

化学电离技术在大气气溶胶质谱分析中的应用与展望

张 新^{1,2,3}, 李致宇^{1,2,3}, 蔺 悦^{1,2,3}, 韩月梅^{1,2}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061
2. 中国科学院第四纪科学与全球变化卓越创新中心, 西安 710061
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要: 化学电离技术在大气气溶胶质谱分析中的应用已较为广泛。本文对化学电离质谱的结构与工作原理进行了简介, 重点归纳总结了近年来化学电离质谱技术对大气自由基和痕量气体的测量、在有机气溶胶的外场观测和实验室研究中的应用与进展情况, 探讨了目前研究中尚待解决的难点问题, 并对化学电离质谱未来的研究工作及发展趋势进行了展望。

关键词: 化学电离; 试剂离子; 质谱分析; 大气气溶胶

Review on chemical ionization technique application in mass spectrometric analysis of atmospheric aerosols

ZHANG Xin^{1,2,3}, LI Zhiyu^{1,2,3}, LIN Yue^{1,2,3}, HAN Yuemei^{1,2}

1. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
2. CAS Center for Excellence in Quaternary Science and Global Change, Xi'an 710061, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Background, aim, and scope Atmospheric aerosols have great impacts on regional air quality, global climate, and human health. Characterization of aerosols is essential to accurately evaluate their impacts. Prior studies on atmospheric aerosols with the application of chemical ionization mass spectrometry (CIMS) are reviewed herein. **Materials and methods** This study introduces the fundamental principles of CIMS and their advantages. The recent developments in the characterization of atmospheric free radicals, trace gases, and organic aerosols are overviewed. **Results** Compared to other methods, chemical ionization is a soft ionization technique with the advantages of high selectivity and sensitivity, low detection limit, and less molecular fragmentation. It also can be applied under atmospheric pressure and is easy to qualitatively and quantitatively characterize the analyte molecules. **Discussion** High selectivity measurement of CIMS can be achieved by using different reagent ions to induce the ionization of analytes. It can be used for accurately analyzing trace gases and free radicals in the atmosphere, and also for determining volatile organic compounds, secondary organic aerosol, and aerosols with unknown complex components. **Conclusions** CIMS can obtain more compositional and molecular information compared to traditional techniques. It provides advanced knowledge on the chemical properties of atmospheric aerosols, in

收稿日期: 2021-01-21; 录用日期: 2021-04-15; 网络出版: 2021-04-29

Received Date: 2021-01-21; Accepted Date: 2021-04-15; Online first: 2021-04-29

基金项目: 中国科学院项目(29202000018); 国家自然科学基金项目(42007207)

Foundation Item: Program of Chinese Academy of Sciences(29202000018); National Natural Science Foundation of China(42007207)

通信作者: 韩月梅, E-mail: yuemei.han@ieecas.cn

Corresponding Author: HAN Yuemei, E-mail: yuemei.han@ieecas.cn

引用格式: 张 新, 李致宇, 蔺 悦, 等. 2021. 化学电离技术在大气气溶胶质谱分析中的应用与展望 [J]. 地球环境学报, 12(5): 471-482.

Citation: Zhang X, Li Z Y, Lin Y, et al. 2021. Review on chemical ionization technique application in mass spectrometric analysis of atmospheric aerosols [J]. *Journal of Earth Environment*, 12(5): 471-482.

particular for secondary organic aerosols and their precursors. *Recommendations and perspectives* Challenges such as the ion generator source and the measurement accuracy of CIMS should be further improved and optimized. Characterizing the chemical properties of secondary organic aerosols associated to their formation and evolution processes would be an important topic for future studies using CIMS.

Key words: chemical ionization; reagent ions; mass spectrometry; atmospheric aerosols

大气气溶胶对区域空气质量、全球气候和人体健康都具有重要的影响 (Pöschl, 2005; Lelieveld et al, 2015)。大气气溶胶来源广泛且种类繁多, 通常是由数百上千种无机物和有机物组成的混合物。有机气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分, 显著影响气溶胶的生成和增长过程以及其气候环境效应。有机气溶胶中很大一部分是由前驱气体通过一系列的光化学氧化、吸附、凝结等大气物理化学过程二次形成的 (Hallquist et al, 2009; Jimenez et al, 2009)。目前对二次有机气溶胶的来源、理化特征以及形成和演变机制等方面的认识还非常有限, 导致对气溶胶气候环境和健康效应的评估存在很大不确定性 (Shrivastava et al, 2017)。因此有效表征二次有机气溶胶及其前体物的性质与特征对准确评估气溶胶效应至关重要。

质谱仪具有高灵敏度的定性与定量表征物质化学组成及分子信息的潜力, 现已广泛用于大气气溶胶的分析研究中 (Laskin et al, 2012; Johnston and Kerecman, 2019)。离子源是质谱仪的核心部件, 其作用是将待测样品分子或原子电离成为离子。能否对待测物进行有效电离会直接影响检测物的种类、检测限和灵敏度等关键参数。大气气溶胶质谱分析中使用的离子源需与样品的类型及化学成分相匹配。质谱仪常用的电离方法可分为两大类, 包括连续电离法 (如化学电离、电子轰击电离和电喷雾电离等) 和脉冲激光电离法 (如激光解吸电离、激光诱导电离、共振增强多光子电离和真空紫外电离等) (Pratt and Prather, 2012; Streibel and Zimmermann, 2014)。与其他电离方法相比, 化学电离法是一种软电离技术, 具有选择性强、灵敏度高、检测限低和分子碎片化程度小的优点, 并且能够在大气常压下进行, 易于对检测物分子进行准确识别和定量分析 (Aljawhary et al, 2013)。

化学电离质谱 (chemical ionization mass spectrometry, CIMS) 自首次引入以来, 由于其碎片少

且质谱信息更丰富的优点, 在分析化学领域得到了广泛的应用和发展 (Munson and Field, 1966)。CIMS 用于大气气溶胶的研究已有数十年的历史 (Campana and Risby, 1980; Knop and Arnold, 1985; Hearn and Smith, 2004; Lopez-Hilfiker et al, 2014)。CIMS 通过利用各种试剂离子诱导待测物发生化学电离来实现高选择性的测量。它不仅被用于定性和定量地分析大气自由基和痕量气体, 还用于测定挥发性有机物、二次有机气溶胶、以及含有未知复杂化学组分的气溶胶 (Huey, 2007)。尤其对于二次有机气溶胶, 与传统的测量方法相比 CIMS 能够获取更多化合物组成与分子信息, 为表征二次有机气溶胶及其前体物的化学特征提供更为可靠的依据。

本文概述了化学电离质谱仪的基本工作原理, 并重点介绍了化学电离质谱技术在大气气溶胶分析中的应用情况及研究进展, 包括对大气自由基和痕量气体的测量以及在有机气溶胶的外场观测和实验室研究中的应用, 同时还讨论了目前尚待解决的难点问题, 并对化学电离质谱未来的研究工作与发展趋势进行了展望。

1 CIMS 的结构原理

化学电离质谱通常包括进样系统、化学电离源及离子传输系统、质谱检测器以及数据采集系统等主要组成部件, 如图 1 所示。其工作原理是将待测样品由进样系统导入反应室, 在反应室中与化学电离源产生的试剂离子发生分子离子反应, 将待测样品的分子进行离子化, 并通过离子传输系统进入质谱检测器进行分析, 检测结果最终由数据采集系统获取 (Huey, 2007; Bertram et al, 2011)。

1.1 进样系统

进样系统是将待测样品高效重复地引入到离子源中且不造成仪器内部真空度的降低。常见的进样方式包括间歇式直接进样法 (即不需要专用进样设备)、插入探针进样法和色谱进样法。有

研究对 CIMS 常规的大气压直接进样系统进行了改进, 将一个流动管耦合在进样口前端并加热到 480 °C, 当悬浮颗粒物撞击加热管壁面并与热载气混合时会发生汽化, 随后进入 CIMS 分析实现了有机气溶胶的高时间分辨率在线测量 (Hearn and Smith, 2004)。但由于该进样系统未将流动管加热产生的气态有机物与原气流中的挥发性有机物区分开, 在实际环境大气中的应用具有一定局限

性, 故主要用于实验室有机气溶胶的测量。也有研究将气溶胶颗粒物带电, 通过静电沉积在金属丝上收集, 金属丝进入化学电离区后被电阻加热使颗粒中的有机物挥发, 随后进入质谱检测器进行分析, 用于测量环境大气中气溶胶的化学组分 (Smith et al, 2004), 但由于带电粒子的静电沉积与粒径有关, 该方法较适用于测量粒径小于 20 nm 的颗粒物。

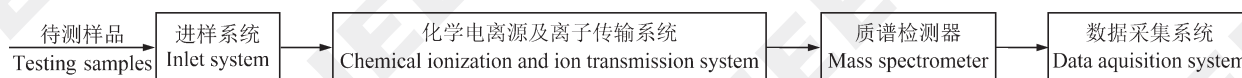


图1 化学电离质谱结构示意图

Fig. 1 Diagram of the main components of chemical ionization mass spectrometry

近年来 CIMS 的进样系统实现了更进一步的发展。如大气常压接口 (API) 与化学电离 - 飞行时间质谱 (ToF-CIMS) 联用可直接测量大气中的小离子组分, 具有较高的精度和分辨率以及灵敏度 (Junninen et al, 2010)。另一种微孔挥发撞击器进样系统 (MOVI) 与高分辨率 ToF-CIMS 联用, 可定量测定气态和颗粒态有机物的分子组成, 同时能估算出被检测物的相对挥发性 (Yatavelli et al, 2012)。此外, 一种新型的过滤式进样系统 (FIGAERO) 可与 CIMS 及其他色谱或光学传感器联用, 在实时分析气态物质的同时, 通过一个独立的进样口在 Teflon 滤膜上收集气溶胶颗粒物, 并定期通过程序升温法用热氮气流将气溶胶颗粒物挥发后进行质谱分析 (Lopez-Hilfiker et al, 2014)。该进样系统与高分辨率 ToF-CIMS 联用已用于实验室研究 α -蒎烯的氧化过程以及芬兰北方森林的大气外场观测, 能够提供数百种气体和颗粒物组分在不同时间尺度的化学分子组成信息, 而且颗粒物的热脱附过程具有较高的重现性, 能有效估算被脱附物质的挥发性以及热分解在脱附过程中的作用 (Mohr et al, 2017; Le Breton et al, 2018a; Lee et al, 2018; Thornton et al, 2020)。

1.2 化学电离源与试剂离子

化学电离源用于提供分子离子反应所需的高纯度和高浓度的试剂离子, 其原理是反应气在电子流作用下发生电离, 产生的离子与待测分子碰撞发生分子离子反应, 从而将目标物进行电离。化学电离引入大量的试剂气, 使样品分子与电离的离子不直接作用, 而是利用活性反应离子实现

电离, 因此待测物分子离子碎裂程度远小于电子轰击电离。试剂离子是利用特定的反应试剂通过离子发生器产生的与待测物分子进行质子化或电荷交换反应的介质, 在化学电离过程中扮演着重要角色。利用不同试剂离子诱导化学电离, 可以选择性地检测出特定种类的物质, 而且不同化学电离源对目标物质的检测性能也具有一定差异 (Riva et al, 2019)。

常用的试剂离子包括质子化水团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 醋酸根离子 CH_3COO^- 和碘化水团簇 $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 等 (Aljawhary et al, 2013)。 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 试剂离子常被用于测量含氧、氮、硫的痕量挥发性物质如硫酸、硝酸气体以及有机胺等 (董璨等, 2007; Lal et al, 2012; Zheng et al, 2015; Yuan et al, 2016)。 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 更适合氧化程度较低的气态物质, 而有机气溶胶通常含有多种官能团, 故使用 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 具有一定的局限性。醋酸在大气有机酸中相对酸度较低, 是质子转移法测量有机酸的理想试剂。 CH_3COO^- 与其他挥发性有机物 (如醇、酮和醛等) 不会发生质子交换, 是一种选择性较强的试剂离子。 CH_3COO^- 已被成功用于测量大气中的气态有机酸分子 (Veres et al, 2008), 也用于测量气态和颗粒态有机酸、卤代有机酸、硝基酚和无机酸等 (Bertram et al, 2011; Yatavelli et al, 2012; Liu et al, 2017)。碘离子具有明显的电负性, 是一种较弱的气相碱, 还具有较大的质荷比和负质量缺陷, 能够与其他离子明显区分开, 故具有更强的选择性及更低的检测限, 且能够获得更高的信号强度 (Lee et al, 2014)。 $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 作

为试剂离子主要用于无机含氯化合物、反应性卤素和氮氧化物的测定,以及烟雾箱模拟二次有机气溶胶形成和大气非均相反应产物的鉴别 (Boyd et al, 2015; D'Ambro et al, 2017; Riva et al, 2017; Huang et al, 2018)。

其他一些试剂离子 (如硝酸根离子 NO_3^- 、六氟化硫离子 SF_6^- 、三氟甲氧基基团 CF_3O^- 等) 也用于分析大气气溶胶中的特定组分。 NO_3^- 试剂离子可用于测量大气中气态硫酸和甲烷磺酸等的浓度并估算气态硫酸的产率和损失率,以及定性测量新粒子生成过程中高氧化性的有机物分子 (Kulmala et al, 2013; Berresheim et al, 2014; Massoli et al, 2018)。 SF_6^- 试剂离子可用于测量大气中的亚硝酸及一系列有机酸 (如甲酸、乙酸和乙二酸等) 的含量 (Levy et al, 2014; Nah et al, 2018)。 CF_3O^- 试剂离子可用于测量羟基过氧化物、过氧酸和有机硝酸盐等物质 (Pradhan et al, 2010; Beaver et al, 2012; St Clair et al, 2014)。随着试剂离子应用的广泛发展,未来将进一步提高 CIMS 的选择性和精确度。

1.3 质谱检测器

质谱检测器是按物质原子、分子或分子碎片的质量差异来分离和测定物质的化学组分。常用的气溶胶分析质谱包括四级杆质谱、离子阱质谱、飞行时间质谱和静电场轨道阱质谱等。四极杆和离子阱质谱体积小、结构简单、技术上较为成熟,但其质量分析范围受较大限制。静电场轨道阱质谱具有高的分辨率和灵敏度,而应用于 CIMS 上的技术还不够成熟,有待进一步发展。飞行时间质谱具有微秒级的检测速度、较高的离子传输效率、以及理论上没有质量范围上限等众多优点,在大气气溶胶分析中得到了较为广泛的应用。例如近年来美国 Aerodyne Research 公司在气溶胶飞行时间质谱仪的基础上进一步研发了化学电离飞行时间质谱仪 (CI-ToFMS),使大气气溶胶的外场观测和实验室研究中实时测量大气痕量气体和颗粒物化学分子组分成为了可能 (Bertram et al, 2011)。

2 在气溶胶质谱分析中的应用

化学电离质谱仪目前已广泛用于大气气溶胶的分析研究中,主要包括:测量大气自由基 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{RO}_2\cdot$ 等) 和痕量气体 (H_2SO_4 、

SO_2 、 HNO_3 和 PAN 等) 以及有机气溶胶的外场观测和实验室研究。

2.1 大气自由基的测定

大气自由基是化合物的分子在光热或过氧化物等外界条件作用下,共价键发生均裂而生成的具有未成对电子的基团。大气自由基一般具有较强的化学活性,能够参与多种化学反应,在臭氧和二次气溶胶形成以及污染物降解等过程中起着重要作用。由于其存在寿命短且浓度低,大气自由基的测量一直是颇具挑战性的问题。传统的测量方法 (如光稳态偏差法、化学放大法和激光诱导荧光法等) 通常具有较低的灵敏度且受相关背景信号的干扰较大,难以实现精确的测量 (Heard and Pilling, 2003)。由于 CIMS 具有灵敏度高和响应时间快的特点,近年来被广泛用于测量大气自由基。

羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 是气相反应中很重要的氧化剂,能够有效反映大气的自清洁和氧化能力,控制着大气中二氧化碳、甲烷、硫化物及其他一些碳氢化合物的产量 (Aufmhoff et al, 2011)。用 CIMS 测量 $\cdot\text{OH}$ 的原理一般是将 $\cdot\text{OH}$ 与同位素标记的 $^{34}\text{SO}_2$ 反应生成 $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$, 通过测定 $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$ 而计算出 $\cdot\text{OH}$ 的浓度 (Tanner et al, 1997)。由于其反应速率较慢,加入过量的 $^{34}\text{SO}_2$ 能够使 $\cdot\text{OH}$ 在 10—20 ms 内转化为 $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$ 。用 $^{34}\text{SO}_2$ 作为反应试剂可有效避免大气中已有的 H_2SO_4 对测量结果的影响,但其比较昂贵,当大气中 H_2SO_4 含量较低且变化不大时,也可用 SO_2 作为反应试剂,由大气中约 95% 的 H_2SO_4 产生的总 HSO_4^- 信号与背景信号的差值得到 $\cdot\text{OH}$ 浓度 (Berresheim et al, 2000)。该反应过程中也可加入高浓度的丙烷气体,以避免其他自由基与 NO_x 或 O_3 反应转化为 $\cdot\text{OH}$ 的干扰。

最早测量 $\cdot\text{OH}$ 的 CIMS 是由美国佐治亚大学 Eisele 课题组研制 (Eisele and Tanner, 1991), 随后在美国国家大气研究中心 (NCAR) 开展了众多大气自由基的相关研究,并用于多个大气航测项目的研究中 (Berresheim et al, 2000; Mauldin et al, 2001; Heard and Pilling, 2003; Mauldin et al, 2003)。CIMS 测量 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的灵敏度,其检测限可达 $10^5 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Aufmhoff et al, 2011)。CIMS 既被用于实时测量环境大气 (如边界层和高海拔山区等) $\cdot\text{OH}$ 的浓度 (Aufmhoff

et al, 2011; Michoud et al, 2014), 也被用于实验室烟雾箱或流动反应器中 $\cdot\text{OH}$ 的相关研究, 如臭氧分解 α -萜烯产生的二次有机气溶胶水溶性部分中二聚体的水相 $\cdot\text{OH}$ 氧化、以及由 $\cdot\text{OH}$ 引发的烷烃类化合物老化反应的机制等(Zhao et al, 2017; Zhang et al, 2020)。

过氧化氢自由基 $\text{HO}_2\cdot$ 是 HO_x 在大气中的主要存在形式, 来源于挥发性有机物的氧化、CO气体的 $\cdot\text{OH}$ 氧化、以及羰基化合物的光解与烯烃的臭氧分解等过程。过氧烷基自由基 $\text{RO}_2\cdot$ 是大气中有机物氧化反应的重要中间产物。由于 $\text{RO}_2\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 具有许多相似的化学性质, 因此 $[\text{HO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot]$ 浓度的总和可作为很多大气化学问题的重要参考量(如对流层臭氧的生成等)。Reiner et al (1997)在1997年首次利用CIMS对大气中的过氧自由基($\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{RO}_2\cdot$)进行了测量, 其原理是通过与NO和 SO_2 的链式反应, 过氧自由基发生化学反应转化为气态硫酸, 再用CIMS测定硫酸浓度。若 $\text{RO}_2\cdot$ 中的R基团含有可提取的氢原子, 则可通过与NO和 O_2 反应转化为羰基化合物和 $\text{HO}_2\cdot$ 。其转化效率取决于有机基团R以及NO和 SO_2 的浓度, 因此CIMS对不同的 $\text{RO}_2\cdot$ 具有不同的灵敏度(Reiner et al, 1998)。

基于上述原理, Hanke et al (2002)开发了ROXMAS方法(RO_x chemical conversion/CIMS), 并成功测量了环境大气中 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{RO}_2\cdot$ 的浓度。该方法将 N_2 或 O_2 作为缓冲气体稀释环境大气样品: 使用 N_2 时, $\text{RO}_2\cdot$ 转化为 $\text{HO}_2\cdot$ 的效率较低, 由此得到的硫酸主要是由 $\text{HO}_2\cdot$ 转化而来的, 得到 $\text{HO}_2\cdot$ 的浓度; 使用 O_2 时, $\text{RO}_2\cdot$ 均转化为 $\text{HO}_2\cdot$, 由此得到的硫酸是由 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{RO}_2\cdot$ 转化来的, 得到 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{RO}_2\cdot$ 的总浓度; 总浓度与 $\text{HO}_2\cdot$ 浓度的差值得到 $\text{RO}_2\cdot$ 的浓度。ROXMAS具有较高的时间分辨率, 是快速研究大气自由基化学及其相互转化反应的有效手段。此外, Edwards et al (2003)研发了一种用于测量对流层过氧自由基的PerCIMS, 在进样口加入NO和 SO_2 气体与过氧自由基发生反应生成 HSO_4^- 离子, 然后用四极杆质谱仪进行定量分析。另有Hornbrook et al (2011)将ROXMAS和PerCIMS技术相结合, 通过在进样口设置不同比例的 $[\text{NO}]/[\text{O}_2]$, 能够达到 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{RO}_2\cdot$ 更好的分离效果。近年来, Sanchez et al (2016)提出了利用CIMS直接测量 $\text{HO}_2\cdot$ 的方法, 并评估了不

同的负试剂离子(如 O_2^- 、 SF_6^- 、 Cl^- 、 I^- 和 Br^-)的测试效果, 研究发现使用电荷交换电离法并不能够直接测量环境大气中的 $\text{HO}_2\cdot$, 而通过团簇加合使 $\text{HO}_2\cdot$ 离子化可能是一种行之有效的方法。

2.2 痕量气态物质的测定

目前CIMS已广泛用于大气中 H_2SO_4 、 HNO_3 以及其他痕量气体的测定(Jokinen et al, 2012; Le Breton et al, 2014; Chen et al, 2017; Sparks et al, 2019)。测量 H_2SO_4 的基本原理是通过与试剂离子反应, 将其转化为 HSO_4^- 后用CIMS进行检测(Eisele and Tanner, 1993)。通常用 NO_3^- 作为试剂离子, 仅允许含有 HNO_3 或酸性更强的离子团簇通过质子交换被检测到, 以避免大多数空气成分的干扰。气态 H_2SO_4 是大气中新粒子生成的重要前体物, 许多研究利用CIMS开展环境大气和实验室模拟新粒子成核机制中气态 H_2SO_4 、硫酸二聚体和硫酸团簇的测量(Zhao et al, 2011; Rondo et al, 2014; Kürten et al, 2015)。例如Zhao et al (2010)用一种特制的Cluster-CIMS测量了城市和森林环境大气中 H_2SO_4 的中性成核团簇, 结果显示在较强新粒子成核事件中可检测到包含多达4个 H_2SO_4 分子的中性团簇。Mikkonen et al (2011)利用CIMS开展了多次集中观测和一次长时间序列观测, 发现新粒子浓度与环境大气中 H_2SO_4 浓度存在很强的相关性, 并通过统计分析构建了用气象参数和 SO_2 浓度估算 H_2SO_4 浓度的近似方法。此外, Lu et al (2019)利用LTof-CIMS在北京市区开展了集中观测, 分析给出了用紫外线强度、气态污染物浓度、以及气态物质凝结汇估算 H_2SO_4 浓度的方法。Yao et al (2018)利用CIMS对上海市区的新粒子成核研究中检测到了分子级的气态 H_2SO_4 及二甲胺等团簇。

大气中 HNO_3 是氮氧化物光化学反应的重要产物, 影响大气的光化学氧化能力以及对流层和平流层臭氧的收支。尽管测量方法有很多, 但具有较高时间分辨率的痕量级实时测量还具有一定的难度。早在1985年, Knop and Arnold (1985)将 $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 作为试剂离子与 HNO_3 发生加合反应, 用一种机载的活性化学电离质谱仪(ACIMS)测量了平流层下层和对流层的 HNO_3 气体浓度, 还利用改进的ACIMS开展了 HNO_3 气体的地面观测, 在响应时间为1s时检测限可达 $1 \times 10^{-11} \text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另一种用于测量 HNO_3 的试剂离子是

SiF_5^- 。Huey et al (1998) 首次利用 SiF_5^- 与 HNO_3 发生加合反应, 对环境大气中的 HNO_3 气体进行快速时间响应的测量。之后 CIMS 以 SiF_5^- 作为试剂离子多次用于地面观测和机载测量对流层和平流层大气中的 HNO_3 气体浓度 (Neuman et al, 2000; Neuman et al, 2001; Neuman et al, 2002)。其他试剂离子如 $\text{Cl}^-/\text{Cl}_3^-$ 、 HSO_4^- 、 I^- 、 SF_5^- 、 CF_3O^- 、 $\text{CH}_3\text{SiF}_4^-$ 等也被用于测量 HNO_3 气体, 其中离子源几乎全部采用负离子电离模式 (Arijs et al, 1998; Marcy et al, 2005; Le Breton et al, 2014)。Marcy et al (2005) 比较了不同试剂离子对大气 HNO_3 测量的适用性, 结果发现使用 SF_5^- 、 CF_3O^- 和 $\text{CH}_3\text{SiF}_4^-$ 对 HNO_3 的检测限都比 SiF_5^- 的有所提高, 并在实验室研究的基础上确定了 SF_5^- 是 CIMS 机载测量大气 HNO_3 的最佳试剂离子。

CIMS 也用于测量大气中的过氧乙酰硝酸酯及其同系物 (PAN 和 PPN)、 Cl_2 、 ClNO_2 、 N_2O_5 和 NH_3 等其他痕量气体 (Slusher et al, 2004; Benson et al, 2011; Mielke et al, 2011; Berry et al, 2019)。例如 Roiger et al (2011) 研制了一种以 I^- 作为试剂离子的化学电离 - 离子阱质谱仪 (CI-ITMS), 可实现对流层和平流层大气中 PAN 和 PPN 的快速测量。近年来, Eger et al (2019) 开发了带有射频放电离子源的化学电离 - 四极杆质谱仪 (CI-QMS), 用 $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{I}$ 作为反应试剂产生 I^- 及其水团簇试剂离子, 不仅能有效测量常规的 PAN、过氧乙酸和 ClNO_2 , 还对 SO_2 、 HCl 和乙酸气体具有一定的灵敏度。此外, CIMS 可同时提供数十种大气中胺及氨气的高时间分辨率测量, 通常用质子化水或质子化乙醇作为试剂离子, 用于新粒子成核机制及痕量气体测量等相关研究 (You et al, 2014; Jen et al, 2016; Kürten et al, 2016)。

2.3 有机物气溶胶的外场观测

有机物气溶胶是大气气溶胶的重要成分, 随着技术的不断发展近年来 CIMS 也被运用于环境大气中有机物气溶胶化学组分的测量。通过使用过滤式进样系统 FIGAERO, CIMS 可实现痕量气体和颗粒态有机物的实时交替测量 (Lopez-Hilfiker et al, 2014; Thornton et al, 2020), 对认识和理解很多大气物理化学过程如二次气溶胶的形成和增长及气-粒分配等具有重要意义。Mohr et al (2017) 以 CH_3COO^- 和 I^- 为试剂离子, 利用 FIGAERO-

CIMS 测量了芬兰北方森林大气中气态和颗粒态的单萜烯氧化产物, 在新粒子生成和增长过程中识别出数十种二聚体化合物, 对 60 nm 以下颗粒物质量浓度的贡献为 5% 左右。Huang et al (2019) 利用类似系统测量了德国西南部一个农村地区气态和颗粒态有机硝酸盐的化学组成, 发现日落后有机硝酸盐与超细颗粒物数浓度的变化趋势密切相关, 并估算出有机硝酸盐对新粒子质量增量的贡献率约为 18%—25%, 表明有机硝酸盐在该地区夜间频发的二次气溶胶形成和增长过程中可能发挥重要作用。此外, Le Breton et al (2018a) 利用 FIGAERO-CIMS 系统在北京市附近一个半农村地区同时测量了 N_2O_5 、 ClNO_2 以及氯和挥发性有机物的反应产物, 结果显示 ClNO_2 与人为源气体污染物的变化趋势相关, 可能主要是由人为源产生的, 而且氯可能对烷烃和烯烃类挥发性有机物的氧化过程具有很大的贡献。该系统也被用于测量含硫有机物如有机硫酸盐和有机磺酸盐等, 例如北京附近站点的观测研究中, 检测出多种与生物源和人为源前体物有关的气态和颗粒态含硫有机物, 并且发现生物质燃烧前体物硝基苯酚对硝基氧含硫有机物也具有重要贡献 (Le Breton et al, 2018b)。FIGAERO-CIMS 系统还被用于测量环境大气中气态和颗粒态的半挥发性和高氧化性有机物, 如异戊二烯及单萜烯的氧化产物和高氧化性含氮有机物及其二聚体等 (Lee et al, 2018; Massoli et al, 2018)。

2.4 有机气溶胶的实验室研究

CIMS 也常用于实验室中研究分析大气非均相化学反应、液相反应以及二次有机气溶胶的形成和老化等过程机制。大气中羰基化合物的非均相反应可能对二次有机气溶胶形成的贡献显著。Zhao et al (2006) 利用离子漂移 - 化学电离质谱 (ID-CIMS) 对流动反应器实验中甲基乙二醛在硫酸液滴上的摄取进行了研究, 结果发现酸催化反应在该非均相摄取过程中的作用并不重要, 而水合反应和聚合反应是导致甲基乙二醛被摄取的主要原因。Sareen et al (2010) 使用一种特制的流动管挥发进样系统 - 化学电离质谱 (Aerosol-CIMS) 研究了甲基乙二醛与硫酸铵和硝酸铵水溶液反应生成吸光性二次有机气溶胶的过程, 结果检测出多种醇醛缩合产物和高分子量聚合物以及含硫和含氮的有机物, 表明羰基化合物的液相反应可能

对二次有机气溶胶的形成具有一定贡献。Gomez et al (2015) 使用一种低压快速层流反应器模拟了乙二醛与液态硫酸的非均相反应过程,并用 ID-CIMS 系统进行测量,结果显示乙二醛的低聚反应是二次有机气溶胶形成的可能途径之一。此外,Zhao et al (2013) 使用 Cluster-CIMS 对烟雾箱实验中 α -蒎烯臭氧分解反应的气态产物进行了测量,发现大多数产物与 10—20 nm 颗粒物的数浓度相关,推测这些低挥发性的物质可能对新粒子成核以及初始的增长过程起主要作用。Aljawhary et al (2013) 从 α -蒎烯的臭氧光解反应产物中提取出水溶性有机物,用高分辨率 ToF-CIMS 研究其液相氧化反应,发现 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 试剂离子对低氧化性有机物的选择性较强,而 CH_3COO^- 和 $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 试剂离子能将高氧化性有机物离子化,且 $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 对含有多功能团有机物的选择性较强。CIMS 还被用于测量有机前体物在自由基氧化和臭氧分解过程中的反应中间体以及高氧化性的多官能团化合物,为有机气溶胶形成机制和反应动力学的研究提供了重要信息 (Ehn et al, 2014; Mentel et al, 2015; Richters et al, 2016; Berndt et al, 2017)

3 研究展望

目前化学电离技术在大气气溶胶质谱分析中应用已比较广泛,但仍存在不少问题需要进一步改进。首先,化学电离中试剂离子的产生源常用的是放射源如 ^{210}Po 和 ^{241}Am 等放射性物质。尽管放射源具有稳定性高和化学背景低的优点,但在其储存、运输及操作方面可能会存在一定的风险,而且在不允许使用放射性装置的环境中需要采用其他的替代方案如电晕放电源或射频放电源等 (Eger et al, 2019),但后者在选择性和灵敏度方面明显处于劣势,因此未来在寻求合适的试剂离子产生源方面仍需努力。其次,测量环境大气中的痕量组分需要 CIMS 有更低的检测限和较少背景信号的干扰。如测量 HNO_3 气体时较高的背景信号通常是由 HNO_3 在进样口的表面解析所造成的,可以通过改善进样口的设计来减少 HNO_3 的暴露,从而降低背景信号并提高测量的重现性。此外,CIMS 仪器的测量精度还有待进一步的提高。测量精度可能受各种参数的影响,如分子离子反应速率常数的不确定性以及环境相对湿度的变化等。在相对湿度较高的环境中,水分子容易与被检测物分子形成团簇或者水合物,其反应速率主要取

决于所附着的水分子数目,可能会降低检测的灵敏度。因此需要使用同位素标记的标准物质等对 CIMS 仪器进行合理的校准。而在 CIMS 的标定方面,目前仍缺乏可信的标准物对仪器的灵敏度范围进行校准。尽管仪器可以检测到大量有机物但不能对离子的响应进行统一校准,需要进一步研究或寻找替代参数来量化仪器的灵敏度范围。例如,Lopez-Hilfiker (2016) 利用被测物种与试剂离子的相对结合能作为 ToF-CIMS 灵敏度的约束条件,用于校准常规检测中无标准物质的多官能团有机物分子,尽管可作为特定环境下的相对标准,但不能直接运用于其他 CIMS 系统。

未来 CIMS 在大气气溶胶研究中的应用还存在很大的潜力,研究内容也将涉及更为广泛的领域,需在现有的基础上进一步优化和完善 CIMS 的系统结构以及检测方法,不断提高测量的准确性和灵敏度。在有机气溶胶研究方面,CIMS 需要准确提供更多更为全面的有机物分子组成信息,在外场观测和实验室模拟研究有机气溶胶形成和演变过程机制中发挥更大的作用。在研究气溶胶成核机制方面,测量 H_2SO_4 单体的同时也应该测量其二聚体及较大的团簇,以准确评估新粒子生成前体物的贡献。此外,测量过程中可能受到其他非成核物质的干扰,这些物质在环境中存在时间长且质量接近于成核相关的物质,可采用二级质谱等手段来鉴别相关物质的化学成分。在测量大气过氧自由基方面,目前直接测量的方法还比较少,通常是将过氧自由基进行化学转化以及产物电离后再进行检测,该方法具有较大的不确定性且无法实现对同分异构体的区分,未来的研究工作需继续发展相关的直接测量技术。最后,过氧自由基与氮氧化物之间的关系也是未来研究的重点之一。尽管氮氧化物浓度的增加会提高过氧自由基的去除速率从而降低其浓度,但 NO 去除的同时会形成 NO_2 并光解生成臭氧,进而产生羟基自由基加剧光化学氧化反应并导致过氧自由基浓度增加,二者之间的相互作用机制还需进一步研究。

参考文献

- 董 璨,侯可勇,王俊德,等. 2007. 化学电离质谱在大气痕量物种原位测量中的应用 [J]. 化学进展, 19(2): 377–384. [Dong C, Hou K Y, Wang J D, et al. 2007. Application of chemical ionization mass spectrometry in *in situ* measurement of atmospheric trace species [J].

- Progress in Chemistry*, 19(2): 377–384.]
- Aljawhary D, Lee A K Y, Abbatt J P D. 2013. Application of high resolution chemical ionization mass spectrometry (CI-ToFMS) to study SOA composition: focus on formation of oxygenated species via aqueous phase processing [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(4): 6147–6186.
- Arijs E, Barassin A, Kopp E, et al. 1998. Stratospheric chemical ionization mass spectrometry: nitric acid detection by different ion molecule reaction schemes [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181(1/2/3): 99–111.
- Aufmhoff H, Hanke M, Uecker J, et al. 2011. An ion trap CIMS instrument for combined measurements of atmospheric OH and H₂SO₄: first test measurements above and inside the planetary boundary layer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 308(1): 26–34.
- Beaver M R, Clair J M S, Paulot F, et al. 2012. Importance of biogenic precursors to the budget of organic nitrates: observations of multifunctional organic nitrates by CIMS and TD-LIF during BEARPEX 2009 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(13): 5773–5785.
- Benson D R, Yu J H, Markovich A, et al. 2011. Ternary homogeneous nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O under conditions relevant to the lower troposphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10): 4755–4766.
- Berndt T, Herrmann H, Kurtén T. 2017. Direct probing of criegee intermediates from gas-phase ozonolysis using chemical ionization mass spectrometry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 139(38): 13387–13392.
- Berresheim H, Adam M, Monahan C, et al. 2014. Missing SO₂ oxidant in the coastal atmosphere? — observations from high-resolution measurements of OH and atmospheric sulfur compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22): 12209–12223.
- Berresheim H, Elste T, Plass-Dülmer C, et al. 2000. Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H₂SO₄ [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 202(1/2/3): 91–109.
- Berry J L, Ugelow M S, Tolbert M A, et al. 2019. The influence of gas-phase chemistry on organic haze formation [J]. *Astrophysical Journal Letters*, 885(1): L6. DOI: 10.3847/2041-8213/ab4b5b.
- Bertram T H, Kimmel J R, Crisp T A, et al. 2011. A field-deployable, chemical ionization time-of-flight mass spectrometer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(7): 1471–1479.
- Boyd C M, Sanchez J, Xu L, et al. 2015. Secondary organic aerosol formation from the β -pinene+NO₃ system: effect of humidity and peroxy radical fate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13): 7497–7522.
- Campana J E, Risby T H. 1980. Analysis of sulfuric acid aerosol by negative ion chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 52(3): 398–400.
- Chen H F, Wang M Y, Yao L, et al. 2017. Uptake of gaseous alkylamides by suspended sulfuric acid particles: formation of ammonium/aminium salts [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(20): 11710–11717.
- D'ambro E L, Lee B H, Liu J M, et al. 2017. Molecular composition and volatility of isoprene photochemical oxidation secondary organic aerosol under low- and high-NO_x conditions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(1): 159–174.
- Edwards G D, Cantrell C A, Stephens S, et al. 2003. Chemical ionization mass spectrometer instrument for the measurement of tropospheric HO₂ and RO₂ [J]. *Analytical Chemistry*, 75(20): 5317–5327.
- Eger P G, Helleis F, Schuster G, et al. 2019. Chemical ionization quadrupole mass spectrometer with an electrical discharge ion source for atmospheric trace gas measurement [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(3): 1935–1954.
- Ehn M, Thornton J A, Kleist E, et al. 2014. A large source of low-volatility secondary organic aerosol [J]. *Nature*, 506(7489): 476–479.
- Eisele F L, Tanner D J. 1991. Ion-assisted tropospheric OH measurements [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D5): 9295–9308.
- Eisele F L, Tanner D J. 1993. Measurement of the gas-phase concentration of H₂SO₄ and methane sulfonic acid and estimates of H₂SO₄ production and loss in the atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D5): 9001–9010.
- Gomez M E, Lin Y, Guo S, et al. 2015. Heterogeneous chemistry of glyoxal on acidic solutions. an oligomerization pathway for secondary organic aerosol formation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(19): 4457–4463.
- Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. 2009. The

- formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 5155–5236.
- Hanke M, Uecker J, Reiner T, et al. 2002. Atmospheric peroxy radicals: ROXMAS, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO₂ and ΣRO₂ and first results [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 213(2/3): 91–99.
- Heard D E, Pilling M J. 2003. Measurement of OH and HO₂ in the troposphere [J]. *Chemical Reviews*, 103(12): 5163–5198.
- Hearn J D, Smith G D. 2004. A chemical ionization mass spectrometry method for the online analysis of organic aerosols [J]. *Analytical Chemistry*, 76(10): 2820–2826.
- Hornbrook R S, Crawford J H, Edwards G D, et al. 2011. Measurements of tropospheric HO₂ and RO₂ by oxygen dilution modulation and chemical ionization mass spectrometry [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(4): 735–756.
- Huang W, Saathoff H, Pajunoja A, et al. 2018. α-Pinene secondary organic aerosol at low temperature: chemical composition and implications for particle viscosity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(4): 2883–2898.
- Huang W, Saathoff H, Shen X L, et al. 2019. Chemical characterization of highly functionalized organonitrates contributing to night-time organic aerosol mass loadings and particle growth [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(3): 1165–1174.
- Huey L G, Dunlea E J, Lovejoy E R, et al. 1998. Fast time response measurements of HNO₃ in air with a chemical ionization mass spectrometer [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D3): 3355–3360.
- Huey L G. 2007. Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry: speciation of reactive nitrogen and future directions [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(2): 166–184.
- Jen C N, Bachman R, Zhao J, et al. 2016. Diamine-sulfuric acid reactions are a potent source of new particle formation [J]. *Geophysical Research Letters*, 43(2): 867–873.
- Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 326(5959): 1525–1529.
- Johnston M V, Kerecman D. 2019. Molecular characterization of atmospheric organic aerosol by mass spectrometry [J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 12: 247–274.
- Jokinen T, Sipilä M, Junninen H, et al. 2012. Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9): 4117–4125.
- Junninen H, Ehn M, Petäjä T, et al. 2010. A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(4): 1039–1053.
- Knop G, Arnold F. 1985. Nitric-acid vapor measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionization mass-spectrometry [J]. *Planetary and Space Science*, 33(8): 983–986.
- Kulmala M, Kontkanen J, Junninen H, et al. 2013. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation [J]. *Science*, 339(6122): 943–946.
- Kürten A, Bergen A, Heinritzi M, et al. 2016. Observation of new particle formation and measurement of sulfuric acid, ammonia, amines and highly oxidized organic molecules at a rural site in central Germany [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(19): 12793–12813.
- Kürten A, Münch S, Rondo L, et al. 2015. Thermodynamics of the formation of sulfuric acid dimers in the binary (H₂SO₄-H₂O) and ternary (H₂SO₄-H₂O-NH₃) system [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(18): 10701–10721.
- Lal V, Khalizov A F, Lin Y, et al. 2012. Heterogeneous reactions of epoxides in acidic media [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(24): 6078–6090.
- Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. 2012. Mass spectrometric approaches for chemical characterisation of atmospheric aerosols: critical review of the most recent advances [J]. *Environmental Chemistry*, 9(3): 163–189.
- Le Breton M, Bacak A, Muller J B A, et al. 2014. Simultaneous airborne nitric acid and formic acid measurements using a chemical ionization mass spectrometer around the UK: analysis of primary and secondary production pathways [J]. *Atmospheric Environment*, 83: 166–175.
- Le Breton M, Hallquist A M, Pathak R K, et al. 2018a. Chlorine oxidation of VOCs at a semi-rural site in Beijing: significant chlorine liberation from ClNO₂ and subsequent gas- and particle-phase Cl-VOC production [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(17): 13013–13030.
- Le Breton M, Wang Y J, Hallquist A M, et al. 2018b. Online

- gas- and particle-phase measurements of organosulfates, organosulfonates and nitrooxy organosulfates in Beijing utilizing a FIGAERO ToF-CIMS [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(14): 10355–10371.
- Lee B H, Lopez-Hilfiker F D, D'ambro E L, et al. 2018. Semi-volatile and highly oxygenated gaseous and particulate organic compounds observed above a boreal forest canopy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(15): 11547–11562.
- Lee B H, Lopez-Hilfiker F D, Mohr C, et al. 2014. An iodide-adduct high-resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometer: application to atmospheric inorganic and organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(11): 6309–6317.
- Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, et al. 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale [J]. *Nature*, 525(7569): 367–371.
- Levy M, Zhang R Y, Zheng J, et al. 2014. Measurements of nitrous acid (HONO) using ion drift-chemical ionization mass spectrometry during the 2009 SHARP field campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 94: 231–240.
- Liu S, Thompson S L, Stark H, et al. 2017. Gas-phase carboxylic acids in a university classroom: abundance, variability, and sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(10): 5454–5463.
- Lopez-Hilfiker F D, Iyer S, Mohr C, et al. 2016. Constraining the sensitivity of iodide adduct chemical ionization mass spectrometry to multifunctional organic molecules using the collision limit and thermodynamic stability of iodide ion adducts [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(4): 1505–1512.
- Lopez-Hilfiker F D, Mohr C, Ehn M, et al. 2014. A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROSols (FIGAERO) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(4): 983–1001.
- Lu Y Q, Yan C, Fu Y Y, et al. 2019. A proxy for atmospheric daytime gaseous sulfuric acid concentration in urban Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(3): 1971–1983.
- Marcy T P, Gao R S, Northway M J, et al. 2005. Using chemical ionization mass spectrometry for detection of HNO₃, HCl, and ClONO₂ in the atmosphere [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 243(1): 63–70.
- Massoli P, Stark H, Canagaratna M R, et al. 2018. Ambient measurements of highly oxidized gas-phase molecules during the southern oxidant and aerosol study (SOAS) 2013 [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(7): 653–672.
- Mauldin R L, Cantrell C A, Zondlo M A, et al. 2003. Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA during tropospheric ozone production about the spring equinox (TOPSE) [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D4). DOI: 10.1029/2002JD002295.
- Mauldin R L, Eisele F L, Cantrell C A, et al. 2001. Measurements of OH aboard the NASA P-3 during PEM-Tropics B [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D23): 32657–32666.
- Mentel T F, Springer M, Ehn M, et al. 2015. Formation of highly oxidized multifunctional compounds: autoxidation of peroxy radicals formed in the ozonolysis of alkenes—deduced from structure-product relationships [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(12): 6745–6765.
- Michoud V, Colomb A, Borbon A, et al. 2014. 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*, 14(6): 2805–2822.
- Mielke L H, Furgeson A, Osthoff H D. 2011. Observation of ClNO₂ in a mid-continental urban environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(20): 8889–8896.
- Mikkonen S, Romakkaniemi S, Smith J N, et al. 2011. A statistical proxy for sulphuric acid concentration [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21): 11319–11334.
- Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Yli-Juuti T, et al. 2017. Ambient observations of dimers from terpene oxidation in the gas phase: implications for new particle formation and growth [J]. *Geophysical Research Letters*, 44(6): 2958–2966.
- Munson M S B, Field F H. 1966. Chemical ionization mass spectrometry. I. general introduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 88(12): 2621–2630.
- Nah T, Ji Y, Tanner D J, et al. 2018. Real-time measurements of gas-phase organic acids using SF₆⁻ chemical ionization mass spectrometry [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(9): 5087–5104.
- Neuman J A, Gao R S, Fahey D W, et al. 2001. *In situ* measurements of HNO₃, NO₃, NO, and O₃ in the lower

- stratosphere and upper troposphere [J]. *Atmospheric Environment*, 35(33): 5789–5797.
- Neuman J A, Gao R S, Schein M E, et al. 2000. A fast-response chemical ionization mass spectrometer for *in situ* measurements of HNO₃ in the upper troposphere and lower stratosphere [J]. *Review of Scientific Instruments*, 71(10): 3886–3894.
- Neuman J A, Huey L G, Dissly R W, et al. 2002. Fast-response airborne *in situ* measurements of HNO₃ during the Texas 2000 Air Quality Study [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20). DOI: 10.1029/2001JD001437.
- Pöschl U. 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 44(46): 7520–7540.
- Pradhan M, Kalberer M, Griffiths P T, et al. 2010. Uptake of gaseous hydrogen peroxide by submicrometer titanium dioxide aerosol as a function of relative humidity [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(4): 1360–1365.
- Pratt K A, Prather K A. 2012. Mass spectrometry of atmospheric aerosols—recent developments and applications. Part II: on-line mass spectrometry techniques [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 31(1): 1–16.
- Reiner T, Hanke M, Arnold F. 1997. Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction-mass spectrometry: a novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D1): 1311–1326.
- Reiner T, Hanke M, Arnold F. 1998. Aircraft-borne measurements of peroxy radicals in the middle troposphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 25(1): 47–50.
- Richters S, Herrmann H, Berndt T. 2016. Different pathways of the formation of highly oxidized multifunctional organic compounds (HOMs) from the gas-phase ozonolysis of beta-caryophyllene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(15): 9831–9845.
- Riva M, Budisulistiorini S H, Zhang Z F, et al. 2017. Multiphase reactivity of gaseous hydroperoxide oligomers produced from isoprene ozonolysis in the presence of acidified aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 152: 314–322.
- Riva M, Rantala P, Krechmer J E, et al. 2019. Evaluating the performance of five different chemical ionization techniques for detecting gaseous oxygenated organic species [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(4): 2403–2421.
- Roiger A, Aufmhoff H, Stock P, et al. 2011. An aircraft-borne chemical ionization-ion trap mass spectrometer (CI-ITMS) for fast PAN and PPN measurements [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3: 4313–4354.
- Rondo L, Kürten A, Ehrhart S, et al. 2014. Effect of ions on the measurement of sulfuric acid in the CLOUD experiment at CERN [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(11): 3849–3859.
- Sanchez J, Tanner D J, Chen D X, et al. 2016. A new technique for the direct detection of HO₂ radicals using bromide chemical ionization mass spectrometry (Br-CIMS): initial characterization [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(8): 3851–3861.
- Sareen N, Schwier A N, Shapiro E L, et al. 2010. Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(3): 997–1016.
- Shrivastava M, Cappa C D, Fan J W, et al. 2017. Recent advances in understanding secondary organic aerosol: implications for global climate forcing [J]. *Reviews of Geophysics*, 55(2): 509–559.
- Slusher D L, Huey L G, Tanner D J. 2004. A thermal dissociation-chemical ionization mass spectrometry (TD-CIMS) technique for the simultaneous measurement of peroxyacyl nitrates and dinitrogen pentoxide [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D19). DOI: 10.1029/2004JD004670.
- Smith J N, Moore K F, McMurry P H, et al. 2004. Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry [J]. *Aerosol Science and Technology*, 38(2): 100–110.
- Sparks T L, Ebben C J, Wooldridge P J, et al. 2019. Comparison of airborne reactive nitrogen measurements during WINTER [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(19): 10483–10502.
- St Clair J M, Spencer K M, Beaver M R, et al. 2014. Quantification of hydroxyacetone and glycolaldehyde using chemical ionization mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(8): 4251–4262.

- Streibel T, Zimmermann R. 2014. Resonance-enhanced multiphoton ionization mass spectrometry (REMPI-MS): applications for process analysis [J]. *Annual Review of Analytical Chemistry (Palo Alto, Calif)*, 7: 361–381.
- Tanner D J, Jefferson A, Eisele F L. 1997. Selected ion chemical ionization mass spectrometric measurement of OH [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D5): 6415–6425.
- Thornton J A, Mohr C, Schobesberger S, et al. 2020. Evaluating organic aerosol sources and evolution with a combined molecular composition and volatility framework using the filter inlet for gases and aerosols (FIGAERO) [J]. *Accounts of Chemical Research*, 53(8): 1415–1426.
- Veres P, Roberts J M, Warneke C, et al. 2008. Development of negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS) for the measurement of gas-phase organic acids in the atmosphere [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 274(1/2/3): 48–55.
- Yao L, Garmash O, Bianchi F, et al. 2018. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity [J]. *Science*, 361(6399): 278–281.
- Yatavelli R L N, Lopez-Hilfiker F, Wargo J D, et al. 2012. A chemical ionization high-resolution time-of-flight mass spectrometer coupled to a micro orifice volatilization impactor (MOVI-HRToF-CIMS) for analysis of gas and particle-phase organic species [J]. *Aerosol Science and Technology*, 46(12): 1313–1327.
- You Y, Kanawade V P, de Gouw J A, et al. 2014. Atmospheric amines and ammonia measured with a chemical ionization mass spectrometer (CIMS) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22): 12181–12194.
- Yuan B, Koss A, Warneke C, et al. 2016. A high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer utilizing hydronium ions (H_3O^+ ToF-CIMS) for measurements of volatile organic compounds in the atmosphere [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(6): 2735–2752.
- Zhang B W, Hu X Y, Yao L, et al. 2020. Hydroxyl radical-initiated aging of particulate squalane [J]. *Atmospheric Environment*, 237: 117663. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2020.117663.
- Zhao J, Eisele F L, Titcombe M, et al. 2010. Chemical ionization mass spectrometric measurements of atmospheric neutral clusters using the cluster-CIMS [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D8). DOI: 10.1029/2009JD012606.
- Zhao J, Levitt N P, Zhang R Y, et al. 2006. Heterogeneous reactions of methylglyoxal in acidic media: implications for secondary organic aerosol formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7682–7687.
- Zhao J, Ortega J, Chen M, et al. 2013. Dependence of particle nucleation and growth on high-molecular-weight gas-phase products during ozonolysis of α -pinene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(15): 7631–7644.
- Zhao J, Smith J N, Eisele F L, et al. 2011. Observation of neutral sulfuric acid-amine containing clusters in laboratory and ambient measurements [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21): 10823–10836.
- Zhao R, Aljawhary D, Lee A K Y, et al. 2017. Rapid aqueous-phase photooxidation of dimers in the α -pinene secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(6): 205–210.
- Zheng J, Yan M, Chen M D, et al. 2015. Measurement of atmospheric amines and ammonia using the high resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 102: 249–259.