对沸点低于 30℃ 的化合物吸附力不强，但是对沸点高于正己烷的 (C_6 以上)烃类化合物，其捕集率为 100%[5]，并且能耐 380℃ 的高温，使用过程中再生很简单.

本研究说明，以 Tenax GC 为吸附剂的常温浓缩自动分析系统是测定环境大气中挥发性痕量有机污染物的行之有效的手段，至今在国内未见报道. 该方法为我国环境大气监测提供了简便、可靠的先进手段.

参 考 文 献

[1] 廉皓，加藤龙夫，横滨国大环境研纪要，(37)，37--42(1982).

[2] 乔世俊，葛宁春，吴仁铭，分析测试通报，7(2)75(1988).

[3] 花　義道，加藤龙夫，青木祥市，横滨国大环境研纪要，11(29)29—36(1984).

[4] 乌兰参丹，花　義道，加藤龙夫，横滨国大环境研纪要，14(1)27—32(1987).

[5] 加藤龙夫，神马高彦等，横滨国大环境研纪要，11(1)1—15(1984).

(收稿日期：1989年12月7日)

甲醇燃料发动机排气中的亚硝酸甲酯和硝酸甲酯的分析*

赵　瑞　兰

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要　为了测定使用甲醇燃料的发动机排气里的亚硝酸甲酯 (MeONO) 和硝酸甲酯 ($MeONO_2$) 含量，建立了色谱分析方法. 本方法的最小检测限 MeONO 为 20ppb，$MeONO_2$ 为 50ppb. 对自制的 MeONO 和 $MeONO_2$ 进行了质谱鉴定，并对所制备的一定浓度的样品进行了稳定性考察. 应用本方法测定了甲醇机排气中的 MeONO 含量为 5ppm—250ppm，$MeONO_2$ 含量为<50ppb.

关键词：亚硝酸甲酯；硝酸甲酯；气相色谱法；色谱-质谱联用.

使用甲醇燃料的发动机排气中含有一定量未燃的甲醇，它在排气管中或大气里能与氮氧化物反应生成亚硝酸甲酯 (MeONO). MeONO 致变作用明显[1]. 在紫外光照射下可变成硝酸甲酯 ($MeONO_2$)[2]进而生成甲氧基成为光化学烟雾源[3]. 因而引起人们的关注. 瑞典的 Jonsson 等[4]、日本的 K. Ito[2] 研究了甲醇燃料车排气里的亚硝酸甲酯. 日本的 Kyokuo 等报导了甲醇、乙醇燃料小汽轮机排气里有亚硝酸甲酯和硝酸甲酯的生成[5]. 国内尚未看到有关报道. 近年来，我国开展了 M_{100} 甲醇燃料在内燃机上的应用研究. 为了评价甲醇燃料发动机排放对大气的污染，测定 M_{100} 甲醇发动机尾气中 MeONO 和 $MeONO_2$ 的含量建立了本分析方法.

一、仪器和试剂

仪器：SC-1001 气相色谱仪带有 Ni^{63} ECD (四川仪表九厂)

JMS-D300S 色谱—质谱仪(日本 JEOL 公司)

试剂：硫酸(分析纯)(北京化工厂)

硝酸(分析纯)(北京化工厂)

甲醇(分析纯)(北京化工厂)

亚硝酸钠(分析纯)(济南化学试剂厂)

二、实验和结果

(一) MeONO 和 $MeONO_2$ 的制备：

* 籍志松同志参加了部分工作.

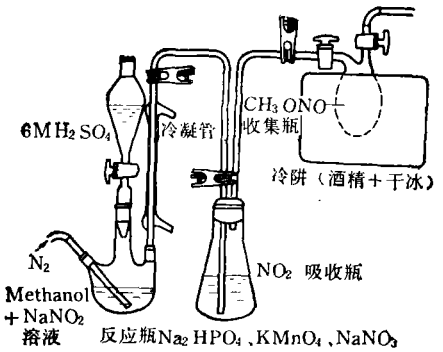

图 1　合成 MeONO 的装置图

MeONO 的合成装置如图1. 取 15g 亚硝酸钠，13.8ml 甲醇及 13ml 水置于三口瓶中. 另在滴液漏斗中放入36ml (6mol)的稀硫酸. 反应开始前先用 N_2 气冲洗系统，将体系里的空气赶出反应时滴加硫酸速度不要太快. 生成的 MeONO 收集在置于冷阱(干冰＋酒精，−78℃)的瓶内. 合成的样品呈黄色液体. 将该收集瓶取出后置于冰盐冷阱(−9℃) 中进行蒸馏，将蒸出来的气态 MeONO 用于配制一定浓度的亚硝酸甲酯的标准气. 经上述操作得到的 MeONO 含量为 99.8%[7].

按文献[8]方法制得的 $MeONO_2$ 呈无色油状物，根据计算好的量取出一定体积注入配气瓶，配成所需的标准气.

(二) MeONO 和 $MeONO_2$ 的鉴定:

为了确认实验(一)制备的化合物，应用色谱—质谱(JMS-D300S) 联用法进行了鉴定.

质谱条件:

电子电压为 70eV; 离子电流为 300μA; 扫描质量范围 10—200.

色谱条件:

SE-30，0.2mm × 29m 毛细管柱; 柱温为 50℃，汽化温度 130℃.

将制备的 5% MeONO (用He做稀释气)的气样(放置约半小时，用黑布裹住避光)和 5% $MeONO_2$ 气样(用 He 气做稀释气)注入 GC-MS 仪，得到图 2(a)和图 3(a) 质谱图.

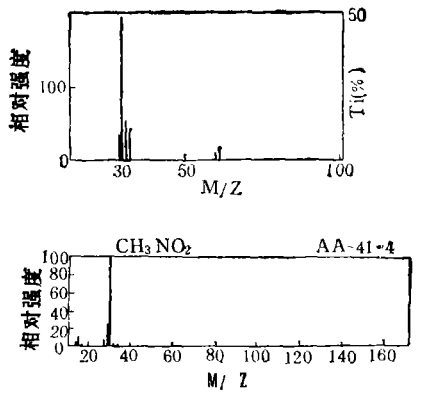

图 2　MeONO 质谱图

a. 合成的 MeONO　b. MeONO 的标准质谱图

上图为 a，下图为 b

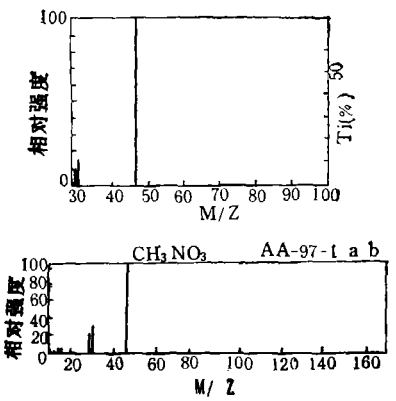

图 3　$MeONO_2$ 质谱图

a. 合成的 $MeONO_2$　b. $MeONO_2$ 的标准质谱图

上图为 a，下图为 b

将图 2(a) 图 3(a) 与化合物的标准质谱图 2(b) 图 3(b) 比较确定图 2(a)为 MeONO (其中含有微硝基甲烷)图3(a)为 $MeONO_2$.

(三) MeONO 和 $MeONO_2$ 标准气的稳定性试验.

将合成的 MeONO 和 $MeONO_2$ 在配气瓶内 (约 3L) 以 Ar 气做稀释气配成 5% 和 1% 的气样放置(前者用黑布裹住)每次分析时用 100ml 玻璃针筒将其再稀释成 50ppm 和 5ppm. 各次测定严格控制检测温度、柱温、汽化温度、载气流量、进样量等操作条件. 测定结果见表 1.

(四) 气相色谱法测定 MeONO 和 $MeONO_2$

表 1　配制的 MeONO 和 $MeONO_2$ 样品稳定性测定(峰高mm × 2)

化合物	MeONO	$MeONO_2$
制备时间(月、日)	11.28	1989.11.27
进 样 量	0.1ml	0.1ml
测定时间(月、日)		
11.28	—	104
11.30	146	110
12.1	164	110
12.4	170	116
12.8	165	114
12.15	163	112
12.16	165	117
12.19	162	110
平均值	162	111

上述结果表明，在样品配制的第 3 天至 20 天内测定的最大偏差为 4.9% 和 5.4%.

1.色谱柱的选择

有关 MeONO 和 $MeONO_2$ 气相色谱分析的报道，多采用含有电负性原子的化合物作固定相. 我们试验了几根柱子，结果采用 2m 长内径 2mm 的 GDX-401(60—80目)有机担体作固定相较为满意. 测定结果如图 4. 峰形好、保留时间适中. 甲醇燃料发动机尾气里含有多种化合物，其中电子捕获检测器有响应信号的有 NO、NO_2、CH_3OH 等，试验应用 902ppm NO、500ppm NO_2 以及甲醇进行了测定.

测定条件: 2m × 2mm GDX-401色谱柱;气化温度为 100℃、柱温 120℃、检测温度 200℃;载气 N_2:11ml/min，结果如表 2. 从表 2 结果看，NO、NO_2、CH_3OH，对 MeONO、$MeONO_2$ 分析无干扰.

2.检测温度对样品响应值的影响

图 5 给出了检测室温度与样品的响应值的关系曲线. 该关系曲线显示出，在其它色谱条件不变的情况下，随检测室温度升高样品的响应值减小.

表 2　测定结果

测 定 物	保留时间
MeONO	1'36"
$MeONO_2$	7'30"
NO	2'20"
NO_2	未检测到
CH_3OH	3'30"

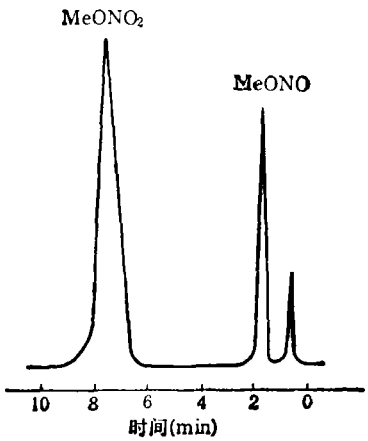

图 4　MeONO 和 $MeONO_2$ 色谱图

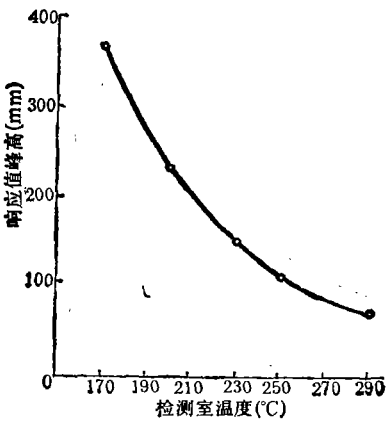

图 5　检测室温度对测定样品响应值影响

3.方法的重现性

测定样品为 1.0ppm 的 MeONO 和 $MeONO_2$，进样量1.0ml. 测定结果如表 3.

4.方法的线性及检测限

配制不同浓度的 MeONO 和 $MeONO_2$

表 3 重现性测定结果(mm)

样品 \ 进样次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	均值	标准偏差	变异系数
MeONO	22.5	21.5	21.5	22.5	21.8	23.5	22.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	22.4	0.84	±3.7%
$MeONO_2$	55.0	55.0	57.0	52.5	55.6	56.0	55.5	54.5	56.0	56.0	55.0	55.0	55.0	1.2	±2.0%

试样进行测定. 色谱条件: 2m × 2mm GDX-401 色谱柱、柱温 100℃、气化温度 80℃、检测室温度 170℃、载气 N_2 18ml/min. 进样量 0.1ml. 测定结果如图 6—8.图 6 中 MeONO 最小浓度为 5.0ppm、最大为 500ppm, 其线性变化良好. 图 7、图 8 为 $MeONO_2$ 线性测定结果, 其线性范围是 10^3. 按 4 倍信噪比计算 MeONO 最小可测到 20ppb, $MeONO_2$ 最小可测到 50ppb.

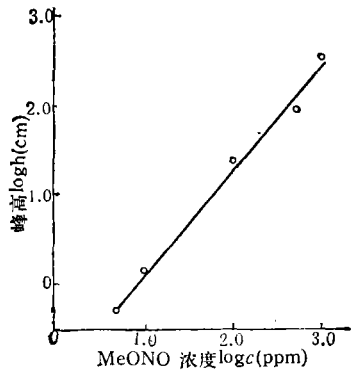

图 6 MeONO 的线性测定

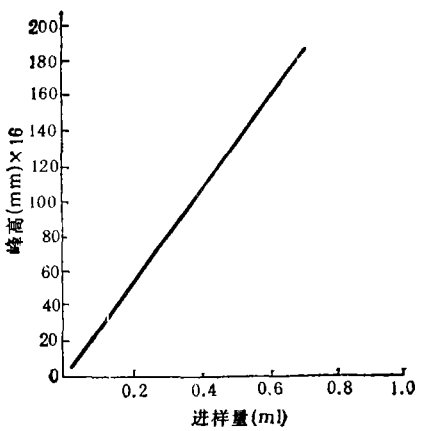

图 7 $MeONO_2$ 线性测定

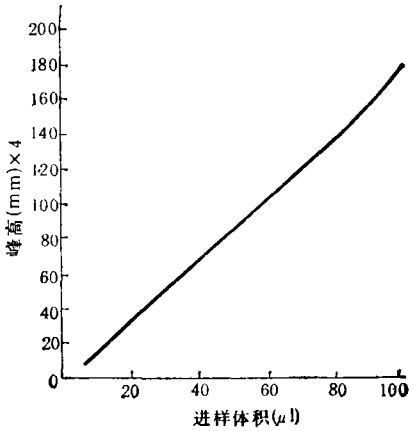

图 8 $MeONO_2$ 线性测定

5.桑塔纳甲醇机排气中 MeONO、$MeONO_2$ 测定

试验条件: 发动机模拟道路台架试验;

燃料: 90%甲醇+10%70# 汽油;

采样: 用 100ml 玻璃注射器经一塑料管从排气管取出. 样品用黑布裹住(避光)送实验室分析 (放置了约 1h).

色谱分析条件: GDX-401(60—80目)2m ×

表 4 M_{100} 甲醇发动机排气中 MeONO、$MeONO_2$ 测定结果

发动机转速 (r/min)	扭矩(nm)	MeONO (ppm)	$MeONO_2$ (ppm)
1070	21.4	5.9	<0.05ppm
2046	24.5	36.0	<0.05ppm
2731	33.1	160.0	<0.05ppm
3073	38.9	234.0	<0.05ppm
3411	46.5	250.0	<0.05ppm

2mm 色谱柱，柱温为 100℃，气化温度 80℃；检测室温度为 170℃；载气 N_2 20ml/min，

测定结果如表 4.

试验还测定了桑塔纳汽车尾气中的 MeONO 和 $MeONO_2$，测定结果如表 5. 汽车尾气样测定的色谱图如图 9.

表 5　桑塔纳甲醇(M_{100})车排气中 MeONO、$MeONO_2$ 测定结果

发动机转速 (r/min)	MeONO(ppm)	$MeONO_2$(ppm)
2000	0.4,13.8	0.3,0.05
4000	20.1,29.5	—, 0.05

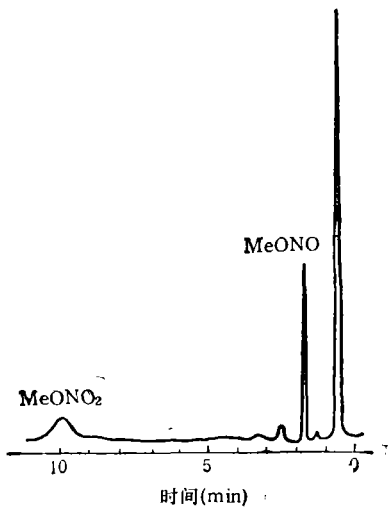

图 9　桑塔纳 M_{100} 甲醇试验车尾气样色谱图

三、小　　结

1.本工作合成的亚硝酸甲酯和硝酸甲酯经质谱鉴定得以确认. 不同时间合成的这两种化合物配成一定浓度的样品，在色谱条件不变的情况下，多次测定的结果偏差小于 ±3%. 将配成一定浓度的 MeONO 和 $MeONO_2$（前者避光放置）自第 3 日起至 20 天内经多次测定，其测定值的最大偏差为 4.9% 和 5.4%，可以认为样品在这样的储存时间内是稳定的，具有一定实用意义.

2.本方法测定亚硝酸甲酯（MeONO）和硝酸甲酯的线性范围接近 10^3. 其最小检测限：MeONO 为 20 ppb. $MeONO_2$ 为 50 ppb. 对测定甲醇燃料发动机尾气中的这两个化合物的含量可以满足. 经重现性测定标准偏差的变异系数 MeONO 为 ±3.7%；$MeONO_2$ 为 ±2%.

3.经对 Santana 甲醇发动机排气分析，尾气中的其它组分与 MeONO、$MeONO_2$ 能完全分离. 台架试验测定 M_{90} 燃料，MeONO 含量可由数 ppm 至 265ppm，$MeONO_2$ 量很小. MeONO 的测定值的大小和样品放置时间有关. 立即取出的样品的含量低于放置一段时间的测定值. 此外还和排气中的 CH_3OH 和 NO_x 含量有关.

参 考 文 献

[1] Jonsson, A., *Mutat. Res.*, 117, 47 (1981).
[2] Ito, K., Yano, T. and Sakai, Y., *VI Th. Proc. of Int. Symp. on Alcohol Fuels Teconolgy*, 2, 2—29 (1984).
[3] Glasson, W. A., *Environ. Sci. Technol.*, 9, 1049 (1975).
[4] Jonsson, A. and Brite, M. B., *Environ. Sci. Technol.* 16, 106 (1982).
[5] Kyokuo, D. and Teruo, S., *VI Th. Proc. of Int. Symp. on Alcohol Fuels Technoly.*, B-3, 2—16 (1984).
[6] Magalhaes, A. M. T. and Chalk, P. M., *Soil. Sci. Soc. Am, J.*, 49, 623 (1985).
[7] Magalhaes, A. M. T. and Chalk, P. M., *Anal. Chimica Acta*, 182, 251 (1986).
[8] Blatt, A. H. 主编，南京大学化学系有机教研组译，有机合成(第二集)，第282—283页，科学出版社，1964年.
[9] Stenhagen, E., Abrahansson, S., Melafferty, F. W., *Registry of Mass Specral Data* 1(15), 33 (1974).

(收稿日期：1989 年12月30日)

matic compounds in the ambient air has been developed. This device is composed of GC-FID, a six-way valve and a vacuum pump, which is controlled by a microprocessor in GC. Air samples were analyzed qualitatively and quantitatively by the device for three weeks, and 16 kinds of aromatic compounds such as benzene, methylbenzene etc and the changing trends of their concentrations were observed in Huhehot.

Key Words: automatic and continuous determination, aromatic compounds, ambient air.

Determination of Methyl Nitrite and Methyl Nitrate in Exhaust Gas from the Engine Fuelled with Methanol. Zhao Ruilan (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(4), 1990, pp.53—57

A GC analytical method for determination of methyl nitrite and methyl nitrate concentrations in exhauset gas from the engine fuelled with methanol has been established. The minimal concentrations of MeONO and $MeONO_2$ determined by this method are 20ppb and 50ppb respectively. The prepared MeONO and $MeONO_2$ were identified with mass-spectrometry and stability of the samples of these substances were observed with gas chromatography. The concentrations of the pollutants exhausted from Santana *M100* engine were determined in 5—250 ppm for MeONO and less than 50ppb for $MeONO_2$.

Key Words: determination, methyl nitrite, methyl nitrate, exhaust gas, methanol.

Study on Determination of Nitrochlorobenzenes in Water by Headspace-GC. Han Changmian (Hubei Environmental Monitoring Station, Wuhan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(4), 1990, pp. 58—61

This paper first reports the development of Head-GC method in determination of nitrochlorabenzenes, the boiling points of which range between 235°C and 245°C. The method is simple and quick in operation, and also can totally avoid the interference of high-boiling-point compounds such as BHC, DDT and troubles of emulsification of extractive involved in extraction procedure. It has less harm and risk to human body and the environment. Wide Linear range (from 1 μg/L to 14 mg/L) can be easily obtained just by varying the headspace sampling volume (from 5 μL to 1 mL). The minimum detection limits for (o-, m- & p-) nitrochlorobenzenes could attain below 0.1 μg/L. The relative standard deviation is less than 5.6 percent.

Key Words: nitrochlorobenzene, headspace-GC.

Chemiluminescence Determination of Ammoniacal Nitrogen Using Flow Injection Analysis. Liu Daojie, Liu Renmin (Dept. of Chemistry, Liaocheng Teachers College, Shandong): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(4), 1990, pp.62—64

A flow injection system for determination of ammonia based on the chemiluminescence reaction between hypochlorite and luminol has been developed. Ammonia reacts with hypochlorite to form monochloramine in basic solution which decreases the observed chemiluminescence intensity. The method has the advantages of high sensitivity, high speed and automation. The linear range of determination is 0.02—0.5 mg/L, the variation coefficient is within 5.2% and the relative error less than ±8%. The method has been applied to determination of ammoniacal nitrogen in natural water with the recovery of 86—95%.

Key Words: chemiluminescence determination ammoniacal nitrogen, flow injection.

Measurement of Air Exchanging Rate in Rooms Using Diluted Tracer Gas. Wang Jingshu, Yu Xiufen, Shi Aiwei (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(4), 1990, pp.65—69

In this paper, an attempt has been made in measuring air exchanging rates in the rooms of some different buildings near Dayawan Nuclear Power Station in October of 1988. The diluted tracer gas (SF_6) technique was used. SF_6 concentration $C(t)$ at time t in the measured building is described as

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \text{ or } \ln C(t) = \ln C - \lambda t$$

The exchanging rate Q is equal to $v \cdot \lambda$ in which v is the volume of room or building and λ is air exchanging frequency per hour. In the measurement, SF_6 concentrations were analyzed by using a portable gas chromatagraph. The λ values were taken from $0.6h^{-1}$ to $2.8h^{-1}$ in accordance with different types of rooms.

Key Words: measurement, air exchanging rate, room.

Design of the Modules and the Data Base in A Regional Environmental Information System (REMIS). Long Peixiang et al. (Department of Environmental Engineering, Tsinghua Univers-