

无氧体系下 ^{60}Co γ 射线辐照法去除水中的二氯乙酸

李林娜 刘远霞 包华影

(北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 采用 ^{60}Co γ 射线辐照不同无氧体系的二氯乙酸稀水溶液,并用离子色谱方法分析辐照前后溶液中的二氯乙酸以及生成的氯离子浓度。通过比较二氯乙酸的去除率以及生成的氯离子浓度,讨论了吸收剂量和辐照气氛对于二氯乙酸去除效果的影响,并根据结果初步推断其作用机理。

关键词 二氯乙酸,无氧体系,辐照降解

中图分类号 O644.22, X592, X52

饮用水氯气消毒技术因其效率高且成本低而被广泛使用,但是在氯化消毒过程能够产生一些具有“致畸、致癌、致突变”作用的消毒副产物(DBPs),如三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等^[1,2]。二氯乙酸是消毒副产物卤乙酸的主要存在方式,并且具有较大的致癌风险^[3]。

目前,水中卤乙酸的去除方法主要有物理方法、生物方法和化学方法等。物理方法^[4,5]主要采用活性炭等吸附整体去除水中卤乙酸,卤乙酸分子不会发生化学降解。生物方法^[6,7]主要使用对卤乙酸具有降解作用的菌类,对其进行筛选、培育和实验。化学方法^[8,9]利用氧化剂分解水中的氯乙酸,文献报道有光照射降解,光催化氧化法等高级氧化法。电离辐射技术是一种高级氧化技术,利用高能射线使水分解,产生的羟基自由基、水合电子等与水中的污染物发生反应,导致其降解。已有文献报道^[10],使用 ^{60}Co γ 直接辐照法、 O_3 氧化法和 ^{60}Co γ 辐照- O_3 联合方法均能有效去除二氯乙酸,并且发现 ^{60}Co γ 辐照- O_3 联合方法去除效果最佳。但是目前无氧体系中, ^{60}Co γ 辐照法去除二氯乙酸的机理研究未见详细报道。本论文利用 ^{60}Co γ 射线在无氧体系中辐照处理二氯乙酸稀水溶液,研究了吸收剂量、辐照气氛等对去除效果的影响,并对其作用机理进行了初步推断。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

二氯乙酸(Dichloroacetic acid, 以下简写

DCAA, AR),百灵威技术有限公司;特丁醇(AR),北京益利精细化学品有限公司;高纯 N_2 ,纯度 99.99%; N_2O ,纯度 95%;实验中配制溶液用水均为经 Milli-Q 处理后的超纯水。

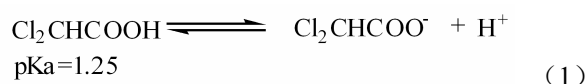
^{60}Co γ 辐射源:北京师范大学的单栅板状源。

离子色谱仪:DX-600IC型色谱,美国戴安(Dionex)公司。精密 pH 计:PHSJ-3F型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

配制浓度为 $1.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (20.0 mg/L) 的 DCAA 水溶液,分别以 N_2 、 N_2 (含 0.1 mol/L 特丁醇)以及 N_2O 饱和和反应体系并辐照,辐照前使用 Fricke 剂量计标定该位置的剂量率。

DCAA 的电离平衡常数为 1.25^[11],存在以下解离,如式(1)所示:



所配制的 DCAA 溶液初始 pH 值是 3.71,在此酸性条件中 DCAA 主要以 $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ 的形式存在,因此可以采用离子色谱(IC)测定辐照前后 $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ 的浓度来表示 DCAA。水溶液中 $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ 和 Cl^- 的离子色谱条件:辐照后溶液采用 Ionpac®AS II 型分析柱进行检测;NaOH 淋洗液(梯度淋洗);流速:0.6 mL/min;抑制器电流:100 mA;数据采集时间:6.5 min;进样量:20 μL 。实验中以峰面积定量计算各离子浓度,DCAA 去除率(%)根据式(2)计算。

北京市科委科技计划项目(Z101103004310001)和国家自然科学基金项目(20973026)资助

第一作者:李林娜,女,1987年1月出生,2009年毕业于聊城大学,北京师范大学化学学院无机化学专业硕士研究生

通讯作者:包华影, E-mail: hybao@bnu.edu.cn

收稿日期:初稿 2012-05-29, 修回 2012-07-17

$$\text{去除率} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

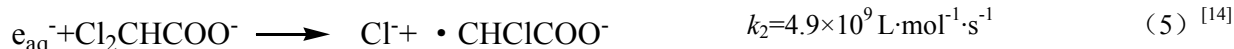
2.1 N_2 饱和 (含有特丁醇) 体系下 DCAA 稀水溶液的辐射降解

在 DCAA 稀水溶液中, 水辐射产生 e_{aq}^- 、 $\cdot OH$ 和 $H\cdot$ 等活性粒子 (如式 3 所示)。

向配制的 DCAA 溶液中加入特丁醇 (0.1 mol/L) 并通入 N_2 饱和, 在此条件下, $\cdot OH$ 自由基被特丁醇

所清除, 特丁醇自身转化为不活泼的自由基 $\cdot CH_2C(CH_3)_2OH$ (见式 4)。因此, 在此体系中, 与 DCAA 发生作用的主要是 e_{aq}^- 和 $H\cdot$ 。

溶液的初始 $pH=3.71$, 此酸性条件下水辐解产生的活性自由基量子产额与中性或碱性条件下略有所差别, $G(e_{aq}^-) \approx 2.7$, $G(H\cdot) \approx 0.5^{[13]}$ 。在此饱和体系中, 推测存在如下反应, 由于 Cl_2CHCOO^- 与 e_{aq}^- 和 $H\cdot$ 的反应速率常数未见报道, 因此在式 (5) 和式 (8) 中, k_2 和 k_5 分别为一氯乙酸与 e_{aq}^- 和 $H\cdot$ 的反应速率常数。



体系中的 $H\cdot$ 浓度小于 e_{aq}^- , 并且以一氯乙酸的反应速率常数作为参考, $H\cdot$ 与 Cl_2CHCOO^- 的反应速率常数远远小于 e_{aq}^- 与 Cl_2CHCOO^- 的反应速率, 故根据竞争反应以及 e_{aq}^- 与 $H\cdot$ 的产额, 此条件下与 Cl_2CHCOO^- 发生反应的主要是 e_{aq}^- 。

图 1 为 N_2 饱和 (含特丁醇) 体系中, 溶液中 DCAA 去除率和生成的氯离子浓度与吸收剂量的关系。

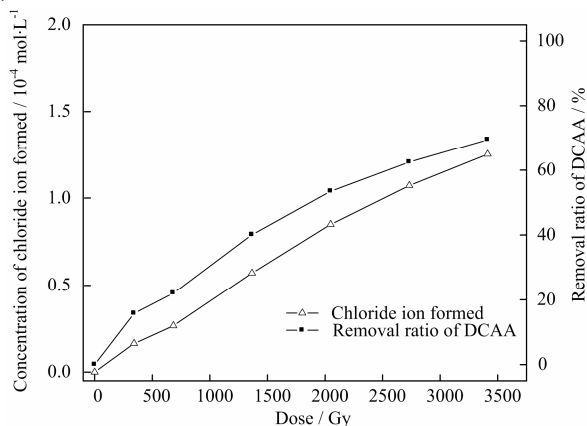


Fig.1 Removal ratio of DCAA and concentration of chloride ion formed with different absorbed doses: DCAA ($1.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), N_2 -saturated (containing $t\text{-BuOH}$ of 0.1 mol/L)

由图 1 可知, 去除率以及生成的氯离子浓度均随着吸收剂量的增大而持续增加。当吸收剂量为

3.41 kGy 时, DCAA 的去除率为 69.45%, 溶液中仍有部分 DCAA 未被降解, 生成的氯离子浓度为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 接近于 $1.55 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的 DCAA 溶液中总的氯含量的一半。

2.2 N_2O 饱和体系下 DCAA 稀水溶液的辐射降解

为了探究水溶液中 $\cdot OH$ 对 DCAA 去除效果的影响, 对 N_2O 饱和的 DCAA 稀水溶液进行辐照。在 N_2O 饱和体系中, 由水辐解产生的 e_{aq}^- 通过式 (10) 转化为 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 浓度随之增加一倍, 其辐射化学产额为变为 $5.4^{[13]}$, 在此体系中与 DCAA 发生反应的自由基主要是 $\cdot OH$ 。

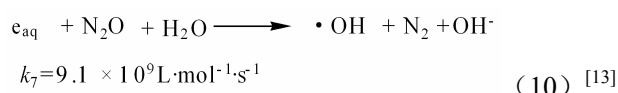


图 2 为 DCAA 去除率及生成的氯离子浓度随吸收剂量的变化。由图 2 可知, N_2O 饱和条件下, 在吸收剂量小于 500 Gy 时, DCAA 的去除率很快上升到一个最大值, 接近 100%。实验剂量范围内, 生成的氯离子浓度随着吸收剂量的增加也逐渐增大, 当吸收剂量大于 1.5 kGy 时, 氯离子生成的浓度趋于恒定; 当吸收剂量为 3.41 kGy 时, 生成的氯离子浓度已达到此浓度的 DCAA 中总的氯含量。表

明 $\cdot\text{OH}$ 与 DCAA 作用能使分子中的 C-Cl 键断裂，使之全部解离生成氯离子。

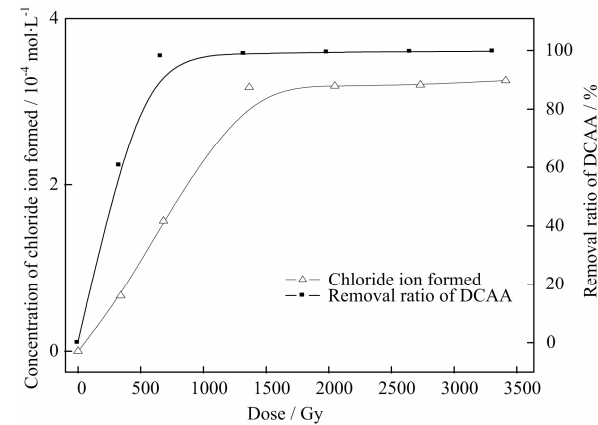


Fig.2 Removal ratio of DCAA and concentration of chloride ion formed with different absorbed doses: DCAA ($1.55\times10^{-4}\text{ mol/L}$), N_2O -saturated

2.3 无氧体系下的降解效果比较与分析

图 3 为在 N_2 饱和、 N_2 饱和（含特丁醇）以及 N_2O 饱和条件下 DCAA 去除率的比较情况。由图 3 可见，在实验剂量范围内，三种无氧体系中 DCAA 的去除率随着吸收剂量的增加而增大， N_2O 饱和体系吸收剂量大于 0.68 kGy 时以及 N_2 饱和体系大于 2.05 kGy 时，DCAA 的去除率均可达到 100%。在相同吸收剂量下，这两种条件下 DCAA 的去除率均远远高于 N_2 （含特丁醇）饱和体系，这说明 $\cdot\text{OH}$ 与 e_{aq}^- 去除 DCAA 的能力不同。

图 4 表示无氧体系中不同辐照气氛对产生的氯离子浓度的影响。由图 4 可知，在三种无氧体系中，生成的氯离子浓度均随着吸收剂量的增加而增大，在 N_2O 饱和、 N_2 饱和体系中，当吸收剂量继续增加时，生成的氯离子浓度逐渐趋于恒定，已达到此浓度的 DCAA 中总的氯含量；并且在实验剂量范围内均高于 N_2 （含特丁醇）体系。

为了进一步比较无氧体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 与 DCAA 作用时的脱氯效果，将不同吸收剂量时各体系辐照后生成的氯离子浓度和已降解的 DCAA 浓度之比列于表 1。由表 1 可以看出三种无氧体系中 $[\text{Cl}^-]/[\text{DCAA}]_{\text{已降解}}$ 的比值均随着吸收剂量的增加而增大，

并且相同吸收剂量下， N_2O 饱和、 N_2 饱和体系中均大于 N_2 （含特丁醇）体系。较大剂量时， N_2O 和 N_2 饱和体系中， $[\text{Cl}^-]/[\text{DCAA}]_{\text{已降解}}$ 可达到 2 左右，说明每分解一个 DCAA 分子大约能生成两个氯离子，即 DCAA 中的 C-Cl 键被破坏后，氯全部以氯离子的形式解离；在 N_2 饱和（含特丁醇）体系中，较大吸收剂量时此比值可达到 1 左右，即在实验剂量范围内，每分解一个 DCAA 分子大约生成一个氯离子。同时推测 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ 反应时还可发生抽氢反应，使得 DCAA 发生降解。

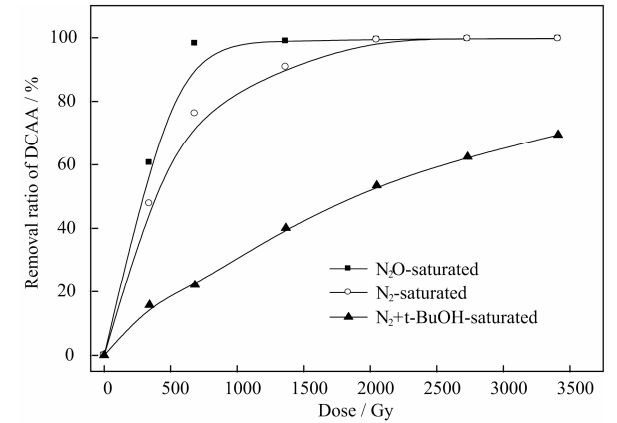


Fig.3 Removal ratio of DCAA in different deaerated aqueous solutions with different absorbed doses: DCAA($1.55\times10^{-4}\text{ mol/L}$)

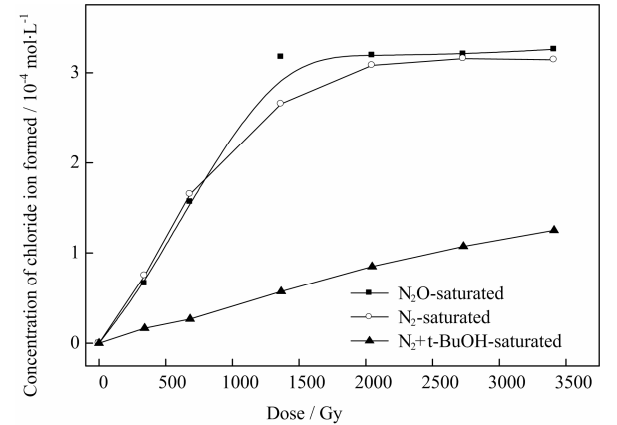


Fig.4 Concentration of chloride ion formed with different absorbed doses in deaerated aqueous solutions: DCAA ($1.55\times10^{-4}\text{ mol/L}$)

Table 1 The ratio of concentrations of Cl^- and DCAA degraded in deaerated aqueous solutions

Absorbed dose / kGy	$[\text{Cl}^-]/[\text{DCAA}]_{\text{degraded}}$		
	N_2O -saturated	N_2 -saturated	$\text{N}_2+t\text{-BuOH}$ -saturated
0.34	0.70	1.02	0.67
0.68	1.03	1.40	0.77
1.37	2.07	1.89	0.92
2.05	2.07	2.01	1.02
2.73	2.07	2.05	1.11

此外,在三种条件下,DCAA溶液辐照后的酸性均随着吸收剂量的增大而增强,原因是辐照后的溶液中生成了比DCAA酸性更强的小分子有机酸和无机酸,使得酸性增强。相同吸收剂量时,溶液的酸性强度均为: N_2O 饱和 $>N_2$ 饱和 $>N_2$ (含特丁醇)饱和。

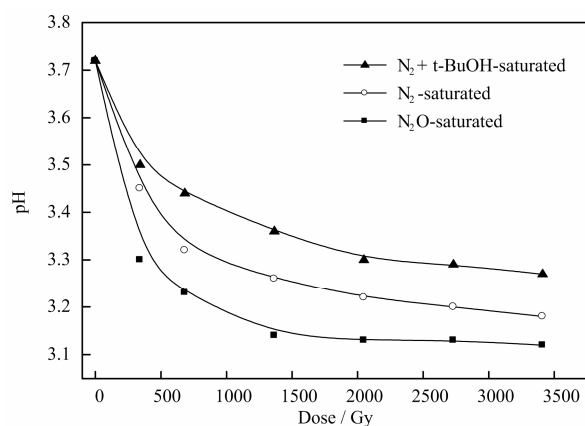


Fig.5 The change of pH values in deaerated aqueous solutions with absorbed dose

3 结论

^{60}Co γ 射线辐照法可以有效去除水溶液中的DCAA。在三种无氧饱和体系中,DCAA去除率和生成的氯离子浓度随着吸收剂量的增加而增大;在相同吸收剂量下, N_2O 饱和及 N_2 饱和体系中DCAA的去除率、生成的氯离子浓度均远大于 N_2 饱和(含特丁醇)体系;且辐照后溶液的酸性均增强。

在实验剂量范围内,三种无氧体系中 $[\text{Cl}^-]/[\text{DCAA}]_{\text{已降解}}$ 的比值均随着吸收剂量的增加而增大。较大剂量时, N_2O 和 N_2 饱和体系中, $[\text{Cl}^-]/[\text{DCAA}]_{\text{已降解}}$ 可达到2左右,表明DCAA中的C-Cl键都发生断裂;在 N_2 饱和(含特丁醇)体系中, $[\text{Cl}^-]/[\text{DCAA}]_{\text{已降解}}$ 可达到1左右。 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 与 $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ 作用时均能使C-Cl键断裂,并且 $\cdot\text{OH}$ 还能与 $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ 发生抽氢反应。

参考文献

- 1 Dalvi A G I, Al-Rasheed R, Javeed M A. Haloacetic acids (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants [J]. *Desalination*, 2000, **129**: 261-271
- 2 叶必雄, 王五一, 杨林生, 等. 饮用水中卤乙酸的研究进展[J]. *卫生研究*, 2006, **35**(3): 373-376
YE Bixiong, WANG Wuyi, YANG Linsheng, *et al.* Study advance on haloacetic acids in drinking water [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2006, **35**(3): 373-376

- 3 向红, 吕锡武. 饮用水中卤乙酸致癌性的研究进展[J]. *安全与环境工程*, 2008, **15**(1): 17-20
XIANG Hong, LÜ Xiwu. Study Advance on Carcinogenicity of Haloacetic Acids in Drinking Water [J]. *Safety And Environmental Engineering*, 2008, **15**(1): 17-20
- 4 Rodriguez M J, Serodes J, Royce D. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant [J]. *Water Research*, 2007, **41**(18): 4222-4232
- 5 曹莉莉, 张晓建, 王占生, 等. 饮用水处理中活性炭吸附卤乙酸的特性[J]. *环境科学*, 1999, **20**(5): 72-75
CAO Lili, ZHANG Xiaojian, WANG Zhansheng, *et al.* Adsorption Characteristics of Haloacetic Acids by Activated Carbon in Drinking Water Treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1999, **20**(5): 72-75
- 6 Xie Y F, Zhou H. Using BAC for HAAs removal-Part 2: Column study [J]. *Journal-American Water Works Association*, 2002, **94**(5): 126-134
- 7 Bavless W, Andrews R C. Biodegradation of six haloacetic acids in drinking water [J]. *Journal of Water And Health*, 2008, **6**(1): 15-22
- 8 Zhang X, Minear R A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water [J]. *Water Research*, 2002, **36**(14): 3665-3673
- 9 汪昆平, 杨敏, 张昱, 等. 饮用水中卤乙酸的氧化分解研究[J]. *水处理技术*, 2006, **32**(7): 16-19
WANG Kunping, YANG Min, ZHANG Yu, *et al.* Oxidative decomposition of haloacetic acids in drinking water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, **32**(7): 16-19
- 10 包华影, 方秀琳, 刘远霞, 等. ^{60}Co γ 辐射法降解二氯乙酸的研究 [EB/OL]. 2006, [2013-02-01]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200611-609>
BAO Huaying, FANG Xiulin, LIU Yuanxia, *et al.* A study of decomposition of dichloroacetic acid by ^{60}Co γ irradiation [EB/OL]. 2006, [2013-02-01]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200611-609>
- 11 尹承烈, 译. 简明化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 520
Interpreted by YIN Chenglie. *Concise Handbook of Chemistry* [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 520
- 12 斯沃罗著 A J. 陈文琇, 贾海顺, 包华影, 译. 辐射化学导论[M]. 北京: 原子能出版社, 1985: 161
Swallow A J. Interpreted by CHEN Wenxiu, JIA Haishun, BAO Huaying. *Radiation chemistry introduction* [M]. Beijing: The Atomic Energy Press, 1985: 161

- 13 吴季兰, 戚生初. 辐射化学 (出版) [M]. 北京: 原子能出版社, 1993: 157-176
WU Jilan, QI shengchu. Radiation chemistry [M]. Beijing: The Atomic Energy Press, 1993: 157-176
- 14 Jortner J, Rabani J. The decomposition of chloroacetic acid in aqueous solutions by atomic hydrogen. I. Comparison with radiation chemical data [J]. Journal of Physical Chemistry, 1962, **66**: 2078-2081
- 15 Hayon E, Allen A O. Evidence for two kinds of "H atoms" in the radiation chemistry of water [J]. Journal of Physical Chemistry, 1961, **65**: 2181-2185

Elimination of dichloroacetic acid in deaerated aqueous solutions by ^{60}Co γ -rays irradiation

LI Linna LIU Yuanxia BAO Huaying

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

ABSTRACT Dichloroacetic acid (DCAA) is one of Haloacetic acids (HAAs) which are the main disinfection by-products (DBPs) produced by drinking water chlorination. The irradiation degradation of DCAA by ^{60}Co γ -rays in different anaerobic dilute aqueous solutions was studied. The concentrations of DCAA and chloride ion in the system were analyzed by IC before and after irradiation. The influences of absorbed dose and irradiation aura on the elimination of DCAA were investigated, respectively, by comparing the removal ratio of DCAA with concentration of chloride ion formed. The irradiation degradation mechanism was deduced preliminary according to the experiment results.

KEY WORDS Dichloroacetic acid, Deaerated systems, Irradiation degradation

CLC O644.22, X592, X52