

大气过氧化氢及有机过氧化物的测定*

齐斌 邵可声** 王会祥 胡敏 张远航 唐孝炎

(北京大学环境科学中心 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871 E-mail: ksshao@ces.pku.edu.cn)

摘要 采用 HPLC 柱后衍生荧光法测定了 5、6 月份北京中关村地区大气中的 H_2O_2 和有机过氧化物。除 H_2O_2 外, 共测出了 7 种以上有机过氧化物。有 3 种通过 HPLC 色谱保留时间得到了鉴定, 分别是甲基过氧化氢 (CH_3OOH , MHP), 羟甲基过氧化氢 ($HOCH_2OOH$, HMHP) 和乙基过氧化氢 (CH_3CH_2OOH , EHP)。另外, 还有 4 种未知有机过氧化物。 H_2O_2 和 MHP 是大气中 2 种主要的过氧化物。MHP 浓度是 H_2O_2 浓度的 2.7%—22%, 平均为 9.3%。测得的 H_2O_2 的浓度范围从 < 0.0016 — 2.65×10^{-9} (V/V), HMHP < 0.0016 — 0.17×10^{-9} (V/V), MHP < 0.0021 — 0.28×10^{-9} (V/V)。在光照强, 天气状况稳定的情况下, H_2O_2 和 MHP 呈现一定的日变化规律, 一般是早晚较低, 中午较高。 H_2O_2 和 MHP 与大气中的 O_3 具有一定的正相关关系而与 NO 和 NO_2 呈现一定的负相关关系。

关键词 H_2O_2 , 有机过氧化物, 大气监测, HPLC。

Detection of Hydrogen Peroxide and Organic Peroxides in Ambient Air

Qi Bin Shao Kesheng Wang Huixiang Hu Min Zhang Yuanhang Tang Xiaoyan

(The State Key Lab. of Environ. Simulation and Pollution Control, Center of Environ. Sci.,

Peking Univ., Beijing 100871 E-mail: ksshao@ces.pku.edu.cn)

Abstract Measurements of H_2O_2 and organic peroxides in ambient air were made at Zhong-guancun, Beijing of China in May—June by HPLC with HRP as catalyst and PHPAA as substrate. Except for H_2O_2 , seven organic peroxides were detected, among which three organic peroxides were identified as methyl hydroperoxide (CH_3OOH , MHP), hydroxy methyl hydroperoxide ($HOCH_2OOH$, HMHP) and ethyl hydroperoxide (CH_3CH_2OOH , EHP) and other four organic peroxides were unknown. H_2O_2 and MHP are the two major peroxides. The concentration of MHP is 2.7%—22% of the H_2O_2 concentration. The concentration of H_2O_2 is < 0.0016 — 2.65×10^{-9} , HMHP < 0.0016 — 0.17×10^{-9} , MHP < 0.0021 — 0.28×10^{-9} . The diurnal variation of peroxides is regular with the lowest measured at morning and night and the highest near mid-day at the condition of weather being fine and stable. H_2O_2 and MHP show the same trend with z but vary inversely with NO and NO_2 .

Keywords H_2O_2 , organic peroxides, atmospheric measurement, HPLC.

Hellpointner 等^[1]采用柱后衍生荧光法首次在 HPLC 上从大气及降水中测出了 H_2O_2 和一些有机过氧化物如 MHP、HMHP 及 1-羟基乙基过氧化氢 ($CH_3CH(OH)OOH$, HEHP) 等。在光化学反应强烈的条件下有机过氧化物的最大浓度与 H_2O_2 的浓度相近 ($\sim 10^{-9}$ (V/V))^[2,3]。Lee 等^[4]的测定发现生物质燃烧所产生的烟羽中 H_2O_2 和 MHP 的浓度比周围大气中 H_2O_2 和

MHP 的浓度要高出许多, 表明生物质燃烧可能是大气过氧化物的一个来源。至今, 对大气中有机过氧化物测定鲜见报道。本文采用辣根过氧化物酶 (HRP) 作催化剂, 对羟基苯乙酸

* 国家科委中法科技促进合作项目 (E96-05), 任信荣和许士玉参加了部分实验工作

** 联系人

齐斌: 男, 35 岁, 博士, 讲师, 现在陕西师范大学化学系

收稿日期: 1998-01-04

(PHPAA)作底物,在 HPLC 上对北京中关村地区大气进行了测定,初步给出了这一地区近地面大气中过氧化物的种类,浓度水平,日变化规律及与大气中其它一些物种的相关关系。

1 实验部分

1.1 仪器

Hewlett Packard HP1050 型 HPLC 仪; Hewlett Packard HP 1046A 型荧光检测器; 5μ , 4.6×200 HP ODS 色谱柱,柱后高压泵 1: Dionex 2000i 型,柱后高压泵 2: Milton Roy Co. NSI-33R 型高压泵;一套半导体致冷控制器,内径 0.34mm ,长 1.5m 的聚四氟乙烯螺旋管反应器; 42S 型低浓度氮氧化物分析仪,美国 TE 公司,配有气体采样装置,数据的采集和记录由联机计算机自动完成. 8810 紫外吸收臭氧分析仪,美国 Monitor Lab 公司,配有气体采样装置,数据的采集和记录由联机计算机自动完成。

1.2 试剂

PHPAA, Eastman Kodak Co.; HRP (250U/mg, R. Z. 3.0), 上海生物化学研究所. MHP 和 EHP 按文献[5]合成. HMHP 按文献[6]合成. 本实验的所有溶液均用三蒸水配制. 先将市售的蒸馏水通过阴阳离子交换柱进一步去离子(电导率小于 $1 \times 10^{-6}\text{S/cm}$), 然后加入 KMnO_4 进行蒸馏以除去水中存在的 H_2O_2 本底、有机物及细菌. 最后将制得的 KMnO_4 蒸馏水再蒸馏一遍, 得到三蒸水。

1.3 测定方法

大气 NO , NO_2 和 O_3 通过标定后的氮氧化物仪和臭氧分析仪直接连续在线测定. 大气过氧化物的采集和测定见文献[1].

2 结果与讨论

2.1 北京中关村地区近地面大气中过氧化物的种类,浓度水平及日变化规律

于 1997-05-15 ~ 16, 19 ~ 20 及 1997-06-18 ~ 21 号, 从北京大学环境科学中心大气环境监测室周围共采集了 66 个大气样品. 大气环境监

测室距地面约 9m , 周围有较为茂密的松柏类植物. 在所测定的样品中出现了 8 种以上过氧化物(表 1). 有 4 种通过 HPLC 色谱保留时间得到了鉴定, 分别是 H_2O_2 , MHP, HMHP 和 EHP. 另外, 还有 4 种未知有机过氧化物. 过氧化物主要由 H_2O_2 和 MHP 组成. 图 1 是一些大气样品的 HPLC 谱图. 全部 66 个样品中, H_2O_2 的平均浓度为 $7.8 \times 10^{-10}(\text{V/V})$, MHP 为 $7.3 \times 10^{-11}(\text{V/V})$, MHP 的浓度占 H_2O_2 的浓度百分比为 2.7%—22%, 平均为 9.3%, 与 Hellpointner^[1]的测定结果基本一致. 测得的 H_2O_2 的最大浓度是 $2.65 \times 10^{-9}(\text{V/V})$, HMHP 是 $1.7 \times 10^{-10}(\text{V/V})$, MHP 是 $2.8 \times 10^{-10}(\text{V/V})$, 最低浓度则小于测定的检测限. 过氧化物浓度的日变化情况受天气状况的影响很大. 5 月份采样期间, 风力较大, 一般在 4—5 级以上, 过氧化物的浓度在一天中上下波动的范围较小, 日变化规律不明显, 见图 2. 6 月份采样期间, 风力较小, 一般在 1—2 级, 阳光也较为充分, 过氧化物的浓度一般是早晚较低, 中午较高, 一天中的最大值往往出现在下午 2、3 点, 最高浓度与最低浓度一般差 4—5 倍, 日变化规律较明显, 但 19 号一天天气变化较大, 上午天气晴, 中午转阴, 风力变大, 下午 4 点开始下大雨, 到 5 点天气又迅速转晴, 过氧化物的日变化与其它 3 天明显不同, 见图 3. 从图 2 和图 3 还可以看出, H_2O_2 与 MHP 总体上呈现一定的正相关性, MHP 的峰值一般较 H_2O_2 晚一段时间。

2.2 不同大气环境过氧化物测定结果的比较

大气中的过氧化物是大气光化学反应的结果, 其在大气中的种类, 浓度水平, 时空分布, 变化规律等与大气的组成, 光强, 气象因素等密切相关. 表 2 是连续 2d 测定的不同环境条件下大气中过氧化物的日平均浓度。

从表 2 中数据可以看出, 街区大气过氧化物的浓度水平明显高于校园大气且过氧化物中 MHP 的比例也较高. 一般说来, 校园大气较街区大气清洁. 这一测定结果可能意味着过氧化物的浓度水平可以作为大气污染程度的一种标志。

表 3 列出了 5、6 月份 H₂O₂ 和 MHP 的平均浓度(5 月份 38 个样品,6 月份 28 个样品). 可以看出,6 月份 H₂O₂ 和 MHP 的平均浓度均较 5 月份有大幅提高.6 月份这一地区大气光照强度,气温,湿度及植物的排放均比 5 月份有明显的增加.这可能是造成大气过氧化物浓度升高的主要原因.

表 1 大气样品中过氧化物的保留时间¹⁾

峰编号	分子式	缩写	保留时间/min
1	H ₂ O ₂		4.46
2	HOCH ₂ OOH	HMHP	4.76
3	CH ₃ OOH	MHP	5.85
4		a	8.04
5		b	9.00
6	CH ₃ CH ₂ OOH	EHP	9.2
7		d	10.7
8		e	11.2

1)表中 a, b, d, e 是 4 个未知有机过氧化物

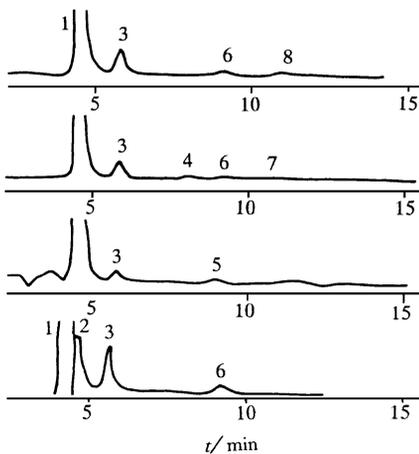


图 1 大气样品的 HPLC 谱图

表 2 不同环境样品测定结果比较

测定项目	c/10 ⁻⁹ (V/V)	
	街区 ¹⁾	校园 ²⁾
H ₂ O ₂	0.8	0.36
MHP	0.17	0.035
c _{MHP} /c _{H₂O₂} /(%)	21	10

- 1) 北京中关村北京大学南门, 时间: 05-14, 天气晴, 风力 3-4 级. 采样点周围车流量较大, 共测定了 11 个样品
- 2) 北京大学校内老地学楼, 时间: 05-15, 天气晴, 风力 4-5 级, 共测定了 11 个样品

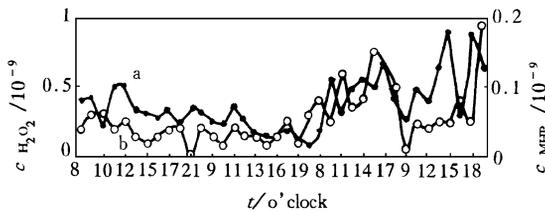


图 2 5 月份 H₂O₂ 和 MHP 的日变化曲线(a. H₂O₂ b. MHP)

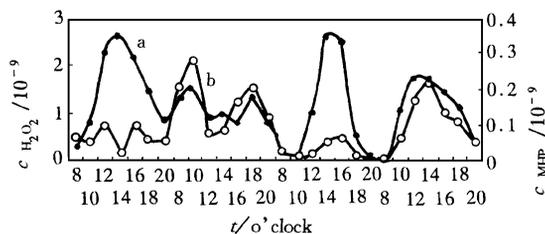


图 3 6 月份 H₂O₂ 和 MHP 的日变化曲线(a. H₂O₂ b. MHP)

表 3 5、6 月份大气测定结果比较

测定项目	c/10 ⁻⁹ (V/V)	
	5 月	6 月
H ₂ O ₂	0.38	1.16
MHP	0.055	0.099

3 过氧化物与大气其它物种间的相关关系

1997-06-18~21 的 4d 中, 同时测定了北京大学老地学楼附近大气中的过氧化物、O₃、NO 及 NO₂. 各物种小时平均浓度的日变化曲线见图 4—图 6. 从图 7 可以看出, O₃ 与 H₂O₂ 和 MHP 的变化趋势基本一致, 呈现一定的正相关关系, 但这种关系并不十分紧密, 有时会出现负相关的情况. 大气中的 O₃ 可能是过氧化物的前体物之一. NO 和 NO₂ 与 H₂O₂ 和 MHP 则

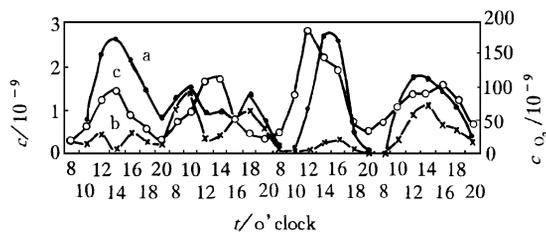


图 4 H₂O₂ 和 MHP 与 O₃ 的相关关系

(a. H₂O₂ b. MHP × 5 c. O₃)

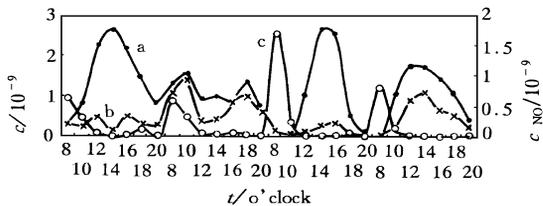


图5 H_2O_2 和 MHP 与 NO 的相关关系
(a. H_2O_2 b. $MHP \times 5$ c. NO)

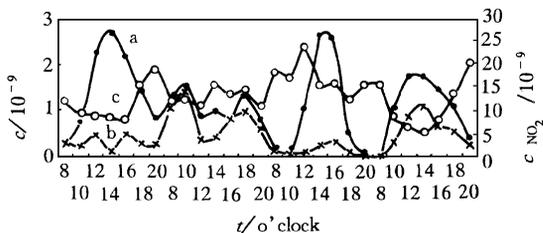


图6 H_2O_2 和 MHP 与 NO_2 的相关关系
(a. H_2O_2 b. $MHP \times 5$ c. NO_2)

表现出一定的负相关关系,特别是在 NO 和 NO_2 浓度变化较大的时段内. NO 和 NO_2 可能是制衡大气过氧化物浓度变化的重要因素.

参 考 文 献

- 1 Hellpointner E and S Gab. Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature*, 1989, **337**: 631—634
- 2 Hewitt C N and Gregory L Kok. Formation and Occurrence of Organic Hydroperoxides in the Troposphere: Laboratory and Field Observation. *J. of Atmos. Chem.*, 1991, **12**: 181—194
- 3 Lee J H, Leahy D F et al. Measurement and Speciation of Gas Phase Peroxides in the Atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**: 2911—2915
- 4 Lee M and Heikes B G. Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**: 1301—1309
- 5 Vaghjiani G L and Ravishakara A R. Kinetics and mechanism of OH reaction with CH_3O_2H . *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 1948
- 6 Marklund S. The simultaneous determination of Bis(hydroxymethyl)peroxide (BMHP), hydroxymethylhydroperoxide (HMHP) and H_2O_2 with Titanium (). Equilibria between the peroxides and the stabilities of HMHP and BMHP at physiological condition. *Acta Chemica Scandinavica*, 1971, **25**: 3517—3531

书 讯

《环境科学》1998 年增刊已出版,为《环境影响评价专辑》.该专辑共 100 页,16 万字,内容包括可持续发展的战略性环评、环评有效性探讨、区域环评、建设项目环评、生态环评、风险评估、环境影响后评估、费用效益分析以及完善环评制度的科学探讨和国内外经验介绍等.本专辑从即日起在《环境科学》编辑部发售,欢迎环保界同仁和对环境影响评价感兴趣的读者购

阅本专辑。

购书办法: 邮购或到编辑部购买

定 价: 11 元/册(包括邮费)

购书地址: 北京市 2871 信箱《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

联系电话: 010-62925511-2138

联 系 人: 万维纲