

上海地区雨水中的过氧化氢测定

郑 剑 张大年 潘金芳

(华东化工学院化工环境工程研究所)

摘 要

收集了上海地区在1987年7月至1988年5月间66个雨水样品, 现场监测了雨水中的过氧化氢, 并分析了其中 H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度. 结果表明, 雨水中过氧化氢含量最高可达3390ppb, $[H_2O_2]$ 与 $[H^+]$ 及降雨量有较明显的相关性; 在闪电及雷降雨时, 雨水中的过氧化氢含量往往较高. 因而, 雨水中 $[H_2O_2]$ 对 $[H^+]$ 有重要贡献.

降水中的酸度主要来自雨水中的硫酸、硝酸以及有机酸, 前两者由污染了的大气中的 SO_2 , NO_x 氧化而产生. 国内外对酸雨的形成过程已作了大量研究^[1-4]. 无论在气相还是液相, 酸性氧化物的氧化都必须有氧化剂的参加, 在这些氧化剂中, 过氧化氢常常起着十分重要的作用, 在某些条件下甚至起着主要作用. 据报道, 云层中过氧化氢在形成硫酸的过程中起着特别重要的作用^[4]. 所以了解雨水中过氧化氢的含量, 对研究当地酸雨的形成原因是一项必要的工作.

大气中过氧化氢的产生主要来自光化学反应而生成的过氧氢自由基(HO_2)的复合^[5].



除了大气中产生 H_2O_2 外, Zika等^[6]研究表明, O_3 和液相 H_2O 反应也能产生 H_2O_2 . Chemeides等人^[7]则证明 H_2O_2 也可以在云中通过自由基反应而生成. Benner等的研究^[8]则认为由不完全燃烧也能产生一定量的 H_2O_2 . 总之, 过氧化氢形成的途径很多, 但哪一条途径为主则受环境条件而定. Kok等^[9]分析了不同高度的大气和云水样品, 结果表明, 无论是在低空还是高空, 都存在一定量的过氧化氢. 大气中产生的 H_2O_2 很容易溶于云、雨水中, 因为 H_2O_2 的亨利定律常数高达 $1.402MPa^{-1}$ ^[10]. 因此, 研究雨滴中的液相氧化过程时, H_2O_2 就显得尤为重要.

近几年来, 国内外已有不少人对大气和雨水中过氧化氢的测定方法进行了研究^[11-13]. 本文采用在铜离子催化下过氧化氢和碱性鲁米诺的化学发光反应来测定^[13]. 采样时间从1987年7月至1988年6月, 雨水收集都是在上海西南郊的梅陇地区进行的.

采样与分析方法

1. 雨水收集

雨水收集由人工方法进行, 降雨开始时, 立即放置聚乙烯雨水收集桶, 雨停后即冷

藏保存，用以分析阴、阳离子。过氧化氢在采样后立即测定。

2. 分析方法及仪器

(1) 过氧化氢：用化学发光法分析，采用自制的化学发光流动注射分析仪。光电倍增管为GDB-237型。配用FH1034A型1,5kV的高压稳压电源。

(2) pH：用PHS-2型酸度计分析。

(3) 阴离子及 K^+ , Na^+ , NH_4^+ ：用Dionex14型离子色谱仪分析。

(4) 钙，镁：用3200型原子吸收分光光度计分析。

(5) 降雨量：用SJ₁型虹吸式雨量计测定。

结 果 与 讨 论

1. 雨水中过氧化氢的季节性变化

从1987年7月至1988年6月一年的监测结果表明，雨水中过氧化氢平均含量随季节性有明显变化。夏、秋季节含量较高，9月份月平均含量高达近1mg/L，而冬季平均含量则较低，一月份只有0.19mg/L左右（图1），这与Kok在美国加利福尼亚实测的结果相近^[14]。这可能是夏季日照时间长，适合于过氧化氢生成的紫外线强度高，而且气温高，有利于光化学反应产生过氧化氢。

从图1中还可以发现，过氧化氢含量高的月份，也是降雨量大和雨水酸度高的月份。氢离子浓度夏季高、冬季低，过氧化氢浓度也相仿。对收集的66个样品进行回归分析，过氧化氢与氢离子浓度之间的相关系数为0.89，相关性是非常显著的。对降雨量较大的9个样品进行了过氧化氢浓度与降雨量之间的回归分析，相关系数也为0.89，相关性也较显著。可见过氧化氢与氢离子浓度及与降雨量之间存在很好的正相关，这主要受天气系统的影响，在夏、秋季节，也是降雨量大的季节，上海这个时期的降雨天气系统主要是冷峰和静止峰系统^[15]，这类天气系统往往形成厚云层，各种组分在云层中停留时间长，有利于各种污染物化学反应的进行。而且夏、秋季节雷阵雨多，有利于过氧化氢的生成^[16]，从而加速还原性物质（如 SO_2 , NO_x ）的氧化，增加了云水的酸度。

2. 雨水中过氧化氢与各组分之间的关系

1987年7月至1987年9月所采集的样品中过氧化氢及其它化学组分的分析结果表明（见表1），虽然雨水中硫酸根离子的含量远远大于硝酸根离子的含量，也就是二氧化硫氧化为硫酸是雨水酸化的主要原因，但雨水中 $[H_2O_2]$ 与 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的回归分析表明，两者之间的相关系数为0.69，统计检验后表明它们的相关性是有意义的。所以，雨水中

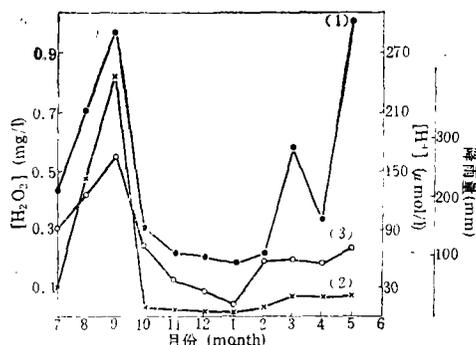


图1 雨水中 $[H_2O_2]$, $[H^+]$ 和降雨量季节性变化(1987年7月—1988年5月)

1— $[H_2O_2]$; 2— $[H^+]$; 3—降雨量

Fig.1 Seasonal variation of $[H_2O_2]$, $[H^+]$ and rain fall in rain water in Shanghai

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的提高是 $[\text{NO}_3^-]$ 相对增加的一个因素(见图2)。

表 1 雨水中各主要离子及 H_2O_2 的浓度

Table 1 Concentrations of H_2O_2 and main ions in rain water in Shanghai

| 日期 (月,日) | 浓度 ($\mu\text{mol/L}$) | | | | | | | | | | | 降雨量 (mm) |
|-------------|--------------------------|--------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------------|-------------|
| | H_2O_2 | H^+ | Na^+ | K^+ | NH_4^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | F^- | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | |
| 7,14 | 4 | 153 | 180 | 86 | 312 | 95 | 64 | 143 | 55 | 40 | 249 | 4.8 |
| 7,15 | 3 | 0.4 | 340 | 89 | 467 | 78 | 93 | 73 | 247 | 7 | 435 | |
| 7,18 | 19 | 0.6 | 80 | 27 | 491 | 38 | 24 | 16 | 40 | 24 | 114 | 1.4 |
| 7,24 | 8 | 21 | 245 | 22 | 185 | 28 | 20 | 3 | 81 | 8 | 100 | 35 |
| 9,4 | 52 | 490 | 133 | 110 | 3 | 39 | 24 | 95 | 28 | 138 | 32 | |
| 9,11 | 6 | 32 | 28 | ND ¹⁾ | 186 | 41 | 13 | 32 | 59 | 10 | 96 | |

¹⁾ND—检测不出

3. 一场雨中 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的变化趋势

从所监测分析的数据看,雨水中 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 变化范围很大,最低为 0.099mg/L ,最高为 3.39mg/L 。而且各场雨中的 H_2O_2 含量往往同气象条件有很大关系。有雷电时,测得的 H_2O_2 含量就高。

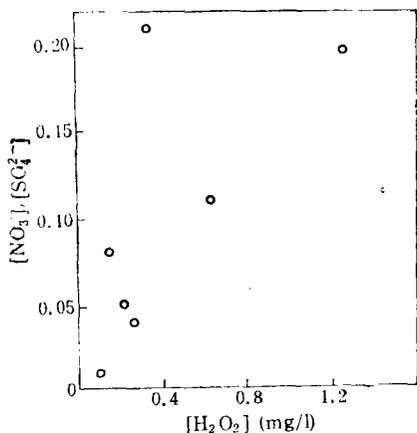


图 2 雨水中 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 和 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的关系
Fig.2 Relation between $[\text{H}_2\text{O}_2]$ and $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in rain

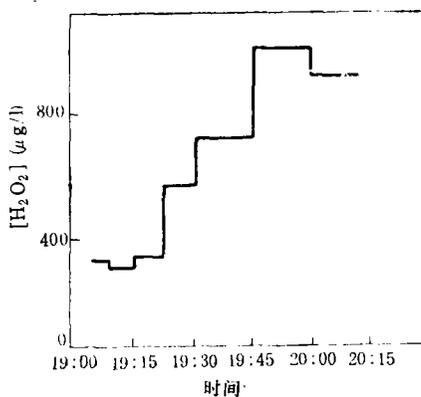


图 3 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 随时间的变化(1987,7,18)
Fig.3 Concentration of H_2O_2 in rain water in Shanghai on July 18, 1987

由图 3 和图 4 可见, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 均处于比较高的水平,且随着降雨的进行,含量也逐渐升高,然后又逐渐下降。可能因开始下雨时,大气中含有较多的颗粒物和气溶胶,使雨水中的 H_2O_2 附着在某些金属离子氧化物的颗粒上;或因雨水中的金属离子直接催化分解,使其中的 H_2O_2 含量开始时较低。此外,高空雨水中的 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 是相对比较稳定的,降雨开始时,由于空气中 SO_2 含量较高,在降雨过程中,雨水吸收了大量的 SO_2 ,而 H_2O_2 氧化雨水中的 S(IV) 是很迅速的,从而消耗了大量的 H_2O_2 。随着空气中 $[\text{SO}_2]$ 的降低,雨水中 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 升高。据报道^[17],雨水中有时含有较多的铁、锰等金属离子,有时,铁离子浓

度竟高达 3mg/L ， H_2O_2 分解速度很大程度上和雨水中金属离子的浓度有关。同时，也可能与雷电的激烈程度有关，临降雨结束时， $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 又有所下降，这可能是降雨结束前，雷电程度减弱，产生的 HO_2 减少。

对其他化学组分的分析结果表明， $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ ， $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NH}_4^+]$ 关系密切(图5)。刚开始降雨时， $[\text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 都较低，随后逐渐增加， $[\text{NH}_4^+]$ 的变化也与其类似。

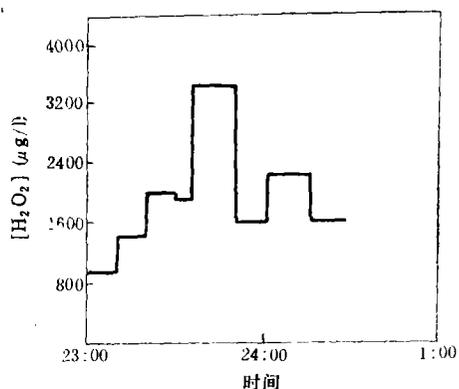


图4 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 随时间的变化(1987, 9, 4)

Fig.4 Concentration of H_2O_2 in rain water in Shanghai on Sept. 4, 1987

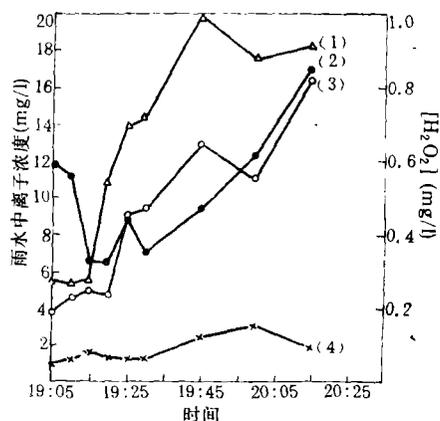


图5 一场雨的雨水中 H_2O_2 和主要离子浓度(1987, 7, 18)

1— $[\text{H}_2\text{O}_2]$; 2— $[\text{SO}_4^{2-}]$; 3— $[\text{NH}_4^+]$;
4— $[\text{NO}_3^-]$

Fig.5 Concentrations of H_2O_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ in rain water on July 18, 1987 in Shanghai

结 论

1. 上海地区的雨水中存在一定量的过氧化氢。夏季含量高，冬季含量低。
2. 氢离子浓度同降雨量和过氧化氢浓度之间存在很好的正相关，说明雨水中过氧化氢的产生同各种气象因素有关，同时也说明了过氧化氢对雨水酸度有重要贡献。

参 考 文 献

- [1] 李如祥等, 1988. 积雨中过氧化氢液相氧化S(IV)的数值模拟. 环境科学学报, 8(3):57
- [2] 沈济等, 1989. 云下降雨洗脱痕量气体时S(IV)的液相氧化过程. 环境科学学报, 9(1):11
- [3] 高世东等, 1989. 臭氧, 过氧化氢对重庆高空雨水中二氧化硫的氧化动力学研究. 大气环境, 4(1):30
- [4] Penkett S A, 1979. The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen Peroxide in Oxidizing Sulphur Dioxide in Cloud and Rainwater. Atmos. Environ., 13:123-137
- [5] Kelly T J, Daum P H, Schwartz S E, 1985. Measurements of Peroxides in Cloud Water and Rain. J. Geophys. Res., 90:7861

- [6] Zika R, Saltzman E, Chameides W L et al., 1982, Hydrogen Peroxide Rainwater Collected in South Florida and the Bahama Islands. *J. Geophys. Res.*, 87:5015
- [7] Kelly T J, Stedman D H, Kok G L, 1979, Measurements of Hydrogen Peroxide and Nitric Acid in Rural Air. *Geophys. Res. Lett.*, 6:375-378
- [8] Benner W H, McKinney P M, Novakov T, 1985, Oxidation of Sulphur Dioxide Fog Droplets by Primary Oxidants. *Atmos. Environ.*, 19:1377
- [9] Kok G L, 1986, Symposium on Acid Rain: I, Sources and Atmospheric Processes Presented before the Division of Petroleum Chemistry, INC American Chemical Society, New York Meeting Apr. 13-18
- [10] Kunio Yoshizumi, Kazuyuki Aoki, Isamu Nouchi, 1984, Measurements of the Concentration in Rainwater and the Henry's Law Constant of Hydrogen Peroxide. *Atmos. Environ.*, 18:395-401
- [11] 李巍等, 1987, 自动荧光法测定大气及其降水中的过氧化氢. 环境化学, 6(6):23
- [12] 牛从容等, 1988, 利用Co(II)-鲁米诺-过氧化氢化学发光体系测定过氧化氢. 环境化学, 7(6):34
- [13] Kok G L, Holler T P, Lopez M B et al., 1978, Chemiluminescent Method for Determination of Hydrogen Peroxide in the Ambient Atmosphere. *Environ. Sci. & Tech.*, 12:1072-1080
- [14] Kok G I 1980, Measurements of Hydrogen Peroxide in Rainwater. *Atmos. Environ.*, 14:653-656
- [15] 邵德民等, 1987, 上海地区酸性降水与气象条件的相关分析 (待发表)
- [16] Levine S Z, Schwartz S E, 1982, In-cloud and Below-cloud Scavenging of Nitric Acid Vapor. *Atmos. Environ.*, 16:1725
- [17] Galloway J N, Thornton J D, Norton S A et al., 1982, Trace Metals in Atmospheric Deposition: A Review and Assessment. *Atmos. Environ.*, 16:1677-1700

1990年7月11日收到。

DETERMINATION OF H₂O₂ IN RAIN WATER IN SHANGHAI AREA

Zheng Jian Zhang Danian Pan Jingfang

(Research Institute of Chemical Environmental Engineering, East China University of Chemical Technology)

ABSTRACT

The concentrations of hydrogen peroxide, H⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in 66 samples of rain water were determined in Shanghai area from July 1987 to May 1988. High level of H₂O₂ in rain water was observed, the maximum H₂O₂ was as high as 3390 ppb. The concentration of H₂O₂ was obviously related to [H⁺] and rainfall. Under storm and lightning, the concentration of H₂O₂ would increase. Therefore [H₂O₂] contributed much to [H⁺] in rainwater.