

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

**2011**

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目 次

序 ..... 郝郑平(3461)

我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究 ..... 王海林,张国宁,聂磊,王宇飞,郝郑平(3462)

我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨 ..... 陈颖,李丽娜,杨常青,郝郑平,孙汉坤,李瑶(3469)

工业固定源 VOCs 治理技术分析评估 ..... 栾志强,郝郑平,王喜芹(3476)

工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究 ..... 江梅,张国宁,魏玉霞,邹兰,张明慧(3487)

台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准 ..... 栾志强,王喜芹,郑雅楠,刘平(3491)

国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究 ..... 张国宁,郝郑平,江梅,王海林(3501)

挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析 ..... 刘昌新,王宇飞,王海林,郝郑平,王铮(3509)

民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征 ..... 李兴华,王书肖,郝吉明(3515)

北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探 ..... 王琴,邵敏,魏强,陈文泰,陆思华,赵越(3522)

北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析 ..... 孙杰,王跃思,吴方莛(3531)

上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析 ..... 崔虎雄,吴迺名,高松,段玉森,王东方,张懿华,伏晴艳(3537)

长沙大气中 VOCs 研究 ..... 刘全,王跃思,吴方莛,孙杰(3543)

佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征 ..... 马永亮,谭吉华,贺克斌,程远,杨复沫,余永昌,谭赞华,王洁文(3549)

深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析 .....  
..... 黄爱葵,李楠,Alex Guenther,Jim Greenberg,Brad Baker,Michael Graessli,白建辉(3555)

北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析 ..... 周裕敏,郝郑平,王海林(3560)

北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价 ..... 周裕敏,郝郑平,王海林(3566)

城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征 ..... 周咪,王伯光,赵德骏,张春林,古颖纲(3571)

城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究 ..... 何洁,王伯光,刘舒乐,赵德骏,唐小东,邹宇(3577)

城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究 ..... 刘舒乐,王伯光,何洁,唐小东,赵德骏,郭薇(3582)

植物释放挥发性有机物(BVOC)向二次有机气溶胶(SOA)转化机制研究 ..... 李莹莹,李想,陈建民(3588)

NO<sub>3</sub> 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究 ..... 盖艳波,葛茂发,王炜罡(3593)

3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究 ..... 王天鹤,刘泽,葛茂发,王炜罡(3599)

水中挥发性有机物的分析方法综评 ..... 许秀艳,朱擎,谭丽,梁宵,张颖,滕恩江(3606)

新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs ..... 李想,陈建民(3613)

大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究 ..... 王艳君,郑晓玲,何鹰,张栋,王保栋(3617)

全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物 .....  
..... 周庆华,仓怀文,鞠帮玉,李林,杜永斋,陈创,侯可勇,李京华,王卫国,李海洋(3623)

膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs .....  
..... 花磊,吴庆浩,侯可勇,崔华鹏,陈平,赵无垠,谢园园,李海洋(3628)

工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究 ..... 田秀英,蔡强,叶朝霞,郭威,卢岩文,张永明(3635)

电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究 ..... 卜凡阳,文晓刚,万梅,刘锐,蔡强,陈吕军,张永明(3641)

工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析 ..... 吴彬,张红燕,陆林光(3647)

硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体 ..... 王喜芹,李凯,魏冰,栾志强(3653)

氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能 ..... 李东艳,刘海弟,陈运法(3657)

蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究 ..... 韩忠娟,罗福坤,李泽清(3662)

混合气体直接吸附分离回收过程研究 ..... 王红玉,羌宁,胡瑕(3667)

生物滴滤降解氯苯废气的实验研究 ..... 周卿伟,朱润晔,胡俊,张丽丽,陈建孟(3673)

复合吸收技术净化复杂工业有机废气 ..... 陈定盛,岑超平,唐志雄,方平,陈志航(3680)

烘房 VOCs 废气治理技术路线探析 ..... 李泽清,罗福坤(3685)

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化 ..... 闫清云,李新勇,肇启东,曲振平(3689)

Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs ..... 邹学军,李新勇,曲振平,王疆疆(3694)

基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究 ..... 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(3699)

膜分离法处理加油站油气研究 ..... 朱玲,陈家庆,张宝生,王建宏(3704)

机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟 ..... 陈家庆,张男,王金惠,朱玲,尚超(3710)

《环境科学》第 32 卷(2011 年)总目录 ..... (3717)

《环境科学》征稿简则(3679) 《环境科学》征订启事(3684) 信息(3554, 3616, 3622, 3672)

# 水中挥发性有机物的分析方法综评

许秀艳,朱擎,谭丽,梁宵,张颖,滕恩江\*

(中国环境监测总站,北京 100012)

**摘要:**综述了目前国内环境监测领域监测分析水中挥发性有机物的各种手段和方法,以具体仪器和实验方法为例,对实验室、应急和自动在线监测分析 VOCs 的方法和仪器进行了概述和评价,便于更好地了解各类仪器在水中挥发性有机物监测中的优势和特点,使其更有效地发挥作用。

**关键词:**挥发性有机物;监测;水体;实验室;应急;自动在线

中图分类号:X83 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)12-3606-07

## An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water

XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, LIANG Xiao, ZHANG Ying, TENG En-jiang

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Various methods on monitoring of volatile organic compounds in water in domestic environmental monitoring field were overviewed recently. In order to better understand the advantages and characteristics of various instruments, such as laboratory, emergency, and automatic on-line instrument, analytical methods of volatile organic compounds in water were reviewed and evaluated through specific instruments and experiments. This will enable these methods to play a more effective role for future research.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs); monitoring; water; laboratory; emergency; automatic on-line

世界卫生组织(WHO)将挥发性有机物(VOCs)定义为熔点低于室温、沸点范围在 50~260℃之间的挥发性有机化合物。VOC 种类繁多,许多 VOC 是重要的化工原料、中间体和有机溶剂,它广泛应用于化工、医药、农药、制革等行业,如三氯乙烯、四氯乙烯多用于干洗行业和金属清洗操作。我国许多城市的水源水、饮用水中都检测到了 VOCs 的存在<sup>[1]</sup>,即使许多经过处理的自来水仍含有多种有毒有害有机污染物<sup>[2]</sup>。2005 年国家环境保护部对全国 56 个城市的 206 个集中式饮用水源地的有机污染物监测表明:水源地受到 132 种有机污染物污染,其中 103 种属于国内或国外优先控制的污染物,邻苯二甲酸二丁酯、氯仿、二氯甲烷、苯的检出率相对较高。地表水和饮用水中 VOCs 一般来自于化工企业排放的废水,另外,水中的腐殖酸、富里酸及藻类代谢产物经加氯消毒后也会产生一些卤代烃。环境中存在的 VOC 浓度不高,其中有 50% 的 VOC 浓度在 0.01~1.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,部分低于检测限。虽然化合物的浓度不高,但许多是具有三致效应或具有难闻气味的难降解性有机物,危害性很大<sup>[3,4]</sup>,是我国水质监测优先控制的污染物。因此,对生活饮用水中 VOCs 进行有效的监测<sup>[5-9]</sup>,也越来越受到世界的关注。各国相关部门对 VOCs 法定监测项目不断增加,检测限不断降低,检测技术的要求也越来越高。美国在 70 年代就制定了饮用水法和环境水法,其中都以有害

有机物为主,日本厚生省 1992 年修改了饮用水标准,1993 年环境厅又修改了环境水质标准,均增加了水质标准项目,主要是有毒有机物<sup>[10]</sup>,饮用水标准中与人体健康有关的指标 29 项中有 15 项为 VOCs。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的集中式生活饮用水地表水源地特定项目和《生活饮用水卫生标准》(GB 5479-2006)的毒理指标中有 20 多项都为 VOCs,其标准值基本都在  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  级。

如何准确、简单、快捷地检测水体中的低浓度 VOCs,一直是环境分析领域的研究热点。目前,水体中 VOCs 常用的检测方法是以 EPA 524 为代表性的吹扫捕集-气相色谱/质谱法<sup>[11]</sup>。从 2008 年起,国家环境保护部开始将地表水中有机物的测定列入每个月的常规监测项目,目前各级环境监测站对于饮用水源中挥发性有机物的例行监测,也主要是参照 EPA 524 方法使用台式 GC/MS 配备吹扫捕集装置进行监测分析。近几年,由于环境应急事件的频繁发生,国内许多环境监测部门也都陆续配备了 INFICON 公司生产的 HAPSITE 便携式 GC/MS,用

收稿日期:2011-04-19;修订日期:2011-07-01

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07527-001)

作者简介:许秀艳(1977~),女,博士,高级工程师,主要研究方向为环境监测分析方法,E-mail:xuxy@cnemc.cn

\* 通讯联系人,E-mail:tengj@cnemc.cn

于应急现场情况下水中 VOCs 的快速测定. 2010 年, 8 个国家重点水质自动监测站陆续开展了 VOCs 自动在线监测, 实现了苯系物、挥发性卤代烃等有毒有害挥发性有机污染物同时在线分析, 使得国家水质监测的预警能力实现了新的突破.

本文综述了目前国内环境监测领域监测分析水中挥发性有机物的各种手段和方法, 以本实验室现有的也是各级环境监测站普遍使用的台式 GC/MS, HAPSITE 便携式 GC/MS, 以及水质自动监测站投入使用的 CMS5000 气相色谱仪为例, 对实验室、应急和自动在线监测分析 VOCs 的方法和仪器进行了概述和评价, 便于更好地了解各类仪器在水中挥发性有机物监测中的优势和特点, 使其更有效地发挥作用.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

#### 1.1.1 实验室仪器

HP6890 GC/5973N (美国安捷伦公司); HP-VOC 石英毛细管柱(60 m × 0.200 mm × 1.12 μm); Tekmar 3100 吹扫捕集装置, 配有 Tekmar 2016 吹扫捕集自动进样器; 25 mL 进样管, 25 mL Gastight 注射器和 10 μL SGE 微量注射器.

#### 1.1.2 便携仪器

HAPSITE 便携式气相色谱/质谱仪(美国 INFICON 公司), SPB-1 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm), 顶空进样器(HAPSITE 辅件, 美国 INFICON 公司), 40 mL 顶空瓶(29 mm 外径 × 81 mm 长, 内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶垫, 美国 SUPELCO 公司)

#### 1.1.3 自动在线仪器

CMS5000 全自动在线监控系统(美国 INFICON 公司); HP-1 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 4.0 μm), 自动进水和排水系统(HAPSITE 辅件, 美国 INFICON 公司), 自动吹扫捕集进样系统(HAPSITE 辅件, 美国 INFICON 公司).

### 1.2 试剂

54 种 VOCs 混合标样(美国 SUPELCO 公司, 200 μg·mL<sup>-1</sup>); 内标物: 氟苯和氘代-1,2-二氯苯-d4 (美国 SUPELCO 公司, 2 000 μg·mL<sup>-1</sup>); 替代物: 4-溴氟苯(美国 SUPELCO 公司, 2 000 μg·mL<sup>-1</sup>); 超纯水(经 MILLI-Q 超纯水系统净化); 甲醇, 农残级. 18 种 VOCs 混合标样(定制, Sigma-Aldrich 公司, 2 μg·mL<sup>-1</sup>).

### 1.3 吹扫捕集条件

#### 1.3.1 实验室仪器

吹扫气和解吸气为高纯氦气, 吹扫温度: 40℃, 吹扫气流速: 40 mL/min, 吹扫时间: 15 min, 干吹时间: 1 min, 传输线和阀温度: 150℃; 解吸预热温度: 220℃, 解吸温度: 225℃, 解吸时间: 2 min; 烘焙温度: 225℃, 烘焙时间: 10 min.

#### 1.3.2 便携仪器

吹扫气为高纯氮气, 样品平衡温度: 60℃; 传输线温度: 60℃; 加热时间: 20 min; 柱冷却时间: 1 min; 进样时间: 15 s.

#### 1.3.3 自动在线仪器

吹扫气为高纯氦气, 吹扫气流速为 120 mL/min, 创建吹扫顶空时间: 5 s, 采样管线清洗时间: 1 min, 吹扫捕集时间为 1 min, 干吹时间: 1 min, 预解吸时间 8 s, 解吸时间为 30 s.

### 1.4 分析测定条件

#### 1.4.1 实验室仪器

进样口温度为 230℃, 柱流速为 1.2 mL/min, 分流比为 10:1. 色谱柱升温程序为: 起始温度 38℃(保持 5 min), 以 4℃/min 升温至 150℃, 再以 25℃/min 升温至 260℃(保持 3 min). 载气为高纯氦气.

电子轰击离子源(EI)温度: 230℃; 四极杆质量分析器温度: 150℃; 传输线温度: 250℃; 扫描范围:  $m/z$  45 ~ 300.

#### 1.4.2 便携仪器

柱流速为 3.0 mL/min. 色谱柱升温程序为: 50℃维持 7 min, 以 5℃/min 升温到 110℃, 再以 20℃/min 升温到 180℃, 并维持 2 min 30 s. 载气为高纯氮气.

质谱扫描范围:  $m/z$  45 ~ 300, 离子源能量: 70 eV, 扫描时间: 0.94 s.

#### 1.4.3 自动在线仪器

色谱柱升温程序为: 60℃维持 1 min, 以 4℃/min 升温到 90℃, 再以 6℃/min 升温到 135℃, 最后以 20℃/min 升温到 200℃, 并维持 45 s. 载气为高纯氦气. 检测器为微氩电离检测器.

### 1.5 水样分析

#### 1.5.1 实验室仪器

用注射器取 10 mL 水样置于 25 mL 进样管中, 然后用微量注射器内标溶液, 溶液中内标物的浓度为 10 μg·L<sup>-1</sup>, 将进样管安装于吹扫捕集自动进样器上, 按 1.3.1 节和 1.4.1 节给定的气相色谱-质谱、吹扫捕集条件进行分析.

### 1.5.2 便携仪器

取 20 mL 水样于顶空瓶中,并加入 1  $\mu\text{L}$  内标储备液 ( $200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), 溶液中内标物的浓度为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 加盖密封压紧. 按 1.3.2 节和 1.4.2 节给定的气相色谱-质谱、顶空条件进行分析.

### 1.5.3 自动在线仪器

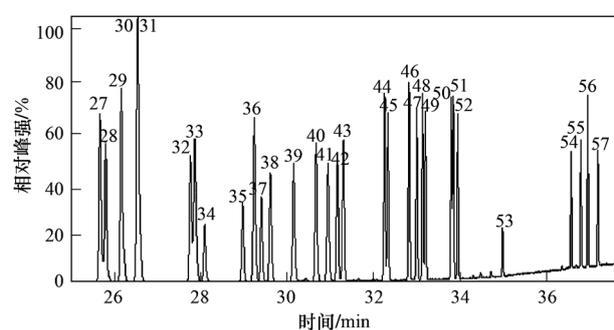
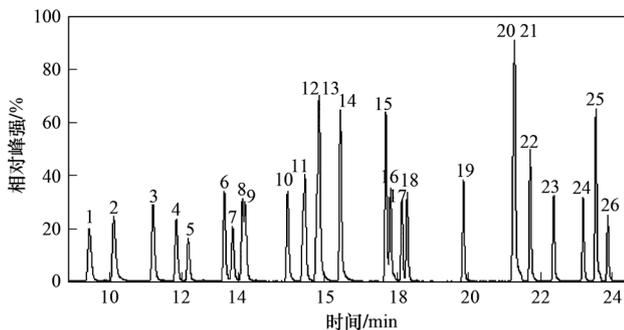
在仪器得到指令后,自动进水和排水系统将水样引入到采样水杯 (2 L) 中,按 1.3.3 节和 1.4.3 节给定的气相色谱-质谱、顶空条件进行分析.

### 1.6 标准曲线的建立

将 VOCs 混合标样配制成为 5 个不同浓度混合标液,分别为 1、2、5、10 和  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶液中内标物的浓度为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 根据设定的分析条件进行测定,得到 5 个不同浓度值的化合物的数据文件,利用仪器相关软件的校准功能建立相应的标准曲线,得到各待测组分的回归方程.

## 2 结果与分析

### 2.1 各类仪器测定水中 VOCs 的分离情况



1. 1,1-二氯乙烯; 2. 二氯甲烷; 3. 反-1,2-二氯乙烯; 4. 1,1-二氯乙烷; 5. 顺-1,2-二氯乙烯; 6. 2,2-二氯丙烷; 7. 氯仿; 8. 溴氯甲烷; 9. 1,1,1-三氯乙烷; 10. 1,2-二氯乙烷; 11. 1,1-二氯-1-丙烯; 12. 四氯化碳; 13. 苯; 14. 氟苯(内标); 15. 三氯乙烯; 16. 1,2-二氯丙烷; 17. 二溴甲烷; 18. 一溴二氯甲烷; 19. 顺-1,3-二氯丙烯; 20. 反-1,3-二氯丙烯; 21. 甲苯; 22. 1,1,1,2-三氯乙烷; 23. 1,3-二氯丙烷; 24. 二溴氯甲烷; 25. 四氯乙烯; 26. 1,2-二溴乙烷; 27. 氯苯; 28. 1,1,1,2-四氯乙烷; 29. 乙苯; 30. 对二甲苯; 31. 间二甲苯; 32. 苯乙烯; 33. 邻二甲苯; 34. 溴仿; 35. 1,1,1,2,2-四氯乙烷; 36. 异丙苯; 37. 1,2,3-三氯丙烷; 38. 4-溴氟苯(替代物); 39. 溴苯; 40. 正丙苯; 41. 2-氯甲苯; 42. 4-氯甲苯; 43. 1,3,5-三甲苯; 44. 叔丁苯; 45. 1,2,4-三甲苯; 46. 1-甲基丙基苯; 47. 1,3-二氯苯; 48. 4-异丙基甲苯; 49. 1,4-二氯苯; 50. 1,2-二氯苯-D4(内标); 51. 1,2-二氯苯; 52. 正丁苯; 53. 1,2-二溴-3-氯丙烷; 54. 1,3,5-三氯苯; 55. 萘; 56. 六氯丁二烯; 57. 1,2,3-三氯苯

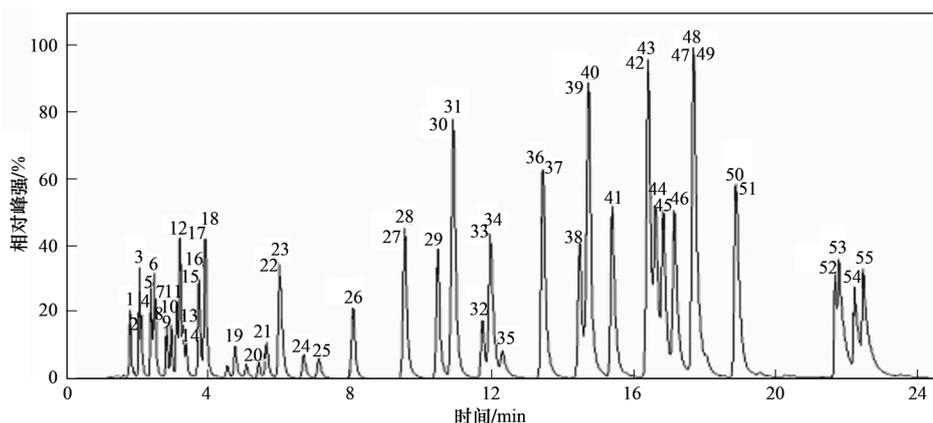
图 1 采用台式 GC/MS 测定 54 种 VOC 和内标、替代物的总离子流

Fig. 1 TIC of 54 target compounds, internal standard and substitute on laboratory GC/MS

图 3 给出了 CMS5000 测定 18 种 VOCs 的色谱图. 从中可以看出,18 种 VOCs 因其组分相对较少实现了完全分离和测定. 究其方法与组分选定的原因为: 目前水质自动站整体监测发布数据的频次为 1 次/4 h, 但当发生环境应急事故时, 一般会加密到 1 次/1h, 由于水站采水系统进水时间需 15 ~ 20 min, 因此 VOCs 的总体测定时间要控制在 40 min 左右.

图 1 和图 2 分别给出了台式 GC/MS 和便携式 GC/MS 测定 54 种 VOCs 的总离子流图. 由图 1 可以看出, 在本实验选定的分析条件下, 对 54 种 VOCs 混合标样以及 2 种内标进行分析, 各化合物的出峰情况和分离情况都较好, 虽然苯和四氯化碳、反-1,3-二氯丙烯和甲苯不能有效分离, 但苯和四氯化碳、反-1,3-二氯丙烯和甲苯因其定量离子不同也可实现准确定量, 这也充分体现了 GC/MS 无需完全分离也能准确定量的优势. 另一对不能完全分离的物质为对二甲苯和间二甲苯, 鉴于我国水体相关标准<sup>[12,13]</sup> 只对水体中二甲苯各异构体的总量给出了限值, 所以 2 个物质出峰完全重合并不影响水中 VOCs 的监测需要, 若要实现此 2 种物质的有效分离, 只能更换极性色谱柱, 比如 HP-INNOWAX 柱. 相比于图 1, 图 2 中有更多对物质不能完全分离, 这主要是由于便携式 GC/MS 配备的色谱柱长度 (30 m) 远远小于台式 GC/MS 所配备的色谱柱长度 (60 m) 所致, 而且, 因为色谱柱极性的差异, 各化合物出峰的相对顺序也有所差别.

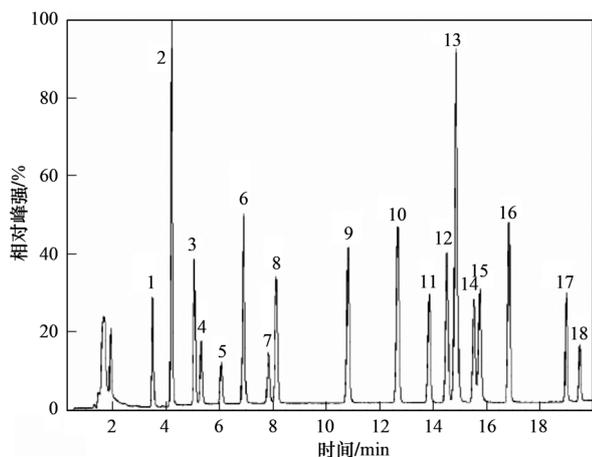
为满足目前水质 VOCs 自动在线监测需要, 要求仪器在 40 min 内尽可能更多地实现《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中所涉及的 VOCs 目标物的分离和测定, 经反复实验发现测定该 18 种 VOCs 较为适宜. 当然, 鉴于该仪器对电离电位等于或低于 11.7 eV 的 VOCs 都可测定, 因此在使用中也可根据监测需要和实际情况进一步增加或筛选测定的



1. 1,1-二氯乙烯; 2. 二氯甲烷; 3. 反-1,2-二氯乙烯; 4. 1,1-二氯乙烷; 5. 顺-1,2-二氯乙烯; 6. 溴氯甲烷; 7. 氯仿; 8. 2,2-二氯丙烷; 9. 1,2-二氯乙烷; 10. 1,1,1-三氯乙烷; 11. 1,1-二氯丙烷; 12. 苯; 13. 四氯化碳; 14. 氟苯(内标1); 15. 二溴甲烷; 16. 1,2-二氯丙烷; 17. 一溴二氯甲烷; 18. 三氯乙烯; 19. 顺-1,3-二氯丙烷; 20. 反-1,3-二氯丙烷; 21. 1,1,2-三氯乙烷; 22. 甲苯; 23. 1,3-二氯丙烷; 24. 一氯二溴甲烷; 25. 1,2-二溴乙烷; 26. 四氯乙烯; 27. 氯苯; 28. 1,1,1,2-四氯乙烷; 29. 乙苯; 30. 三溴甲烷; 31. 间、对二甲苯; 32. 苯乙烯; 33. 邻二甲苯; 34. 1,1,2,2-四氯乙烷; 35. 1,2,3-三氯丙烷; 36. 溴苯; 37. 异丙苯; 38. 4-氯甲苯; 39. 2-氯甲苯; 40. 正丙苯; 41. 1,3,5-三甲基苯; 42. 叔丁苯; 43. 1,2,4-三甲基苯; 44. 1,3-二氯苯; 45. 1,4-二氯苯; 46. 仲丁苯; 47. 氘代-1,2-二氯苯-d4(内标2); 48. 对异丙苯; 49. 1,2-二氯苯; 50. 正丁苯; 51. 1,2-二溴-3-氯丙烷; 52. 1,2,4-三氯苯; 53. 萘; 54. 1,2,3-三氯苯; 55. 六氯丁二烯

图2 采用便携式GC/MS测定54种VOC和内标的总离子流

Fig. 2 TIC of 54 target compounds and internal standard on portable GC/MS



1. 二氯甲烷; 2. 反式1,2-二氯乙烯; 3. 顺式1,2-二氯乙烯; 4. 三氯甲烷; 5. 1,2-二氯乙烷; 6. 苯; 7. 1,2-二氯丙烷; 8. 三氯乙烯; 9. 甲苯; 10. 四氯乙烯; 11. 氯苯; 12. 乙苯; 13. 对间二甲苯; 14. 苯乙烯; 15. 邻二甲苯; 16. 异丙苯; 17. 1,4-二氯苯; 18. 1,2-二氯苯

图3 采用CMS5000测定18种VOC的色谱

Fig. 3 Chromatogram of 18 target compounds on CMS5000

VOC 种类.

## 2.2 各类仪器测定水中VOCs的方法检出限和灵敏度比较

美国 EPA SW-846 方法检出限的描述为:能够被检出并在被分析物浓度大于零时能以 99% 置信

度报告的最低浓度. 计算公式<sup>[14]</sup>为:  $MDL = t \times SD$  式中,  $t$  为重复测定 7 次, 置信水平为 99%,  $t$  值为 3. 143;  $SD$  为重复测定 7 次的标准偏差.

各仪器的方法检出限采用下述方法得出: 配制  $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准样品进行 7 次平行测定, 计算出每种化合物的检出限  $MDL = 3.143 \times SD$ , 其结果详见表 1. 由表 1 可以看出, 采用台式 GC/MS 测定水中 54 种 VOCs, 各组分的检出限在 0.07 ~ 0.28 之间; 采用 HAPSITE 便携式 GC/MS 测定水中 54 种 VOCs, 各组分的检出限在 0.05 ~ 0.68 范围之内; 采用 CMS5000 测定水中 18 种 VOCs, 各组分的检出限为 0.07 ~ 0.49. 由此可见, 台式 GC/MS 较之便携式 GC/MS 和 CMS5000 测定水中挥发性有机物检出限更低.

## 2.3 各类仪器测定水中VOCs的精密度和准确度比较

在所选定的分析条件下, 各类仪器对  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  VOCs 标准样品进行重复 6 次的测定, 所得各组分的相对标准偏差和回收率详见表 2. 由表 2 可以看出, 对于标准样品来说, 各类仪器的精密度都较好, 而对于自动在线仪器, 其回收率明显低于实验室仪器和便携仪器, 但亦满足自动在线监测要求.

## 2.4 各类仪器的性能特点

三类仪器的性能比较详见表 3.

表 1 各类仪器测定水中挥发性有机物的检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 1 Method detection limits for VOCs in water on various instruments / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 

化合物名称	实验室仪器 检出限	便携仪器 检出限	自动在线 仪器检出限	化合物名称	实验室仪器 检出限	便携仪器 检出限	自动在线 仪器检出限
1,1-二氯乙烯	0.16	0.21	—	乙苯	0.17	0.06	0.15
二氯甲烷	0.07	0.43	0.25	<i>m/p</i> -二甲苯	0.17	0.20	0.12
反-1,2-二氯乙烯	0.23	0.26	0.18	<i>o</i> -二甲苯	0.15	0.31	0.23
1,1-二氯乙烷	0.11	0.05	—	苯乙烯	0.22	0.20	0.26
2,2-二氯丙烷	0.12	0.21	—	三溴甲烷	0.12	0.68	—
顺-1,2-二氯乙烯	0.13	0.09	0.19	异丙苯	0.16	0.31	0.20
溴氯甲烷	0.15	0.29	—	溴苯	0.16	0.27	—
氯仿	0.13	0.68	0.49	1,1,2,2-四氯乙烷	0.17	0.41	—
1,1,1-三氯乙烷	0.19	0.17	—	1,2,3-三氯丙烷	0.19	0.35	—
1,1-二氯丙烯	0.11	0.34	—	正丙苯	0.24	0.44	—
四氯化碳	0.13	0.27	—	2-氯甲苯	0.12	0.39	—
苯	0.13	0.27	0.19	4-氯甲苯	0.21	0.51	—
1,2-二氯乙烷	0.07	0.30	0.43	1,3,5-三甲苯	0.14	0.48	—
三氯乙烯	0.12	0.17	0.20	叔丁基苯	0.15	0.24	—
1,2-二氯丙烷	0.18	0.16	0.14	1,2,4-三甲苯	0.22	0.19	—
二溴甲烷	0.09	0.59	—	仲丁基苯	0.14	0.21	—
一溴二氯甲烷	0.11	0.97	—	1,4-二氯苯	0.14	0.22	0.07
顺-1,3-二氯丙烯	0.20	0.17	—	4-异丙基甲苯	0.12	0.17	—
甲苯	0.26	0.16	0.22	1,3-二氯苯	0.28	0.16	—
反-1,3-二氯丙烯	0.19	0.85	—	1,2-二氯苯	0.15	0.09	0.16
1,1,2-三氯乙烷	0.09	0.57	—	丁苯	0.18	0.23	—
四氯乙烯	0.13	0.30	0.23	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.22	0.49	—
1,3-二氯丙烷	0.17	0.40	—	1,2,4-三氯苯	0.19	0.19	—
二溴一氯甲烷	0.12	0.50	—	六氯丁二烯	0.09	0.39	—
1,2-二溴乙烷	0.15	0.44	—	萘	0.16	0.49	—
氯苯	0.22	0.06	0.15	1,2,3-三氯苯	0.10	0.24	—
1,1,1,2-四氯乙烷	0.10	0.24	—				

表 2 各类仪器测定水中挥发性有机物的相对标准偏差和回收率

Table 2 Method precision and spiked recovery for VOCs in water on various instruments

化合物名称	实验室仪器		便携仪器		自动在线仪器	
	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%
1,1-二氯乙烯	5.1	92.7	6.9	94.0	—	—
二氯甲烷	10	90.7	5.1	102	7.7	80.9
反-1,2-二氯乙烯	5.1	92.7	5.0	103	9.0	66.2
1,1-二氯乙烷	4.1	97.8	6.0	102	—	—
2,2-二氯丙烷	8.6	99.1	3.7	97.3	—	—
顺-1,2-二氯乙烯	6.6	99.6	8.2	100	6.2	69.8
溴氯甲烷	4.5	98.1	7.7	98.9	—	—
氯仿	5.6	96.3	3.8	105	11	74.5
1,1,1-三氯乙烷	5.2	92.0	4.5	102	—	—
1,1-二氯丙烯	10	88.6	4.6	98.0	—	—
四氯化碳	8.1	92.3	5.3	98.7	—	—
苯	3.4	99.1	4.3	100	7.7	66.6
1,2-二氯乙烷	4.0	98.9	13	103	1.1	94.2
三氯乙烯	4.7	103	3.5	100	8.8	63.5
1,2-二氯丙烷	5.0	96.9	6.7	99.5	4.4	70.8
二溴甲烷	4.3	102	8.2	105	—	—
一溴二氯甲烷	6.9	93.9	5.5	106	—	—
顺-1,3-二氯丙烯	7.8	90.7	5.1	105	—	—
甲苯	10	91.4	6.0	102	7.6	71.3
反-1,3-二氯丙烯	5.7	95.0	4.0	101	—	—
1,1,2-三氯乙烷	6.6	99.4	5.1	103	—	—

续表 2

化合物名称	实验室仪器		便携仪器		自动在线仪器	
	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%
四氯乙烯	4.8	97.2	7.3	101	12	58.9
1,3-二氯丙烷	4.2	100	8.6	101	—	—
二溴一氯甲烷	6.3	98.1	9.2	96.5	—	—
1,2-二溴乙烷	5.4	96.9	6.7	102	—	—
氯苯	5.4	96.4	3.3	99.8	4.9	74.0
1,1,1,2-四氯乙烷	4.9	96.7	6.4	103	—	—
乙苯	7.2	92.1	4.2	102	7.2	66.0
<i>m/p</i> -二甲苯	5.6	96.2	11	93.5	6.6	102.2
<i>o</i> -二甲苯	7.3	95.4	6.5	98.2	8.1	69.4
苯乙烯	5.9	94.3	13	101	7.5	72.3
溴仿	9.3	96.9	7.2	107	—	—
异丙苯	7.0	94.6	6.4	97.3	8.0	58.5
溴苯	7.3	95.7	7.9	95.0	—	—
1,1,2,2-四氯乙烷	7.3	96.0	13	104	—	—
1,2,3-三氯丙烷	7.3	102	6.9	101	—	—
正丙苯	6.3	96.3	9.5	101	—	—
2-氯甲苯	5.5	95.0	8.1	103	—	—
4-氯甲苯	6.5	93.4	7.4	100	—	—
1,3,5-三甲苯	6.3	97.3	11	98.8	—	—
叔丁基苯	7.4	95.0	12	99.4	—	—
1,2,4-三甲苯	6.2	96.4	8.4	101	—	—
仲丁基苯	7.2	94.1	9.8	105	—	—
1,4-二氯苯	3.7	97.7	3.8	102	4.3	57.6
4-异丙基甲苯	4.2	101	11	101	—	—
1,3-二氯苯	6.2	94.4	4.5	102	—	—
1,2-二氯苯	4.3	98.2	3.1	103	4.2	78.0
丁苯	6.5	93.1	7.7	109	—	—
1,2-二溴-3-氯丙烷	3.4	96.4	13	101	—	—
1,2,4-三氯苯	4.1	98.7	5.0	106	—	—
六氯丁二烯	5.1	95.2	5.3	97.1	—	—
萘	2.4	95.9	4.8	105	—	—
1,2,3-三氯苯	3.0	96.5	7.9	102	—	—

表 3 三类仪器的性能比较

Table 3 Property comparison of three kinds of instrument

仪器(型号)	台式(HP6890 GC/5973N)	便携(HAPSITE)	CMS5000
重量/kg	137	约 16	<25
电源	动力电源,时间无限制	内置电池,使用时间约 8 h 或动力电源,时间无限制	动力电源,时间无限制
样品注入	外部设备,吹扫捕集系统	外部设备,顶空进样器	连续的水监测,动态吹扫捕集
分析时间	40 min 左右	15 ~ 25 min	20 ~ 40 min
仪器调谐	调用 BFB. tune, 进样分析调谐标样 4-溴氟苯(BFB)	开机自动调谐,内置内标气钢瓶(包含调谐标气溴五氟苯)	内置甲苯标液,每次进样分析前对仪器进行灵敏度和准确度自检和校准
载气	高纯氮气钢瓶,时间无限制	内置高纯氮气钢瓶,每瓶使用时间约 8h;或外接高纯氮气钢瓶,时间无限制	高纯氮气钢瓶,时间无限
质量范围(AMU)	1.6 ~ 800	45 ~ 300	电离电位等于或低于 11.7 eV 的有机化合物
检测器	电子倍增器	电子倍增器	微氩离子检测器
真空系统	分子涡轮泵	非蒸发吸气剂泵(NEG)和小型溅射离子泵	—
谱库	NIST	NIST 和 AMDIS	—
GC 柱	标准毛细管柱	专用柱	专用柱
GC 可编程温度范围	环境温度 ~ 325℃	45 ~ 200℃	环境温度 ~ 200℃
应用范围	实验室分析	应急现场分析和实验室分析	自动在线分析和实验室分析

### 3 结论

实验室台式 GC/MS 定性、定量能力比便携式 GC/MS 强,但随着环境状况的复杂多变,对环境状况现场分析的需求将日益增加,实验室台式 GC/MS 因样品采集、运输时间长,已不能完全满足环境分析的多重需要,而便携式 GC/MS 从开机预热到得出分析结果,1 h 内就可以实现,在环境水体中 VOCs 现场应急监测中,便携式 GC/MS 快速地采样和分析能力具有重要的实际意义.当然,对于一些特大的污染事故,物质成分复杂,污染范围大,影响时间长,就需要实验室台式 GC/MS 发挥其灵敏度好、准确性高且分析方法标准化的优势. CMS5000 作为气相色谱虽然定性能力不如 GC/MS,但因其具有动态吹脱捕集、自动分析、周期启动、外部触发、来电和来水自动恢复等诸多功能,将在水中 VOCs 自动在线监测和预警中发挥重要作用.综上所述,三类仪器各有优缺点,只有让其优势互补,才能在水中 VOCs 监测中取长补短,更有效地发挥作用.

#### 参考文献:

- [1] 陈正夫. 基层实验室开展挥发性有机物分析的质量保证和质量控制[J]. 环境监测管理与技术, 1999, **11**(1):16-20.
- [2] 黄业茹, 施均慧. 饮用水中挥发性有机物(VOCs)的 GC-MS 分析[J]. 分析测试技术与仪器, 1999, **5**(1):37-44.
- [3] Fan C, Wang G S, Chen Y C, *et al.* Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in groundwater in Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(7):2165-2174.
- [4] Paul A E, Michael O R. Assessing the impact of VOC-contaminated groundwater on surface water at the city scale[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, **91**(1/2):107-127.
- [5] 张岚, 蒋兰, 鄂学礼, 等. 饮用水中痕量挥发性有机物吹扫捕集-气质联用测定法[J]. 环境与健康杂志, 2008, **25**(5):431-432.
- [6] 秦宏兵, 顾海东. 气相色谱-质谱联用技术在饮用水源地挥发性有机特定项目中的应用[J]. 化学分析计量, 2008, **17**(4):33-35.
- [7] 程麟钧, 吕怡兵, 张颖, 等. 吹扫捕集 GC/MS 测定水中 VOCs 的方法优化[J]. 中国环境监测, 2008, **24**(3):16-20.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版, 增补版). 北京:中国环境科学出版社, 2002. 550-562.
- [9] 卓海华, 郑红艳. 吹扫捕集装置在测定地表水中挥发性有机物的最佳测试条件[J]. 环境监测管理与技术, 2005, **17**(5):44-45.
- [10] 孙宗光, 伊藤裕康, 森田昌敏. 吹脱捕集 GC/MS 法测定水中挥发性有机物[J]. 环境科学研究, 1996, **9**(2):9-13.
- [11] EPA 524.2. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [S].
- [12] GB 3838-2002. 地表水环境质量标准[S].
- [13] GB 5479-2006. 生活饮用水卫生标准[S].
- [14] Glaser J A, Foerst D L, McKee G D, *et al.* Trace analyses for wastewaters[J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, **15**(12):1426-1429.

## CONTENTS

Preface .....	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China .....	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution .....	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources .....	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry .....	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan .....	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control .....	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development .....	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China .....	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas .....	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing .....	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O <sub>3</sub> Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area .....	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City .....	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City .....	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen .....	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing .....	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area .....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant .....	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant .....	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds .....	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition .....	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO <sub>3</sub> Radicals with Three Cyclic Ethers .....	GAI Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide .....	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water .....	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device .....	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere .....	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array .....	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water .....	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose .....	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil .....	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines .....	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl <sub>4</sub> .....	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene .....	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon .....	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly .....	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream .....	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption .....	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven .....	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene .....	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO <sub>2</sub> Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs .....	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment .....	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology .....	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process .....	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

# 《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)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行