

γ-辐照净化水溶液中亚硝酸盐的研究

顾春晖¹, 郑 正¹, 赵永富², 袁守军¹, 江 芳¹

(1.污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学环境学院,江苏 南京 210093; 2.江苏省农业科学研究院,江苏 南京 210014)

摘 要:以强度为 $1.85\times10^{15}\text{Bq Co}^{60}$ 为辐照源,研究了 γ 射线辐照对于水溶液中的亚硝酸盐的去除效果。结果表明, Co^{60} - γ 射线辐照对于水溶液中的亚硝酸盐具有良好的净化效果,当辐照剂量为 0.5 kGy 时, $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚硝酸盐水溶液可达到完全降解。另外,还做了初始浓度、辐照剂量、初始 pH 值、碱度的影响试验,并对试验结果进行了讨论。 γ -射线辐照节能、高效,是一种有前途的水处理技术。

关键词:亚硝酸盐; γ -辐照; 净化水

中图分类号:X523 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1226-03

Elimination of Nitrite in Water Solution by γ -Ray Irradiation

GU Chun-hui¹, ZHENG Zheng¹, ZHAO Yong-fu², YUAN Shou-jun¹, JIANG Fang¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse of China, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Jiangsu Agriculture Research Institute, Nanjing 210014, China)

Abstract: The elimination of nitrite in water solutions under $1.85\times10^{15}\text{Bq Co}^{60}$ radiation source was studied. The nitrite could be eliminated effectively by Co^{60} , and totally eliminated at 0.5 kGy dose. The factors influencing the elimination, including doses, initial concentrations, initial pH values, and alkalinities were analyzed. The efficiencies of elimination increased with the doses increase, and doses of $0.3\sim0.5\text{ kGy}$ were enough to achieve satisfied elimination results for the solutions with $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations of $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, needn't increase further. At the same doses, the elimination rate decreased with the initial nitrite concentration increasing, but no significant differences in the elimination effects were found among them. Lower initial pH value and higher alkalinity improved the elimination of nitrite, probably since they were in favor of the producing of H_2O_2 that performed mainly for the elimination. Due to the producing of H_3O^+ during the irradiation process, the pH value of solutions decreased greatly after irradiation.

Keywords: nitrite; γ -radiation; elimination

目前许多国家的地下水都已受到亚硝酸盐的污染,并存在日益恶化的趋势。亚硝酸盐是亚铁血红蛋白症的病原体。它可使人体内正常的低铁血红蛋白转化成高铁血红蛋白,使血液失去携氧能力,出现缺氧症状。更为严重的是亚硝酸可与仲胺类化合物反应生成 N-亚硝基胺, N-亚硝基胺是可疑致癌物。因此早在 20 世纪 70 年代起,世界上一些先进国家就已将亚硝酸盐、亚硝基化合物列入“控制名单”之中^[1],地下水

中的亚硝酸盐的去除问题已成为人们日益关注的焦点。本文采用 γ -辐照的方法净化水溶液中的亚硝酸盐,通过改变辐照剂量、初始浓度、初始 pH 值以及碱度等研究其净化效果及对净化的影响。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

亚硝酸盐标准溶液:准确称取亚硝酸钠 1.232 g ,用二次蒸馏水溶解,加氯仿 1.0 mL 和氢氧化钠 1 粒,用重蒸水稀至 $1\,000\text{ mL}$,得 $\text{NO}_2^-\text{-N } 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准贮备液,临用时稀释成 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准使用液; $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{AR})$, 30% 双氧水 (AR)。

1.2 仪器

收稿日期:2004-12-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10275034)

作者简介:顾春晖,女,南京大学环境工程硕士研究生,主要研究方向为饮用水消毒副产物的处理研究。

联系人:郑 正 E-mail:zzheng@nju.edu.cn

UV9200 型紫外可见分光光度计,6171 型 pH 计。
辐照源:江苏省农业科学研究院辐照中心 Co⁶⁰ 辐
射源,源强度为 1.85×10¹⁵Bq。

1.3 试验方法

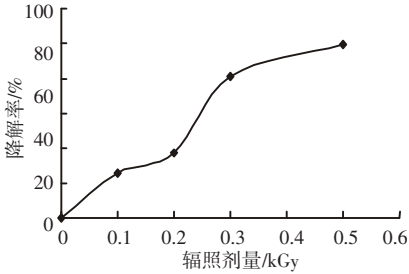
在装有亚硝酸盐水溶液的 50 mL 比色管中,依次
加入 1 g·L⁻¹ 中性红溶液 0.5 mL,混匀,再加 6 mol·L⁻¹
盐酸 1 mL,稀释至 25mL 刻度,摇匀。放置 10 min 后,
用 1 cm 石英杯,以试剂空白作参比,在 350 nm 处测
定吸光值,用标准曲线法得出亚硝酸盐氮的含量。

2 试验结果与分析

2.1 亚硝酸盐 γ-辐照去除效果与影响因素

2.1.1 辐照剂量

以二次重蒸水配制的 NO₂⁻-N 浓度为 0.25 mg·L⁻¹
的亚硝酸盐水溶液,在 0.1、0.2、0.3、0.5kGy 的 Co⁶⁰-γ
射线的辐照下,NO₂⁻-N 的去除效果如图 1。



NO₂⁻-N 浓度为 0.25 mg·L⁻¹
图 1 辐照剂量对辐照效果的影响

Figure1 Effect of dosages on nitrite degradation at NO₂⁻-N
concentration of 0.25 mg·L⁻¹

由图 1 可以很明显地看到,辐照剂量越高,去除
率越高。在 0.1kGy 的辐照剂量下,去除率为 25.38%,
而在 0.3kGy 的辐照剂量下,取得了较理想的 81.50%
的去除率,当辐照剂量达到 0.5kGy 时,NO₂⁻-N 的去
除率为 99.69%,接近完全净化。辐照剂量对辐照效果有
明显的影响,对于所给定浓度的亚硝酸盐水溶液,
0.3~0.5kGy 的辐照剂量可以取得比较满意的去除率,
进一步再提高辐照剂量并无意义。

2.1.2 初始浓度

以二次重蒸水配制 NO₂⁻-N 初始浓度分别为 0.1、
0.2、0.3、0.4 mg·L⁻¹ 的亚硝酸盐水溶液,以 0.5kGy 的
Co60-γ 射线辐照,NO₂⁻-N 的去除效果如图 2 所示。

从图 2 可见,对于低浓度的亚硝酸盐水溶液,在
0.5kGy 的辐照剂量下,NO₂⁻-N 已经完全去除,在 0.3

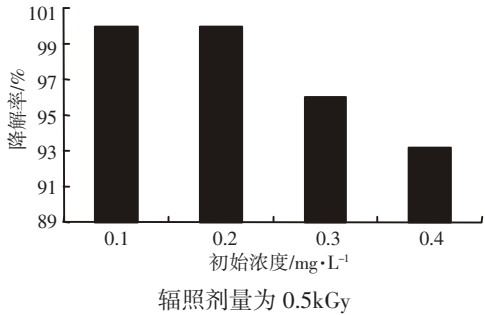


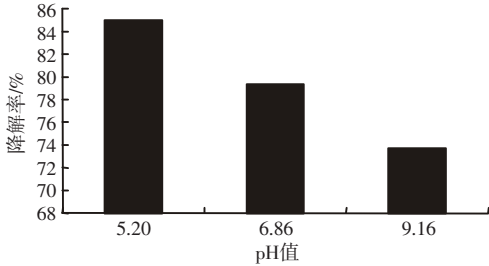
图 2 亚硝酸初始浓度对辐照效果的影响

Figure 2 Effect of initial nitrite concentration on degradation at
radiation dosage of 0.2kGy

mg·L⁻¹ 的 NO₂⁻-N 下,去除率为 96.06%,在 0.4 mg·L⁻¹
NO₂⁻-N 的较高浓度下,去除率为 93.19%。即亚硝酸盐
初始浓度越低,去除效果越高,但是不同初始浓度的
亚硝酸盐水溶液在 0.5kGy 的辐照剂量下均取得了较
理想的去除效果,初始浓度并没有显著地影响去除效
果。

2.1.3 初始 pH 值

以二次重蒸水配制 NO₂⁻-N 初始浓度为 0.25 mg·
L⁻¹ 的亚硝酸盐水溶液,用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节反应
液的初始 pH 值分别为 5.20、6.86、9.15,以 0.3kGy 的
Co⁶⁰-γ 射线辐照,NO₂⁻-N 的去除效果如图 3。



NO₂⁻-N 浓度为 0.25 mg·L⁻¹,辐照剂量为 0.3kGy

图 3 亚硝酸盐水溶液初始 pH 值对辐照效果的影响

Figure 3 Effect of initial pH value on nitrite degradation at nitrite
concentration of 0.25 mg·L⁻¹ and radiation dosage of 0.3kGy

从图 3 可以看出,酸性环境下去除效果较好。配
制浓度为 0.25 mg·L⁻¹,pH 值分别为 1.42、2.23、4.86
的亚硝酸盐水溶液,放置 1.5 h 后,分别测定亚硝酸盐
的浓度,结果发现,亚硝酸盐的含量没有发生变化,说
明初始 pH 值对辐照效果的影响主要是由于影响了
自由基的种类与数量。

已知 $H_2O \Rightarrow e_{aq}^-(2.6) + H \cdot (0.55) + OH \cdot (2.7) + H_2(0.45) +$
 $H_2O_2(0.71) + H_3O^+ + (2.6)^{[2]}$,

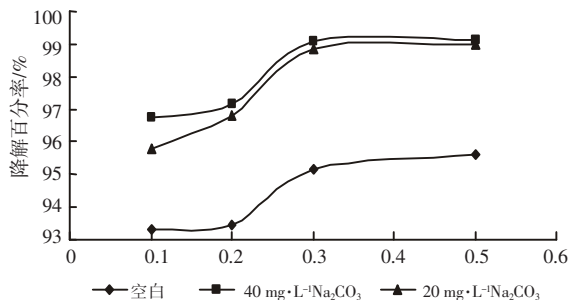
括号中的数字表示每吸收 100eV 的能量时,水

中产生的各种自由基的数量。

对亚硝酸盐的去除主要利用还原性自由基 e_{aq}^- , 而 $e_{aq}^- + H^+ \rightarrow H\cdot$, 该自由基反应的动力学常数是 $2.3 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此 $[H^+]$ 水平的降低能够促进 e_{aq}^- 与其它物质的自由基反应的进行。

2.1.4 碱度

以二次重蒸水配制的 NO_2^- -N 浓度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸盐水溶液, 在 Na_2CO_3 浓度分别为 0、20、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 以 0.1、0.2、0.3、0.5 kGy 的 Co^{60} -γ 射线辐照, NO_2^- -N 的对照去除效果如图 4 所示。

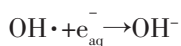


NO_2^- -N 浓度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

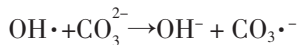
图 4 CO_3^{2-} 对亚硝酸盐水溶液的辐照效果的影响

Figure 4 Effect of CO_3^{2-} on nitrite degradation at NO_2^- -N concentration of $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

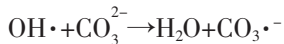
由图 4 可见, CO_3^{2-} 浓度越高, 辐照效果就越好。这是由于 CO_3^{2-} 既与 H_3O^+ 反应, 减少 H_3O^+ 对 e_{aq}^- 的抑制作用^[3], 而同时根据以下反应:



$$k = 3.1 \times 10^{10} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}), T = 295 \text{ K}$$



$$k = 3.9 \times 10^8 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}), T = 292 \text{ K}$$

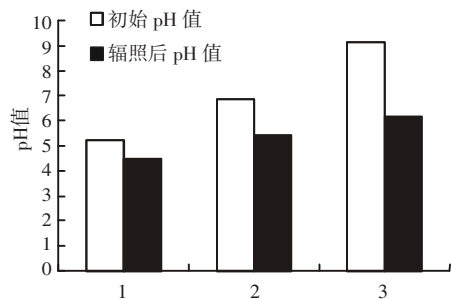


$$k = 8.5 \times 10^6 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}), T = 292 \text{ K}$$

CO_3^{2-} 有效地淬灭了 $\text{OH}\cdot$, 降低 $\text{OH}\cdot$ 与自由基结合反应, 其净效应是增加自由基, 提高了去除效果。在 0.2~0.3 kGy 辐照剂量时, CO_3^{2-} 的浓度的增加对去除效果有比较明显的影响, 而在辐照剂量加大时, 自由基浓度显著增加, CO_3^{2-} 的浓度的增加对去除效果影响不明显。

2.2 辐照前后溶液 pH 值的变化

以二次重蒸水配制的 NO_2^- -N 浓度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸盐水溶液, 在 0.3 kGy 的 Co^{60} -γ 射线辐照下, pH 值的变化图 5 所示。



NO_2^- -N 浓度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 辐照剂量为 0.3 kGy

图 5 亚硝酸盐水溶液辐照前后溶液 pH 值的变化情况

Figure 5 Changes of pH value before and after irradiation at nitrite concentration of $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and radiation dosage of 0.3 kGy

由图 5 可以看出, 在辐照后, 溶液的 pH 值均出现了不同程度的降低, 辐照剂量越高, pH 值下降越多, 原因是辐照过程由于反应 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow e_{aq}^- (2.6) + \text{H}\cdot (0.55) + \text{OH}\cdot (2.7) + \text{H}_2 (0.45) + \text{H}_2\text{O}_2 (0.71) + \text{H}_3\text{O}^+ (2.6)^{[2]}$, 产生了大量的 H_3O^+ , 从而引起溶液 pH 值下降。

3 结论

γ-射线辐照能有效净化水溶液中的亚硝酸盐, 去除率随着辐照剂量的增大而增大, 而初始浓度越大, 相同辐照剂量下的去除率就越低。较高的碱度和较低的 pH 值能够促进亚硝酸盐的净化, 辐照后溶液的 pH 值有大幅下降。经辐照处理后, 水溶液中的部分亚硝酸盐会转变成氮氧化物 (NO_x) 释放到大气中。水源水中的亚硝酸盐含量一般不超过 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级, 相对于矿物燃烧、有色金属冶炼、酸碱工业、机动车排放、氮肥的反硝化作用等主要污染源所排放的 NO_x , 水源水或者饮用水辐照后所形成的 NO_x 不会造成严重的大气污染。γ-射线辐照节能、高效, 是一种有前途的水处理技术。

参考文献:

- [1] 王雅心, 尚邦懿. 饮用水中亚硝酸盐产生的研究[J]. 环境科学研究, 1993, 1: 44-47.
- [2] Borrelly S I, Cruz A C, Mastro N L D, et al. Radiation Processing of Sewage and Sludge[J]. A Review, Progress in Nuclear Energy, 1998, 33 (1/2): 3-21.
- [3] Schmelling D, Poster D, Chaychain M, et al. Applications of ionizing radiation to the remediation of materials contaminated with heavy metals and polychlorinated biphenyls [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998, 52(1-6): 371-377.