

污水中可吸附有机卤素(AOX)的中子活化分析

刘国卿, 罗 奇, 张 鸿, 童永彭, 孙慧斌

深圳大学 物理科学与技术学院 核技术应用研究所, 广东 深圳 518060

摘要:可吸附有机卤素(AOX)是一项表征有机卤化物的国际性水质指标。建立了中子活化分析水体 AOX 的方法,对氯、溴、碘的检出限分别为 60 ng、15 ng 和 6 ng。采用中子活化技术测定了某纸浆厂污水和医院污水可吸附有机卤素的含量,结果表明,纸浆厂和医院污水中的有机卤素污染问题不容忽视。

关键词:可吸附有机卤素;中子活化分析;污水

中图分类号:O657.4 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2013)03-0172-03

doi:10.7538/hhx.2013.35.03.0172

Determination of Adsorbable Organic Halogen Compounds in Sewage by Neutron Activation Analysis

LIU Guo-qing, LUO Qi, ZHANG Hong, TONG Yong-peng, SUN Hui-bin

Institute of Applied Nuclear Technology, Faculty of Physics Science and Technology,
Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

Abstract: Adsorbable organic halogen compound (AOX) is an international water quality index for organic halogens. In this paper, a method of determination of AOX in sewage water using neutron activation analysis was established. The detection limits for Cl, Br, I are 60 ng, 15 ng and 6 ng, respectively. In addition, the AOX content in sewage water of pulp mills and hospital was determined using neutron activation analysis. Results indicate that contamination of organic halogen compounds in sewage water of pull mills can not be ignored.

Key words: adsorbable organic halogen compounds; neutron activation analysis; sewage water

可吸附有机卤化物(adsorbable organic halogen compounds, AOX)系指可吸附在活性炭上的有机卤素化合物,是一项表征有机卤化物的国际性水质指标。大多数的 AOX 具有毒性大、难以降解的特点,并可通过食物链发生富集和放大,对人体健康和生态环境造成潜在危害^[1-2]。水体中

的 AOX 主要来自于医药、农药、纺织、印染、造纸、化工等行业排放的有机卤化物,如一些阻燃剂、杀虫剂、防毒剂、干洗剂、漂白剂和氯化消毒副产物等。水体中的 AOX 含量较低,目前其测定方法主要有微库仑法^[3-4]和离子色谱法^[5]。本工作拟利用反应堆中子活化分析测定水体中的可吸

收稿日期:2012-09-11; **修订日期:**2013-01-21

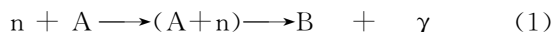
基金项目:国家自然科学基金资助项目(41102217, 11275130); 深圳市科技研发资金资助项目(JC201005280560A, JC201005280550A)

作者简介:刘国卿(1977—),男,广东梅州人,博士,副研究员,从事核技术在环境科学中的应用研究

附有机氯、有机溴和有机碘。

1 中子活化分析原理

中子活化分析(neutron activation analysis, NAA)是用中子轰击待分析的样品,通过核反应使其中多种元素/核素生成放射性核素,根据这些放射性核素在衰变过程中释放的特征 γ 射线的能量和强度,对相应元素进行定性和定量分析的一种方法^[5-7],其反应过程如下:



中子 靶 复合核 产生核 瞬发 γ 光子

中子活化技术是一种灵敏度和准确度均较高的测定有机卤素污染物的分析方法,具有样品前处理过程简单和无损分析的特点,亦是目前唯一能同时定量测定有机 Cl、Br 和 I 的方法^[5]。通过卤素的(n, γ)反应,测定放射性卤素发射的特征 γ 射线(^{38}Cl , $E=1\,642\text{ keV}$, $T_{1/2}=37.24\text{ min}$; ^{80}Br , $E=617\text{ keV}$, $T_{1/2}=17.68\text{ min}$; ^{128}I , $E=443\text{ keV}$, $T_{1/2}=24.99\text{ min}$)的强度即可对其进行定量分析^[4]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器 微型中子源核反应堆,深圳大学核技术应用研究所;GMX35190 高纯锗 γ 射线探测系统,美国 ORTEC 公司;抽滤系统,上海领德仪器有限公司;振荡器,江苏金坛荣华仪器制造有限公司;超纯水机,电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,美国 Millipore Simplicity 公司;聚碳酸酯滤膜,孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$,直径 25 mm ,美国 Whatman 公司;Darco® G-60 活性炭,美国 Norit 公司。

2.1.2 试剂 NaNO_3 储备溶液:称取 17 g 烘干的 NaNO_3 溶于水中,加入 65% 的 $\text{HNO}_3\ 1.4\text{ mL}$,用水稀释至 $1\,000\text{ mL}$; NaNO_3 洗涤液:将 NaNO_3 储备溶液用水稀释 20 倍。对氯苯酚校准储备液:用甲醇溶解 72.5 mg 对氯苯酚于 100 mL 容量瓶中;对氯苯酚校准使用液:将对氯苯酚校准储备液用水稀释 40 倍。辐照标准溶液:分别称取氯化钾、溴化钾、碘化钾基准物质(华北地区特种化学试剂开发中心),溶于 100 mL 甲醇中,分装于 10 mL 样品瓶中, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存。亚硫酸钠溶液:称取 $79.0\text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶于水中,用水稀释至 $1\,000\text{ mL}$ 。以上所用试剂均为市售分析纯。

2.2 样品采集与制备

2.2.1 样品采集 水样的采集、运输和贮存均使

用棕色玻璃瓶,并使水样充满整个采样容器以避免样品存在气泡。采集水样若含余氯则立即在每 100 mL 水样中加入 $5\text{ mL } 0.2\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$,并调节水样 $\text{pH}=1.5\sim 2.0$,于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下避光保存。

2.2.2 吸附和洗脱 取经过预处理的 100 mL 水样倒入 250 mL 锥形瓶中,加入 5 mL NaNO_3 贮备液,校准 $\text{pH}<2$,再加入 $40\sim 50\text{ mg}$ 活性炭,将锥形瓶置于振荡器载板上振荡 20 h 以上,用不含氯的聚碳酸酯滤膜抽滤样品,并用 NaNO_3 洗脱液对滤纸上的活性炭进行洗脱,最后用超纯水进行洗脱,将抽干的滤纸小心折叠,封装于聚乙烯膜中,待分析。

2.3 样品中子活化分析

2.3.1 中子活化分析 将已处理好的样品封于聚乙烯跑兔管中,经气路系统送入反应堆中,在中子注量率为 $1\times 10^{12}/(\text{cm}^{-2}\cdot\text{s})$ 下照射 15 min ,冷却 2 min 后立即将滤膜样品移至测量瓶中,用高纯锗探头、多道分析器和计算机组成的微机多道系统分析放射性核素 ^{38}Cl 、 ^{80}Br 、 ^{128}I 的 γ 能谱,计数时间为 15 min 。

2.3.2 标准与空白 氯、溴、碘标准样品的制备过程如下:称取约 40 mg 活性炭放置于聚碳酸酯滤膜中,小心折叠滤膜使活性炭密封,将标准样品储备液通过进样针注入活性炭中,辐照标准样品中氯、溴、碘的含量分别为 $50\text{ }\mu\text{g}$ 、 $10\text{ }\mu\text{g}$ 和 $10\text{ }\mu\text{g}$ 。试验空白为用纯水代替样品,活性炭吸附和洗脱过程均与实际样品一致。

2.3.3 定量计算 水样中的 AOX 含量计算式如下:

$$\rho_{\text{AOX}} = \frac{A_{\text{unk}} - A_{\text{bk}}}{A_{\text{std}}} \times \frac{t_{\text{std}}}{t_{\text{unk}}} \times \frac{m_{\text{std}}}{V_{\text{unk}}} \quad (2)$$

式中 ρ_{AOX} 为样品的可吸附有机卤素含量, $\mu\text{g/L}$; A_{unk} 、 A_{bk} 、 A_{std} 分别为样品、空白和标准样品中卤素的全能峰计数; t_{std} 、 t_{unk} 分别为标样和样品测量活时间; m_{std} 为标准样品中的有机卤素质量, μg ; V_{unk} 为水样体积, L 。

3 结果和讨论

3.1 系统空白值和检测限

系统空白直接关系到测定结果,亦是确定方法检测限的重要参数,其影响因素主要包括试剂、水以及玻璃器皿的洁净程度等^[8-9]。本方法以 100 mL 超纯水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)代替水样,采用振荡吸附法对水样进行吸附,而后进行洗脱和中子活化分析,测得系统空白值。依据空白

平行测定的标准偏差获得该方法对有机氯、溴、碘的检出限分别为 60 ng、15 ng 和 6 ng。

3.2 方法的精密度和准确度

在纯水中加入不同浓度的对氯苯酚溶液,测定的结果列于表 1。由表 1 可知,当 AOX 加标浓度为 $\rho(\text{Cl})=20\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,平均回收率为 99.5%,相对标准偏差为 3.3%;当 AOX 加标浓度为 $\rho(\text{Cl})=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,平均回收率为 97.6%,相对标准偏差为 2.6%。纯水中的加标试验显示,无论是低浓度还是高浓度的 AOX 加标量,试验都取得了满意的结果。

3.3 实际样品测定

采用该方法对深圳市河水、自来水、某医院废水以及某造纸、造浆厂的废水进行了 AOX 测定,结果列于表 2。从表 2 可以看出,多数水质 AOX

含量均呈现 $\text{AOCl}>\text{AOBr}>\text{AOI}$ 的特点。自来水可吸附有机氯的含量与河水相近,可能源自城市供水时的加氯消毒,形成了一定含量的氯代有机物;医院废水中可吸附有机碘的含量较高,这与有机碘在医药领域中的广泛应用有关。另外,造纸和造浆厂污水中的可吸附有机氯含量很高,该行业的 AOX 排放应得到重点控制。

表 1 方法的精密度和准确度
Table 1 Precision and accuracy of standard addition test

加标浓度 (Standard addition)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测量次数 (Measurement times)	回收率 (Recovery)/ %	$s_r/\%$
20	6	99.5	3.3
50	10	102.3	4.2
100	8	97.6	2.6

表 2 水样中 AOX 的中子活化分析结果
Table 2 Determination of AOX in aquatic samples by NAA

水样(Water)	样品数量 (Sample quantity)	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		
		有机氯(AOCl)	有机溴(AOBr)	有机碘(AOI)
自来水(Tap water)	5	8.5~62.3	1.2~10.3	<1
河水(River water)	6	7.5~88.4	3.5~12.6	<1
造纸污水(Paper mill wastewater)	1	1 574.8	42.8	2.7
造浆污水(Pulp mill wastewater)	1	1 685.2	55.6	3.5
医院废水(Hospital wastewater)	1	357.6	18.5	24.7

4 结 论

(1) 中子活化分析可满足同时测定污水中的可吸附有机氯、有机溴和有机碘的要求,是一种快速、简便的 AOX 分析方法。

(2) 中子活化分析测定水体中的 AOX 具有较好的平行性,其相对标准偏差平均在 5% 以下;方法对有机氯、溴、碘的检出限分别为 60 ng、15 ng 和 6 ng。

(3) 造纸、造浆厂和医院废水中的 AOX 需得到重点控制。

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. GB/T 15959—1995 水质可吸附有机卤素(AOX)的测定:微库仑法[S]. 1995.
[2] 曹霞霓,张立尖,张青. 微库仑法测定水中可吸附有机卤素的改进[J]. 中国给水排水,2007,23(4): 79-82.
[3] 国家环境保护总局. HJ/T 83-2001 水质可吸附有

机卤素的测定:离子色谱法[S]. 2001.
[4] 仲维科,徐殿斗,柴之芳,等. 牛奶样品中有机卤素的中子活化分析[J]. 核化学与放射化学,2002,24(2):126-128.
[5] 胡雄星,张文英,韩中豪,等. 水样中可吸附有机卤化物(AOX)的测定[J]. 中国环境监测,2006,22(3):15-16.
[6] Manninen P K G, Hasanen E. Use of Neutron Activationioin Analysis in Determination of Total Organic Chlorine and Bromine[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1993, 167(2): 353-360.
[7] 张鸿,柴之芳,孙慧斌,等. 酸奶中有机卤素污染物的分子活化分析[J]. 核技术,2004,27(10): 749-753.
[8] 美国环保局标准. US EPA Method 1648 Organic Halides in Solid Matrices by Netron Activation Analysis[S]. US: EPA.
[9] 美国环保局标准. US EPA Method 9022 Total Organic Halides (TOX) by Neutron Activation Analysis[S]. US: EPA.