

利用飞行时间质谱初步分析苯酚水相光化学反应的产物分布特征

蔡 竟^{1,2}, 吴 杨^{1,2}, 李 佩^{1,2}, 曾祥英¹, 于志强^{1*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 近年的实验室模拟和野外观测研究表明, 酚类化合物的水相反应(aqueous-phase reaction)对环境二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)的形成具有重要的贡献, 因此探讨酚类化合物光化学过程中的演化特征有助于深化二次气溶胶形成的科学认识。本文以苯酚为研究对象, 利用大气压喷雾电离(ESI)-飞行时间质谱(TOF-MS), 对其在水相光化学反应下的产物分布特征进行了初步探讨。水相光照实验通过直接光解(无添加氧化剂)和光氧化反应(添加 H₂O₂)两种情况进行。结果表明, 两种方式进行的水相光化学反应均可能生成一系列的低聚物、羟基化化合物以及其他多官能团含氧产物。在 m/z 150–400 的区间内, 添加 H₂O₂ 的光氧化反应产物的分子式种类(150 种)明显多于直接光解的形成产物(60 种), 但直接光解形成的高分子量产物(如低聚物等)离子丰度明显高于光氧化反应, 直接光解的产物中可观察到四聚体化合物的生成; 同时, 水相光反应的产物在紫外-可见光波段内具有明显的光吸收增强特征。由此推断在大气中, 以苯酚为代表的酚类化合物进入大气水相环境(云、雾水和气溶胶液态水)中发生的光化学过程对大气吸光性有机物或气溶胶的形成具有贡献作用。

关键词: 飞行时间质谱; 苯酚; 水相反应; 光解产物; 吸光性有机气溶胶

中图分类号: P593; X515 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)02-0204-07

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.02.010

Distribution characteristics of products formed from the aqueous photochemical reaction of phenol using electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry

CAI Jing^{1,2}, WU Yang^{1,2}, LI Pei^{1,2}, ZENG Xiang-ying¹ and YU Zhi-qiang^{1*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Recent research regarding laboratory simulation and field observation indicates that the aqueous-phase reaction of phenols importantly contributed to the formation of ambient secondary organic aerosols (SOAs); therefore, the characterization of products formed from the photochemical evolution of phenols contributes to the understanding of the formation and chemical composition of SOAs. This study preliminarily investigated the distribution characteristics of products formed from the aqueous photochemical reaction of phenol by applying atmospheric pressure electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (ESI-TOF-MS). Here, the experiment was divided into two parts including direct photolysis (without an oxidant) and photo-oxidation (in the presence of H₂O₂). The results show that the photochemical reaction of phenol in the aqueous phase leads to the formation of diverse products including oligomers, hydroxylated compounds, and other polyfunctional oxygenated species. There were 150 molecular formulas observed in the products formed via photo-oxidation of phenol, higher than the case of products derived from the direct photolysis of phenol. However, the ion abundance of high

收稿日期(Received): 2018-03-07; 改回日期(Revised): 2018-03-23; 接受日期(Accepted): 2018-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(41225013); 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ170067)

作者简介: 蔡竟(1988-), 男, 博士研究生, 大气有机污染化学研究方向。E-mail: caijing1988@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): YU zhi-qiang, E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290192

molecular weight products (e.g., oligomers) was greater in the sample under direct photolysis than that under photo-oxidation. In particular, the tetramer was also found in the former. In addition, the light absorbance of the photochemical product exhibits a significant photo-enhancement in the ultraviolet and visible region. Our results suggest that the photochemical evolution of phenols dissolving into atmospheric waters (clouds, fog droplets, and aerosol liquid water) can contribute to the formation of atmospheric light-absorbing organic matter and aerosols.

Key words: electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (ESI-TOF-MS); phenol; aqueous-phase reaction; photodegradation product; light-absorbing organic matter

0 引言

已有的研究证实, 大气水相(云、雾水、气溶胶液态水)化学反应是二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)生成的重要生成途径^[1-3]。一次排放及二次生成的气态有机物进入云、雾水以及气溶胶液态水中, 在光照条件下会发生光化学反应, 生成低挥发性产物, 这类产物在水分蒸发后可分配入颗粒相中形成气溶胶^[1-4]。目前, 大量的实验室模拟水相 SOA 生成的研究主要聚焦在小分子脂肪族等前驱物上, 如乙二醛、甲基乙二醛以及其他来源于生物源挥发性有机物的氧化产物, 而对芳香族前驱物的 SOA 生成潜势研究则较少^[1,3,5,6]。生物质燃烧过程可向大气中排放出大量芳香类化合物, 特别是酚类化合物, 这些化合物具有光化学反应活性, 在大气中容易受光氧化作用生成低挥发性、高分子量化合物, 对 SOA 的生成具有不可忽略的贡献^[7-10]。

研究二次有机气溶胶的形成途径、物理化学性质以及气候效应均要求对气溶胶的分子本质有较为全面的认识, 尤其是了解其具体分子组成和化学结构信息。近年来, 高分辨率质谱技术在大气化学领域, 尤其是气溶胶分子组成表征方面发挥着巨大作用^[11-14]。相较于传统的气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)而言, 通过直接进样技术研究的高分辨率质谱具有更高质量分辨率, 更大幅度地保留了不同极性化合物的质谱信息, 扩大了化合物分子的种类分析范围, 同时操作简便、用样量少、灵敏度高^[13,15], 目前该研究技术已成为科学认识二次有机气溶胶形成机理的重要技术手段, 然而, 国内该方面的研究则刚刚起步。本文选取苯酚(常见的生物质燃烧排放物)作为光化学反应的前驱物, 通过直接光解(无添加氧化剂)和光氧化反应(添加 H₂O₂)两种模式开展水相光化学反应的模拟实验, 利用国产电喷雾离子化-高分辨飞行时间质谱(ESI-TOF-MS)对反应产物的分子组成特征进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 试剂

苯酚(C₆H₆O, 99%, ACS 试剂)购自北京百灵威科技有限公司; 过氧化氢(H₂O₂, 30%, 分析纯)购自广州化学试剂厂; 实验用水均为 Milli-Q 去离子水(电阻率大于等于 18.2 MΩ·cm, Millipore 公司)。

1.1.2 仪器

本文实验在光化学反应仪(BL-GHX-V, 上海比朗仪器制造有限公司)中进行。所用光源为 254 nm 低压汞灯(90-0004-01, UVP, 美国)。具体原理: 将汞灯置于双层石英冷阱的内层, 冷阱外层通有冷却循环水(18 °C)进行降温以保护光源。同时室温控制在 22~24 °C。实验开始前, 光源及循环冷却装置预运行 30 min 以上, 待光源输出稳定后进行光解实验。反应试管为石英材质, 每管可装反应溶液量为 100 mL, 均环绕光源等距放置。

样品的吸收光谱变化采用紫外可见分光光度计(UV-2800, 尤尼柯(上海)仪器有限公司)进行分析。

选取光反应 1 h 后, 反应液通过移液枪获取保存, 并采用直接进样技术和高分辨率质谱仪极性质谱分析。采用的质谱仪为飞行时间质谱仪(TOF-MS, 广州禾信分析仪器公司), 该仪器采用大气压电喷雾电离源(ESI) (东华理工大学研发), 大气压接口采用可加热不锈钢毛细管结构。待分析监测的离子由毛细管口进入, 经离子传输系统(主要有射频四级杆、直流四级杆及离子光学透镜组成), 进入垂直引入式飞行时间质量分析器中进行分析。直接进样方式为装有样品的注射器与 ESI 离子源相连, 由注射泵匀速推进进样。

1.2 实验内容

1.2.1 苯酚直接光解和光氧化反应

在直接光解(无添加氧化剂)和光氧化反应(以

H₂O₂ 氧化剂)中,为了更加明显地观察产物的生成情况,苯酚初始浓度均设定为 1 mmol/L,该浓度值要大于实际空气中的平均浓度(低于 100 μmol/L)^[9-10]。在光氧化反应中,加入的 H₂O₂ 氧化剂的浓度也为 1 mmol/L。所配制反应液体积均为 100 mL, pH 值均用 H₂SO₄ 溶液调节至 5 左右。光照时间设置为 1 h。各光化学反应在相同条件下均重复三次实验观察。

1.2.2 UV-VIS 分析

样品的 UV-VIS 吸收光谱测量采用 1 cm 的石英比色皿,UV-VIS 光谱扫描范围从 200 nm 到 800 nm。

1.2.3 ESI-TOF-MS 分析

直接质谱进样分析前,先用甲醇按 4:1 比例稀释样品,并以等比例的甲醇和纯水混合溶液为空白对照。质谱分析采用负离子模式,ESI 的喷雾电压为 -3500 V, N₂ 喷雾气流压力为 0.8 MPa; 质谱口毛细不锈钢管的加热温度为 120 °C; 样品进样流速为 5 μL/min, 扫描范围 *m/z* 为 150~600。样品分析前,采用 1-己烷磺酸钠(C₆H₁₃SO₃Na, 1 mg/L)标准样品进行质谱质量轴校正,目标峰校正离子为 *m/z* 165.06 和 *m/z* 353.11 (1-己烷磺酸钠的二聚体)。数据分析采用 Xcalibur software V3.0 (Thermo Scientific)推断经验分子式。

2 结果与讨论

分别取直接光解和光氧化反应 1 h 后的样品进行 ESI-TOF-MS 分析,结果如图 1 所示,两种反应情况下产物分布特征具有明显的差异(表 1 中列出了部分观测到的 *m/z* 离子的推测分子信息)。在 *m/z* 150~400 区间内,丰度大于基峰 5%的 *m/z* 离子峰(排除可能的同位素峰)中,直接光解的产物目标峰数为 60 个,明显少于光氧化反应的产物目标峰数(150 个)。光氧化反应所生成的产物离子种类繁多,分布较为密集,其中丰度较高的 *m/z* 峰主要分布在 *m/z* 200 以下,如 *m/z* 163.03、175.02 和 191.06 等,而直接光解中的主要 *m/z* 峰有 *m/z* 199.04、221.07 和 277.07 等,分子量、丰度明显要高于前者产物,说明在有氧化剂的存在下,苯酚光化学反应形成更多的自由基中间体,容易通过聚合等方式快速反应,形成更多不同类型的反应产物。需要注意的是,同一 *m/z* 峰可能包含多种同分异构体,由于直接进样技术的限制,无法同 LC 分析柱一样通过保留时间来进行同分异构体的识别,实际产物种类可能远多于当前所观测

到的离子峰数。另外方面,由于负离子模式下 ESI 电离源更容易电离带有羟基、羧基等易电离官能团的极性化合物,对于醛、酮、醌类等化合物则难以进行分析,因此目前的研究结果在一定程度上低估了实际苯酚光解的产物种类数量。

2.1 低聚体产物(oligomer)

直接光解样品的质谱图中可以明显观察到有 *m/z* 185.05、277.07 和 369.04 离子峰存在,推测可能是苯酚的低聚体,分别对应二聚体(dimer, C₁₂H₁₀O₂)、三聚体(trimer, C₁₈H₁₄O₃)和四聚体(tetramer, C₂₄H₁₈O₄)。低聚反应是光化学反应中常见的自由基反应产物生成途径之一^[1,10],苯酚单体之间可通过 C—C 或者 C—O 聚合生成二聚体(见图 2),同时也可再进一步聚合,形成分子量更大的三聚体、四聚体等^[10,16]。相比之下在光化学氧化的样品中,尽管也有相应的低聚体离子峰存在,但是响应较低,这是由于 H₂O₂ 的加入可生成更多的自由基,这些自由基直接引发的羟基化反应、苯环开环、裂解反应可能比母体之间的直接聚合反应更具有选择优势,而且已形成的低聚物也可能直接受到羟基自由基的攻击而生成碎裂、异构化产物。

2.2 羟基官能团化产物(hydroxylated products)

苯环上的直接羟基化反应也是生成高分子量产物的重要途径之一。化合物通过羟基化反应增加了自身的分子量,提高了分子内的含氧量,从而降低了自身的蒸气压和挥发性。当前质谱观察发现,直接光解和光化学氧化的产物中就有许多相差 *m/z* 16 的分子存在,例如 C₆ 化合物系列的有 C₆H₆O₄、C₆H₆O₅ 和 C₆H₆O₆, 其中就可能包含有在苯酚的苯环上直接羟基化的产物^[8]。同时,质谱图中也观察到可能的苯酚低聚体的直接羟基化产物离子,如羟基化二聚体(C₁₂H₁₀O₃、C₁₂H₁₀O₄ 和 C₁₂H₁₀O₅)、羟基化三聚体(C₁₈H₁₄O₄、C₁₈H₁₄O₅ 和 C₁₈H₁₄O₆)以及羟基化四聚体(C₂₄H₁₈O₅ 和 C₂₄H₁₈O₆)等。

苯环开环反应也是最常见的光引发自由基反应之一,最终结果是导致产物类型更加多样化。苯环开环、碎裂过程会产生较低分子量的含氧产物,如醛、酮、羧酸等^[8,10,16]。以上文提到的 C₆ 化合物为例,有研究观察到在自由基的参与下苯环发生开环反应会产生 C₆ 羧酸化合物(如 C₆H₆O₄ 和 C₆H₆O₅)^[8]。图 1a 中可明显观察到的 *m/z* 220.99 (C₁₀H₅O₆)、237.04 (C₁₀H₅O₇)^[10],以及图 2(b)中的 *m/z* 163.06

($C_9H_7O_3$)、175.03 ($C_{10}H_9O_3$)和 191.04 ($C_{10}H_7O_4$)^[10], 均可能是二聚体进一步开环氧化反应形成。同样可

能来源于芳环开环过程的化合物系列的还有 $C_5\sim C_{11}$ 、 $C_{13}\sim C_{17}$ 等化合物^[10]。

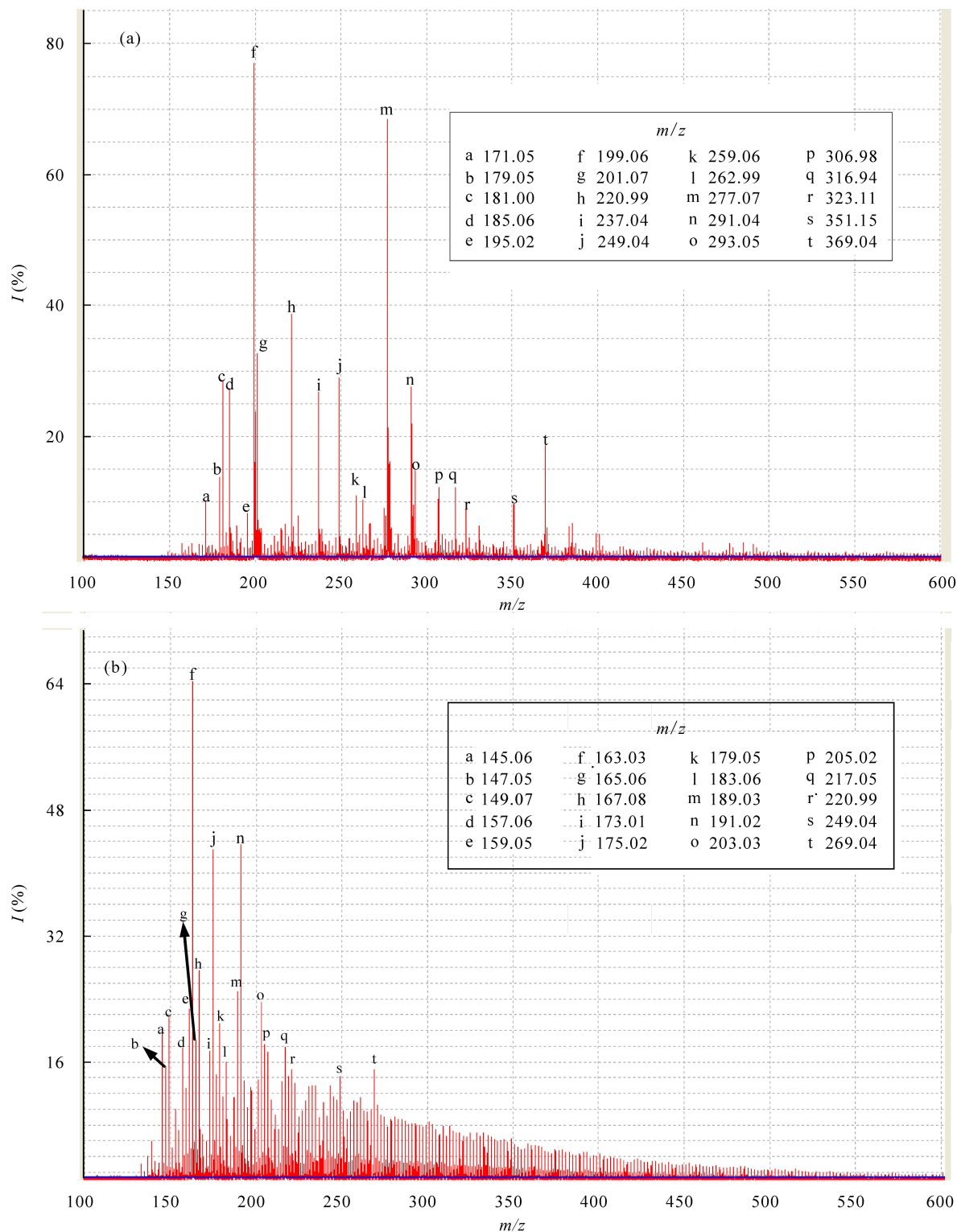


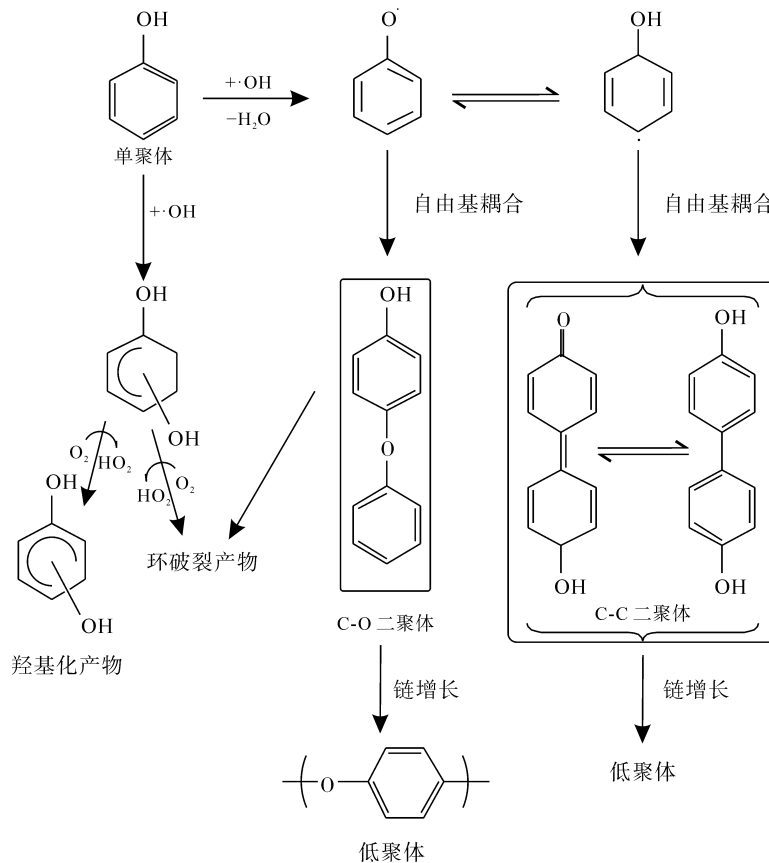
图 1 苯酚直接光解(a)和光氧化(b)反应 1 h 后样品的 ESI-TOF-MS 质谱全扫图
(100 张质谱图检测信号迭代平均)

Fig.1 Mass spectra of aqueous samples under direct photolysis (a) and photo-oxidation (b) with a reaction time of 1 h, respectively (signal derived from the average of 100 iterations)

表 1 基于质谱分析结果推测的部分光解产物的可能分子式

Table 1 Proposed molecular formulas for some photochemical products based on mass spectrometry analysis

苯酚 + H ₂ O ₂ + UV				苯酚 + UV			
<i>m/z</i> ([M-H] ⁻)	分子式[M]	<i>m/z</i> ([M-H] ⁻)	分子式[M]	<i>m/z</i> ([M-H] ⁻)	分子式[M]	<i>m/z</i> ([M-H] ⁻)	分子式[M]
145.06	C ₉ H ₆ O ₂	179.05	C ₉ H ₈ O ₄	171.05	C ₇ H ₈ O ₅	251.06	C ₁₂ H ₁₂ O ₆
147.05	C ₉ H ₈ O ₂	183.06	C ₉ H ₁₂ O ₄	179.05	C ₆ H ₁₂ O ₆	262.99	C ₁₂ H ₈ O ₇
149.07	C ₉ H ₁₀ O ₂	189.03	C ₇ H ₁₀ O ₆	181.00	C ₈ H ₆ O ₅	277.07	C ₁₈ H ₁₄ O ₃
157.06	C ₆ H ₆ O ₅	191.02	C ₆ H ₈ O ₇	185.06	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	291.04	C ₁₃ H ₈ O ₈
159.05	C ₆ H ₈ O ₅	203.03	C ₁₁ H ₈ O ₄	195.02	C ₉ H ₈ O ₅	293.05	C ₁₈ H ₁₄ O ₄
163.03	C ₅ H ₈ O ₅	205.02	C ₁₀ H ₆ O ₅	199.06	C ₁₂ H ₈ O ₃	306.98	C ₁₃ H ₈ O ₉
165.06	C ₉ H ₁₀ O ₃	217.05	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	201.07	C ₁₂ H ₁₀ O ₃	316.94	C ₁₁ H ₁₀ O ₁₁
167.08	C ₉ H ₁₂ O ₃	220.99	C ₁₀ H ₆ O ₆	220.99	C ₁₀ H ₆ O ₆	323.11	C ₁₅ H ₁₆ O ₈
173.01	C ₆ H ₆ O ₆	249.04	C ₁₂ H ₁₀ O ₆	237.04	C ₁₁ H ₁₀ O ₆	351.15	C ₁₈ H ₂₄ O ₇
175.02	C ₆ H ₈ O ₆	269.04	C ₁₁ H ₁₀ O ₈	249.04	C ₁₂ H ₁₀ O ₆	369.04	C ₂₄ H ₁₈ O ₄

图 2 部分苯酚光化学反应产物的生成机理^[8,10,16]Fig.2 Proposed mechanisms for formation of some products from phenol photochemistry^[8,10,16]

2.3 其他多官能团含氧化合物

在当前推断的产物经验分子式中,大多数分子的分子内含氧数均在 3 个以上,表明至少含有两个或两个以上的含氧官能团。这些官含氧能团除了羟基、羧基外,还可能含有醛基、酮基、醚基、酯基、过氧基等基团^[8,10]。例如, C₆ 羧酸分子(C₆H₆O₄、C₆H₆O₅)。除了羧基以外,分子内还可能含有羟基、

醛基官能团,甚至 C₆H₆O₅,也可能有二环酮结构,其分子内含有羟基、酮基和过氧基官能团^[8]。随着光演化过程的持续进行,可以推测的是产物内部的进一步自由基反应、开环、异构化反应等会使生成分子的化学结构更趋复杂。

2.4 苯酚光反应样品的 UV-VIS 吸收光谱观察

分别取直接光解和光化学氧化 1 h 后的样品进

行 UV-VIS 吸收光谱分析, 结果如图 3 所示。与无光照情况下的相比, 两种反应情况下的苯酚溶液均发生了显著的光谱吸收变化。在 $\lambda < 300$ nm 的低波长区间, 光反应样品的吸光强度较初始溶液显著增强; 苯酚的含量会随着反应而降低, 但是光反应后的样品在苯酚的特征吸收峰(最大吸收波长约为 270 nm)附近的光吸收能力并没有减弱反而增强, 推测可能有新的共轭结构形成, 如通过聚合反应、官能团化作用使得芳香环上增加了羟基、醚基、羰基、羧基等官能团。例如醌类的生成对低波长处的光吸收就有重要的贡献。与直接光解相比, 光氧化反应的产物在低波长段的吸光能力相对较低, 可能是由于更为剧烈的羟基化作用破坏了部分共轭体系造成的, 这也部分符合上文讨论的质谱观测结果, 即直接光解的样品产物分子中可能含有更多的芳环共轭结构。此外, 直接光解和光氧化反应的产物在 300~700 nm 波长区间内也都有不同程度的吸收, 呈现光滑的可幂指数曲线拟合的特征, 这也是样品中众多吸光性产物共同的叠加作用效果。

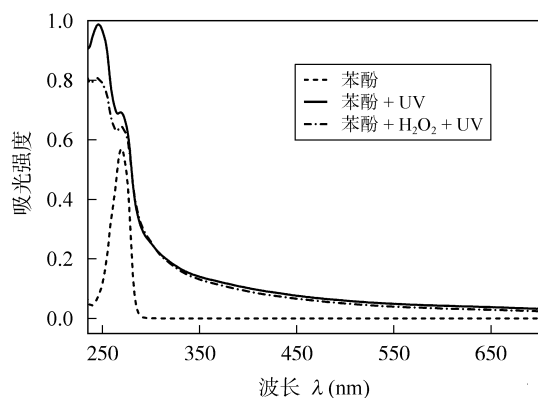


图 3 直接光解和光氧化反应 1 h 后苯酚溶液的 UV-VIS 吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of phenol solution under 1 h direct photolysis and 1 h photo-oxidation, respectively

3 结 论

(1) 苯酚的光化学反应生成了一系列的低聚物、羟基化产物以及其他多官能团含氧产物。

(2) 在有 H_2O_2 参与下的光氧化反应生成的产物分子种类明显多于无氧化剂条件下的直接光解反应, 但是在直接光解样品中观察到的高分子量产物(如低聚物等)的离子丰度明显要高于光氧化反应样品, 尤其是在直接光解的样品中发现有明显的四聚体生成, 相比之下, 光氧化反应样品中则可能含有更多

的开环或环裂解以及较低分子量的羟基化产物。

(3) 样品的 UV-VIS 光谱分析结果显示, 苯酚的光反应产物在紫外-可见光波段内的吸光能力整体上要强于苯酚单体。在低波长段, 尤其是在 $\lambda < 290$ nm 区间内, 直接光解样品的光吸收强度明显要高于光氧化样品, 表明直接光解的产物分子中可能含有更多的共轭体系。尽管当前实验所采用的前驱物浓度要远高于在实际云、雾水环境中的浓度(0.1 mmol/L 以下), 但是在云、雾水蒸发过程, 以及含水气溶胶中, 相关的光化学反应机理依然有可能发生, 所生成的低挥发性、吸光性产物对环境二次有机气溶胶的组成、物化性质均具有一定的影响。

参考文献(References):

- [1] Lim Y B, Tan Y, Perri M J, Seitzinger S P, Turpin B J. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(21): 10521–10539.
- [2] Nguyen T B, Lee P B, Updyke K M, Bones D L, Laskin J, Laskin A, Nizkorodov S A. Formation of nitrogen- and sulfur-containing light-absorbing compounds accelerated by evaporation of water from secondary organic aerosols [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2012, 117: D01207.
- [3] McNeill V F. Aqueous organic chemistry in the atmosphere: sources and chemical processing of organic aerosols [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(3): 1237–1244.
- [4] Nguyen T B, Roach P J, Laskin J, Laskin A, Nizkorodov S A. Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol [J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11(14): 6931–6944.
- [5] De Haan D O, Corrigan A L, Smith K W, Stroik D R, Turley J J, Lee F E, Tolbert M A, Jimenez J L, Cordova K E, Ferrell G R. Secondary organic aerosol-forming reactions of glyoxal with amino acids [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(8): 2818–2824.
- [6] De Haan D O, Hawkins L N, Kononenko J A, Turley J J, Corrigan A L, Tolbert M A, Jimenez J L. Formation of nitrogen-containing oligomers by methylglyoxal and amines in simulated evaporating cloud droplets [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(3): 984–991.
- [7] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, Cass G R, Simoneit R T. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(1): 13–22.
- [8] Yee L D, Kautzman K E, Loza C L, Schilling K A, Coggon M M, Chhabra P S, Chan M N, Chan A W H, Hersey S P, Crouse J D, Wennberg P O, Flagan R C, Seinfeld J H. Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: Phenol and methoxyphenols [J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13(16): 8019–8043.
- [9] Smith J D, Sio V, Yu L, Zhang Q, Anastasio C. Secondary organic aerosol production from aqueous reactions of atmospheric

- phenols with an organic triplet excited state [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(2): 1049–1057.
- [10] Yu L, Smith J, Laskin A, Anastasio C, Laskin J, Zhang Q. Chemical characterization of SOA formed from aqueous-phase reactions of phenols with the triplet excited state of carbonyl and hydroxyl radical [J]. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(24): 13801–13816.
- [11] Cappiello A, De Simoni E, Fiorucci C, Mangani F, Palma P, Trufelli H, Decesari S, Facchini M C, Fuzzi S. Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(7): 1229–1240.
- [12] Kourtchev I, Fuller S, Aalto J, Ruuskanen T M, McLeod M W, Maenhaut W, Jones R, Kulmala M, Kalberer M. Molecular composition of boreal forest aerosol from Hyytiälä, Finland, using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(9): 4069–4079.
- [13] Laskin J, Laskin A, Nizkorodov S A. Mass spectrometry analysis in atmospheric chemistry [J]. *Anal Chem*, 2018, 90(1): 166–189.
- [14] Zhao Y, Hallar A G, Mazzoleni L R. Atmospheric organic matter in clouds: Exact masses and molecular formula identification using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry [J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13(24): 12343–12362.
- [15] Lin P, Yu J Z, Engling G, Kalberer M. Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in East Asia: A study by ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(24): 13118–13127.
- [16] Sun Y L, Zhang Q, Anastasio C, Sun J. Insights into secondary organic aerosol formed via aqueous-phase reactions of phenolic compounds based on high resolution mass spectrometry [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(10): 4809–4822.