

微库仑法测定环境水体中可吸附有机卤化物

任丽萍, 宋玉芳, 周启星

(中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程开放研究实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 采用微库仑法研究了环境水体中可吸附有机卤化物的测定方法。实验结果表明, 该方法的最低检测浓度可达 $0.002\text{ mgCl} \cdot \text{L}^{-1}$, 添加标准样品的平均回收率为 $97.9\% \sim 103.8\%$, 变异系数为 $1.38\% \sim 3.19\%$, 依样品不同所需分析运行时间在 $5 \sim 20\text{ min}$ 之间。该方法具有简便、快速, 精密度和准确性高的优点, 适用于环境水体中有机卤化物的分析。

关键词: 可吸附有机卤化物; 微库仑法; 水体

中图分类号: X502 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2002)02 -

A Microcoulometric Method for Determination of Absorbable Organic Halogenides in Environmental Water

REN Li-ping, SONG Yu-fang, ZHOU Qi-xing

(Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China)

Abstract: It has been recognized that absorbable organic halogenides (AOX) is a complex index capable of evaluating the quality of environmental water bodies, and indicate pollution levels in environmental water bodies. Our experimental results showed that the lowest detected concentration by this method could reach to $0.002\text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$, with averaged recoveries by sample spiked of $97.9\% \sim 103.8\%$, and variation coefficient of $1.38\% \sim 3.19\%$, and the run time was between $5 \sim 20\text{min}$, respectively, for different sample analysis. This method is characterized by simplicity, speediness, good accuracy and precision, and is suitable for analysis of organic halogens in environmental water bodies.

Keywords: absorbable organic halogenides; microcoulometric method; water bodies

有机卤化物是国内外环境科学领域重点研究的三类有机污染物(有机卤化物、多环芳烃和杂环化合物)之一。因其具有致畸、致癌和致突变性,已越来越引起人们的广泛关注^[1]。早在1979年,美国国家环保局提出的129种优先控制的污染物中,卤代有机物约占60%^[2]。由于有机卤化物来源广泛,分子量分布范围广(可大于2500),就检测而言,不可能用一种方法同时进行,必须建立一种象COD、BOD、TOC这些通用的、各有侧重的、表示有机卤化物污染水平的参数,来评价水环境受有机卤化物污染状况的综合指标,因此人们提出了可吸附有机卤化物AOX(Adsorbable Organic Halogens)来表征环境水体中有机卤化物。早在20世纪70年代, AOX就被列入德国和荷兰等国的饮用水研究领域,现在联邦德国等西欧国家已制定

了饮用水标准和污水排放标准,以AOX表征的有机卤化物已成为一项国际性水质指标。我国对AOX的研究还刚刚起步^[3]。

本报道为我国环境水体中有机卤化物的痕量检测可参考的分析方法,该分析方法与德国DIN1485和欧洲标准EN1485测定的原理基本相似,采用4个步骤:(1)活性炭吸附浓缩水样;(2)用硝酸盐溶液清洗活性炭;(3)在高温氧化条件下,有机卤化物转化为无机卤化物;(4)卤离子微库仑计法进行水体中AOX的测定。

1 实验部分

1.1 仪器设备

TOX-10型总有机卤素分析仪;自动定量吸样仪;吸附柱: $\varphi 3\text{ mm} \times 40\text{ mm}$;50 μL 微量注射器;氧气:纯度99.70%;氩气:纯度99.98%。

1.2 试剂

收稿日期: 2001 - 05 - 20

基金项目: 中国科学院“百人计划”污染生态化学资助项目

作者简介: 任丽萍(1960—),女,工程师,主要从事污染生态化学方面的工作。

所用试剂均为分析纯;实验用水采用 Milli-Q 超纯水仪制备的水。

1.2.1 样品预处理

0.1 mol · L⁻¹ 亚硫酸钠, 硝酸 $\rho = 1.42 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 活性碳颗粒度为 100 μm , 其空白值小于 0.4 $\mu\text{gCl} \cdot 40 \text{ mgAC}^{-1}$, 5 g NO₃⁻ · L⁻¹ 硝酸钾。

1.2.2 工作池

工作电极: 琼脂桥, 称 0.28 g 琼脂粉和 1.0 g 硝酸钾于 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 水, 加热溶解趁热加入 Counter 室内 10—15 mm 高, 10% 硝酸钾; 参考电极: 1 mol · L⁻¹ 氯化钾, 1 mol · L⁻¹ 硝酸钾; 电解液: 1.35 g 醋酸钠于 850 mL 冰乙酸中, 用水稀释至 1 000 mL, 10% 硝酸钾; 脱水液: 准确量取 95 mL 硫酸 ($\rho = 1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 加入 5 mL 水中; 0.01 mol · L⁻¹ 氯化物标准液: 精密称取 105 °C 干燥 1 h 的氯化钠 (基准试剂) 0.588 4 g 于 1 000 mL 容量瓶中, 加水至刻度。

1.2.3 2,4,6-三氯酚标准溶液

精密称取标准品 0.184 0 g 2,4,6-三氯酚 (色谱纯, 含量 97%) 于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇 (色谱纯) 溶解至刻度。此储备溶液浓度 1 000 mgCl · L⁻¹。将此储备溶液 1 000 mgCl · L⁻¹ 稀释 10 000 倍。即得标准溶液浓度 0.1 mgCl · L⁻¹。

1.3 测定条件

调节外设氧气和氩气压力为 500 kPa; 气体流量: 氧气和氩气混合流量为 250 mL · min⁻¹, 氧气流量为 200 mL · min⁻¹; 氧化燃烧热解炉温: 850 °C; 设定电解电流为 1 mA; 自动反应工作池磁棒转速: 4 档 (保持池内不产生气泡, 以防附在电极表面影响测定结果); 用 10—15 μL 0.01 mol · L⁻¹ NaCl 调整微库仑电位值, 其电位值范围在 180—250 mV 为适, 最佳起始电位为 235—245 mV; 设置自动取样量: 10 mL (根据样品中有机卤化物含量适当取样, 取样量范围在 10—150 mL), 进样速度: 3.3 mL · min⁻¹; 吸附活性炭空白值为 0.2—0.4 μgCl 。

1.4 水样的分析

1.4.1 采样

水样采集后, 需立即酸化处理, 使残渣氯转化为氯化物。在 1 000 mL 水样中加入 1 mL 0.1 mol · L⁻¹ 亚硫酸钠, 加入 1 mL 硝酸, 调节水样的 pH 值 ≤ 2 。应及时分析, 否则放置在 4 °C 保存, 但不能超过 4 d^[4]。分析时水样要放置室温。

1.4.2 制备活性炭柱

用通条将石棉垫入吸附柱底中, 加 40 mg 活性

炭, 再用通条将石棉堵入柱上端以防止活性炭漏出。

1.4.3 活性炭吸附水样

将备好的活性炭柱放在吸收装置中, 于自动定量进样仪上, 让预先设定的 10 mL 水样量通过活性炭柱, 使水样中所含可吸附的有机卤化物被吸附于活性炭中。

1.4.4 清洗去除无机卤化物

将水样通过的活性炭柱放在自动定量进样仪上, 用 10 mL 5 g · L⁻¹ 硝酸钾清洗活性炭柱, 以去除被活性炭吸附的无机卤化物。

1.4.5 测定

用通条将活性炭从柱中取出, 放在石英舟上, 推入 850 °C 热解炉中使活性炭燃烧完全, 工作池自动滴定, 微库仑仪测定卤化氢的质量浓度, AOX 的含量以下式计算:

$$\text{AOX} (\mu\text{gCl} \cdot \text{L}^{-1}) = n - n_0 \cdot \frac{M \cdot n}{F \cdot V}$$

式中: n ——样品测定值, C;

n_0 ——空白值, C;

M ——氯的摩尔质量, $35.45 \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

η ——电解电流效率, 设定为 1;

F ——法拉第常数, $96.487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

V ——所用样品体积, L。

为保证结果的准确, 要分析一个在工作范围内中等浓度 (0.1 mgCl · L⁻¹) 的标准溶液, 以验证全程步骤。

2 结果与讨论

2.1 测定范围

精密吸取 1 000 mgCl · L⁻¹ 标准液 1.0 mL, 于 100 mL 容量瓶中加水至刻度, 配制成 10 mgCl · L⁻¹ 标准中间液。精密吸取 10 mgCl · L⁻¹ 标准液 50.0 mL, 于 500 mL 容量瓶中加水至刻度。即配制成 1 mgCl · L⁻¹ 标准溶液。分别精密吸取 1 mgCl · L⁻¹ 标准液 0.1、0.5、2.5、5.0、15.0、25.0、35.0、50.0 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加水至刻度。配制成浓度为 0.002、0.01、0.05、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 mgCl · L⁻¹ 的系列标准溶液, 分别进行与水样分析相同步骤的测定, 以浓度为横坐标, AOX 含量为纵坐标进行回归分析 (图 1), 其相关系数 $r = 0.99945$ 。结果表明, 水体中 AOX 在线性范围为 0.002—1.0 mgCl · L⁻¹ 之间, 线性关系好。与文献 [5] 报道的测定范围 0.01—0.4 mgCl · L⁻¹ 比较, 本方法的灵敏度增加了 5 倍, 测定上限浓度提

取 4 种试样,1 份试样为 2, 4, 6 - 三氯酚 0.1 mg-Cl · L⁻¹ 标准液, 2 份试样为实验楼管道自来水, 采自不同日期,另一份试样为造纸厂排污水,实验结果(见表 1) 表明, 本方法检测不同水体的变异系数在 1.38%—3.19% 范围,精密度高。

2.3 回收率试验

取 1 种水样, 分别添加两种浓度 2, 4, 6 - 三氯酚的标准物, 实验结果见表 2。本方法的平均回收率 (100.8 ± 3)% 与文献 [5] 报道的平均回收率 (97.8 ± 1)% 比较, 具有较好的准确性。

图 1 2,4,6 - 三氯酚标准曲线
Figure1 The Curve for standard 2, 4, 6 - trichlorophenol

高了 2.5 倍,使之适用范围扩大。

2.2 精密度试验

表 1 精密度试验结果
Table1 The results of precision test

试样	AOX 的浓度/μgCl · L ⁻¹						平均值	标准偏差	变异系数/%	
2,4,6 - 三氯酚标液	105.7	99.3	102.5	101.9	98.9	106.5	100.7	102.21	2.96	2.90
自来水 - 1	72.4	73.9	76.3	70.8				73.35	2.34	3.19
自来水 - 2	80.9	78.5	83.0	82.1				81.13	1.95	2.40
污水	602.5	594.3	607.2	588.7				598.18	8.27	1.38

表 2 回收率试验结果
Table2 Experiment results of recovery rates

本底值 /μgCl · L ⁻¹	添加量 /μgCl · L ⁻¹	测得值 /μgCl · L ⁻¹	回收率 /%	平均回收率 /%	标准偏差	变异系数 /%
72.8	50	125.4	105.2			
72.8	50	122.6	99.6	103.8	3.70	3.57
72.8	50	126.1	106.6			
72.8	700	739.2	95.2			
72.8	700	778.7	100.8	97.9	2.80	2.86
72.8	700	757.4	97.8			

3 结论

(1)用微库仑法测定水体中可吸附有机卤化物简单、快速,灵敏度高,回收率和精密度好。

(2)为我国环境水体中有机卤化物 AOX 的痕量检测提供可参考的分析方法。

(3)本方法采用银离子微库仑滴定法测定卤化物含量, 分析结果 AOX 以等当量的氯离子表示 AOCl、AOBr 的总和。

(4)该 AOX 值对于饮用水而言,可以认为就是总有机卤化物(Total Organic Halogen—TOX)。

参考文献:

[1]金相灿. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社,1990.
[2]Keith L H and Telliard W A. Priority pollutants - A perspective view [J]. *Environ Sci Technol*,1979, **13**: 416 - 423.
[3]皮运正,吴天宝,陈维芳. 可吸附有机卤化物的深度处理实验研究 [J]. 环境污染与防治,2001, **23**(2): 49 - 51.
[4]Banovic J. Personal Communication,1983.
[5]GB/T 15959—1995,水质可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法 [S].