

固相萃取-离子色谱法测定饮用水中的痕量卤代乙酸

孙迎雪, 黄建军, 顾 平

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:建立了固相萃取-离子色谱(SPE-IC)测定饮用水中痕量卤代乙酸(HAAs)(包括一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)的方法。固相萃取采用Lichrolut EN SPE柱来进行痕量待测物的预浓缩(25倍)和基体杂质的消除,用NaOH(10 mmol/L)洗脱;色谱分离采用亲水性、高容量、氢氧化物选择型阴离子交换柱Dionex IonPac AS16(250 mm ×4 mm i.d.),以NaOH为流动相进行浓度梯度淋洗,淋洗速度为0.8 mL/min,电导检测,进样量为500 μL。结果表明,用SPE-IC法测定HAAs,一溴乙酸的检测限为12.5 μg/L,其余4种HAAs的检测限为0.38~1.69 μg/L。该法可实现对饮用水中痕量卤代乙酸的测定。

关键词:固相萃取;离子色谱;梯度淋洗;痕量卤代乙酸;饮用水

中图分类号:O 658 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-8713(2006)03-0298-04 **栏目类别:**研究论文

Determination of Trace Haloacetic Acids in Drinking Water Using Ion Chromatography Coupled with Solid Phase Extraction

SUN Yingxue, HUANG Jianjun, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The combined solid phase extraction (SPE)-ion chromatography (IC) method was developed for the analysis of trace haloacetic acids (HAAs) in drinking water. The tested HAAs included monochloroacetic acid (MCAA), dichloroacetic acid (DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), monobromoacetic acid (MBAA) and dibromoacetic acid (DBAA). For trace determination of HAAs in real drinking water samples, conditions of Lichrolut EN SPE cartridge were investigated for HAAs preconcentration and matrix elimination. Elution was carried out by 2 mL of sodium hydroxide (10 mmol/L) with the flow rate of 2 mL/min. The Dionex IonPac AS16 column (250 mm ×4 mm i.d.), a high capacity and hydroxide-selective anion-exchange column designed for the determination of polarizable anions, was chosen for chromatographic separation. HAAs were analyzed with a concentration gradient of NaOH with the flow rate of 0.8 mL/min and detected by suppressed conductivity. A 500 μL sample loop was used. The detection limits of this SPE-IC method for MCAA, DCAA, DBAA and TCAA were 0.38 - 1.69 μg/L and MBAA was 12.5 μg/L under 25-fold preconcentration. The results demonstrate that the method is suitable for the analysis of trace haloacetic acids in drinking water.

Key words: solid phase extraction (SPE); ion chromatography (IC); gradient elution; trace haloacetic acids; drinking water

卤代乙酸(haloacetic acids, HAAs)是饮用水消毒时氯与水中共存的天然有机物反应生成的一类消毒副产物,具有潜在的致癌性,其环境毒性不断得到毒理学和生物学的证实^[1-2],是国际上进行饮用水水质评价的重要指标之一。其中一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)和二溴乙酸(DBAA)的含量之和为通常水质标准中的HAAs含量。发达国家已经先

后将HAAs列入了本国饮用水水质监测项目,美国环保署(US EPA)公布实施的第一阶段控制法案^[3]中规定HAAs的最大允许质量浓度为60 μg/L。

目前用于测定饮用水中HAAs的标准方法有衍生气相色谱法和气相色谱-质谱法(GCMS)^[4-5],其中衍生测定法具有灵敏度高、准确性好等优点,但是所用的衍生试剂有较强的毒性;GCMS虽然可获得较低的检测限,但设备昂贵,难以普及。由于

收稿日期:2005-07-20

第一作者:孙迎雪,女,博士研究生,Email: syingxue@126.com.

通讯联系人:顾 平,男,教授,博士生导师, Tel: (022) 27405059, Email: guping@tju.edu.cn.

基金项目:国家“十五”高技术研究发展计划(“863”计划)资助项目(2003AA601130).

HAA_s是一种极性亲水性的中等强度酸,在饮用水(通常 pH ④ 6)中可完全离解,呈离子状态,因此,近年来出现了不同的用离子色谱(IC)测定 HAA_s的方法^[6-9]。但离子色谱直接测定饮用水中的 HAA_s时,由于所用电导检测器为非选择性检测器,测定时易受到样品基体中其他离子的干扰,检测灵敏度较低,较难实现饮用水中的痕量卤代乙酸测定。本文先对水样中的 HAA_s用固相萃取(SPE)柱进行预浓缩(25倍),然后采用亲水性的阴离子交换色谱柱在大体积进样、梯度淋洗方式下测定了饮用水中的 HAA_s。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dionex-600型离子色谱仪,配有 GP50梯度泵、ED50电导检测器和 ChromeleonTM 色谱工作站; Milli-Q 超纯水系统(Millipore,美国); LiChrolut EN SPE 柱(200 mg, 3 mL, Merk, 德国); Dionex On-guard II cartridges IC-Ba、IC-Ag、IC-H 净化柱(美国, 2.5 mL)。

一氯乙酸(99.5%)、二氯乙酸(98.3%)、三氯乙酸(99.0%)、一溴乙酸(99.0%)、二溴乙酸(98.0%)(Chem Service, 美国); 氢氧化钠淋洗液(Fluka, 德国); 甲醇(Fisher Chemicals, 美国); F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 标准溶液(国家标准物质研究中心, 北京); 其他试剂均为国产优级纯; 所用溶液均由电阻率为 $18.3\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

1.2 色谱条件

Dionex IonPac AS16 阴离子分离柱(250 mm $\times$ 4 mm i.d.), AG16 阴离子保护柱(50 mm $\times$ 4 mm i.d.), ASRS-ULTRA 型阴离子抑制器(4 mm)。以 NaOH 为流动相进行浓度梯度淋洗, 淋洗速度为 0.8 mL/min, 梯度淋洗程序: ① 0~7 min, NaOH 浓度为 3.5 mmol/L; ② 7~9 min, NaOH 浓度为 3.5~4.0 mmol/L; ③ 9~13 min, NaOH 浓度为 4.0 mmol/L; ④ 13~18 min, NaOH 浓度保持在 4.0~4.5 mmol/L; ⑤ 18~30 min, NaOH 浓度为 4.5~20 mmol/L; ⑥ 30~45 min, NaOH 浓度保持在 20 mmol/L, 测定在 45 min 内完成, 然后持续 10 min, 使 NaOH 浓度由 20 mmol/L 降为 3.5 mmol/L。进样量为 500 μL ; 柱温为室温; 电导检测, 电流为 50 mA; 以峰高定量。

1.3 水样的预处理

固相萃取柱在使用前依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 硫酸(0.2 mol/L)进行活化和酸化处理, 将已酸化

的水样(50 mL)以 2 mL/min 的速度上样, 对已富集待测物的 LiChrolut EN 小柱先用 1 mL 超纯水清洗, 洗去部分干扰性的样品基体成分, 再用 2 mL NaOH(10 mmol/L)以 2 mL/min 的速度洗脱目标化合物并收集萃取液, 最后将萃取液依次经过 IC-Ba、IC-Ag、IC-H 净化柱(使用前用 10 mL 的超纯水活化)和 0.22 μm 水系过滤膜, 待用。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

IonPac AS16 分离柱具有极强的亲水性, 是高容量的氢氧化物选择型阴离子交换柱, 可以从常规无机阴离子(如水样中大量的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})中分离出痕量的 HAA_s, 并确定其浓度。由于 F^- 、 Cl^- 和 MCAA 是弱保留离子, 用低浓度的淋洗液即可以分离; 而 TCAA 为强保留的离子, 对 IC 固定相有较强的亲和作用, 必须用对固定相亲和力更强的淋洗离子才能将其洗脱下来; 因此, NaOH 和超纯水组成的淋洗液是首选。而且, 在被测物中 MBAA 和 Cl^- 、DCAA 和 NO_3^- 对 AS16 分离柱几乎有相同的亲和力, 因而很难有效地分离。本研究采用梯度程序, 在 45 min 内分离出了 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA 以及 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等饮用水中常见的 5 种阴离子(见图 1)。实验中还尝试用甲醇作淋洗液有机改进剂改变离子交换的选择性、提高分离度^[8], 但并没有得到满意的效果, 反而引起较大的基线波动。

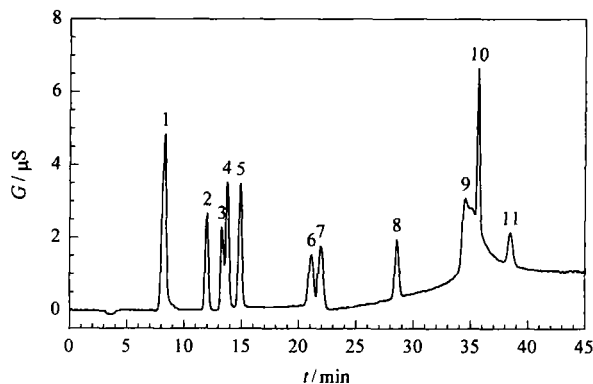


图 1 HAA_s和 5 种阴离子混合标准液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of mixed solution of HAA_s and five standard anions

1 F^- (0.05 mg/L); 2 MCAA (0.51 mg/L); 3 Cl^- (0.05 mg/L); 4 MBAA (1.50 mg/L); 5 NO_2^- (0.25 mg/L); 6 NO_3^- (0.20 mg/L); 7 DCAA (0.73 mg/L); 8 DBAA (0.79 mg/L); 9 system peak; 10 SO_4^{2-} (0.05 mg/L); 11 TCAA (0.605 mg/L).

2.2 固相萃取条件的选择

考虑到分析实际水样时存在大量阴离子如 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的干扰, 对于含量为 sub-

μg/L 的 HAA_s 的测定常会出现令人不满意的结果,难以进行定性定量分析。LiChrolut EN 固相萃取小柱的填料为苯乙烯-乙烯基苯共聚物 (PS-DVB),呈不规则形状,其粒径分布为 40~120 μm,由于其具有非常大的比表面积 (大约为 1 200 m²/g)、载量是普通反相 C18 载量的十几倍、对于极性有机化合物有非常优越的吸附容量、无 pH 范围的限制以及洗脱所需要的溶剂量低等优点,已成为萃取 HAA_s 较好的选择^[10]。Martinez 等人^[11]的研究表明,在 4 种富集 HAA_s 的吸附剂中, LiChrolut EN SPE 柱的回收率高于其他 3 种 (LC-SAX、Envi-Carb 和 Oasis HLB),因此本研究采用 LiChrolut EN 进行 HAA_s 的富集。

由于 HAA_s 的 pK_a 值在 0.65 和 2.86 之间,说明 HAA_s 只有在强酸性的条件下才以质子化的形式存在^[7];通过对比 Loos 等^[10]和 Martinez 等^[11]的实验研究结果,发现在水样的 pH 值小于 0.5 时,采用 SPE 柱萃取 HAA_s 能得到最佳回收率;实验中我们发现在色谱分离时,与 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 相比, SO₄²⁻ 对 HAA_s 的干扰较小。因此,首先用一定浓度的硫酸对水样进行酸化,使其 pH 值小于 0.5,保证 HAA_s 以质子化形式被萃取。萃取流速是固相萃取过程中一个重要的影响因素,如果流速太快,各组分与吸收介质不能充分接触,从而造成样品中组分得不到分离,发生穿透,回收率下降。实验中分别尝试了 1、2 和 3 mL/min 的萃取流速对萃取效果的影响,发现 2 mL/min 时回收率最高。对于洗脱液的选择,分别

用甲醇 (50%)^[11]、NaOH (10 mmol/L)^[6] 进行了实验,其中 2 mL NaOH (10 mmol/L) 有较高的回收率。

在选定 2 mL/min 萃取流速和 2 mL NaOH (10 mmol/L) 作洗脱液的条件,实验得到 LiChrolut EN 对 DCAA、TCAA 和 DBAA 的回收率为 80%~91%,MCAA 为 76.1%,MBAA 为 63.5%;其相对标准偏差 (RSD) 为 1.92%~4.08% (n = 7)。而且实验发现 LiChrolut EN 对 NO₃⁻ 的保留较弱,消除了测定饮用水时 NO₃⁻ 对 DCAA 测定的干扰,同时经过 LiChrolut EN 小柱固相萃取后,其他阴离子的干扰也大大减小。

2.3 方法的线性和灵敏度

为提高检测灵敏度,降低被测组分的检出限,本实验采用大体积进样 (500 μL)^[8] 方式。在优化的 SPE 与 IC 条件下,配制浓度分别为 0.05、0.075、0.1、0.25、0.5、0.75、1.0 μmol/L 的 HAA_s 水溶液,按“1.3 节方法操作,每个浓度点做 3 次平行实验,制作 HAA_s 的标准曲线。以 HAA_s 的峰高 (Y) 对其质量浓度 (X, μg/L) 进行线性回归,得到线性方程 Y = aX + b (a、b 分别见表 1 中的 Slope 和 Intercept),从表 1 中各标准溶液的相关系数 (r²) 可以看出在 0.05~1.0 μmol/L 线性范围内, HAA_s 的质量和峰高呈良好的线性关系。

方法的灵敏度以 3 倍信噪比为判断标准^[12],通过实验测得检测限除 MBAA 为 12.5 μg/L,其余 4 种 HAA_s 的检测限为 0.38~1.69 μg/L (见表 1)。

表 1 用 SPE-IC 检测 HAA_s 方法的重复性、线性和检测限
Table 1 Reproducibility, linearity and detection limits of HAA_s by SPE-IC method

Analyte	Reproducibility (RSD) /% (n = 10)		Linear range ¹⁾ / (μg/L)	r ²	Slope	Intercept	Detection limit/(μg/L) (S/N = 3)
	retention time	peak height					
MCAA	0.5	1.4	4.72 - 94.5	0.996	0.114	-0.013	0.55
MBAA	0.4	2.5	6.95 - 139	0.995	0.039	0.113	12.5
DCAA	0.3	3.4	6.40 - 128	0.992	0.032	-0.024	1.69
DBAA	0.1	2.0	10.9 - 218	0.994	0.049	-0.071	0.38
TCAA	0.1	3.1	8.18 - 163	0.998	0.034	0.047	0.72

1) Based upon a 25-fold preconcentration.

2.4 回收率和精密度

采用标准加入法测定了本方法的回收率。分别取空白水样各 50 mL,加入不同量的 HAA_s 标准溶液,使其浓度达到 0.1、0.25 和 0.5 μmol/L,按“1.3 节方法操作,每个浓度点做 3 次平行实验,取平均值,根据标准曲线进行计算,测定回收率,并计算其相对标准偏差 (RSD),结果见表 2。

2.5 实际水样的测定

2.5.1 水样的采集和预处理

水样采自某市 5 个区供水管网末端水龙头。取

样前先匀速放水 3 min,然后用聚乙烯瓶取样,置于 4 °C 下避光保存,依“1.3 节所述方法进行预处理。

要完全量化实际水样中的 HAA_s,必须降低其中的 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度,因此在将水样萃取后,再依次通过 IC-Ba、IC-Ag、IC-H 净化柱去除 Cl⁻ 和 SO₄²⁻。文献 [13] 报道, IC-Ba 柱对 SO₄²⁻ 的去除率达到 50%, IC-Ag 柱对 Cl⁻ 的去除率达到 98%,使用 IC-H 柱是为了吸附泄漏的 Ba²⁺ 和 Ag⁺,保护 IC 分离柱。本实验考察了这 3 个依次串联的净化小柱对 HAA_s 的回收率, (见表 3),可以看出它们对 HAA_s 没有保留。

表 2 回收率测定结果 (n = 3)
Table 2 Recovery and precision for HAA s (n = 3)

HAA s	Spiked / (μg/L)	Found / (μg/L)	Recovery / %	RSD / %
MCAA	9.45	8.88	93.90	4.08
	23.65	22.56	95.40	3.65
	47.25	44.26	93.70	3.32
MBAA	13.90	12.08	86.90	5.40
	34.75	31.25	89.90	2.28
	69.50	57.22	82.33	2.69
DCAA	12.80	12.05	94.00	3.36
	32.00	30.58	95.60	1.12
	64.00	61.23	95.80	2.21
DBAA	21.80	20.23	92.80	2.55
	54.50	54.38	99.80	3.28
	109.00	106.23	97.50	1.17
TCAA	16.35	15.40	94.20	1.92
	40.88	38.02	93.00	2.89
	81.75	77.56	94.80	2.45

表 3 净化小柱对于 HAA s 的回收率 (n = 3)
Table 3 Recovery and precision of HAA s after treatment
with clean cartridges (n = 3)

Analyte	Recovery /%	RSD /%
MCAA	98.8	1.29
MBAA	86.5	1.13
DCAA	101.2	2.86
DBAA	100.0	1.88
TCAA	97.2	2.90

2.5.2 水样的测定

如将水样不经固相萃取而依次通过 IC-Ba、IC-Ag 和 IC-H 净化柱和 0.45 μm 水系过滤膜进样,实验发现 5 个采样点的水样中的 HAA s 均不被检出,如图 2-a 所示 (以 A 取样点为例),可见用离子色谱

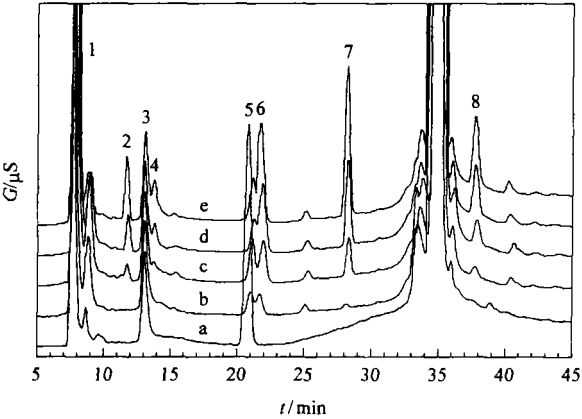


图 2 实际水样 (取水点 A) 中 HAA s 的测定及其加标色谱图
Fig.2 Chromatogram of standard addition of HAA s in
tap water of sampling spot A

a. sample water without SPE; b. sample water with pre-concentrated 25-fold using SPE; c - e. spiked samples (0.1, 0.25 and 0.5 μmol/L HAA s) with pre-concentrated 25-fold using SPE.

Peak identifications: 1. F⁻; 2. MCAA; 3. Cl⁻; 4. MBAA; 5. NO₃⁻; 6. DCAA; 7. DBAA; 8. TCAA.

测定饮用水中痕量的 HAA s,水样的预浓缩是必要的。图 2-b 所示的是经过固相萃取预浓缩 25 倍的水样,而图 c、d、e 分别是该水样加标 HAA s 为 0.1, 0.25 和 0.5 μmol/L 固相萃取后的色谱图。水样检测结果见表 4,各取样点的 HAA s 总量均小于 70 μg/L,其中 MBAA 均未检出。

表 4 不同取水点水样中 HAA s 的含量
Table 4 Contents of HAA s in tap water from
different sampling spots

	MCAA	MBAA	DCAA	DBAA	TCAA	Total HAA s
Sampling spot						μg/L
A	2.21	-	48.65	3.56	12.04	66.46
B	-	-	32.01	10.20	20.39	63.11
C	-	-	9.73	1.53	6.52	17.78
D	-	-	2.04	0.628	16.13	18.80
E	3.12	-	24.26	5.34	12.27	44.99

3 结论

本文建立了固相萃取与离子色谱联合测定饮用水中 HAA s 的方法,经过固相萃取预浓缩 25 倍后,MBAA 的检出限为 12.5 μg/L,其余 4 种 HAA s 的检测限为 0.38~1.69 μg/L,准确度和精密度等测定结果符合一般分析的要求,该法可实现对饮用水中痕量卤代乙酸的测定。

参考文献:

[1] Hanson M L, Solomon K R. Environmental Pollution, 2004, 130: 371
[2] Rodriguez M J, Serodes J B, Levallois P. Water Research, 2004, 38: 4367
[3] US EPA. National Primary Drinking Water Regulation: Interim Enhanced Surface Water Treatment, 1998, 63 (241): 69477
[4] Hodgeson J W, Collins J, Barth R E. EPA Method 552.0, Revision 1.0. Cincinnati (OH, USA): National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1990
[5] Munch D J, Munch J W, Pawlcek A M. EPA Method 552.2, Revision 1.0. Cincinnati (OH, USA): National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1995
[6] Barron L, Paull B. J Chromatogr A, 2004, 1047: 205
[7] Paull B, Barron L. J Chromatogr A, 2004, 1046: 1
[8] Liu Yongjian, Mou Shifen. J Chromatogr A, 2003, 997: 225
[9] Barron L, Nesterenko P N, Paull B. J Chromatogr A, 2005, 1072: 207
[10] Loos R, Barcelo D. J Chromatogr A, 2001, 938: 45
[11] Martinez D, Borrull F, Calull M. J Chromatogr A, 1998, 827: 105
[12] Hautman D P, Munch D J. US EPA Method 326.0, Revision 1.0. Cincinnati (OH, USA): Office of Ground Water and Drinking Water, US Environmental Protection Agency, 2002
[13] Slingsby R, Kiser R. TrAC, 2001, 20 (6/7): 288