UV-Vis在448 nm处的最大吸收峰测定, 其浓度小于0.06%。为了减少 HNO_3 的分解, 在反应器内壁与管道接口分别涂抹一层石蜡^[10]。

1.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物的表征

样品氧化铁颗粒物经XRD分析, 显示在 2θ 为33.18°、35.64°、49.48°、54.06°及62.42°等具有明显的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 典型特征峰^[11], 表明该样品为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其比面积及粒径分别为 $6.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 及721 nm。

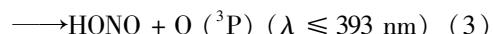
1.5 光解产物的测定

根据 $A = \sigma bc$, 式中, A 为吸光度; σ 为吸光系数; b 为光程, 本实验为7 cm; c 为气体浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据报道可知在226 nm和448 nm处有明显的紫外吸收^[12,13], 并且绘制了NO和 NO_2 在226 nm和448 nm处的工作曲线, 算出NO和 NO_2 在298 K的吸光系数分别为 $\sigma = 6.02 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\sigma = 3.61 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (与Davidson等^[12]在448 nm、295 K的 $3.01 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 基本一致), 从而可定量计算出光解生成的NO和 NO_2 浓度及产率。

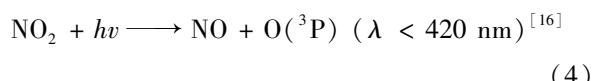
2 结果与讨论

2.1 反应时间对 HNO_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面光解和暗反应的影响

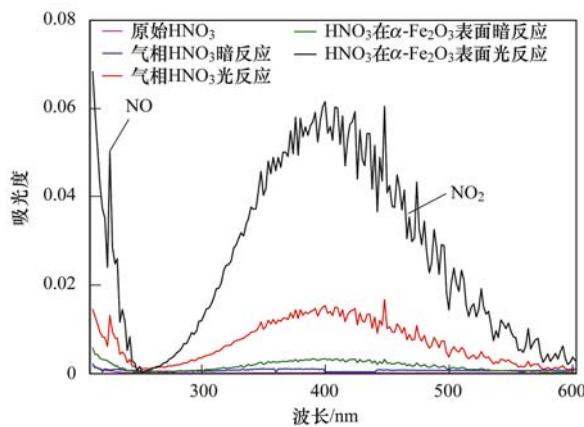
图2为400 Pa HNO_3 在气相和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒物表面308 nm光解反应45 min后, 其气相产物的紫外光谱图, 发现其在250~600 nm有明显吸收峰, 这与 NO_2 的紫外吸收特征峰完全吻合^[12], 同时在226 nm处的明显吸收峰为NO的吸收特征峰^[12]。由于 HNO_3 在308 nm处的吸收系数为 $7.53 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[14], 可发生如下反应:



根据文献[10, 15]的报道, 反应(2)是气相 HNO_3 光解的主要通道, 随后可进一步光解:



又因为 HNO_3 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒表面的摄取系数

图2 HNO₃ 在气相及 α -Fe₂O₃表面光解反应

45 min 的 UV-Vis 谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of photolysis of HNO₃ in the gas phase and on the α -Fe₂O₃ films when reaction time was 45 min

为 $(2.90 \pm 0.20) \times 10^{-5}$ ^[17],因此,HNO₃可以吸附在 α -Fe₂O₃表面,且HNO₃气体吸附在颗粒物表面后的吸光系数比其气相增加约3个数量级^[10,15],可发生以下过程:

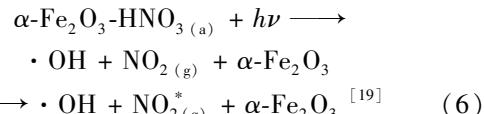
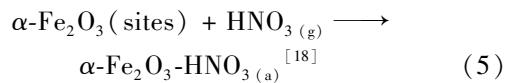
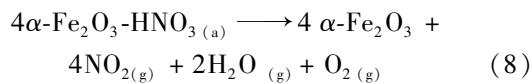
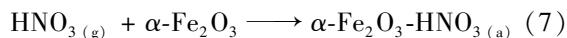


图2同时表明,气相HNO₃在暗反应45 min后,其紫外吸收谱与原始HNO₃基本相同,而在 α -Fe₂O₃表面经暗反应后则有微弱的NO₂吸收峰出现,这是由于HNO₃在 α -Fe₂O₃表面首先发生不可逆吸附^[20].在无光照条件下,通过Langmuir-Hinshelwood(L-H)或Eley-Rideal(E-R)形成硝酸盐和气相的NO₂^[21]:



从图3中可以看出,随着光照时间的增加,HNO₃在 α -Fe₂O₃颗粒物表面的暗反应产物NO₂按 $y(\text{NO}_2) = 3.39 - 3.39\exp(-x/367.59)$ 规律增加;在 α -Fe₂O₃颗粒物表面光解产物NO₂和NO浓度(本实验表面光解体系均已扣除暗反应及直接光解作用的影响,以下同)分别按 $y(\text{NO}_2) = -20.69 + 20.69\exp(x/73.35)$ 、 $y(\text{NO}) = -12.76 + 12.76\exp(x/82.97)$ 递增;而其气相光解则按 $y(\text{NO}_2) = -6.88 + 6.88\exp(x/92.40)$ 、 $y(\text{NO}) = 116.34 - 116.34\exp(-x/2225.00)$ 增加。在经光照75 min

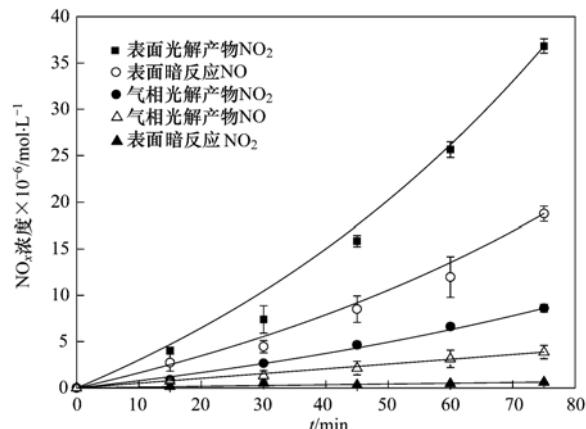
图3 HNO₃ 光解反应产物浓度与时间关系

Fig. 3 Relationship between products concentration of photolysis of HNO₃ and reaction time

时,表面光解产物NO₂、NO的产率分别为0.17及0.09;而气相光解产物NO₂与NO的产率则分别为0.053及0.023。比较气相与表面光解可以发现,HNO₃在表面光解产生的NO₂、NO浓度均为气相时产生的3.27及3.87倍,而无论气相还是表面光解的NO₂浓度均约为NO的2倍。 α -Fe₂O₃是一种半导体颗粒物,禁带宽度2.2 eV,能够吸收 $\lambda < 530$ nm的紫外光^[22,23],由于 α -Fe₂O₃的光致溶解作用而产生Fe²⁺^[24],NO₂吸附在颗粒物表面的Fe²⁺位点^[25]可光解产生NO。但由于 α -Fe₂O₃其本身存在高密度的中隙电子态,使得其光解产生的空穴-电子对可快速复合而导致其催化作用较弱^[26],与此同时,通过采用相似粒径的 α -Al₂O₃进行HNO₃表面光解实验,其光解产生的NO₂、NO浓度与 α -Fe₂O₃的结果相似。因此, α -Fe₂O₃的表面效应作用在该光化学反应中应起着主导作用。

2.2 初始浓度对HNO₃在 α -Fe₂O₃表面光解和暗反应的影响

改变初始HNO₃浓度,进行气相、 α -Fe₂O₃表面光照和暗反应45 min后得到如图4所示结果,从中可知,随着HNO₃初始浓度的增加,NO₂和NO浓度均按 $y(\text{NO}_2, \text{表面光解}) = -11.03 + 11.92\exp(x/458.55)$ 、 $y(\text{NO}, \text{表面光解}) = -7.90 + 8.16\exp(x/562.88)$ 、 $y(\text{NO}_2, \text{气相光解}) = -0.69 + 0.79\exp(x/228.85)$ 、 $y(\text{NO}, \text{气相光解}) = -0.96 + 1.03\exp(x/654.47)$ 及 $y(\text{NO}_2, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{表面暗反应}) = -0.76 + 0.68\exp(x/839.19)$ 的规律增加,且随着HNO₃浓度的增加,气相与表面光解产生的NO₂浓度差额越来越大。从动力学的角度看,初始浓度愈大,反应推动力愈大^[27]。当HNO₃压力从200 Pa增

加到600 Pa时,光解产物NO₂与NO浓度分别增加4.51及4.24倍。

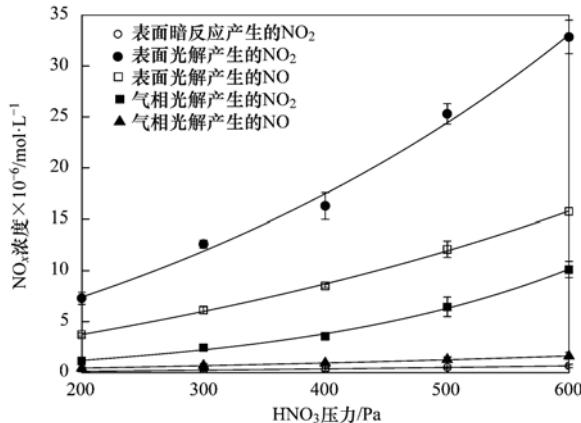


图4 反应产物浓度与HNO₃初始浓度的关系

Fig. 4 Relationship between reaction products concentration and HNO₃ initial concentration

2.3 RH对HNO₃在α-Fe₂O₃表面光解反应和暗反应的影响

400 Pa的HNO₃在α-Fe₂O₃表面于不同RH条件下分别进行暗反应和光解反应45 min,其产物变化如图5所示。在暗反应条件下,随着RH的增加,HNO₃在α-Fe₂O₃表面分解产生的NO₂变化不大。而在光照条件下,随着RH增加,NO₂浓度逐渐下降,而NO浓度反而逐渐增加,当RH从10%增加到90%时,NO₂浓度减少45.68%,NO浓度则增大了57.88%。

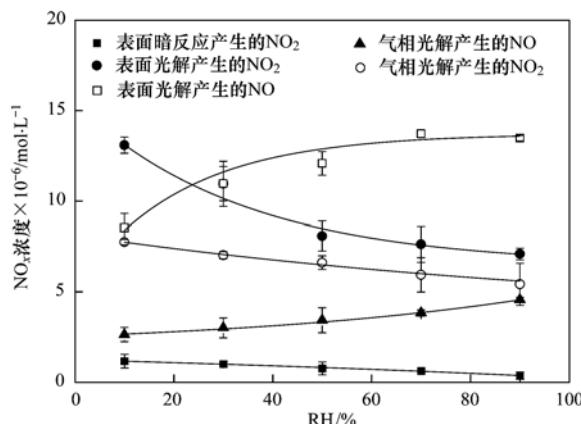


图5 反应产物浓度与相对湿度关系

Fig. 5 Relationship between reaction products concentration and RH

图6为HNO₃压力为400 Pa及光照45 min时气相产物的FTIR图,在1 550~1 650 cm⁻¹、1 850~1 900 cm⁻¹及1 200~1 300 cm⁻¹分别存在明显的NO₂^[28]、NO^[28]及HONO的吸收峰^[29],随着RH的增加,NO₂与NO的变化规律与UV-Vis的结果相一

致。HONO的浓度随着RH增加而按 $y = 21.01 - 21.01 \exp(-x/80.33)$ 增大(图7),其产率从RH 20%时的0.023增加到90%时的0.087,这是由于α-Fe₂O₃可促进NO₂转化成HONO的速率,从而使得HONO浓度在α-Fe₂O₃存在时随着RH的增加而增加。

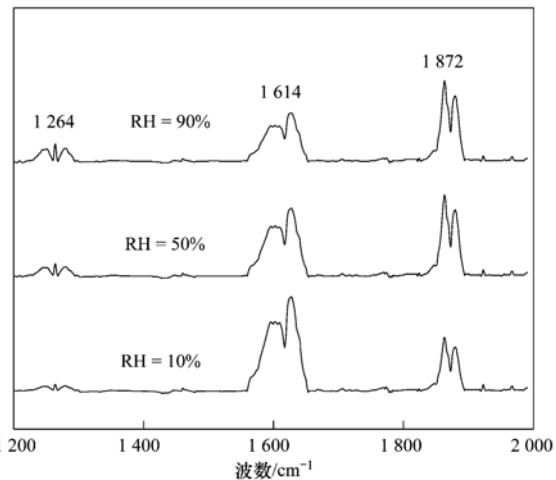
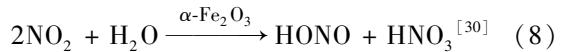


图6 不同RH下HNO₃在α-Fe₂O₃表面光解产物红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of photolytic products of photolysis of HNO₃ on the α-Fe₂O₃ surfaces under different RH

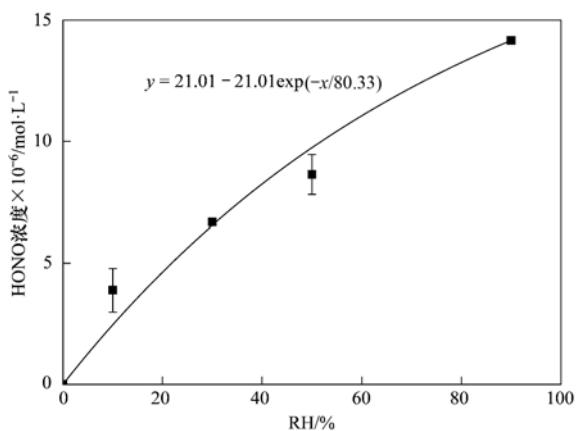


图7 HNO₃在α-Fe₂O₃表面光解产生的HONO浓度与RH关系

Fig. 7 Relationship between HONO concentrations formed from photolysis of HNO₃ on the α-Fe₂O₃ surfaces and RH

表1为400 Pa HNO₃在暗反应和光照反应45 min时,α-Fe₂O₃表面的NO₃⁻和NO₂⁻浓度与RH的关系。在暗反应、水汽存在的情况下,随着相对湿度的增加,NO₃⁻和NO₂⁻含量随之增加,这是由于HNO₃可吸附在α-Fe₂O₃表面,而HNO₃具有很强的吸湿性,随着RH的增大,吸附在颗粒物表面的NO₃⁻增大;另一方面,HNO₃自身暗分解而产生的

微量NO₂气体直接吸附到 α -Fe₂O₃表面后可形成吸附态N₂O_{4(a)}, 随后与吸附水发生歧化反应而生成NO₂⁻和NO₃⁻^[17,19,20,31,32]:

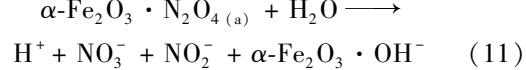
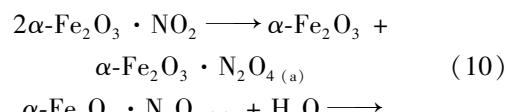
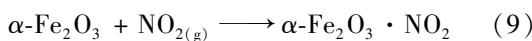


表1 不同RH下HNO₃在 α -Fe₂O₃表面光解和暗反应后产物分析

Table 1 Product analysis of dark decomposition and photolysis of HNO₃ on the Fe₂O₃ surfaces under different RH

项目	RH /%	NO ₃ ⁻ (暗反应) × 10 ⁻⁶ /mol	NO ₂ (暗反应) × 10 ⁻⁶ /mol	NO ₃ ⁻ (光解反应) × 10 ⁻⁶ /mol	NO ₂ (光解反应) × 10 ⁻⁶ /mol
反应时间: 45 min HNO ₃ 压力: 400 Pa	10	19.91	0.22	13.28	3.87
	30	22.28	0.23	14.85	3.36
	50	30.62	0.24	20.41	2.92
	70	33.82	0.28	22.54	2.73
	90	37.46	0.32	24.98	2.63

根据式(8), α -Fe₂O₃可促进NO₂转化成HONO的速率,而在光照条件下,HONO可进一步光解生成NO,从而使得NO浓度随着RH的增加而增加,这与表1中经反应后 α -Fe₂O₃表面的NO₂⁻含量及产率均呈下降趋势的情况相一致,从而表明HNO₃在颗粒物表面的光解是大气中HONO及OH自由基的来源之一.

2.4 实际太阳光照实验

2014年9月12日晴天,气温18~27℃的条件下进行了实际太阳光照实验(图8).由图8可知,400 Pa的HNO₃气相和在 α -Fe₂O₃表面光解产生的NO₂和NO浓度均随着光照时间的增加而增加.在反应进行到75 min时,HNO₃在 α -Fe₂O₃表面光解产生的NO₂是气相产生的2.90倍;NO为气相中的3.26倍,其结果均与2.1节的3.27及3.87倍十分接近,表明该模拟实验结果对了解HNO₃在实际环境中的光解具有一定的参考价值.

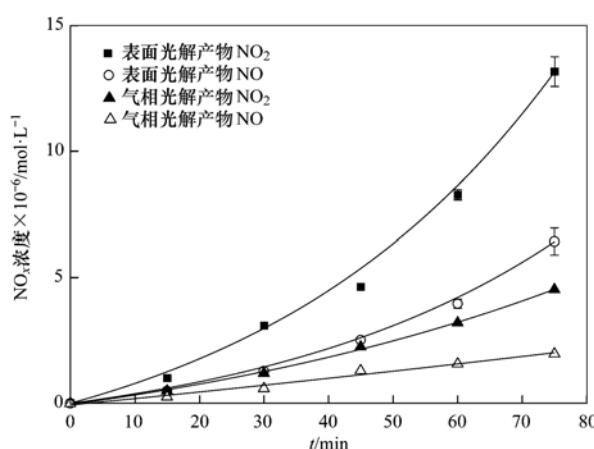


图8 HNO₃在太阳光光照下产物浓度与光照时间的关系

Fig. 8 Relationship between products concentration of sun-light photolysis of HNO₃ and reaction time

3 结论

(1) HNO₃在 α -Fe₂O₃表面暗反应可产生微量的NO₂,经308 nm光解可产生NO₂和NO;产物浓度随着光照时间、初始浓度的增加而增加. NO₃在表面光解产生的NO₂、NO分别为气相产生的3.27及3.87倍,且NO₂浓度约为NO的2倍. α -Fe₂O₃的表面效应作用在反应中起着主导作用.

(2)在有水汽存在下,随着RH的增加,HNO₃在 α -Fe₂O₃表面暗反应产生的NO₂浓度几乎不变;而在 α -Fe₂O₃表面光解产生的NO₂浓度随着RH的增加而减少,而NO浓度则随着RH的增加而增加,当RH从10%增加到90%时,NO₂浓度减少45.68%,NO浓度则增大了57.88%;并且气相产物中有HONO的生成,其浓度随RH按 $y = 21.01 - 21.01 \exp(-x/80.33)$ 增加.

参考文献:

- [1] Wang W X, Xu P J. Research progress in precipitation chemistry in China [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2-3): 266-281.
- [2] Maria E M, Barbara D. Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces—an air quality remediation process [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(31): 8991-8998.
- [3] Mamane Y, Gotlib J. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles—a single particle approach [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1992, 26(9): 1763-1769.
- [4] 刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 等. 秦皇岛大气污染物浓度变化特征[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2089-2097.
- [5] Mao J Q, Ren X R, Chen S, et al. Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(33): 4107-4115.
- [6] Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Reactions on mineral

- dust [J]. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4883-4940.
- [7] 谢曼, 王体健, 江飞, 等. NO_x 和 VOC 自然源排放及其对中国地区对流层光化学特性影响的数值模拟研究 [J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 32-40.
- [8] Chen H H, Navea J G, Young M A, et al. Heterogeneous photochemistry of trace atmospheric gases with components of mineral dust aerosol [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, **115**(4): 490-499.
- [9] Rubasinghe G, Elzey S, Baltrušaitis J, et al. Reactions on atmospheric dust particles: surface photochemistry and size-dependent nanoscale redox chemistry [J]. Journal of Physical Chemistry Letter, 2010, **1**(11): 1729-1737.
- [10] 朱承驻, 陆军, 朱蕾. 冰雪表面 HNO₃ 的紫外光解机理 [J]. 环境化学, 2012, **31**(4): 528-532.
- [11] Liu L, Kou H Z, Mo W L, et al. Surfactant-assisted synthesis of α -Fe₂O₃ nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(31): 15218-15223.
- [12] Davidson J A, Cantrell C A, McDaniel A H, et al. Visible-ultraviolet absorption cross sections for NO₂ as a function of temperature [J]. Journal of Geophysical Research, 1988, **93**(D6): 7105-7112.
- [13] 周洁, 张时良, 陈晓虎. 高温环境下 NO 气体紫外吸收截面的温变特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(7): 1259-1262.
- [14] Burkholder J B, Talukdar R K, Ravishankara A R, et al. Temperature dependence of the HNO₃ UV absorption cross sections [J]. Journal of Geophysical Research, 1993, **98**(D12): 22937-22948.
- [15] Abida O, Du J, Zhu L. Investigation of the photolysis of the surface-adsorbed HNO₃ by combining laser photolysis with brewster angle cavity ring-down spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 2012, **534**: 77-82.
- [16] Finlayson-Pitts B J. The tropospheric chemistry of sea salt: A molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr [J]. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4801-4822.
- [17] Underwood G M, Li P, Al-Abadleh H, et al. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, **105**(27): 6609-6620.
- [18] Vione D, Maurino V, Minero C, et al. New processes in the environmental chemistry of nitrite: nitration of phenol upon nitrite photoinduced oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 669-676.
- [19] Nguyen M L, Bedjanian Y R, Guilloteau A. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with NO₂ [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2009, **62**(2): 139-150.
- [20] Michoud V, Colomb A, Borbon A, et al. Study of the unknown HONO daytime source at a European suburban site during the MEGAPOLI summer and winter field campaigns [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(6): 2805-2822.
- [21] Underwood G M, Miller T M, Grassian V H. Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1999, **103**(31): 6184-6190.
- [22] Prince A P, Wade J L, Grassian V H, et al. Heterogeneous reactions of soot aerosols with nitrogen dioxide and nitric acid: atmospheric chamber and Knudsen cell studies [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(36-37): 5729-5740.
- [23] Nanayakkara C E, Jaysweera P M, Rubasinghe G, et al. Surface photochemistry of adsorbed nitrate: The role of adsorbed water in the formation of reduced nitrogen species on α -Fe₂O₃ particle surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, **118**(1): 158-166.
- [24] 叶春翔, 李宏军, 朱彤, 等. 海盐颗粒物表面的 NO₂ 非均相反应 [J]. 中国科学(B辑): 化学, 2010, **40**(12): 1765-1771.
- [25] Zhu Z R, Li X Y, Zhao Q D, et al. FTIR study of the photocatalytic degradation of gaseous benzene over UV-irradiated TiO₂ nanoballs synthesized by hydrothermal treatment in alkaline solution [J]. Materials Research Bulletin, 2010, **45**(12): 1889-1893.
- [26] 陈琳, 杜瑛珣, 雷乐成. UV/H₂O₂ 光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学 [J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 106-109.
- [27] Fu H B, Xu T G, Yang S G, et al. Photoinduced formation of Fe(III)-sulfato complexes on the surface of α -Fe₂O₃ and their photochemical performance [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(26): 11316-11322.
- [28] Rubasinghe G, Grassian V H. Photochemistry of adsorbed nitrate on aluminum oxide particle surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, **113**(27): 7818-7825.
- [29] Moussa S G, Stern A C, Raff J D, et al. Experimental and theoretical studies of the interaction of gas phase nitric acid and water with a self-assembled monolayer [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**(2): 448-458.
- [30] Ziembka L D, Dibb J E, Griffin R J, et al. Heterogeneous conversion of nitric acid to nitrous acid on the surface of primary organic aerosol in an urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(33): 4081-4089.
- [31] 张泽锋, 朱彤, 赵德峰, 等. NO₂ 在矿物颗粒物表面的非均相反应 [J]. 化学进展, 2009, **21**(2-3): 282-287.
- [32] 张泽锋, 朱彤, 尚静, 等. NO₂ 在高岭石表面的非均相反应研究 [J]. 环境科学学报, 2011, **31**(10): 2073-2079.

CONTENTS

Comparative Analysis and Inspiration of Air Quality Index Between China and America	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, LI Wen-tao, et al. (1141)
Regional Source Apportionment of PM _{2.5} in Beijing in January 2013	LI Xuan, NIE Teng, QI Jun, et al. (1148)
Formation Mechanism of a Serious Pollution Event in January 2013 in Beijing	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, et al. (1154)
Soluble of Metals within TSP in Shanghai	CHANG Yan, FENG Chong, QU Jian-guo, et al. (1164)
Analysis of Component Spectral Characteristics of PM ₁₀ -Bound PAHs and the Influence of Weather Conditions During Spring in Xiamen	ZHANG Jian, FAN Shu-xian, SUN Yu, et al. (1173)
Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes	WEI Ying, GUO Zhao-bing, GE Xin, et al. (1182)
Analysis of an Air Pollution Process Using LiDAR in Nanjing, Spring of 2014	BAO Qing, HE Jun-liang, ZHA Yong, et al. (1187)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM _{2.5-10} in Mountain Background Region of East China in Spring	SU Bin-bin, ZHANG Zhi-sheng, TAO Jun, et al. (1195)
Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from Burning of Fallen Leaves	YANG Wei-zong, LIU Gang, LI Jiu-hai, et al. (1202)
Emission Inventory of Crop Residues Field Burning and Its Temporal and Spatial Distribution in Sichuan Province	HE Min, WANG Xing-nui, HAN Li, et al. (1208)
Marine Emission Inventory and Its Temporal and Spatial Characteristics in the City of Shenzhen	YANG Jing, YIN Pei-ling, YE Si-qi, et al. (1217)
Characteristic of Ultrafine Particles Transferring Through Building Envelopes	SUN Zai, CHEN Qiu-fang, CAI Zhi-liang, et al. (1227)
Airborne Fungal Aerosols Concentration and Distribution Characteristics in Air-Conditioned Wards	ZHANG Hua-ling, FENG He-hua, FANG Zi-liang, et al. (1234)
Effect of Below-cloud Secondary Evaporation in Precipitations over the Loess Plateau Based on the Stable Isotopes of Hydrogen and Oxygen	JIN Xiao-gang, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, et al. (1241)
Effect of the Runoff-sediment Control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC Transport	ZHANG Yong-ling, WANG Ming-shi, DONG Yu-long (1249)
Effects of Long-term Implementation of the Flow-Sediment Regulation Scheme on Grain and Clay Compositions of Inshore Sediments in the Yellow River Estuary	WANG Miao-miao, SUN Zhi-gao, LU Xiao-ning, et al. (1256)
Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics; An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, ZHAO Rui-yi, et al. (1263)
Variation Characteristics and Sources of Heavy Metals in an Urban Karst Groundwater System during Rainfall Event	REN Kun, YANG Ping-heng, JIANG Ze-li, et al. (1270)
Risk Assessment of Trihalomethane Production Using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as Drinking Water Sources	ZHONG Hui-zhou, WEI Chao-hai (1277)
Spatial Variability Characteristics of Water Quality and Its Driving Forces in Honghu Lake During High Water-level Period	LI Kun, WANG Ling, LI Zhao-hua, et al. (1285)
Nutrient Exchange Between Meixi River and Yangtze River Due to the Typical Interaction Process of the Three Gorges Reservoir and Its Tributary	CAO Man, FU Jia-nan, ZHOU Zi-ran, et al. (1293)
Effects of Nutrient Inputs on Changes of Phosphorus Forms and Phytoplankton Growth in Taihu Lake	WANG Rui-zhe, WANG Pei-fang, REN Ling-xiao, et al. (1301)
Community Dynamics of Phytoplankton and Related Affecting Factors in a Eutrophicated Small Pond	YANG Wen, ZHU Jin-yong, ZHANG Ke-xin, et al. (1309)
Yearly Changes of Phytoplankton Community in the Ecology-monitoring Area of Changli, Hebei in Summer	LIANG Xiao-lin, YANG Yang, WANG Yu-liang, et al. (1317)
Improvement of River Water Quality by Aeration: WASP Model Study	ZHU Wen-bo, WANG Hong-xiu, LIU Cui, et al. (1326)
Radiolytic Decomposition of Ciprofloxacin Hydrochloride in Aqueous Solution Using γ Irradiation	ZHU Sheng-nan, GUO Zhao-bing, ZHAO Yong-fu, et al. (1332)
Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony	CHEN Jing-jing, ZHANG Guo-ping, LI Hai-xia, et al. (1338)
Degradation of <i>m</i> -Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation	SUN Wen-jing, WANG Ya-min, WEI Huang-zhao, et al. (1345)
Bioanode and Inversion of Bioanode to Biocathode for the Degradation of Antibiotic Chloramphenicol	KONG De-yong, LIANG Bin, YUN Hui, et al. (1352)
Photolysis of Gaseous HNO ₃ on the α -Fe ₂ O ₃ Films Under 308 nm UV Light	LU Jun, SUN Yun-dong, XIE Jing-jing, et al. (1359)
Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode	HE Jia-hong, XU Qiang, DING Wu-quan, et al. (1365)
Preparation and Characterization of Quinone Functional Polymer Biocarrier (PET-AQS) for Biodenitrification Catalysis	XU Qing, HOU Zheng-hao, TIAN Xiu-lei, et al. (1374)
Kinetic Characteristics of Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by <i>Bacillus subtilis</i>	MA Nian-nian, LUO Guo-zhi, TAN Hong-xin, et al. (1379)
Screening of a Highly Efficient Quinoline-degrading Strain and Its Enhanced Biotreatment on Coking Waste Water	LI Jing, LI Wen-ying (1385)
Effect of Ferric Iron on Nitrogen Immigration and Transformation and Nitrous Oxide Emission During Simultaneous Nitrification Denitrification Process	LI Hao, YAN Yu-jie, XIE Hui-jun, et al. (1392)
Running Condition and Bacterial Community Associated with the Partial Nitritation System	ZHAO Zhi-nui, JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, et al. (1399)
Using Excess Activated Sludge Treated 4-Chlorophenol Contained Waste Water to Cultivate <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Lu, CHEN Xiu-rong, YAN Long, et al. (1406)
Effects of Total Nitrogen and BOD ₅ /TN on Anaerobic Ammonium Oxidation-Denitrification Synergistic Interaction of Mature Landfill Leachate in Aged Refuse Bioreactor	YANG Ying-ying, CHEN Yi, LI Ming-jie, et al. (1412)
Altitudinal Gradient Distribution and Source Analysis of PAHs Content of Topsoil in Jinfo Mountain, Chongqing	SHI Yang, SUN Yu-chuan, LIANG Zuo-bing, et al. (1417)
Characteristics and Inputs of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Province	ZHANG Min, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, et al. (1425)
Effects of Canalization on the Iron Deposition in Sanjiang Plain	SU Wen-hui, YU Xiao-fei, WANG Guo-ping, et al. (1431)
Effects of Phosphate and Zeolite on the Transformation of Cd Speciation in Soil	WANG Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, et al. (1437)
Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions	DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, et al. (1445)
Accumulation Characteristics and Evaluation of Heavy Metals in Soil-Crop System Affected by Wastewater Irrigation Around a Chemical Factory in Shenmu County	QI Yan-bing, CHU Wan-lin, PU Jie, et al. (1453)
Effects of Organic and Inorganic Slow-Release Compound Fertilizer on Different Soils Microbial Community Structure	WANG Fei, YUAN Ting, GU Shou-kuan, et al. (1461)
Response of Maize to Lead Stress and Relevant Chemical Forms of Lead	CHENG Hai-kuan, ZHANG Biao, JING Xin-xin, et al. (1468)
Effect of Boron-antimony Interaction on the Uptake and Accumulation of Antimony and Boron by Rice Seedling	XIANG Meng, HUANG Yi-zong, CAI Li-qun, et al. (1474)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth of Reeds in Wetland Soils with Different Salt Content	GUO Jiang-yuan, GUO Wei, BI Na, et al. (1481)
A Contrastive Study on Salt-alkaline Resistance and Removal Efficiency of Nitrogen and Phosphorus by <i>Phragmites australis</i> and <i>Typha angustifolia</i> in Coastal Estuary Area	CHEN You-yuan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, et al. (1489)
Soil Microbial Respiration Under Different Soil Temperature Conditions and Its Relationship to Soil Dissolved Organic Carbon and Invertase	WU Jing, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, et al. (1497)
Comparison Analysis of Economic and Engineering Control of Industrial VOCs	WANG Yu-fei, LIU Chang-xin, CHENG Jie, et al. (1507)

《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



(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年4月15日 第36卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 4 Apr. 15, 2015

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)	Co-Sponsored	by Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection
	北京市环境保护科学研究院		School of Environment, Tsinghua University
	清华大学环境学院		
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief	OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会	Edited	by The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE)
	北京市2871信箱(海淀区双清路18号,邮政编码:100085)		P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
	电话:010-62941102,010-62849343		Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
	传真:010-62849343		E-mail:hjkx@rcees.ac.cn
	E-mail:hjkx@rcees.ac.cn		http://www.hjkx.ac.cn
	http://www.hjkx.ac.cn		
出 版	科 学 出 版 社	Published	by Science Press
	北京东黄城根北街16号		16 Donghuangchenggen North Street,
	邮政编码:100717		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	Distributed	by Science Press
	电话:010-64017032		Tel:010-64017032
	E-mail:journal@mail.sciencep.com		E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮局	Domestic	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司	Foreign	China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China
	(北京399信箱)		

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行