

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第1期

Vol.34 No.1

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角背景地区秋冬季节大气气态总汞含量特征研究	窦红颖,王书肖,王龙,张磊,郝吉明 (1)
厦门城区大气颗粒物 PM ₁₀ 中有机酸源谱特征分析	杨冰玉,黄星星,郑桢,刘碧莲,吴水平 (8)
兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析	李杏茹,宋爱利,王英锋,孙颖,刘子锐,王跃思 (15)
气相组分对氨吸收同步脱除模拟烟气 SO ₂ 和 NO _x 的影响	王鸿,朱天乐,王美艳 (21)
麦秸全量还田下太湖地区两种典型水稻土稻季氨挥发特性比较	汪军,王德建,张刚,王远 (27)
单光子/光电子在线质谱实时分析聚氯乙烯热分解/燃烧产物	陈文东,侯可勇,陈平,李芳龙,赵无垠,崔华鹏,花磊,谢园园,李海洋 (34)
碱性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究	张梦竹,李琳,刘俊新,孙永军,李国滨 (39)
夏季黄渤海表层海水中二甲亚砜 (DMSO) 的浓度分布	王敏,张洪海,杨桂朋 (45)
2010年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析	闫丽红,陈学君,苏荣国,韩秀荣,张传松,石晓勇 (51)
基于集合均方根滤波的太湖叶绿素 a 浓度估算与预测	李渊,李云梅,王桥,张卓,郭飞,吕恒,毕坤,黄昌春,郭宇龙 (61)
基于 HJ1A-CCD 数据的高光谱影像重构研究	郭宇龙,李云梅,朱利,徐德强,李渊,檀静,周莉,刘阁 (69)
重庆雪玉洞岩溶地下河地球化学敏感性研究	徐尚全,杨平恒,殷建军,毛海红,王鹏,周小萍 (77)
区域点源和非点源磷入河量计算的二元统计模型	陈丁江,孙嗣畅,贾颖娜,陈佳勃,吕军 (84)
秦淮河典型河段总氮总磷时空变异特征	李跃飞,夏永秋,李晓波,熊正琴,颜晓元 (91)
湘江沉积物铜和汞质量基准的建立及其应用	蒋博峰,桑磊鑫,孙卫玲,郝伟,李丽,邓宝山 (98)
丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价	张雷,秦延文,郑丙辉,时瑶,韩超男 (108)
汾河水库周边土壤重金属含量与空间分布	李晋昌,张红,石伟 (116)
黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估	张妍,李发东,欧阳竹,赵广帅,李静,柳强 (121)
胶州湾、套子湾及四十里湾表层沉积物中有机氯农药的含量和分布特征	刘艺凯,钟广财,唐建辉,潘晓辉,田崇国,陈颖军 (129)
基于干扰梯度的钦江流域底栖动物完整性指数候选参数筛选	卢东琪,张勇,蔡德所,刘朔孺,陈燕海,王备新 (137)
海洋细菌 <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 分离鉴定及对中肋骨条藻的化感作用	王洪斌,陈文慧,李信书,李士虎,阎斌伦 (145)
水稻秸秆浸泡液对铜绿微囊藻生理特性的影响	苏文,孔繁翔,于洋,贾育红,张民 (150)
化感物质肉桂酸乙酯对蛋白核小球藻生长及生理特性的影响	高李李,郭沛涌,苏光明,魏燕芳 (156)
无负压供水模式下管网水力模拟与安全评价分析	王欢欢,刘书明,姜帅,孟凡琳,白璐 (163)
天然有机物的相对分子质量分布及亲疏水性对微滤膜组合工艺中膜污染的影响	胡孟柳,林洁,许光红,董秉直 (169)
不同基质条件下透性处理对脱硫弧菌硫酸盐还原活性的影响	徐慧伟,张旭,李立明,郑光洁,李广贺 (177)
基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究	曾宪委,刘建国,聂小琴 (182)
负载型 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿的动力学研究	张小娜,周少奇,周晓 (188)
污水厂微曝气系统工况下充氧性能测试与分析	吴媛媛,周小红,施汉昌,邱勇 (194)
微气泡及其产生方式对活性污泥混合液性质的影响	刘春,马锦,张磊,张静,张明,吴根 (198)
不同氮浓度冲击对颗粒污泥脱氮过程中 N ₂ O 产生量的影响	韩雪,高大文 (204)
模拟电镀污泥重金属浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	谢鑫源,孙培德,楼菊青,郭茂新,马王钢 (209)
嗜麦芽窄食单胞菌对铜的吸附特性与离子交换	白洁琼,尹华,叶锦韶,彭辉,唐立楠,何宝燕,李跃鹏 (217)
阴离子表面活性剂改性水滑石吸附硝基苯的特性研究	夏燕,朱润良,陶奇,刘汉阳 (226)
活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究	孟文娜,谢杰,吴德意,张振家,孔海南 (231)
北京城区可吸入颗粒物分布与呼吸系统疾病相关分析	杨维,赵文吉,官兆宁,赵文慧,唐涛 (237)
北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物的污染水平研究	齐彦杰,周珍,史亚利,孟昭福 (244)
北京市场常见淡水食用鱼体内农药残留水平调查及健康风险评估	于志勇,金芬,孙景芳,原盛广,郑蓓,张文婧,安伟,杨敏 (251)
多效应残差法 (MERA) 表征二甲亚砜-农药二元混合物毒性相互作用	霍向晨,刘树深,张晶,张瑾 (257)
利用 DGGE-菌落原位杂交法分离土壤中精喹禾灵降解菌	吕欣,彭霞薇,呼庆,马安周,江泽平,魏远 (263)
不同白腐真菌复配方式对产酶的影响	孟瑶,梁红,高大文 (271)
不同施肥措施对土壤活性有机碳的影响	张瑞,张贵龙,姬艳艳,李刚,常泓,杨殿林 (277)
垦殖对湿地土壤有机碳垂直分布及可溶性有机碳截留的影响	霍莉莉,邹元春,郭佳伟,吕宪国 (283)
黄河三角洲碱蓬湿地土壤有机碳及其组分分布特征	董洪芳,于君宝,管博 (288)
丘陵林地土壤酸化改良剂的集中施用-自然扩散修复技术研究	方熊,刘菊秀,尹光彩,赵亮,刘世忠,褚国伟,李义勇 (293)
重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究	陈海红,骆永明,滕应,刘五星,潘澄,李振峰,贾玉娟 (302)
无定形 Fe(OH) ₃ 和 Fe ₃ O ₄ 共沉淀态 As 的化学提取	陈义萍,王少峰,黄永锋 (308)
铝和锰对外生菌根真菌生长、养分吸收及分泌作用的影响	李华,黄建国,袁玲 (315)
污泥和餐厨垃圾联合干法中温厌氧消化性能研究	段妮娜,董滨,李江华,戴翎翎,戴晓虎 (321)
高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能	李坤权,李焯,郑正,桑大志 (328)
基于情景分析的浙江沿海地区环境污染防治战略研究	田金平,陈吕军,杜鹏飞,钱易 (336)
微生物全细胞传感器在重金属生物可利用度监测中的研究进展	侯启会,马安周,庄绪亮,庄国强 (347)
2012 城市生态学术研讨会会议论文	
北京市城乡环境梯度下街尘中重金属污染特征	何小艳,顾培,李叙勇,赵洪涛 (357)
北京市道路灰尘中污染物含量沿城乡梯度、道路密度梯度的变化特征	唐荣莉,马克明,张育新,毛齐正 (364)
北京城市典型下垫面降雨径流污染初始冲刷效应分析	任玉芬,王效科,欧阳志云,侯培强 (373)
洋河流域张家口段河流水质演化及驱动因子分析	虎博,王铁宇,吕永龙,杜立宇,罗维 (379)
低碳交通电动汽车减排潜力及其影响因素分析	施晓清,李笑诺,杨建新 (385)
北京市社区生活垃圾分类收集实效调查及其长效管理机制研究	邓俊,徐琬莹,周传斌 (395)
人工湿地在应用中存在的问题及解决措施	黄锦楼,陈琴,许连煌 (401)
《环境科学》征订启事 (26)	《环境科学》征稿简则 (68)
信息 (76,144,301,400)	专辑征稿通知 (394)

单光子/光电子在线质谱实时分析聚氯乙烯热分解/燃烧产物

陈文东^{1,2}, 侯可勇^{1*}, 陈平^{1,2}, 李芳龙³, 赵无垠^{1,2}, 崔华鹏^{1,2}, 花磊^{1,2}, 谢园园^{1,2}, 李海洋^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 实验室研制了低能光电子磁场增强电离 (MEPEI) 和单光子电离 (SPI) 复合电离源, 该电离源具有电离化合物范围宽、碎片离子少、质谱图简单等优点, 结合飞行时间质谱 (TOF-MS) 实现了聚氯乙烯 (PVC) 热分解/燃烧产物的在线分析。针对不同的目标化合物, MEPEI/SPI 复合电离源通过调节电离区电场强度, 可以快速在 SPI 和 SPI-MEPEI 之间切换。PVC 热分解/燃烧产物中电离能大于光子能量 (10.60 eV) 的 HCl 和 CO₂ (12.74 eV, 13.77 eV) 利用 MEPEI 模式电离; 而烯烃、二氯乙烯、苯系物、氯苯、苯乙烯、茚满及萘系物等可通过 SPI-MEPEI 复合模式电离。通过实时监测 PVC 主要燃烧产物的信号强度随温度的变化趋势可推断出, PVC 燃烧产物主要是通过两种机制生成: ①250~370℃时, PVC 发生脱氯及分子内环化反应, 产生大量的 HCl、苯和萘; ②380~510℃时, PVC 发生分子间交联反应, 生成烷基芳烃, 如甲苯和二甲苯/乙苯等。实验结果表明, SPI/SPI-MEPEI 复合离子源 TOF-MS 分析速度快, 应用范围广, 在在线分析中具有广泛的应用前景。

关键词: 单光子电离; 光电子电离; 复合电离源; 飞行时间质谱; 在线分析; 热分解/燃烧产物

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0034-05

Real-Time Analysis of Polyvinyl Chloride Thermal Decomposition/Combustion Products with Single Photon Ionization/Photoelectron Ionization Online Mass Spectrometer

CHEN Wen-dong^{1,2}, HOU Ke-yong¹, CHEN Ping^{1,2}, LI Fang-long³, ZHAO Wu-duo^{1,2}, CUI Hua-peng^{1,2}, HUA Lei^{1,2}, XIE Yuan-yuan^{1,2}, LI Hai-yang¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: With the features of a broad range of ionizable compounds, reduced fragments and simple mass spectrum, a homemade magnetic field enhanced photoelectron ionization (MEPEI) source combined with single photon ionization (SPI) for time-of-flight mass spectrometer was built and applied to analyze thermal decomposition/combustion products of polyvinyl chloride (PVC). The combined ion source can be switched very fast between SPI mode and SPI-MEPEI mode for detecting different targeted compounds, and only adjusting the voltage of the electrode in the ionization region to trigger the switch. Among the PVC thermal decomposition/combustion products, HCl and CO₂, which ionization energies (12.74 eV, 13.77 eV respectively) were higher than the energy of photon (10.60 eV), were ionized by MEPEI, while alkenes, dichloroethylene, benzene and its homologs, monochlorobenzene, styrene, indane, naphthalene and its homologs were ionized by SPI and MEPEI simultaneously. Spectra of interested products as a function of temperatures indicated that products are formed via two main mechanisms: (1) dechlorination and intramolecular cyclization can lead to the formation of HCl, benzene and naphthalene at 250-370℃; (2) intermolecular crosslinking leads to the formation of alkyl aromatics such as toluene and xylene/ethylbenzene at 380-510℃. The experimental results show that the combined ion source of SPI/SPI-MEPEI for TOF-MS has broad application prospects in the online analysis field.

Key words: single photon ionization; photoelectron ionization; combined ion source; time-of-flight mass spectrometer; online analysis; thermal decomposition/combustion products

焚烧是塑料废弃物的主要处理方法之一, 而焚烧过程中产生的有毒、有害气体造成环境的二次污染。塑料废弃物中, 聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 占有很大的比重。近几年, 中国的 PVC 产量持续增长, 2011 年的产量达到 1 295.2 万 t, PVC 制成的塑料生活用品或者工业用品最终仍将以固体废弃物形式进行回收、垃圾焚烧。PVC 的热分解/燃烧过

程会释放出 HCl、芳香烃、氯代芳烃、甚至二噁英等有害物质^[1~5], 其中, HCl 会腐蚀焚烧炉的金属设

收稿日期: 2012-03-10; 修订日期: 2012-05-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2011AA060602); 国家自然科学基金项目 (20907052)

作者简介: 陈文东 (1987~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为在线质谱的研制及其应用, E-mail: wendongchen@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: houky@dicp.ac.cn; hli@dicp.ac.cn

备,降低发电效率、促进二噁英的生成及形成酸雨等^[6,7]。目前,已有红外光谱、裂解气相色谱/质谱、傅里叶变换离子回旋共振质谱等技术^[8~11]对 PVC 的热分解/燃烧产物进行检测,但却受到检测组分少、分析时间长,仪器价格昂贵的限制。

在线质谱因其检测速度快、质量分辨的特性在监测热分解和燃烧过程上有着独特的优势^[12]。PVC 的热分解/燃烧产物复杂,传统的电子轰击电离源(electron ionization, EI)中 70 eV 的电子与样品分子碰撞电离会产生大量的碎片离子,峰重叠导致质谱图复杂,造成谱图解析困难从而导致测量结果分析不准确^[13]。另外,氧化性化合物会使高温电子发射阴极氧化,降低 EI 电离源的寿命。单光子电离(single photon ionization, SPI)是指物质分子吸收一个光子的能量,且吸收的能量大于其电离能而失去一个电子产生的电离,它具有碎片离子少、谱图简单等优势,在在线质谱中广泛应用^[14~16]。Adam 等^[17]采用单光子电离和共振增强多光子电离(resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI)飞行时间质谱检测到 PVC 热分解/燃烧产物中的烯烃、芳香烃、氯代芳烃、多环芳烃等物质,但 HCl 和 CO₂ 因电离能(12.74 eV、13.77 eV)大于光子能量(10.49 eV)而未被检出。Li 等^[18]采用可调谐同步辐射真空紫外光电离源在 13.00 eV 的光子能量下检测到 PVC 热分解的主要产物 HCl 及其它产物,但该电离源不能用于现场监测。单光子电离对电离能大于光子能量的化合物无法电离,文献[19,20]研制了单光子电离和光电子电离(photoelectron ionization, PEI)复合电离源。PEI 利用光电效应产生的光电子通过电场加速后对样品进行电离,相对于传统 EI 电离源的热电子发射,PEI 的冷电子发射允许该电离源在较高的气压下运行,从而可以通过增大进样量来提高质谱仪的灵敏度。并且,冷电子发射能测氧化性化合物,克服了传统 EI 的缺点。复合电离源工作时,电离能大于光子能量(10.60 eV)的化合物通过 PEI 模式电离;电离能小于光子能量的化合物,通过 SPI-PEI 复合模式电离,从而扩展了电离源电离化合物的范围。PEI 主要针对电离能大于光子能量的化合物,为了便于与标准 EI 谱图进行性能比对,已经发表的 PEI 电离源多采用 70 eV 的光电子,谱图中产生大量碎片,给复杂混合物的分析带来不便。

实验室自行研制的低能光电子磁场增强电离(MEPEI)和单光子电离(SPI)复合电离源^[21],低能

(16.40 eV)的 PEI 既能扩展电离源的电离范围,又不会产生大量的碎片离子;而磁场使光电子旋转运动,路径加长且降低了光电子的损失,从而提高了电离源的电离效率以及仪器的灵敏度。

本研究采用 SPI-MEPEI 复合电离源飞行时间质谱,在线监测 PVC 热分解/燃烧产物,分析了产物的信号强度随温度的变化趋势并推测了产物的形成机制,以及不同载气(即不同 O₂ 含量)对 PVC 热分解/燃烧产物的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器结构及原理

实验装置如图 1 所示,PVC 样品在加热炉石英管内进行加热,加热炉可实现程序升温,加热温度范围及升温速率均可调节。进样毛细管与载气流方向垂直,取小部分气体进入质谱进行分析,毛细管套有加热带加热保温,防止分析物冷凝导致产生记忆效应,影响分析结果。

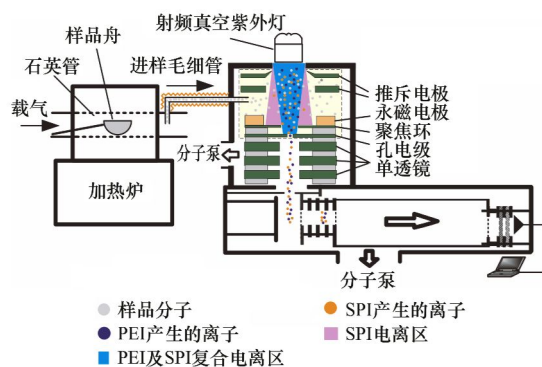


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the instrument

在线质谱仪由 SPI-MEPEI 复合电离源及垂直加速飞行时间质量分析器组成。复合电离源由射频真空紫外灯、排斥电极、永磁电极、聚焦环、孔电极和单透镜组成,各电极所加电压为:排斥电极 8.00 V、聚焦环 6.40 V、孔电极 -10.00 V。射频真空紫外灯的光通量约为 1×10^{11} 光子 $\cdot$ s⁻¹,光子能量为 10.60 eV,用于 SPI 电离;灯光照在孔电极上由于光电效应产生光电子,光电子在电场中获得 16.40 eV 左右的能量,用于 PEI 电离。永磁电极使光电子在磁场中旋转,提高电离效率和灵敏度。排斥电极将产生的离子向下排斥,聚焦环将离子聚焦,提高离子在孔电极的透过率。孔电极利用一个直径为 1 mm 的小孔将电离区的气压保持在 0.2 Pa 左右,并与质量分析器形成两个数量级的气压差。单透镜用于离子聚焦。

自行研制的飞行时间质量分析器具有检测速度快、灵敏度高和全谱分析等优点,分辨率为 300 ~ 400^[22,23].

1.2 实验方法

PVC 热解析和燃烧实验时的样品用量均为 300 mg. 热解析时载气为 N₂; 燃烧时的载气分别为干燥空气、1:1 的 O₂/N₂ 和纯 O₂, 载气流量均为 50 mL·min⁻¹. 热解析和燃烧实验时升温范围均为 30 ~ 600℃, 升温速率为 10℃·min⁻¹, 用于气体传输的毛细管加热到 180℃.

仪器使用 1 GHz 的 TDC 采集卡采集数据, 离子的脉冲排斥频率为 25 kHz, 实验过程中每 16 s 保存一张质谱图, 并记录保存谱图时对应的温度.

2 结果与讨论

2.1 PVC 燃烧产物定性分析

使用复合电离源飞行时间质谱得到的质谱图主要是分子离子峰, 碎片离子峰很少, 因此, 产物可以根据相对分子质量进行定性, 而含氯化合物还可以根据氯的同位素丰度比来定性. 例如, H³⁵Cl/H³⁷Cl 的丰度比是 3:1; 二氯乙烯相对分子质量为 96、98 和 100 的丰度比是 9:6:1; 氯苯相对分子质量为 112 和 114 的丰度比是 3:1.

空气为载气时, 温度为 280℃ 和 430℃ 的 PVC 燃烧产物质谱图分别如图 2 所示. 温度为 280℃ 时, 主要产物是 HCl 和苯; 430℃ 时, 主要产物变为甲

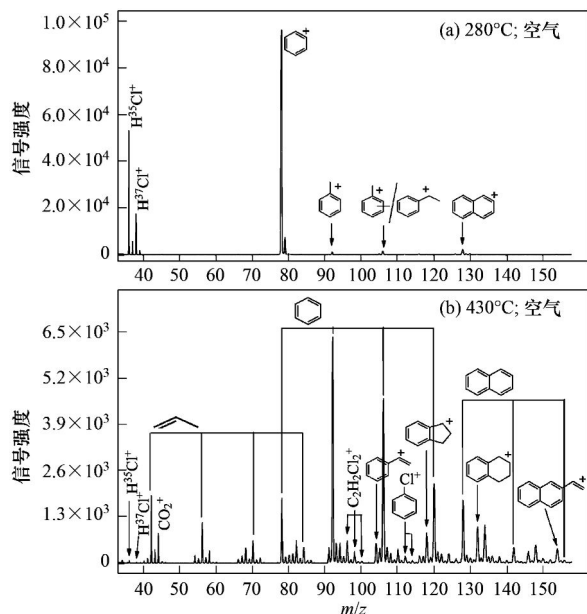


图 2 空气下 280℃ 和 430℃ 时 PVC 燃烧产物的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of PVC combustion products in air at 280℃ and 430℃

苯、二甲苯/乙苯和烯烃等, 而 HCl 和苯的信号强度分别减弱至 280℃ 时的 0.13% 和 1.91%.

PVC 燃烧产物包括 HCl、CO₂、烯烃、二氯乙烯、苯系物、氯苯、茚满及萘系物等^[17,24], 具体产物及其信号强度最高时对应的温度见表 1. 其中, HCl、苯、氯苯和萘在温度为 300℃ 左右时含量最高, 属于 PVC 燃烧的第一个主要阶段; 而其它成分在 460℃ 左右时含量最高, 属于 PVC 燃烧的第二个主要阶段. 另外, HCl、氯代芳烃和多环芳烃等有毒、有害成分会造成环境的二次污染, 应设法降低其含量甚至去除, 减小污染.

结果表明, SPI-MEPEI 复合电离源飞行时间质谱不仅能检测 PVC 燃烧产生的烯烃、苯系物及萘系物等化合物, 还能检测电离能大于光子能量的 HCl 和 CO₂, 从而能更全面地在线分析 PVC 燃烧产物.

表 1 PVC 在空气下的燃烧产物

Table 1 Combustion products of PVC in air

<i>m/z</i>	化合物	温度/℃
36, 38	H ³⁵ Cl, H ³⁷ Cl	300
42	丙烯	460
44	CO ₂	600
56	丁烯	460
70	戊烯	460
78	苯	300
84	己烯	460
92	甲苯	430
96, 98, 100	二氯乙烯	460
104	苯乙烯	460
106	二甲苯, 乙苯	460
112, 114	氯苯	310
118	茚满	460
120	丙基苯, 三甲基苯, 甲基乙基苯	470
128	萘	310
132	萘满	460
142	甲基萘	480
154	乙基萘	460
156	乙基萘, 二甲基萘	480

2.2 PVC 燃烧产物信号强度随温度的变化

上述实验结果表明, PVC 在不同的温度下燃烧将得到不同的产物. 图 3 给出了空气为载气时, PVC 主要燃烧产物中 H³⁵Cl、丙烯、苯、甲苯、二甲苯/乙苯及萘的信号强度随温度变化的曲线. 图中可以看出, PVC 燃烧时主要出现两个质量损失区域, 分别对应温度 250 ~ 370℃ 和 380 ~ 510℃, 该结果与邓娜等^[25]对 PVC 热解特性研究的结果相一致. 温度为 250 ~ 370℃ 时, 主要产物是 H³⁵Cl、苯和萘, 其信号强度在 300℃ 时达到最大, 此时 PVC 主要

发生脱氯及分子内环化反应, 分别如图 4 中的 A 过程和 B 过程; 380 ~ 510℃ 时, H^{35}Cl 和苯的信号强度减弱至零, 主要产物变为丙烯、甲苯、二甲苯/乙苯, 其信号强度在 450℃ 左右达到最大, 这是由于在较高温度时, PVC 主要发生分子间交联反应所致, 如图 4 中的 C 过程^[24,26,27].

PVC 燃烧生成的 HCl 含量比苯的高, 而图 3 中却发现 HCl 的信号强度比苯的低, 这是由于 HCl 只通过 MEPEI 模式电离, 而苯通过 SPI-MEPEI 复合模式电离, 两种电离模式都可以电离苯, 电离效率更高所致.

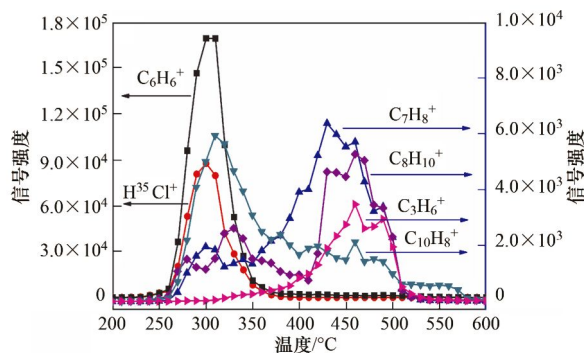


图 3 空气下 PVC 主要燃烧产物信号强度随温度的变化

Fig. 3 Ion intensities of the main PVC combustion products in air as a function of temperature

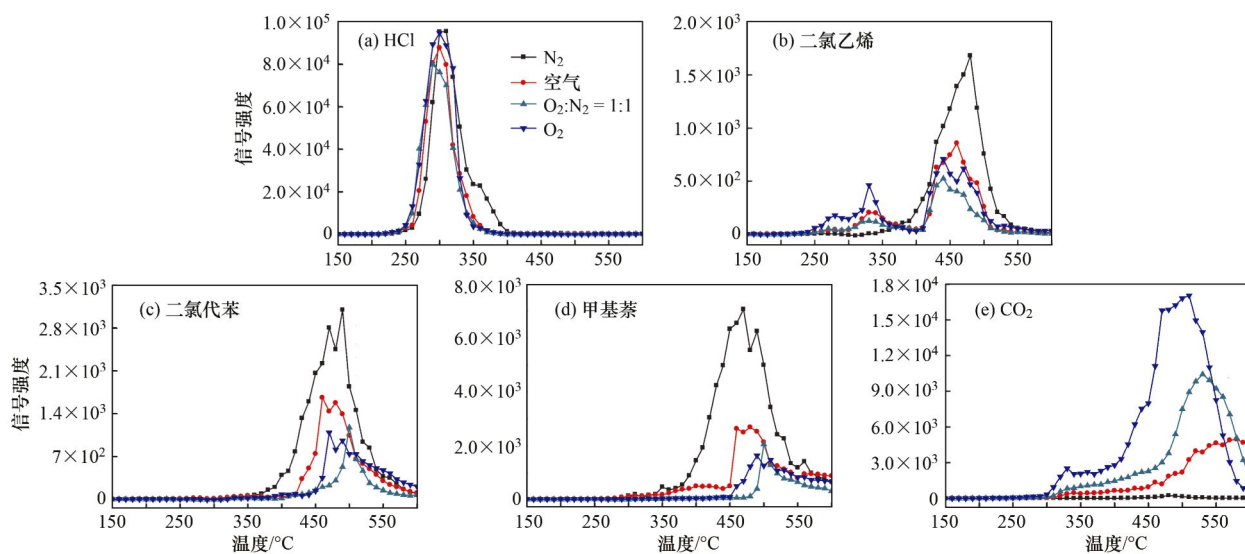


图 5 不同载气下 HCl、二氯乙烯、二氯代苯、甲基萘和 CO_2 信号强度随温度的变化

Fig. 5 Ion intensities of HCl, dichloroethylene, dichlorobenzene, methylnaphthalene and CO_2 in different carrier gases as a function of temperature

反, 在纯 O_2 下强度最高, 空气下最低, N_2 下为零. 上述表明, 在其它条件不变的情况下, 增大 O_2 的含量可以使 PVC 燃烧更充分, 生成更多的 CO_2 而降低有毒、有害有机物的含量. 因此, 可以考虑在塑料垃圾焚烧时适量提高 O_2 的含量, 以减轻 PVC 燃烧

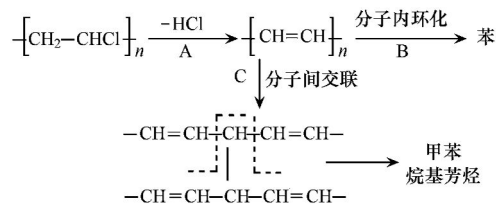


图 4 PVC 热分解机制

Fig. 4 Mechanisms of PVC thermal decomposition

2.3 不同载气下 PVC 热分解/燃烧产物对比

HCl 是 PVC 热分解/燃烧过程的主要产物, 图 5 (a) 给出了其在不同载气下的信号强度随温度变化的曲线. HCl 由 PVC 加热时 C—Cl 键断裂产生的 $\cdot\text{Cl}$ 和 C—H 键断裂产生的 $\cdot\text{H}$ 结合生成^[2], O_2 不参与这一过程. 所以, HCl 在不同载气下 (即不同 O_2 含量下) 的信号强度随温度的变化趋势基本相同, 都是从 210℃ 开始出现, 300℃ 时信号强度达到最大, 410℃ 时减弱至零. 因此, HCl 作为 PVC 燃烧的必然产物, 需在燃烧废气处理中重点去除.

二氯乙烯、二氯代苯及甲基萘在不同载气下的信号强度随温度的变化分别如图 5 (b)、5 (c) 和 5 (d) 所示. 载气对 3 种产物的影响基本相同, 均是在 N_2 下信号强度最高, 空气下次之, $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1:1$ 和纯 O_2 时最低. 而在图 5 (e) 中, CO_2 的变化趋势却相

产物对环境的污染.

3 结论

实验室自行研制的 SPI-MEPEI 复合电离源具有电离化合物范围宽、碎片离子少及灵敏度高、优

点,不仅能通过 SPI-MEPEI 复合模式电离 PVC 热分解/燃烧产物中的烯烃、二氯乙烯、苯系物、氯苯及萘系物等,还能通过 MEPEI 模式电离电离能较高的 HCl 和 CO₂,结合飞行时间质谱快速、全面地分析了 PVC 热分解/燃烧产物. 通过监测 PVC 燃烧产物随温度的变化,推断出不同温度下 PVC 燃烧产物的形成机制,即低温下经历了脱氯、分子内环化过程,高温下发生分子间交联反应. 对比不同载气下 PVC 热分解/燃烧产物的信号强度,优化了 PVC 燃烧条件以降低有毒、有害有机物的含量,减轻对环境的污染. SPI-MEPEI 复合电离源在线质谱在环境瞬变物种分析、工业过程控制及环境污染源的实时监测方面应用前景广泛.

参考文献:

- [1] 李水清, 池涌, 李威武, 等. 固定床 PVC 燃烧脱氯的机理和试验[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 95-100.
- [2] Jafari A J, Donaldson J D. Determination of HCl and VOC emission from thermal degradation of PVC in the absence and presence of copper, copper(II) oxide and copper(II) chloride[J]. E-Journal of Chemistry, 2009, **6**(3): 685-692.
- [3] Castro A, Soares D, Vilarinho C, *et al.* Kinetics of thermal dechlorination of PVC under pyrolytic conditions[J]. Waste Management, 2012, **32**(5): 847-851.
- [4] Saraji-Bozorgzad M R, Geißler R, Streibel T, *et al.* Hyphenation of a thermobalance to soft single photon ionisation mass spectrometry for evolved gas analysis in thermogravimetry (TG-EGA)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, **97**(2): 689-694.
- [5] Saraji-Bozorgzad M R, Streibel T, Eschner M, *et al.* Investigation of polymers by a novel analytical approach for evolved gas analysis in thermogravimetry[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, **105**(3): 859-866.
- [6] 冯立斌, 张衍国, 吴占松, 等. 城市生活垃圾焚烧中的气体污染与防治[J]. 环境保护, 1999, (2): 16-19.
- [7] 仲兆平, 金保升, 兰计香, 等. 城市生活垃圾与煤混烧过程中二噁英的排放与净化研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, **23**(12): 184-188.
- [8] Soudais Y, Moga L, Blazek J, *et al.* Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, **78**(1): 46-57.
- [9] Ahmad Z, Al-Sagheer F, Al-Awadi N A. Pyro-GC/MS and thermal degradation studies in polystyrene-poly(vinyl chloride) blends[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, **87**(1): 99-107.
- [10] 马燕, 王强, 高晶, 等. 裂解气相色谱-质谱法研究聚氯乙烯树脂的热降解[J]. 化学试剂, 2009, **31**(11): 910-912.
- [11] Heeren R M A, De Koster C G, Boon J J. Direct temperature resolved HRMS of fire-retarded polymers by in-Source PyMS on an external ion source fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 1995, **67**(21): 3965-3970.
- [12] Adam T, Baker R R, Zimmermann R. Investigation, by single photon ionisation (SPI)-time-of-flight mass spectrometry (TOFMS), of the effect of different cigarette-lighting devices on the chemical composition of the first cigarette puff[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, **387**(2): 575-584.
- [13] Hipple J A. Gas analysis with the mass spectrometer[J]. Journal of Applied Physics, 1942, **13**(9): 551-560.
- [14] Hua L, Wu Q H, Hou K Y, *et al.* Single photon ionization and chemical ionization combined ion source based on a vacuum ultraviolet lamp for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, **83**(13): 5309-5316.
- [15] 花磊, 侯可勇, 李海洋, 等. 膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3628-3634.
- [16] Cui H P, Hua L, Hou K Y, *et al.* Coupling of stir bar sorptive extraction with single photon ionization mass spectrometry for determination of volatile organic compounds in water[J]. Analyst, 2012, **137**(2): 513-518.
- [17] Adam T, Streibel T, Mitschke S, *et al.* Application of time-of-flight mass spectrometry with laser-based photoionization methods for analytical pyrolysis of PVC and tobacco[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, **74**(1-2): 454-464.
- [18] Li J, Cai J H, Yuan T, *et al.* A thermal decomposition study of polymers by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009, **23**(9): 1269-1274.
- [19] Wu Q H, Hua L, Hou K Y, *et al.* A combined single photon ionization and photoelectron ionization source for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, **295**(1-2): 60-64.
- [20] 吴庆浩, 花磊, 侯可勇, 等. 新型单光子电离和光电子电离复合电离源的研究及应用[J]. 分析化学, 2011, **39**(10): 1465-1469.
- [21] Wu Q H, Hua L, Hou K Y, *et al.* Vacuum ultraviolet lamp based magnetic field enhanced photoelectron ionization and single photon ionization source for online time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, **83**(23): 8992-8998.
- [22] 侯可勇, 陈新华, 董臻, 等. 快速测量挥发性有机物的膜进样——飞行时间质谱仪的设计和应用[J]. 高等学校化学学报, 2007, **28**(7): 1240-1245.
- [23] 崔华鹏, 侯可勇, 吴庆浩, 等. 连续测量水中挥发性有机物的膜进样——单光子电离-质谱仪的研制及其应用[J]. 分析化学, 2010, **38**(5): 760-764.
- [24] McNeill I C, Memetea L, Cole W J. A study of the products of PVC thermal degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, **49**(1): 181-191.
- [25] 邓娜, 张于峰, 赵薇, 等. 聚氯乙烯(PVC)类医疗废物的热解特性研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 837-843.
- [26] Anthony G M. Kinetic and chemical studies of polymer cross-linking using thermal gravimetry and hyphenated methods. Degradation of polyvinylchloride[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, **64**(3): 353-357.
- [27] Kosuda T, Okada T, Nozaka S, *et al.* Characteristics and mechanism of low temperature dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of zinc(II) oxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, **97**(4): 584-591.

CONTENTS

Characteristics of Total Gaseous Mercury Concentrations at a Rural Site of Yangtze Delta, China	DOU Hong-ying, WANG Shu-xiao, WANG Long, <i>et al.</i> (1)
Compositions of Organic Acids in PM ₁₀ Emission Sources in Xiamen Urban Atmosphere	YANG Bing-yu, HUANG Xing-xing, ZHENG An, <i>et al.</i> (8)
Analysis on Water-soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol of Xinglong	LI Xing-ru, SONG Ai-li, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (15)
Effects of Gaseous Compositions the on Simultaneous Removal of NO _x and SO ₂ from Simulated Flue Gas by Ammonia Absorption	WANG Hong, ZHU Tian-le, WANG Mei-yan (21)
Comparing the Ammonia Volatilization Characteristic of Two Typical Paddy Soil with Total Wheat Straw Returning in Taihu Lake Region	WANG Jun, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (27)
Real-Time Analysis of Polyvinyl Chloride Thermal Decomposition/Combustion Products with Single Photon Ionization/Photoelectron Ionization Online Mass Spectrometer	CHEN Wen-dong, HOU Ke-yong, CHEN Ping, <i>et al.</i> (34)
Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane	ZHANG Meng-zhu, LI Lin, LIU Jun-xin, <i>et al.</i> (39)
Distribution of Dimethylsulfoxide(DMSO) in the Surface Water of the Yellow Sea and the Bohai Sea	WANG Min, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (45)
Resolving Characteristic of CDOM by Excitation-Emission Matrix Spectroscopy Combined with Parallel Factor Analysis in the Seawater of Outer Yangtze Estuary in Autumn in 2010	YAN Li-hong, CHEN Xue-jun, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (51)
Estimation and Forecast of Chlorophyll a Concentration in Taihu Lake Based on Ensemble Square Root Filters	LI Yuan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (61)
Research of Hyperspectral Reconstruction Based on HJ1A-CCD Data	GUO Yu-long, LI Yun-mei, ZHU Li, <i>et al.</i> (69)
Research on the Sensitivity of Geochemical of Underground River in Chongqing Xueyu Cave	XU Shang-quan, YANG Ping-heng, YIN Jian-jun, <i>et al.</i> (77)
Bivariate Statistical Model for Calculating Phosphorus Input Loads to the River from Point and Nonpoint Sources	CHEN Ding-jiang, SUN Si-yang, JIA Ying-na, <i>et al.</i> (84)
Temporal and Spatial Variations of Total Nitrogen and Total Phosphorus in the Typical Reaches of Qinhuai River	LI Yue-fei, XIA Yong-qiu, LI Xiao-bo, <i>et al.</i> (91)
Derivation and Application of Sediment Quality Criteria of Cd and Hg for the Xiangjiang River	JIANG Bo-feng, SANG Lei-xin, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (98)
Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soil of Relocation Areas from the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (108)
Concentrations of Soil Heavy Metals and Their Spatial Distribution in the Surrounding Area of Fenhe Reservoir	LI Jin-chang, ZHANG Hong, SHI Wei (116)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals of Groundwaters in the Irrigation District of the Lower Reaches of Yellow River	ZHANG Yan, LI Fa-dong, OUYANG Zhu, <i>et al.</i> (121)
Concentrations and Distribution of Organochlorine Pesticides in the Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay	LIU Yi-kai, ZHONG Guang-cai, TANG Jian-hui, <i>et al.</i> (129)
Choice of Macroinvertebrate Metrics for Constructing a Benthic-Index of Biotic Integrity Based on the Disturbance Gradients in the Qinjiang River Basin	LU Dong-qi, ZHANG Yong, CAI De-suo, <i>et al.</i> (137)
Isolation and Identification of <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 and Its Allelopathy on <i>Skeletonema costatum</i>	WANG Hong-bin, CHEN Wen-hui, LI Xin-shu, <i>et al.</i> (145)
Effects of the Rice Straw on <i>Microcystis aeruginosa</i> Analyzed by Different Physiological Parameters	SU Wen, KONG Fan-xiang, YU Yang, <i>et al.</i> (150)
Effects of Allelochemicals Ethyl Cinnamate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	GAO Li-li, GUO Pei-yong, SU Guang-ming, <i>et al.</i> (156)
Hydraulic Simulation and Safety Assessment of Secondary Water Supply System with Anti-Negative Pressure Facility	WANG Huan-huan, LIU Shu-ming, JIANG Shuai, <i>et al.</i> (163)
Effect of Relative Molecular Mass Distribution and Hydrophilicity/Hydrophobicity of NOM on Membrane Fouling in MF-combined Process	HU Meng-liu, LIN Jie, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (169)
Effect of Permeabilization on Sulfate Reduction Activity of <i>Desulfovibrio vulgaris</i> Hildenborough Cells in the Presence of Different Electron Donors	XU Hui-wei, ZHANG Xu, LI Li-ming, <i>et al.</i> (177)
Dechlorination of HCB by Bimetals Based on Zero Valent Iron	ZENG Xian-wei, LIU Jian-guo, NIE Xiao-qin (182)
Study on Kinetics of Photoelectrocatalytic Degradation of Supported TiO ₂ on Malachite Green	ZHANG Xiao-na, ZHOU Shao-qi, ZHOU Xiao (188)
Measurement and Analysis of Micropore Aeration System's Oxygenating Ability Under Operation Condition in Waste Water Treatment Plant	WU Yuan-yuan, ZHOU Xiao-hong, SHI Han-chang, <i>et al.</i> (194)
Influence of Microbubble and Its Generation Process on Mixed Liquor Properties of Activated Sludge	LIU Chun, MA Jin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (198)
Impact of Different Nitrogen Concentrations on the N ₂ O Production in the Denitrification Process of Granular Sludge	HAN Xue, GAO Da-wen (204)
Effect of Simulated Heavy Metal Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	XIE Xin-yuan, SUN Pei-de, LOU Ju-qing, <i>et al.</i> (209)
Characteristic and Ion Exchanges During Cu ²⁺ and Cd ²⁺ Biosorption by <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	BAI Jie-qiong, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (217)
Sorption of Nitrobenzene to Anionic Surfactant Modified Layered Double Hydroxides	XIA Yan, ZHU Run-liang, TAO Qi, <i>et al.</i> (226)
Study on Phosphate Removal and Recovery by Activated Alumina	MENG Wen-na, XIE Jie, WU De-yi, <i>et al.</i> (231)
Spatial Distribution of Inhalable Particulate and Association with Respiratory Disease in Beijing City	YANG Wei, ZHAO Wen-ji, GONG Zhao-ning, <i>et al.</i> (237)
Pollution Levels of Perfluorochemicals in Chicken Eggs and Duck Eggs from the Markets in Beijing	QI Yan-jie, ZHOU Zhen, SHI Ya-li, <i>et al.</i> (244)
Residual Levels of Pesticides in Freshwater Fish from Beijing Aquatic Product Markets and Health Risk Assessment	YU Zhi-yong, JIN Fen, SUN Jing-fang, <i>et al.</i> (251)
Characterizing the Toxicity Interaction of the Binary Mixture Between DMSO and Pesticide by the Multi-Effect Residual Analysis (MERA)	HUO Xiang-chen, LIU Shu-shen, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (257)
Isolation of Quinolofop- <i>p</i> -ethyl-degrading Bacteria from Soil by DGGE-Colony <i>in situ</i> Hybridization	LÜ Xin, PENG Xia-wei, HU Qing, <i>et al.</i> (263)
White-Rot Fungi Combinations Impact on Enzyme Productions	MENG Yao, LIANG Hong, GAO Da-wen (271)
Effects of Different Fertilizer Application on Soil Active Organic Carbon	ZHANG Rui, ZHANG Gui-long, JI Yan-yan, <i>et al.</i> (277)
Effect of Reclamation on the Vertical Distribution of SOC and Retention of DOC	HUO Li-li, ZOU Yuan-chun, GUO Jia-wei, <i>et al.</i> (283)
Distribution Characteristics of Soil Organic Carbon and Its Composition in <i>Suaeda salsa</i> Wetland in the Yellow River Delta	DONG Hong-fang, YU Jun-bao, GUAN Bo (288)
Study the Restoration Technology of Concentrated Application-Natural Diffusion about Amendments of Acidified Soil of Hilly Woodland	FANG Xiong, LIU Ju-xiu, YIN Guang-cai, <i>et al.</i> (293)
Optimizing Remediation Conditions of Non-thermal Plasma for DDTs Heavily Contaminated Soil	CHEN Hai-hong, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (302)
Chemical Extraction of Arsenic Co-precipitated with Amorphous Fe(OH) ₃ and Fe ₃ O ₄	CHEN Yi-ping, WANG Shao-feng, JIA Yong-feng (308)
Influence of Aluminum and Manganese on the Growth, Nutrient Uptake and the Efflux by Ectomycorrhizal Fungi	LI Hua, HUANG Jian-guo, YUAN Ling (315)
High-solids Anaerobic Co-digestion of Sludge and Kitchen Garbage Under Mesophilic Conditions	DUAN Ni-na, DONG Bin, LI Jiang-hua, <i>et al.</i> (321)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of High Surface Area Biomass-based Activated Carbons	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (328)
Study on Strategies of Pollution Prevention in Coastal City of Zhejiang Province Based on Scenario Analysis	TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (336)
Advance in the Bioavailability Monitoring of Heavy Metal Based on Microbial Whole-cell Sensor	HOU Qi-hui, MA An-zhou, ZHUANG Xiu-liang, <i>et al.</i> (347)
Characteristics of Heavy Metal Contamination in Street Dusts Along the Urban-Rural Gradient Around Beijing	HE Xiao-yan, GU Pei, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (357)
Content Trends of Pollutants in Street Dust of Beijing Along the Urban-Rural Gradient and Road Density Gradient	TANG Rong-li, MA Ke-ming, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (364)
Analysis of First Flush Effect of Typical Underlying Surface Runoff in Beijing Urban City	REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (373)
Temporal Variation of Water Quality and Driving Factors in Yanghe Watershed of Zhangjiakou	PANG Bo, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (379)
Research on Carbon Reduction Potential of Electric Vehicles for Low-Carbon Transportation and Its Influencing Factors	SHI Xiao-qing, LI Xiao-nuo, YANG Jian-xin (385)
Investigation of Waste Classification and Collection Actual Effect and the Study of Long Acting Management in the Community of Beijing	DENG Jun, XU Wan-ying, ZHOU Chuan-bin (395)
Problems and Countermeasures in the Application of Constructed Wetlands	HUANG Jin-lou, CHEN Qin, XU Lian-huang (401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年1月15日 34卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 1 Jan. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊