

监测分析

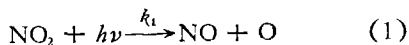
用 NO₂ 光解反应测定紫外光强度的研究

北京大学技术物理系环境化学教研室*

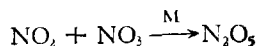
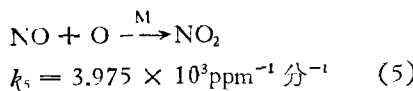
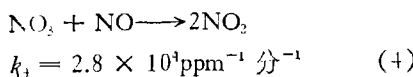
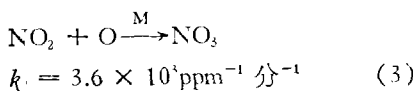
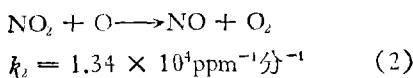
对环境及人体造成重要危害的大气二次污染物如臭氧、硫酸雾及硫酸盐颗粒物等,其形成往往与太阳辐射直接相关。紫外辐射的强度在大气污染化学转化的研究中是一个很重要的参数,紫外辐射强度用物理方法测定比较复杂。在光化学研究中通常采用化学方法,即以测定某一量子产额已知的光化学反应的速度数常作为光强度的量度。为了弄清污染物在各地大气中化学转化的条件及机制,就需要解决野外实测及室内光化学模拟实验中紫外光强度的测定问题,本文参考国外有关资料对光强度测定方法进行了计算及实验研究。

一、计算方法

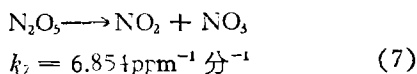
二氧化氮能吸收太阳辐射中 290—420 毫微米波长的紫外辐射发生光解



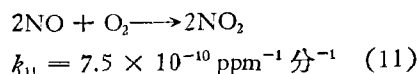
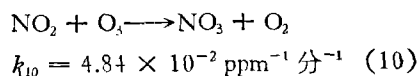
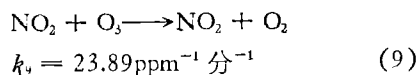
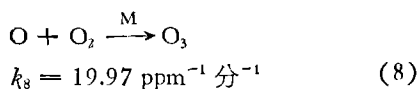
如果在纯氧中,NO 与 O 还可以发生下列反应^[1]。在 25℃ 下,反应速度常数^[2]为:



$$k_6 = 3.938 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ 分}^{-1} \quad (6)$$



在空气中还同时有以下反应发生:



其中 M 为吸收能量的任何第三种分子,通常是 O₂ 或 N₂。

k_1 随紫外光辐射强度的变化而变化,因而光强度从时间尺度上控制了其它反应过程的发生。因此,如果找出 k_1 值与其他各反应 k 值之间的关系式,再通过实验测出反应物和产物的浓度随时间的变化,由公式计算出 k_1 值,此 k_1 值就可以作为大气或实验室模拟箱中紫外光强的量度。

k_1 值的计算方法有公式法及图解法,公式计算又随不同实验要求及实验条件而不同。目前利用的公式大致可分为四类,在空气中短时间的光解。空气中较长时间的光解,在纯 N₂ 中的短时间光解和在纯 N₂ 中或含少量 O₂ 的 N₂ 中较长时间的光解等。本工

* 参加本工作的有李金龙,孙庆瑞,覃欣,姚荣奎,邵可声,李文,禹仲举,王美容,郭花捷,毕木天,唐孝炎。本文由唐孝炎、李金龙执笔。

表 2 NO_2 在纯 N_2 中的光解结果

序 号	流量 (l/min)	反应时间 (min)	$[\text{NO}_2]_0$ (ppb)	$[\text{NO}]_0$ (ppb)	$[\text{NO}_2]_t$ (ppb)	$[\text{NO}]_t$ (ppb)	Zafonte 法		本 法		Δk_1	$\Delta k_1\%$
							ϕ_{NO}	$k_1(\text{min}^{-1})$	ϕ_{NO}	$k_1(\text{min}^{-1})$		
1	1.06	0.189	3820	83.5	3440	467	1.549	0.360	1.642	0.340	0.020	6.0
2	1.07	0.187	3810	86	3410	477	1.548	0.374	1.640	0.353	0.021	5.9
3	1.12	0.179	386	2	346	41	1.555	0.383	1.663	0.358	0.025	7.0
4	1.16	0.173	338	2	304	34	1.556	0.372	1.668	0.347	0.025	7.2
5	1.13	0.178	338	1	304	34	1.557	0.373	1.669	0.347	0.025	7.2
6	1.14	0.176	386	4.8	346	40.2	1.554	0.356	1.660	0.333	0.023	6.8
7	1.61	0.125	273	3	253	22.5	1.559	0.382	1.687	0.353	0.029	8.2
8	1.62	0.124	2590	56	2390	236	1.555	0.377	1.673	0.350	0.027	7.6
9	1.63	0.123	238	0.6	220	17.4	1.562	0.383	1.701	0.351	0.031	8.9
10	2.03	0.099	220	5	208	17	1.558	0.364	1.687	0.336	0.028	8.3
11	2.04	0.098	193	0.5	182	11.3	1.565	0.374	1.718	0.341	0.033	9.8
12	2.07	0.097	2030	42	1940	155	1.558	0.375	1.690	0.346	0.029	8.5
平均								0.373		0.346	0.027	7.8
标准偏差								0.0088		0.0075		

光测定仪测定,用硼酸碘化钾法标定,最低检出量为 1 ppb. 渗透管是中国计量院产,渗透率用重量法测定,渗透管温度保持在 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$,高纯氮是北京氧气厂出品,纯度为 99.999%,含 O_2 1.61 ppm,含 H_2O 5.3 ppm,经硅胶及活性炭进一步纯化后进入反应器.压缩空气为中国科学院气体厂产,进入反应器前先经活性炭、分子筛和硅胶进一步纯化,实验反应温度为 $27-29^\circ\text{C}$.

2. 实验结果

(1) NO_2 在空气中的光解 忽略石英玻璃管对紫外光的吸收,用式(12)和(13)计算实验数据,结果见表 1.

(2) NO_2 在纯氮中的光解 忽略石英玻璃管对紫外光的吸收,用式(14)和(15)(Zafonte 法)及(14)和(16)(本法)对实验数据进行计算,结果见表 2.

三、结果和讨论

1. 表 1 表 2 结果表明,此法进行二氧化

氮光解实验,在纯 N_2 中和在空气中所得的结果一致. 在本实验条件下 k_1 值各为 0.337 及 0.346. 此法可用于实验室及野外紫外光强度的测定.

2. NO_2 在空气中的光分解用 $\Delta[\text{O}_3]$ 计算的精密度要比用 $\Delta[\text{NO}_2]$ 好,虽然在理论上用 $\Delta[\text{NO}_2]$ 计算 k_1 比用 $\Delta[\text{O}_3]$ 准确^[3],但实际测定时,所用的 NO_2 浓度约为几百 ppb 到几 ppm,而 $\Delta[\text{NO}_2]$ 往往只有十几到几十 ppb. 假设 NO_2 的测定误差为 0.5%,则 $\Delta[\text{NO}_2]$ 的误差就远大于 10%. 对于 O_3 , $[\text{O}_3]_0 = 0$,所以 $\Delta[\text{O}_3]$ 的实验误差要比 $\Delta[\text{NO}_2]$ 小.

3. 表 2 数据表明,用 Zafonte 法与本法计算结果的精密度相同,但前者比后者的值约高 6—10%,引起差别的主要原因在为是否考虑反应时间内 N_2O_5 浓度的变化^[3],本实验反应时间约为 0.1—0.2 分,这段时间内 N_2O_5 浓度变化较大,忽略它使计算误差偏大,用 Zafonte 法计算时,在 0.1—0.2 分区间内公式

本身的误差约为 $+(5-8)\%$, 而本法误差约为 $+1\%$, 因此用 Zafonte 公式计算比用本法计算的结果高是易理解的。

参 考 文 献

[1] Wu, C. H. and H. Niki, Environ. Sci. & Te-

chnol., 9, 46(1975).

[2] Falls, A. H. et al., Environ. Sci. & Technol., 12, 1398 (1978).

[3] 李金龙等, 环境化学论文集 23—34 页, 科学出版社 1982 年.

[4] Zafonte, L. et al., Environ. Sci. & Technol., 11, 483 (1977).

水中痕量硝基苯类和氯代烃类化合物的毛细管气相色谱分析

李 青 山

贺 尊 诗

(东北师范大学环境科学研究所) (中国科学院长春应用化学研究所)

硝基苯类和氯代烃类化合物所造成的水质污染, 对人体健康有严重影响, 某些还有致癌作用, 因此引起了人们的重视。为了详细研究这些化合物的污染状况, 建立快速、准确的分析方法是必要的。目前, 对硝基苯类和氯代烃类化合物的分析, 一般均采用气相色谱法^[1-4]。但同时分析这两类化合物尚未见报道。我们采用国产 GDX-502 树脂吸附, 苯洗脱, 用附有电子捕获检测器的玻璃毛细管气相色谱法, 同时分析了这两类化合物。结果表明, 此法操作简便、准确、灵敏, 检测下限可达 ppt 级, 测定误差小于 $\pm 10\%$ 。

一、仪器与试剂

仪器 SP-2305 全型气相色谱仪, 附有 Sc^3H 和 ^{63}Ni 电子捕获检测器。吸附和浓缩装置参见文献^[5]。

试剂 苯、甲醇、丙酮、无水硫酸钠和标准样品均为分析纯。GDX-502 吸附剂, 80—100 目, 天津化学试剂二厂产。

二、水样处理

吸附柱制备 将 1.5 克 GDX-502 吸附剂装入长 10 厘米, 内径 1 厘米的玻璃吸附柱内, 柱的两端用硅烷化的玻璃毛固定。依次用 20 毫升丙酮、甲醇、苯淋洗净化, 直至无干扰峰为止, 随后用甲醇封蔽备用。

吸附 把吸附柱内的甲醇排掉后, 用 100 毫升纯水洗涤, 再将水样数升 (视有机物浓度而定) 导入吸附柱内, 在减压条件下, 以 30—50 毫升/分的流速通过吸附柱。

洗脱与浓缩 待水样从吸附柱排出后, 用 5 毫升苯浸泡平衡 10 分钟, 再用 10 毫升苯连续淋洗。洗脱液加少许无水硫酸钠脱水后, 转入浓缩器中, 浓缩至 1 毫升以下, 用苯定容至 1 毫升, 供色谱分析用。

三、色谱测定

色谱条件

柱 I 长 55 米, 内径 0.3 毫米 OV-17 玻璃毛细管柱, 柱温 140°C , 检测器温度 220°C , 汽化室温度 250°C , 分流比 6:1, 极化电压 14 伏。

柱 II 长 43 米, 内径 0.35 毫米阿皮松-L 玻璃毛细管柱, 柱温 130°C , 检测器温度 220°C , 汽化室温度 250°C , 分流比 10:1, 脉冲 400 μs 。

定性方法

双柱定性 在上述色谱条件下, 用两根极性不同的玻璃毛细管柱, 分别测定标准样品和实际水样的相对保留时间, 确定实际水样各色谱峰所对应的化合物。柱 I 分析结果见图 1 和表 1。柱 II 分离效果也很好, 色谱图略。