

雨水中SO₂的液相氧化试验

陈卫国 熊际翎

(贵州省环境保护科学研究所)

摘 要

本试验对贵州省主要城市降水样品的 SO₂ 液相氧化类型、影响因素、以及时空变化进行了研究,并对雨水刚降落到地面时的自然氧化(由于雨水对大气 SO₂ 的洗脱,降到地面时含有大量溶解态 SO₂)情况进行了现场测定。试验结果表明,降雨中 SO₂ 的液相氧化主要受到重金属(Mn²⁺)的催化影响,这种影响与雨水的 pH 和 Eh 有关;雨水中 SO₂ 浓度较高时(>50 μmol),反应速度为常数, Mn²⁺、pH 和 Eh 有良好的相关性;表观活化能为 88.5 kJ·mol⁻¹, 和美国、英国等地的测定值相近。

二氧化硫在大气中的氧化是形成云、雾、雨酸化的原因之一。Möller曾对 SO₂ 在大气中的各种氧化过程进行过衡算,指出 SO₂ 液相氧化是一种重要的氧化途径,贡献在 90% 以上,而且占整个大气中 SO₂ 清除总量的 35% 左右^[1]。

贵州是全国 SO₂ 污染和酸雨较为严重的地区之一。这里的酸雨性质基本属于硫酸型的^[2,3],且大气中的污染物也主要是 SO₂ 和颗粒物^[4]。为此,研究雨水中 SO₂ 的氧化对于了解本地区酸雨的成因颇有意义。

关于大气中 SO₂ 液相氧化的反应,现已确认在没有其它溶解物质的情况下,反应速度通常很慢。当溶液中有碱性的氨,或有 O₃、H₂O₂ 等强氧化剂以及某些重金属离子存在时,就会显著地加快 SO₂ 的氧化过程^[5,6,7],而当溶液中有一些醇类和有机酸存在时,则会抑制其氧化反应^[8]。

鉴于大气中 SO₂ 液相氧化过程同污染物不同而异,本工作主要是采用实验室研究和现场实测研究相结合的方法,探讨贵州省雨水中 SO₂ 液相氧化类型及其影响因素,进而说明它与酸雨污染之间的关系。

1. 实 验

1.1. 实验装置及分析

雨水中 SO₂ 液相氧化的反应装置依实验的情况不同而异^[9,10,11],我们采用图 1 反应装置。试验中,首先用渗透管将一定量的 SO₂ (大约 100 μmol) 释放在 200 ml 的聚乙烯配气瓶中。随后打开抽气泵,使空气以 350—400 ml/min 的流速通过干燥柱干燥,活性炭吸附柱除去杂质,然后进入配气瓶,将其中的 SO₂ 气体全部带入内装有 25 ml 雨水样的反应器中,让雨水吸收。(抽气时间约 2 min)。随后,在 120 min 左右的时间内,接不

同时定量取出2ml样品,立即注入内装有3ml的7mmol甲醛缓冲溶液取样管中,此时雨水中未反应的S(IV)和甲醛反应:

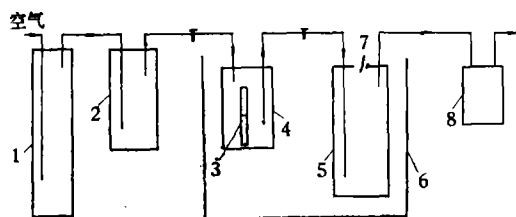
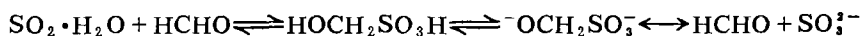


图1 雨水中SO₂液相氧化反应装置

1. 干燥柱, 2. 活性炭吸附柱, 3. SO₂渗透管,
4. 配气瓶, 5. 反应器, 6. 恒温仪, 7. 取样口,
8. 抽气泵

生成稳定的络合物^[12],使得S(IV)氧化反应迅速停止。然后用美国DIONEX公司QIC-1型离子色谱仪测定反应中生成的SO₃²⁻浓度。

雨样的pH用PXJ-II离子活度计测定。总氧化剂用硼酸碘化钾法测定^[13]。电势Eh值用离子活度计测定^[14]。重金属Fe³⁺和Mn²⁺采用日本180-80型原子吸收光谱仪测定。

1.2. 样品来源及工作方法

试验方法和样品来源有两种路径:(1)在本地区各降水观测点上收集存放稳定后的雨样,通过图1的反应装置来进行SO₂液相氧化的研究。(2)在贵阳市新华路降水观测点上采得新鲜雨水,由于降水对大气SO₂的洗脱使得雨水含有大量溶解态SO₂,故试验中不再另加SO₂,按不同时段取样注入甲醛缓冲液中,测定雨水中生成的SO₃²⁻浓度。

对1982年—1984年期间的32组样品作了试验,其中有19组为存放雨样,13组为新鲜雨样。

2. 实验结果

2.1. 雨水的SO₂氧化状况

图2、3是贵州省雨水中SO₂液相氧化的SO₃²⁻生成曲线。图2反映了一些SO₂氧化速度较快的雨样情况,图3则是一些SO₂氧化速度较慢的雨样。从这两个图可以看到:(1)多数雨样的SO₂氧化反应有一个诱导期。(2)几乎所有的雨样在反应初期,其生成的SO₃²⁻浓度同反应时间呈线性关系,这表明雨水中SO₂浓度较高时,反应速度是一个常数,与雨水中的SO₂的瞬时浓度无关。对于反应速度较慢的雨样,就整个120min的观察时间内,SO₃²⁻的生成浓度与时间保持着正比关系。对于反应速度较快的雨样,一般在40min后,曲线开始逐步向下弯曲,这和Penkett观察到的实验现象相吻合^[11]。(3)不同的雨样,曲线的弯曲程度不同。表1列出了实验室中雨样SO₂氧化的动力学数据以及一些其它测定参数。表中V_i代表不随雨水中S(IV)瞬时浓度变化的SO₂氧化速度。从表1中可以看到,对不同的雨样其反应级数是不同的。

2.2. SO₂氧化速度同pH、Eh、Fe³⁺和Mn²⁺关系

SO₂氧化速度同pH及Eh的关系由图4可以看到,SO₂氧化速度一般情况下随Eh的升高和酸度的增强而增大。当pH≥5.6或Eh<300mV时,SO₂氧化速度很小,仅当Eh数值>500mV后,pH同V_i之间的变化才有显著的关系。这说明本地区雨水的pH和Eh对SO₂氧化反应均有影响。

图5是雨水的氧化速度同Mn²⁺浓度的关系图。可以看到,随Mn²⁺浓度的增加,氧化速度上升变化很快。

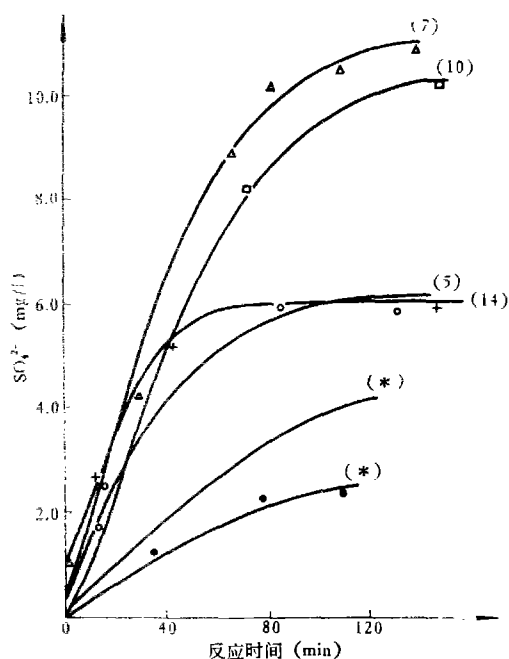


图2 不同反应时间的 SO_4^{2-} 生成曲线
(反应速度较快的样品)
* 为新鲜雨水实测情况

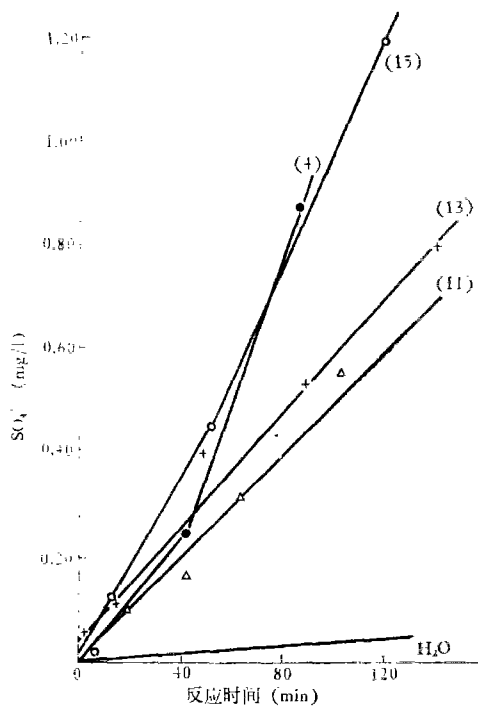
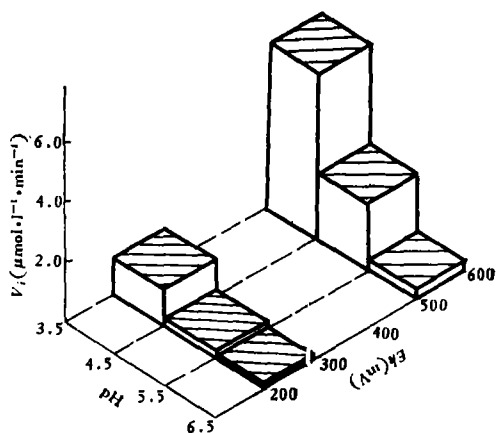
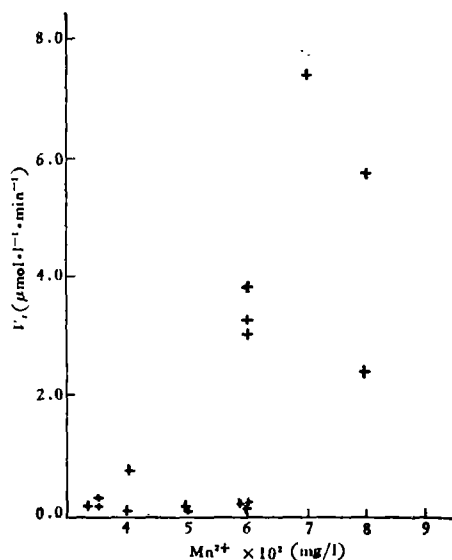


图3 不同反应时间的 SO_4^{2-} 生成浓度
(反应速度较慢的样品)
序号为表1中所列序号, H_2O 为去离子水对照试验

表1 雨水样品的 SO_2 氧化情况及有关化学组分浓度 (化学组分 $\mu\text{g/ml}$)

序号	地点	时间	V_t ($\mu\text{mol}/1 \cdot \text{min}$)	Eh (mV)	pH	n	k	Mn^{2+}	Fe^{3+}	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-
1	贵阳	1982年(H)	5.5	473	3.63	1.50	0.495	0.080	<0.07	1.55	29.90	0.99
2	六盘水	1983年12月(H)	0.08	293	6.48	0.62	0.033	0.050	<0.07		92.93	9.33
3	六盘水	1982年3月(H)	0.71	228	6.64	1.19	0.116	0.040	<0.07		4.22	0.29
4	安顺	1984年8月11日	0.24	587	5.48			<0.035	<0.07	1.22	4.29	0.41
5	安顺	1984年2月(H)	3.26	574	4.13	0.51	0.212	0.060	0.12		30.80	5.63
6	遵义	1983年12月26日	0.16	263	5.30	1.25	0.105	0.060	<0.07	0.54	8.04	1.25
7	铜仁	1983年2月(H)	13.54	589	4.06	0.82	0.185	0.090	<0.07		45.00	4.56
8	铜仁	1984年8月(H)	0.09	256	5.76			0.040	<0.07		5.44	0.50
9	贵阳	1984年6月9日(A)	7.42	578	4.15	0.68	0.156	0.070	<0.07		11.00	0.59
10	贵阳	1984年6月9日(B)	3.06	558	4.09	0.52	0.219	0.060	<0.07		6.96	0.53
11	贵阳	1984年6月9日(C)	0.13	560	3.89			0.060	0.09		6.20	0.18
12	贵阳	1984年6月8日(A)	0.02	285	6.82			<0.035	0.10		6.50	
13	贵阳	1984年6月8日(B)	0.16	218	4.79			0.060	<0.07		4.00	0.49
14	贵阳	1984年6月8日(C)	3.84	570	4.10	0.73	0.112	0.060	0.011		8.75	0.64
15	贵阳	1984年5月30日(A)	0.10	262	5.72			0.050	<0.07	1.50	5.80	0.56
16	贵阳	1984年5月30日(B)	0.20	222	4.68	1.30	0.122	<0.035	<0.07	0.33	1.43	
17	贵阳	1984年5月30日(C)	2.47	579	4.11			0.080	<0.07	0.64	4.53	0.61

注: 时间栏内A、B、C分别表示一场降雨中的开始、中期、末期, H表示月混合样。

图4 SO₂氧化速度和pH、Eh的关系图5 SO₂氧化速度和Mn²⁺的关系

根据这些实验现象和表1的数据,用SO₂的氧化速度 V_i 对H⁺和Eh分别进行直线回归处理,对Mn²⁺浓度进行指数回归处理,获得相应的相关系数 γ 依次为0.490、0.659和0.885。这一计算结果说明,雨水中的Mn²⁺与SO₂氧化反应有较为密切的关系而,hE和H⁺的影响则次之。这意味着Mn²⁺对本地区雨水的SO₂氧化有着其催化作用。

由于检测到的Fe³⁺的数据不多,尚难以说明Fe³⁺和 V_i 之间的关系。

2.3. 活化能

图6是贵阳市区1982年混合雨样(1#)的 $\ln k-1/T$ 关系图。图中直线的相关系数为0.91。通过阿累尼乌斯动力学方程,从直线的斜率可以算得反应的表观活化能值为88.5 kJmol⁻¹。表2列出了一些地区雨水中Mn²⁺的SO₂液相催化氧化的活化能值。可以看到,各地的活化能值相差不大,表现出雨水中Mn²⁺对SO₂的液相氧化反应存在着某些相同的影响。

2.4. SO₂液相氧化的时空变化:

表3是各地冬夏两季雨水的SO₂氧化情况。(a)和(b)值为贵阳市新华路样点新鲜雨水的测定值,(a)为1984年7—8月5个观测值的平均结果,(b)则为1984年12月11日的测定值。

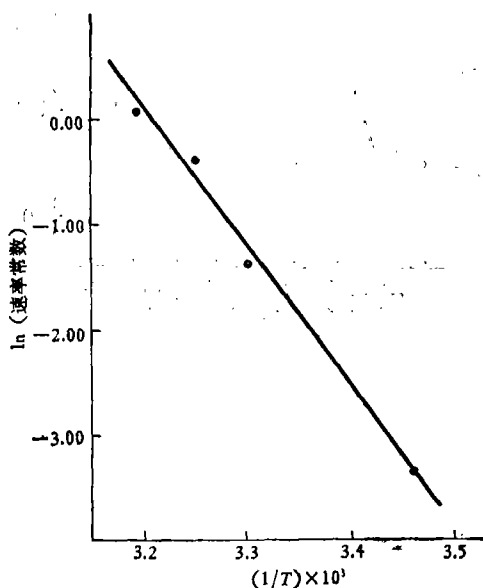


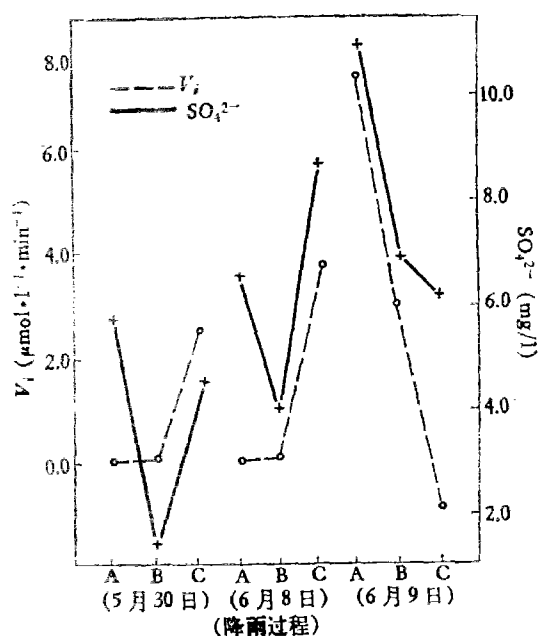
图6 反应的速率常数和温度的关系

表2 雨水中 SO_2 催化氧化反应的活化能

pH	Mn^{2+} ($\mu\text{mol/L}$)	$\Delta E(\text{kJmol}^{-1})$	地区
5.94	2	74.5	美国(1)
~1.47	0.01	83.5	重庆(2)
1.2	1.5	88.2	英国(3)
3.6	1.16	88.5	贵州

表3 各地区雨样 SO_2 氧化速度和季节的关系
($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

地 区	夏	冬
贵 阳	1.93 0.15(a)	5.55 1.33(b)
安 顺	0.21	3.25
洞 林	0.09	13.51
六 盘 水	0.74	0.08

图7 降雨中 SO_2 的氧化速度与 SO_4^{2-} 的关系表4 贵阳市大气及雨水的总氧化剂浓度 (mg/M^3)

日 期	城 区	郊 区
1984年10月4日雨水	—	—
1984年12月9日大气	0.621	0.001
1984年12月15日大气	0.056	—
1984年12月15日雨水	—	—

从表3中可以看到除个别地区外,冬季的氧化速度较大,夏季的氧化速度较小,这可能与冬季大气和降水污染的严重性有关。另外,样点上新鲜雨水的实试值要比存放稳定后的雨水测定值为小,这种差别除了同雨水中pH、 Eh 和 Mn^{2+} 有关外,还同在实际环境条件下,雨水中溶入的 SO_2 浓度与实验条件下雨水中溶入的 SO_2 浓度不同、温度不同等因素有关。

图7依次为贵阳市1984年5月30日、6月8日和6月9日三场降雨, SO_2 在不同降雨时段的氧化情况。横标A、B、C分别表示一场降雨过程的前期、中期和后期的观测结果。

从图中升降的折线起伏趋势可以看出,降雨的中期和后期,其 SO_2 氧化速度与雨水中 SO_4^{2-} 有一定对应关系, SO_4^{2-} 浓度高, SO_2 氧化速度也高。降雨初期这种关系不明显,估计是降雨初期雨水对空气中颗粒物的冲刷,引进大量 SO_4^{2-} 所致^[2,21]。

2.5 SO_2 和总氧化剂的关系

大气中强氧化剂 O_3 和 H_2O_2 等的存在,会大大加快雨水的 SO_2 氧化过程。表4列出了贵阳市区1984年大气和雨水中总氧化剂的测定结果。

从表4中可以看出,无论是城区还是郊区,总氧化剂的浓度水平都低于我国背景建议值 $0.12\text{mg}/\text{M}^3$ ^[16],在新鲜雨水中也未检测到。这表明本地区大气中强氧化性物质对雨水中 SO_2 氧化的贡献不是主要的。

3. 讨 论

3.1. 锰的催化作用

贵州省雨水中 SO_2 氧化的表观活化能是 88.5kJ mol^{-1} ,介于非催化氧化和强氧化剂氧化之间。也同许多研

究者^[9,10,11]所作的Mn²⁺对SO₂的液相催化氧化活化能相近。贵阳市降水pH值60%在3.5—4.5之间变化,而且含有Mn²⁺,其值可高达1.82μmol/L^[16]。通过对1984年7—9月237个降水的pH与Eh值的回归处理,它们满足关系:

$$\text{pH} = 12.35 - 0.0173(Eh) \quad n = 237 \quad r = 0.86$$

在pH值为3.5—4.5时,相应Eh值为511—454mV。在这样的条件下,Mn²⁺可能会充分显示出催化活性^[17]。

3.2. pH、Eh和Mn²⁺对SO₂氧化的综合效应

将SO₂氧化速度V_i同Mn²⁺、Eh进行回归分析,它们满足下式:

$$V_i = [-1.89 + 0.288 \left(\frac{Eh - 200}{100} \right) + 0.259(Mn^{2+})] \cdot \alpha^{-1}$$

式中Eh用mV表示,Mn²⁺用μmol·L⁻¹表示,α是与活化能有关的系数。上式中n=17,复相关系数为0.90。由此可见,Mn²⁺在SO₂氧化过程中所起的作用不能忽视。需要说明,此式虽在雨水含有高浓度SO₂情况下得到,但贵阳市冬季降水中SO₂浓度也高达4—25mg/L^[18],它仍具有现实意义。

SO₂的液相氧化机制是复杂的,往往因液相中离子种类和数量的不同而发生改变。Ibusuki和Barnes认为^[10],溶液pH改变,[S(IV)]和Mn的形态也将相应改变,Mn²⁺-HSO₃⁻和Mn²⁺-SO₃²⁻的催化效应不同,前者高于后者。日本的大喜多敏一等人以采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物作催化剂,也观察到SO₂在水中的氧化速度与S(IV)的形态有关^[7]。当S(IV)以SO₃²⁻存在时,反应速度与S(IV)总浓度无关,与Mn²⁺浓度的1.7—2次方成正比;当S(IV)以HSO₃⁻存在时,反应速度与S(IV)的一次方成正比。Fuzzi在研究Fe³⁺对SO₂液相氧化的催化作用时也发现类似的催化效应。贵州省雨水中的SO₂氧化往往因样而异,就有可能受到上述因素的影响。但是值得指出的是,当雨水样品中Mn²⁺、Eh和pH的值相近时,SO₂氧化速度也相近,这反映出了贵州地区雨水中SO₂氧化的某些特点。在试验中还发现,当雨水Eh>500mV,V_i与pH之间变化显著,这可能与Eh变化引起Mn²⁺的形态变化,从而使催化活性改变有关^[17,20]。

4. 小 结

1. 贵州省雨水中SO₂的氧化主要受pH、Eh和Mn含量三个因素所控制。当雨水中SO₂溶解浓度较高时,氧化速度与Mn²⁺、pH和Eh有较好的相关性。

2. Mn对SO₂液相氧化具有催化效应。

3. 本地区雨水的表观活化能值为88.5kJ·mol⁻¹。

致谢:中科院环化所赵殿五、陈宗良同志对该工作给予指导。胡润伍工程师协助Fe³⁺和Mn²⁺的分析。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Moller D, 1980. *Atmos. Environ.*, 14:1067—1076
- [2] 熊际翎, 1982. 环境化学, 1(3):201—207
- [3] 章志兰, 1983. 贵州环境监测
- [4] 贵州省环境保护局等, 1981. 贵州省环境质量报告书
- [5] Penkett S A et al., 1978. *Atmos. Environ.*, 13:123—137

- [6] Barrie L A et al., 1974, *Precipitation Scavenging*, 151—165, Technical Information Center Energy Research and Development Administration
- [7] 铃木伸, 1933. 环境化学与污染控制, 昆明工学院环境工程系译
- [8] Hegg D A and Hobbs P V, 1973, *Atmos. Environ.*, 12(115):241—253
- [9] 陈宗良等, 1934. 环境科学, 3:8—11。
- [10] Ibusuki T and Barnes H M, 1934, *Atmos. Environ.*, 18(1):145—151
- [11] Penkett S A et al., *Atmos. Environ.*, 13:139—147
- [12] Dasgupta D K et al., 1980, *Anal. Chem.*, 52:1912—1922
- [13] 城乡建设环境保护局, 1933. 环境监测分析方法
- [14] 岩石矿物分析编导组, 1975, 848—849. 地质出版社
- [15] 唐孝炎等, 1934. 中国环境科学, (1):67—72
- [16] 西南酸雨课题组, 1934. 酸雨, (1):1—7
- [17] 洪继华、王庭健, 1934. 环境科学情报, (6):48—56
- [18] 赵殿五, 1934. 大气污染防治技术与能源环保对策, 129—162, 海洋出版社
- [19] Fuzzi S, 1973, *Atmos. Environ.*, 12:1439—1442
- [20] Delaune R D et al., 1981, *J. Environ. Qual.*, 10(3):276—279
- [21] 赵殿五等, 1935. 环境化学, 专辑:137—146

1985年6月3日收到。