

4. 一些无机盐对柱吸附作用的影响

为了测定其它离子存在对吸附柱吸附 Cr^{3+} 或 CrO_4^{2-} 的干扰,我们选择了以下几种无机盐及离子,以一定浓度加入标准溶液中进行实验,并以标准溶液与之对照。结果见表 4。

表 4 一些无机盐对吸附柱吸附作用的影响

无机盐	浓度(%)	通过吸附柱的溶液体积(ml)	
		含 Cr^{3+}	含 CrO_4^{2-}
Na_2SO_4	1	340	137
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1	325	329
CaCl_2	1	340	527
ZnCl_2	1	430	267
Fe^{2+}	0.001	100	242
Cu^{2+}	0.001	160	484
标准溶液		474	581

表 4 中所列的无机盐都不同程度地影响 MnO_2 -活性炭吸附柱对 Cr^{3+} 或 CrO_4^{2-} 的吸附作用,并且一般可使柱的吸附铬量降低 20%—80%。

(三) 讨 论

1. 在 MnO_2 -活性炭柱内,由于 MnO_2 均匀地分布在活性炭表面上,因而增大了其吸

附面。另外,在柱中自上而下地流动溶液中的含铬量不断降低,而且所接触的吸附面却愈来愈新鲜(指吸附面上铬的多少)。基于上述这些原因,在动态条件下, MnO_2 对 Cr^{3+} 离子的共沉要比在静态条件下彻底得多。

2. 由于本实验的方法对吸附水溶液中的微量(或痕量)铬有效,故该方法可考虑在以下几个方面的应用:

(1) 富集饮用水中的痕量铬,特别是对三价铬的富集;

(2) 控制水溶液的 pH 值,可使其中微量的 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 得以分离;

(3) 纯化某些无机盐中的微量(或痕量)铬。

3. 本实验用比色法分析铬,显色剂为二苯胺基脲。

参 考 文 献

- [1] Co-precipitation with manganese dioxide of chromium, aluminium and iron when present together in solution. E. I. Aleksandrova, A. A. Vol. 3, 480.
- [2] 陈寿椿编,《重要无机化学反应》,214 页,上海科学技术出版社 1963 年。
- [3] A. M. Гурвич И АР. Хим. пром. 48, 5,339 (1972).
- [4] A. M. Гурвич И АР. Хим. пром. 1, 31 (1956).
- [5] 西北大学“五·七”化工厂,化学通报, No.4, 12 (1977).

光化学烟雾中甲醛的监测研究

兰州化学工业公司化工研究院环境监测站

近几年来,在兰州西固区,每当夏秋季节、特别是在雨后初晴时,经常出现一种有特殊腥臭气味的、能刺激人眼流泪的浅蓝色烟雾。就西固区的大气污染源来看,虽然汽车交通量不大,但是,有兰化、兰炼等工厂每天

排放或泄漏出大量的碳氢化物,加之西固海拔较高、太阳紫外辐射较强,因此,在适当的气象条件下形成光化学烟雾是完全有可能的。

基于上述分析,在 1978 年 6—10 月,我

们选择了有关光化学烟雾监测的几个主要项目, 对所发生的烟雾进行了实际测定. 结果表明, 几项监测数据的日变化, 与国外报道的基本一致. 本文就是关于刺眼物甲醛的测定以及对能产生甲醛的部分前体物 (precursor), 进行模拟照射试验的初步结果.

一、甲醛的测定

刺激眼睛流泪, 是光化学烟雾的主要表征之一. 洛杉矶市民因长期受烟雾危害以致大部分患“红眼病”. 为确定刺眼物质的化学成分, 过去曾进行了大量的测定和研究. 被提及的、可能与烟雾的刺眼作用有关的化学物质包括: 甲醛、丙烯醛、过氧乙酰基硝酸酯 (PAN)、过氧丙酰基硝酸酯 (PPN)、过氧苯甲酰基硝酸酯 (PB₂N)、乙基过氧化氢、二氯乙烯基氯化物、气溶胶以及多种自由基等^[1]. 其中以 PB₂N 的刺眼强度最大, 约为甲醛的 200 倍. 但是, 在洛杉矶的烟雾和模拟照射的汽车排气中, 并未检出有 PB₂N 存在. 用改进的、更灵敏的分析方法, 在旧金山的光化学烟雾中采样分析结果表明, 即使有 PB₂N 存在, 其浓度也是很低的 ($\leq 0.07\text{ppb}$)^[2]. 从量的方面来看, 甲醛是至今测得的比例最大的一种刺眼物质. Buchberg 曾报道^[3], 烟雾的刺眼强度与甲醛的浓度有很好的相关性. Altshuller^[1]根据大量试验数据, 用表 1 中的参数, 计算了四种刺眼物对烟雾的刺眼强度分别起的作用. 结果是甲醛占 40%, 丙烯醛占 25%, PAN 占 20%, PPN 占 15%.

根据西固区大气污染情况, 氮氧化物浓度较低, 烃的浓度偏高, 因而生成各种硝酸酯的量可能很小. 所以, 我们选择了甲醛作为刺眼物的代表进行测定. 测定方法用乙酰丙酮比色法^[4], 每小时采样一次, 每次 50 分钟, 流量 0.5 升/分.

图 1 是在 78 年 8 月 9 日的烟雾中所测得的甲醛浓度的日变化情况. 这是当年所出现的十多次光化学烟雾中, 甲醛浓度最大的

表 1 计算的刺眼强度参数

系 统	$I_{\text{CH}_2\text{O}}$	I_{ACr}	I_{PAN}	I_{PPN}
乙烯—NO _x	0.9			
丁二烯-1,3—NO _x	0.9	2.6		
丙烯—NO _x	0.7		2.0	
乙醛—NO _x	0.5		1.2	
丙醛—NO _x	0.6		1.5	8
平均值	0.7	2.6	1.6	8

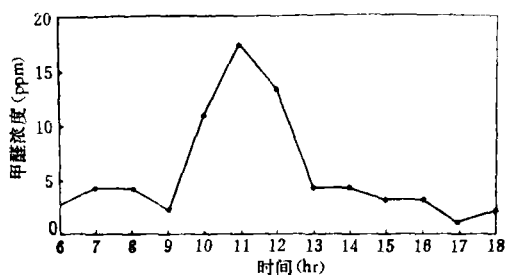


图 1 光化学烟雾中甲醛浓度日变化情况(1978.8.9)

一天 (最大值为 0.17 ppm). 从曲线的形状可以清楚地看出, 甲醛浓度与日光强度有很好的相关性, 表明所测得的甲醛主要不是出自排放源的一次污染物, 而是由光化学反应产生的二次污染物. 仅就这一点也可以说明, 上述烟雾是一种光化学烟雾.

二、甲醛产生的模拟照射试验

产生甲醛的前体物是什么? 各种前体物生成甲醛的产率是多少? 这是我们进行下述模拟照射试验的目的.

据文献报道, 烯烃和芳烃大多都能产生甲醛, 而以具有次甲基的端烯烃产率最高^[5]. 另一方面, 烯烃本身并不能直接吸收太阳光而发生一次光解反应, 而是通过与大气中存在的氧化剂 [如 O₃、O(³P)、HO 等] 发生反应产生甲醛和其它有害的二次污染物. 至于大气中的氧化剂, 是由含碳氢化合物和氮氧化物的空气, 在太阳光的作用下发生光化学反应而产生的. 因此, 进行模拟试验的方式也有所不同, 一是用模拟的太阳光直接照射一次污染物的混合物, 二是用紫外光照射使产生臭氧与被试物反应. 为便于控制试验条

件和简化甲醛产生的过程,我们使用了下述装置和操作步骤。

1. 试验装置: 一个 330 立升的玻璃箱, 内装 40 瓦蓝光管三支, 在箱的一端装有 8 瓦紫外盘形杀菌灯和小风扇各一个, 用以产生适量的 O_3 , 均匀混合反应物。另一端是毛发湿度计和温度计。箱内的被试物浓度用气相色谱法测定。甲醛的分析方法同上。每次试验开始时, 用连续安培法测定箱内 O_3 浓度变化情况。

2. 每次试验前, 先通以经活性炭柱净化的空气置换箱内的气体, 然后开灯和风扇, 待 O_3 达到平衡值时, 取一个甲醛样测定空白值, 同时用 100 毫升注射器取 1 号样测定总烃的空白值。再将一定量的试验气体注入箱内, 并迅速取 2 号样测定总烃。开始连续取甲醛样, 前四个样每 20 分钟采一次, 每次采样 15 分钟, 以后每小时采一次。所有试验中相对湿度约为 30%, 温度为 $30^\circ C$, O_3 的浓度大多在 1ppm 左右。

3. 各种有机物所产生的甲醛浓度随时间的变化情况如图 2、3、4 所示。其中色谱分析有机物的浓度原数据单位为 ppm CH_4 , 除以

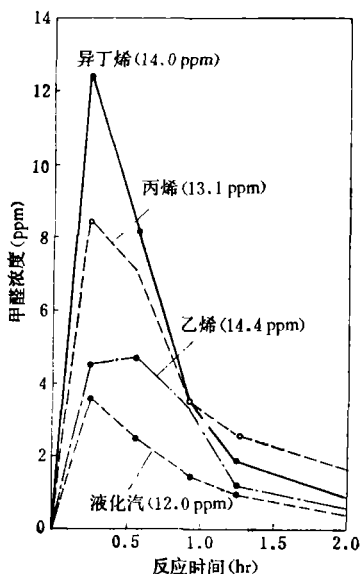


图 2 甲醛浓度变化

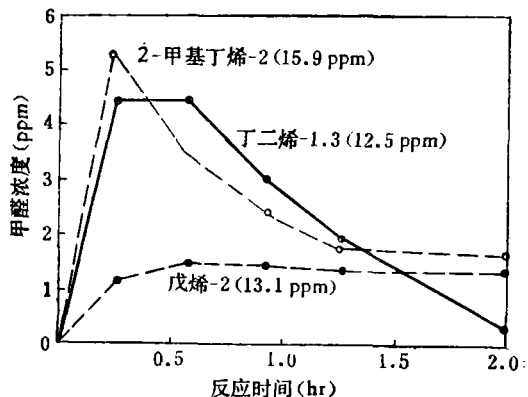


图 3 甲醛浓度变化

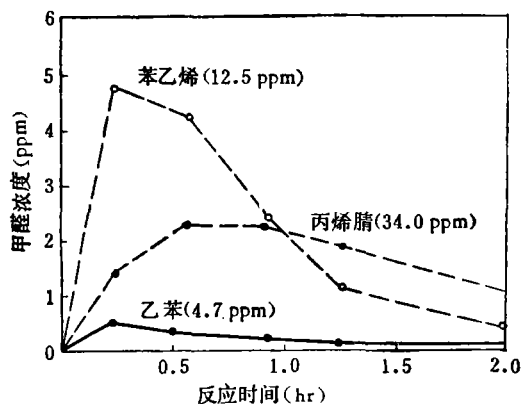


图 4 甲醛浓度变化

相应有机分子的有效碳数而得出 ppm 值。液化汽的有效碳数是以 4 计算。

三、结果讨论

1. 如上所述, 甲醛是刺眼物的一个主要成分, 并非刺眼物的全部。实验室的研究结果表明, 甲醛能够引起刺眼感觉的最小浓度是 11ppm (30 秒钟阈限值), 而我们在对眼睛有强烈刺激的烟雾中所测得的值只有 0.17 ppm。有人认为, 即使用所测得的各种刺眼物的总浓度来解释烟雾的刺眼强度, 也还是有相当的差距^[6]。

2. 如图所示, 各种有机物产生甲醛浓度随时间的变化曲线形式是不同的。由于在试验箱中甲醛是不断的产生、又不断地被消耗, 所以, 上述曲线所表示的是其综合动态平衡

的情况。但是,这并不影响我们以甲醛产率来表示各种有机物产生甲醛的能力。将甲醛的最高值除以相应有机物的 ppm 值,即得各种有机物的甲醛产率。为便于比较^[5],文献值也一并列于表 2 中。

3. 从表 2 可看出,乙烯、丙烯、异丁烯和甲醛产率依次增大,表明双键上的氢原子为甲基取代时,对 O_3 -烯烃反应过程的影响。

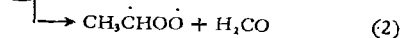
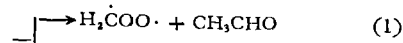
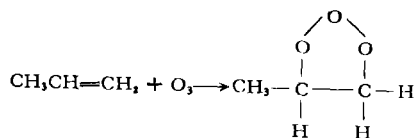
表 2 不同有机物的甲醛产率 (ppm)

有机物	测定值	文献值
乙烯	0.33	0.3—0.4
丙烯	0.64	0.4
异丁烯	0.89	0.5—0.7
丁烯-1		0.4
丁二烯-1.3	0.36	0.3—0.5
反丁烯-2		0.35
戊烯-2	0.11	
戊烯-1		0.5
2-甲基丁烯-2	0.33	0.3—0.5
甲苯	0.02	0.05
乙苯	0.11	
二甲苯		0.15—0.2
苯乙烯	0.38	
丙烯腈	0.07	
液化汽	0.30*	

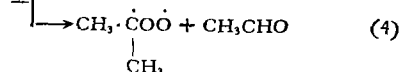
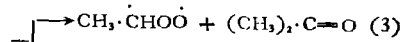
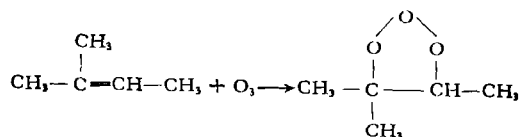
* 有效碳数以 4 计算。

丁二烯的甲醛产率和乙烯的相近,但不能由此认为两者在光化学烟雾中对刺激眼睛所起的作用是一样的,因为丁二烯除产生甲醛外,还同时能产生大于甲醛量的丙烯醛^[7]。而后者的刺激指数要比甲醛大 3—4 倍。但目前我们尚无一定数量的、能从事刺眼强度评定的评判人员,因此,我们并未定量地记录试验中刺眼强度差别的结果。

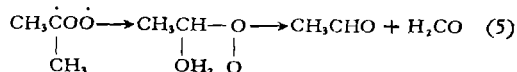
4. 关于 O_3 -烯烃反应产生甲醛的详细机理,目前尚不清楚。一般认为,30 年前由 Criegee 等人提出的。在液相中的反应机理,对于气相反应也大致是适用的。不同的是,在液相中臭氧化分解产物是“两性离子”,在气相中认为更可能是分解成“二价自由基”^[8,9]。以丙烯为例,可简单表示如下:



式 (2) 可以表明一般端烯烃产生甲醛的过程。但是对于内烯烃,上述一次分解产物并不产生甲醛,如 2-甲基丁烯-2:



为进一步说明甲醛的生成过程,我们首先试验了丙酮和乙醛光氧化产生甲醛的可能性,结果表明,丙酮几乎不产生甲醛,乙醛产生甲醛的能力也很小,约为 0.05。由此可以推断,甲醛的生成,更可能是两种“二价自由基”进一步分解的结果。考虑到异丁烯具有较高的甲醛产率,由上述丙基“二价自由基”分解而产生甲醛的可能性更大:



从甲醛的产率来看,2-甲基丁烯-2 比戊烯-2 高,异丁烯比丙烯高,这不仅表明了双键上支链基的影响,同时也可以由反应 (5) 加以说明。

参 考 文 献

- [1] Altshuller, A. P., *J. Air Poll. Control Assoc.*, **28**, 594 (1978).
- [2] Appel, B. R., *Ibid.* **23**, 1042 (1973).
- [3] Buchberg, H. et al., *Air Wat. Poll. Int.*, **7**, 257 (1963).
- [4] Daniel, J. W. et al., *Analyst* **81**, 595 (1956).
- [5] Altshuller, A. P., *Ibid.* **10**, 713 (1966).
- [6] Wayne, L. G., *Atoms. Environ.*, **1**, 97 (1967).
- [7] Altshuller, A. P. et al., *Air Wat. Poll. Int.*, **7**,

下转 14 页

结 语

本文提出的乙二胺—硫氰酸钾—醋酸铵新体系测定微量铜,不仅灵敏度高,而且由于醋酸铵的存在(有缓冲作用),致使底液的酸度和峰电流相当稳定。采用六次甲基四胺对干扰元素进行沉淀分离,效果很好,在一般实验条件下可以得到满意结果。这为湖泊环境检测水生生物体中微量铜提供了新的途径。

所用硫氰酸钾是本法产生铜催化电流的主要试剂,也可以用硫氰酸钠代替。样品消化时,有机质应除尽,否则对铜的测定有干扰。

表 1 标准铜的回收率试验

分析号	水生植物名称	样品含铜量(微克)	加入铜量(微克)	实测铜量(微克)	回收铜量(微克)	回收率(%)
1	莼子眼子菜	1.6	5.0	6.5	4.9	98.0
2	苦草	1.6	5.0	6.5	4.9	98.0
3	狐尾藻茎	1.3	5.0	6.1	4.8	96.0
4	狐尾藻叶	3.0	5.0	8.1	5.1	102.0
5	苦草	10.1	5.0	15.1	5.0	100.0
6	狐尾藻茎	5.6	5.0	10.4	4.8	96.0
7	狐尾藻叶	11.9	5.0	16.8	4.9	98.0
8	水绵	1.6	5.0	6.5	4.9	98.0
9	轮藻	3.0	5.0	7.9	4.9	98.0
10	刚毛藻	0.8	5.0	5.8	5.0	100.0

表 2 示波极谱与原子吸收分析结果对照表

分析号	水生植物名称	采样地点	示波极谱(%)	原子吸收*
1	苦草	抚仙湖隔河口	0.00735	0.00739
2	狐尾藻茎	抚仙湖隔河口	0.00060	0.00061
3	莼子眼子菜	抚仙湖尖山	0.00078	0.00073
4	狐尾藻茎	抚仙湖尖山	0.00053	0.00053
5	狐尾藻叶	抚仙湖尖山	0.00078	0.00073
6	苦草	抚仙湖尖山	0.00078	0.00077
7	狐尾藻茎	抚仙湖海口	0.00033	0.00035
8	狐尾藻叶	抚仙湖海口	0.00058	0.00057
9	狐尾藻茎	滇池昆阳	0.00063	0.00063
10	狐尾藻叶	滇池昆阳	0.00148	0.00131
11	苦草	滇池海口	0.00502	0.00508
12	狐尾藻茎	滇池海口	0.00276	0.00293
13	狐尾藻叶	滇池海口	0.00595	0.00584
14	狐尾藻茎	滇池西华	0.00113	0.00123
15	狐尾藻叶	滇池西华	0.00215	0.00211
16	狐尾藻茎	滇池水产所	0.00098	0.00099
17	狐尾藻叶	滇池水产所	0.00163	0.00156
18	水绵	抚仙湖隔河口	0.00130	0.00137
19	水绵	抚仙湖尖山	0.00078	0.00079
20	轮藻	抚仙湖海口	0.00148	0.00145
21	刚毛藻	抚仙湖海口	0.00040	0.00047

* 外检为江苏省地质局实验室原子吸收光谱分析结果。

注:水生植物样品由本所高礼荐、庄大栋两同志采集。

上接 24 页

10, 2, 81(1966).

- [8] Finlayson, B. J. et al., *Science* **192**, 4235, 111 (1976).
- [9] Leighton, P. A., *Photochemistry of Air Pollution*, 1961.

参 考 文 献

- [1] 中国科学院微量元素研究工作会议汇刊, 214—217 页, 科学出版社, 1964 年。
- [2] 柯尔蜀夫, I. M. 等(许大兴译), 极谱学, 486—487 页, 科学出版社, 1957 年。
- [3] 中国科学院光电技术研究所分析组, 分析化学, **5**, 381 (1977)。