续表 4

| 元素 | 样号 | 高压消解 | 常压消解 | 硫酸灰化 | 索氏提取 | |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|--|
| Ni | 1#-1 | 0.053 | 0.050 | 0.053 | 0.066 | |
| | 1#-2 | 0.019 | 0.021 | 0.021 | 0.023 | |
| | 2#-1 | 0.022 | 0.027 | | 0.020 | |
| | 2#-2 | 0.068 | 0.024 | 0.027 | 0.040 | |
| | 3#-1 | 0.019 | 0.018 | 0.025 | 0.023 | |
| | 3#-2 | 0.030 | 0.022 | 0.031 | 0.045 | |

表 5 各种消解方法的优缺点

| | 优点 | 局限 |
|---------------|--|--|
| 高压消解法 | 设备简单,操作容易,试剂用量少(单 样耗酸3.5mL)空白值低,避免沾污,样品 处理完全彻底,精密度好,准确度高,适用 于同时处理大批量样品(一批至少20个样 品) | 样品处理周期稍长 |
| 常压消解法 | 设备简单,操作容易,试剂用量 15mL 准确度尚可,工作周期短,可大批量处理样 品 | 易沾污,精密度欠佳试剂用量稍多 |
| 硫 酸灰化法 | 试剂用量少,(单样 3-4mL)空白值低,样品处理彻底,精密度、准确度满足要求 | 设备昂贵,操作繁,工作周期长,处理样品批 量小,(受设备限制)部分元素易损失 |
| 索氏提取法 | 密闭体系迴流,不易沾污,准确度一 般 | 酸用量大(单样 100mL 1:1HNO,) 空白值 高,部分元素提取不彻底. 精密度差,操作较繁, 周期长,处理样品批量小 |

参考文献

[1] 环境监测分析方法编写组,环境监测分析方法,第 263页,城乡建设环境保护部环保局,1983.

[2] 大气监测检验方法科研协作组,大气监测检验方法,

第158页,人民卫生出版社,1979.

[3] 李振声,环境研究与监测,4,39(1988)。

[4] 季廷安等,环境科学,7(1),64(1986).

(收稿日期: 1989年7月26日)

模拟实验测定江河中有机物的挥发速率

赵元慧 郎佩珍 龙风山

(东北师范大学环境科学系)

摘要 本文模拟生态体系,测定 37 种有机物的挥发速率常数,得出有机物的挥发符合一级动力学过程;并用改进的双膜理论模型预测挥发速率常数,结果表明预测值和实测值符合较好;同时介绍了几种参数的测定和估算方法.

挥发是有机物在水环境中迁移转化过程 的主要环节之一,国内外有关报道较多⁽¹⁻⁴⁾, 但模拟江河条件进行模拟实验研究有机物的 挥发速率则不多见¹⁹。

本文针对第二松花江污染状况,选取 37 种有机污染物为研究对象,在室内和江边进 行模拟实验,测定并用双膜理论预测有机物 的挥发速率。 环境科学

一、材料与方法

1. 基准溶液的配制

采用差减法准确称出 37 种有机物,以丙酮作溶剂,在容量瓶中溶解并定容。

2. 室内模拟槽

将第二松花江半拉山断面采集的江水 17L,加入直径和深均为 30cm 的水槽内,再 加入 85mgHgCl₂(以控制微生物转化)和一 定量的基准溶液,持续搅拌 14d,不同时间间 隔取水下 10cm 处水样,萃取法富集,气相色 谱测定有机物浓度随时间的变化值.

3. 室内模拟池

向池内加入 400L 自来水(图 1),充分曝 气,起动循环泵使水池保持一定流速,加入 2gHgCl₂ 和一定量的基准溶液,持续循环三 天三夜,不同时间间隔取水下 10cm 处水 样,用大孔树脂吸附富集,气相色谱测定有机 物浓度随时间的变化值.



图1 模拟池结构

4. 江边模拟池

江边模拟池在第二松花江半拉山断面进 行,实验步骤同室内模拟池,同时测定平均风 速、相对湿度、水的蒸发量和模拟池内水的流 速.

5. 复氧速率系数的测定

在条件相同的情况下,分别向模拟池和 模拟槽通入 N₂ 除去 O₂,测定溶解氧随时间 的变化值。

6. 水的气相传质系数的测定

在截面为 6.2cm²、高为 1.2cm 的玻璃皿 中,加入 1.0cm 高的水,使其在各实验条件下 蒸发,每隔一定时间用分析天平测定水的蒸 发量,同时测定相对湿度.

二、结果与讨论

1. 挥发速率模式

根据改进的双膜理论⁽¹¹⁾,有机物挥发速 率常数为(结果见表 1,计算参数见表 1 和表 2):

$$K_{\nu} = \frac{1}{L} \left[\frac{1}{k_{i}^{o} (D_{i}^{c} / D_{i}^{o})^{m}} + \frac{RT}{H_{c} k_{g}^{w} (D_{g}^{c} / D_{g}^{w})^{n}} \right]^{-1}$$
(1)

式中, K_v 为有机物的挥发速率常数(h⁻¹)

R为气体常数

 $(8.205 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1})$

T 为绝对温度(K)

D[°]_i / D[°]_i 为有机物与氧气的液相扩散
系数比

H。为有机物的亨利常数 (m³・atm・mol⁻¹)

kg 为水的气相传质系数(cm · h⁻¹)

m为与液相湍流有关的常数(0.5-

1.0)

n为与气相湍流有关的常数(0.5--

1.0)

D[°]_s/**D**[°]_s 为有机物与水的气相扩散系数比

同种化合物在不同条件下挥发速率常数 (K_ν) 值不同(见表1),由式(1)可知: K_ν 值 主要受以下因素影响.(1) 受空气和水的湍 流作用的影响,当空气湍流作用(m)和水的 湍流作用(n)增大时,氧气的液相传质系数 (k?)和水的气相传质系数(k^w)也增大,因 此 K_ν 值增大;(2)温度的影响,温度升高,水 的粘度减小,蒸发量增大,导致 k⁰ 和 k^w 也

表1 挥发速率常数和参数

| | 模拟池 | | 模拟槽 | | K | H _c | 2420 | DALOW |
|-------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------|
| 化合物 | Ky 实测 (h ⁻¹) | <i>K_V</i> 预测 (h ⁻¹) | Kr 实测 (h ⁻¹) | Ky预测 (h ⁻¹) | (h ⁻¹) | atm • m ³ / mol | <i>ין מן</i> י <i>י</i> ע | D_g^c/D_g^w |
| | 0.050 | 0.050 | | 0.053 | 0.16 | 3.8×10-+ | 0.37 | 0.30 |
| 六氯乙烷 | 0.078 | 0.052 | 0.043 | 0.058 | 0.15 | 2.5×10^{-3} | 0.31 | 0.26 |
| 四氢乙烯 | 0.071 | 0.066 | 0.047 | 0.075 | 0.18 | 0.015 | 0.38 | 0.30 |
| 六気工二橋 | 0.078 | 0.050 | | 0.057 | 0.14 | 0.026 | 0.29 | 0.24 |
| 苯 | 0.026 | 0.077 | | 0.10 | 0.22 | 5.5×10-? | 0.55 | 0.37 |
| 乙苯 | 0.077 | 0.062 | | 0.087 | 0.17 | 6.6×10 ⁻³ | 0.45 | 0.29 |
| 1.2.4-三甲苯 | 0.11 | 0.072 | | 0.080 | 0.20 | 7.1×10 ⁻³ | 0.41 | 0.28 |
| 间二氯苯 | 0.056 | 0.061 | | 0.069 | 0.17 | 3.6×10^{-3} | 0.36 | 0.29 |
| 1,2,3-三氯苯 | 0.067 | 0.053 | 0.050 | 0.059 | 0.16 | 1.3×10^{-3} | 0.33 | 0.21 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 0.050 | 0.048 | 0.032 | 0.044 | 0.13 | 9.8 ×10 ⁻⁴ | 0.28 | 0.19 |
| 六氯苯 | 0.044 | 0.040 | 0.013 | 0.033 | 0.12 | 6.8×10-4 | 0.23 | 0.16 |
| 硝基苯 | 8.4×10 ⁻³ | 8.8×10^{-3} | 8.6×10^{-3} | 6.3×10 ⁻³ | 0.052 | 1.3×10-5 | 0.39 | 0.26 |
| 邻-二硝基苯 | <10-4 | 3.3×10-7 | | 3.0×10-7 | 3.4×10-6 | 1.0×10-9 | 0.29 | 0.20 |
| 2,6-二硝基甲 苯 | <10-4 | 2.0×10^{-3} | 6.0×10^{-3} | 3.3×10^{-3} | 0.030 | 7.9×10-6 | 0.32 | 0.27 |
| 对-硝基甲苯 | 6.6×10 ⁻³ | 4.0×10^{-3} | 8.0×10 ⁻³ | 2.0×10^{-3} | 0.016 | 4.5×10-* | 0.32 | 0.27 |
| 对硝基苯甲醚 | 8.6×10^{-3} | 1.3×10-5 | | 1.0×10-* | 1.0×10-4 | 3.6×10^{-8} | 0.33 | 0.22 |
| 对-硝基氯苯 | $7.7 	imes 10^{-3}$ | 2.8×10-4 | | 2.6×10-4 | 3.3×10 ⁻³ | 8.8×10-7 | 0.32 | 0.22 |
| 间硝基氯苯 | 9.9×10 ⁻³ | 4.8×10-4 | 7.8×10-3 | 4.9×10-4 | 4.6×10^{-3} | 1.4×10-6 | 0.32 | 0.22 |
| 3,4-二氯硝基苯 | 6.8×10 ⁻³ | 7.0×10-4 | 5.7×10 ⁻³ | 8.0×10-4 | 6.7×10 ⁻³ | 2.0×10-6 | 0.29 | 0.20 |
| 2,5-二氯硝基苯 | 2.4×10^{-3} | 7.0×10-4 | (| 8.0×10-4 | 6.7×10^{-3} | 2.0×10-° | 0.29 | 0.20 |
| 辛烷 | 0.10 | 0.077 | | 0.075 | 0.21 | 3.2 | 0.43 | 0.29 |
| 癸 烷 | 0.059 | 0.074 | | 0.065 | 0.18 | 4.2 | 0.37 | 0.25 |
| 十二烷 | 0.032 | 0.066 | | 0.058 | 0.16 | 5.9 | 0.33 | 0.22 |
| 十六烷 | 0.028 | | ĺ | | ļ | | 0.27 | 0.19 |
| 十七烷 | 0.024 | | | | | i . | 0.26 | 0.18 |
| 十八烷 | 0.017 | | | 1 | | | 0.25 | 0.17 |
| 二十烷 | 0.011 | | | | 1 | | 0.23 | 0.16 |
| 二十一烷 | 8.0×10 ⁻³ | | | | | | 0.23 | 0.15 |
| 萘 | 0.076 | 0.051 | | 0.057 | 0.16 | 4.6×10-4 | 0.39 | 0.28 |
| β-甲基萘 | 0.056 | | | | | | 0.37 | 0.25 |
| 苯甲酸甲酯 | 0.017 | | | | 1 | | 0.38 | 0.26 |
| 邻苯二甲酸正二乙酯 | <10-4 | 4.4×10 ⁻⁴ | | 4.0×10-4 | 3.7×10 ⁻³ | 1.2×10-6 | 0.27 | 0.18 |
| 邻苯二甲酸正二丁酯 | <10-4 | 9.1×10-3 | | 1.0×10-4 | 7.8×10-4 | 2.5×10-7 | 0.23 | 0.16 |
| a -666 | <10-4 | 3.0×10^{-3} | | 2.1×10^{-3} | 0.019 | 6.0×10-* | 0.26 | 0.22 |
| B -666 | 2.9×10-4 | 2.0×10-4 | | 2.0×10-4 | 1.7×10^{-3} | 4.5×10 ⁻⁷ | 0.26 | 0.22 |
| 7 -666 | <10-4 | 3.4×10^{-3} | | 2.7×10^{-3} | 0.024 | 7.8×10-6 | 0.26 | 0.22 |
| 8 -666 | <10-4 | 9.3×10- | | 3.0×10-4 | 7.8×10-4 | 2.1×10-' | 0.26 | 0.22 |

增大,所以 K_v 值增大; (3)表面活性剂的影响^[1],当有表面活性剂存在时,其在水面形成 有机层,阻碍了有机物的挥发,需对(1)式进 行修正:

$$K_{\nu} = \frac{1}{L} \left[\frac{1}{k_{i}^{o} (D_{i}^{c}/D_{i}^{o})^{m}} \right]$$

$$+\frac{RT}{H_{c}k_{g}^{W}(D_{g}^{c}/D_{g}^{W})^{*}}+\frac{RT}{H_{c}k_{s}}\Big]^{-1} (2)$$

k.是表面传质系数;此外,沉积物、悬浮颗 粒和鱼体等吸附与解吸均影响挥发速率常数^[3].

2. 室内模拟结果

表 2 参数值

| | k ⁰ (cm/h) | <i>k</i> [₩] (cm/h) | L (cm) | T(K) | m | n |
|-------|--------------------------|---------------------------------|-----------|------|---|---|
| 室内模拟槽 | 4.4 | 1220 | 25 | 291 | 1 | 1 |
| 室内模拟池 | 5.0 | 1000 | 25 | 291 | 1 | 1 |
| 江边模拟池 | 12.3 | 10446 | 25 | 298 | 1 | 1 |

一般认为有机物的挥发为一级动力学过程:

$$-\frac{dc}{dt}=K_{v}c$$
 (3)







图 3 模拟槽中有机物挥发速率曲线(实线为预测值)
 ●为实测值)
 (1)四氯乙烯 (2)六氯乙烷 (3)硝基苯
 (4)3,4-二氯硝基苯

解方程得:

$$c = c^0 e^{-K_V t} \tag{4}$$

式中, c⁰ 和 c 为初始和 t 时水中有机物浓度。 由实测的挥发动力学数据及式(4)就可 回归计算出 K_v 值,结果见表 1。从表 1 中可 以看出预测值和实测值相近,因此可以用**双** 膜理论预测有机物的挥发速率。

以求出的 K_v 值和式(4),用计算机分别 模拟了模拟池和模拟槽内水中有机物浓度随 时间的变化关系(图 2、3).从图中可见,预 测值和实测相近,因此可以认为有机物挥发 为一级动力学过程.

3. 江边模拟结果

我们在第二松花江半拉山断面进行现场 模拟实验.所用的参数见表1和表2,用双 膜理论预测的挥发速率常数见表1.图4是 用双膜理论预测的结果,从图中可见预测值 和实测值符合较好,这进一步验证了双膜理 论的实用性.



图 4 江边模拟池中四氯乙烯(左)、六氯乙烷(右)浓 度随时间变化的关系(实线为预测值,● 为实测值)

4. 双膜理论预测时所需参数的测定和估

算

(1) 复氧速率系数

$$\ln \frac{[(O_2)_s - (O_2)_l]}{[(O_2)_s - (O_2)_0]} = -K_l^0 t \quad (5)$$

式中,(O₂), 为氧在溶液温度时的饱和浓度 (mg/L)

(O₂), 为时间为 t 时氧的浓度(mg/L)

(O₂)₀ 为时间为 0 时氧的浓度 (mg/L)

K? 为复氧速率系数(h-1)

测定不同时间的溶解氧值,则可用式(5) 计算出 K9 值,结果见表 2.

复氧速率的估算用的是 Churchill¹⁶¹ 的 经验式:

 $K_1^{\circ}(20^{\circ}\text{C}) = 0.209 v^{0.969} / L^{1.673}(h^{-1})$ (6)

11 卷 3 期

环境科学

• 57 •

$$D_g = 1.9 \mathrm{M}^{-2/3}$$
 (10)

$$D_l = 2.2 \times 10^{-4} \mathrm{M}^{-2/3}$$
 (11)

三、结 论

1. 模拟实验测定了 37 种有机物的挥发 速率,得出有机物的挥发为一级动力学过程。

2. 可以用双膜理论预测有机物的挥发速 率常数。

参考文献

- [1] Smith, J. H., Bomberger, D. C., Hayhes, D. C., Environ. Sci. Technol., 14, 1332(1980).
- [2] Rathbun, R. E., Tai, D. Y., Water Research, 15, 243 (1981).
- [3] Joffe, B. P., Ferrara, R. A., J. Environ. Eng., 109, 859 (1983).
- [4] 叶常明,环境科学丛刊,6(4-5),148(1985).
- [5] Wakeham, S. G., Davis, A. C., Karas, J. L., Environ. Sci. Technol., 17, 611 (1983).
- [6] Churchill, M. A., J. Sanit. Eng. Am. Soc. Civ. Eng. 88, 1(1962).
- [7] Lursson, P., Water Research, 17, 1317(1981).
- [8] Warren, J. L., William, F. R., David, H. R., Handbook of Chemical Properity Estimation Messhods; pp. 15-11 McGraw-Hill Book Company, New York, 1982.

(收稿日期: 1989年9月28日)

参考文献

- [1] Wolverton, B.C. et al., NASA, TM-x-72729, 1975.
- [2] Mukherjee, D.P. et al., Fertilizer Technology, 19(3-4), 1982.
- [3] Scheiger, B.R., NTIS Springfield, VA(USA), DE8300633 (1983).
- [4] Middlebrooks, Joe and Reed, Sherwood C., Water/Engineering & Management, 6, 51-54 (1981).
- [5] De Busk, T.A. et al., J. Environ. Qual, 12 (2), 257-262 (1983).
- [6] Parkinson, G., Chemical Engineering, 4, 3 7 (1981).
- [7] Haider, S. Z. et al., 世界环境科学, 4, 8-11 (1985).
- [8] 王崇效等,环境科学学报,6(2),207-215 (1986).
- [9] 谭常等,环境科学学报6(2),216-223 (1986).
- [10] 陈华癸等,土壤微生物学,第253-319页,上海科技出版社,上海,1981.

(收稿日期: 1989年6月29日)

$$K_l^{o}(T) = K_l^{o}(20^{\circ}C) 1.025^{T-20}$$
 (7)

- 式中, v 为河流流速(m/s)
 - L为河流平均深度(m)
 - (2) 水的气相传质系数

设水的蒸发量为 N[₩](mol・cm⁻²・h⁻¹), 根据 Fick 定律得:

$$N^{W} = k_{g}^{W} (p_{s}^{W} - p^{W}) / RT$$
 (8)

式中, p^w, 和 p^w 为温度 T 时水的饱和蒸气压 和实际分压 (atm)

由测得的蒸发量和相对湿度就可计算出 水的气相传质系数 k^w,结果见表 2.

(3) 亨利常数

亨利常数可以根据分子的蒸气压和水中 的溶解度来估算^[3,8]:

$$H_c = \frac{16.04 p^0 \mathrm{M}}{T S} \tag{9}$$

式中, p^o 为纯有机物的蒸气压(atm)

- M为有机物的分子量;
- T为绝对温度(K);

S为有机物的溶解度 (mg/L).

(4) 气相和液相扩散系数

气相和液相扩散系数可由分子量(M)

来估算(结果见表 1):

(上接第27页)

三、 结 论

 1. 凤眼莲根系是微生物理想的栖息场 所,微生物在凤眼莲净化废水过程中起着重 要的降解有机物的作用,吸附在凤眼莲根部 的污染物质通过根系微生态系统巨大的净化 能力得到降解,从而使凤眼莲根系保持一定 的吸附能力。

不能为凤眼莲根系直接吸收的较大分子有机化合物,如分散染料等,通过根系的粘附、吸着、固定使废水得到净化。

3. 难生物降解的但较易凝聚的污染物主 要通过凤眼莲根系的吸附而被去除,但吸附 有一定的容量。溶解性的小分子污染物,较 难被凤眼莲根系吸附,因而去除效果不理想.

Bi Mutian Li Xin(Environmental Science Center, Peking University, Beijing): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp.43-49

The method was based on collection of formic and acetic acids in solid sorbent tubes containing Red Chromosorb (40/60 mesh) impregnated with potassium hydrate. The analytes were desorbed with deionized water in an ultrasonic bath and analyzed via IC analysis. This method was applied successfully to determination of formic and acetic acids in the ambient air of Beijing and some areas in Guangdong and Guangxi provinces. In the case of 2.4 m³ sample gas volume, the minimum detectable concentrations were about 0.2 μ g/m³ and 0.4 μ g/m³ for formic and acetic acids respectively.

A Discussion of Four Pretreatment Methods of Analysing Elements in Atmospheric Particulates. Li Zhensheng, Lang Yongshe (Environmental Protection Institute of the Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp.49-53

This article presents a discussion on four pretreatment methods of analysing metal elements in air particulate samples. In determination of Cu. Pb, Cd, Cr, Be, Co and Ni, the four methods that are sulfate-ash method, acid mixture digestion, high pressure wet digestion and Soxhlet's extraction have been compared. The results demonstrate that the method of high pressure wet disgestion with low blank is easy to handle and has a desirable precision (CV% 2.3-7.1%) and high recovery (91 -117%).

Determination of Volatile Rates of Organic Compounds in a Simulated River Ecosystem. Zhao Yuanhui, Lang Peizhen, Long Fenshan (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp.53-57

Studies were carried out in a simulated river ecosystem for determination of volatile rates of 37 kinds of organic compounds. The results showed that volatile process of organic compounds was in line with first-order kinetics. Volatile rate constants were predicted with modified two-film mass transfer model. The predicted constant values approach the values determined practically. In addition, the methods for determining and estimating parameters have been introduced in this paper.

Some Viewpoints on Constructing Dual Water System in Hotels. Shen Guanfan (Beijing Municipal Institute of Environmental Protection): Chin. J. Environ. Sci., 11(3),1990, pp.58-63

This article describes that in order to ease urban water supply, Beijing Municipality has provided that dual water system should be constructed in the newly-built hotels for treating and reusing a partial sewage on the spot. In China some water-shorted cities have been cons tructing dual water system one after another. According to researches and practice concerned, the anthor makes a suggestion in the following aspects: the importance of constructing dual water system; choice of treatment process adapted to differant sewage; technical and economic assessment of the system, and implementing the system in a planned way.

Study on Environmental Capacity of a Tidal River. Zheng Yingming, GaoJianqun (Hohai University, Nanjing): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp.63-69

This paper introduces a methodology on computing environmental capacity of a tidal river in variable conditions of water quality. The main factors affecting the capacity of a tidal river, design of the key factors for computation, a suitable calculating method have been discussed. Finally, a case study has been performed with the hydrologic data of the Suzhouhe River (Shanghai) and the result shows that the method is rational.

An Investigation on Community Response to Environmental Vibration. Tu Ruihe et al. (Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp. 70-73

Based on the investigations into environmental vibration caused by industrial machines in five cities in China, the paper analyzes the community responses in terms of subjective evaluation. The annoyance percentage increases with the Z-weighted vibration level and tendency behaves in the shape of S. The annoyance thresholds calculated by the u-test, the principle of psychological physics and turning point of the S-shaped curve are in the range from 70 to 76 dB(Z-weighted vibration level). The results have provided the national standard "GB10070-88 Standard of Environmental Vibration in Urban Area" on this basis.

Application of Photoionization Detector to Gas Chromatography. Jing Shilian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp.84-86

This paper describes gas chromatography with photoionization detector to be applied in three fields: analysis of environmental samples, detection of drugs and identification of specific organic compounds. The instrument has its remarkable features with high sensitivity, low detection limit and selective measurements. The GC with P1D has been designed and made by the authors.

A New Type of Hydrogen Fluoride Generator. Wu Changnian, Chen Shuyuan (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing): Chin. J. Environ. Sci., 11(3), 1990, pp.87-91

Reported in this paper is a new type of HF generator which has been developed in Jiangsu Institute of Botany in 1989. The process of producing HF is substantially improved in the generator, so that HF solution of a specified concentration can be vaporized at a high temperature to form HF gas of a desirable concentration. The generator is suitably applied to the field experiments with the open-top chamber.