

饮用水中氯代丙酮类消毒副产物的分析方法研究

文 / 高乃云 楚文海
(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室
环境科学与工程学院 上海 200092)

一、前言

三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)是最早被发现,且具有致癌、致畸和致突变作用的饮用水消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)^[1,2]。早在上世纪70年代,美国国家癌症协会研究发现,THMs对动物具有致癌作用^[3]。加之近年来水源水污染的加剧^[4],导致给水厂常规氯化消毒后的饮用水中THMs含量大大提高,严重影响人们的饮水健康。因此,对THMs形成机理的研究引起了广泛关注。氯代丙酮(CAces)是THMs形成过程中的重要中间产物^[5],如图1所示,1,1,1-三氯丙酮(TCAce)发生碱催化水解生成THMs(CHCl_3)。同时,1,1-二氯丙酮(DCAce)和TCAce本身也作为DBPs,广泛存在于饮用水中。早有研究发现,DCAce和TCAce的细胞毒性和基因遗传毒性较强,具有致癌、致畸和致突变作用,破坏DNA和染色体^[5,6]。

为加强对饮用水中THMs等消毒副产物的控制,许多国家在新制定的饮用水标准和规范中,

设立了针对THMs、卤乙酸、氯乙醛和氯酚等DBPs更加严格的浓度限值^[7,8],从而迫使水厂改变原有消毒工艺,而由氯胺,臭氧等消毒工艺取而代之^[9]。然而研究发现,氯胺消毒和预臭氧等工艺可以降低THMs的生成量,但可能导致饮用水中CAces等DBPs含量的增加。因此,为了更好地研究THMs生成机制和调查CAces等有毒DBPs在饮用水中的含量,需要建立一种较为便捷的DCAce和TCAce分析方法。

目前国内外还没有统一的CAces检测分析方法,相对成熟的方法是采用气相色谱/电子捕获检测器(GC/ECD)对CAces进行测定,检测线在 $1.0 \mu\text{g/L}$ 以下^[10]。然而,在研究DBPs生成机理和控制方法的过程中常需要进行同位素标定和产物分析,因而本文采用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)来研究适合于饮用水中CAces的分析方法。

二、实验部分

1、仪器与试剂

气相色谱—质谱联用仪:日

本Shimazu GC/MS—QP2010S,毛细管柱(型号:RTX—5MS,柱长30m,内径0.25mm,膜厚 $0.25 \mu\text{m}$);自动进样器:AOC-20i;试管振荡器:德国IKA lab dancer。DCAce和TCAce混合标准品(纯度>98%):Supelco公司产品。甲基叔丁基醚(MTBE,色谱纯)和乙酸乙酯(ETAC,色谱纯):美国Fisher Chemicals公司产品。抗坏血酸、冰醋酸、亚硫酸钠和硫代硫酸钠(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品。超纯水:由Millipore超纯水机制备电阻率, $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

2、气相色谱—质谱条件

载气:高纯氦气;载气流量控制方式:压力控制;柱头压: 65.7 kPa ;进样量: $3.0 \mu\text{L}$;进样方式:无分流进样;数据采集、分析:GCMSsolution软件工作站。进样口温度: 110°C ;质谱检测器温度: 250°C ;离子源:电子轰击离子源(EI);电子能量: 70 eV ;扫描质量范围 m/z : $30\sim 300$;检测模式:选择离子检测(SIM)。溶剂

延迟4.50min。升温程序：初始温度为30℃，保持10.00min，再以7.00℃/min的速率升温至72.00℃；DCAcAm出峰时间：5.90min；TCAcAm出峰时间：12.28min。

3、CAces溶液的配制

混合标准液：取2000mg/L的DCAce和TCAce混合标准品溶液适量，置于棕色容量瓶中，用MTBE配制成质量浓度为10mg/L的混合标准液。

校正标准液：用MTBE稀释混合标准液，配制成6个质量浓度水平（20，60，80，100，150，200 μg/L）的校正标准液，用于制作标准工作曲线。

4、分析方法

类似于EPA552.3方法，本试验通过液液萃取（LLE）对样品进行分离浓缩。首先将水样过0.45 μm微孔滤膜，再向放有20 mL水样的试管中投加4g无水硫酸钠，并在试管振荡器上振荡1min，使得无水硫酸钠得到充分溶解，投加1mL萃取剂，在试管振荡器上振荡3min，静置5min，使用移液枪移取上层萃取

剂溶液，进行GC/MS测定。本试验使用了MTBE和ETAC两种萃取剂，对比两者的萃取效果。

三、结果与讨论

1、进样量和进样口温度的选取

控制其他仪器条件不变，仪器检测模式为全扫描检测（SCAN），将进样量分别设定为1、2、3、4和5 μL考察对应物质的峰面积。对比发现，当进样量从1 μL增加到3 μL时，所测得对应物质的峰面积成比例增加，当进样量增加到4 μL，MTBE保留时间增加，对DCAce的峰面积产生较大影响，当进样量增加到5 μL时，MTBE对离子源产生较大污染。本研究设定进样量为3 μL。

仪器默认进样口温度为180℃，然而DCAce和TCAce均易受热分解，因而需降低进样口温度。控制其他仪器条件不变，将进样口温度分别设定为90、110、130、150和170℃，对比不同温度下的峰面积变化，结构如图2所示（将110℃时的峰面积相

应值定义为100%）。当进样口温度在110~170℃范围内时，随着温度的降低，DCAce和TCAce对应的峰面积逐渐增大，当进样口温度降为90℃时，峰面积略有减小，这可能是由于进样口温度过低导致DCAce和TCAce未能同时彻底气化。本研究设定进样口温度为110℃。

2、萃取剂及终止剂的选取

(1) 抗坏血酸（MTBE）；(2) 乙酸乙酯（ETAC）；(3) 抗坏血酸（ascorbic acid）；(4) 亚硫酸钠（sodium sulfite）；(5) 硫代硫酸钠（sodium hyposulfite）。

选取MTBE和ETAC两种萃取剂对加标量为100 μg/L的水样进行液液萃取（LLE）前处理，萃取效果如图3所示。回收率 = （3次SCAN模式下测定的峰面积平均值/100 μg/L标准溶液对应峰面积）×100%。MTBE作为萃取剂时，萃取加标量为100 μg/L的水样所得回收率在90%以上，优于ETAC，先前有关饮用水中卤乙酰胺（CAcAms）的分析研究中^[9]，萃取剂选取试验结果与上述结果不同，这可能

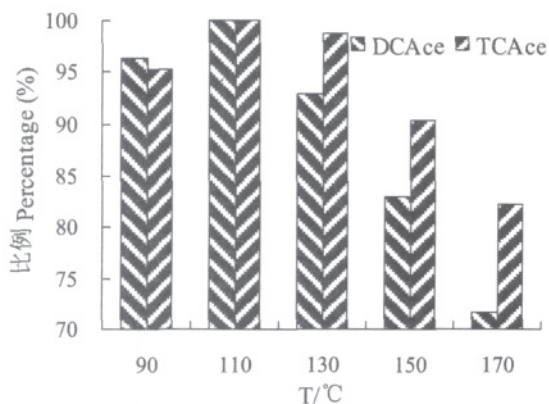


图1 DCAce和TCAce响应值随进样口温度变化趋势（将110℃时的响应值定义为100%）

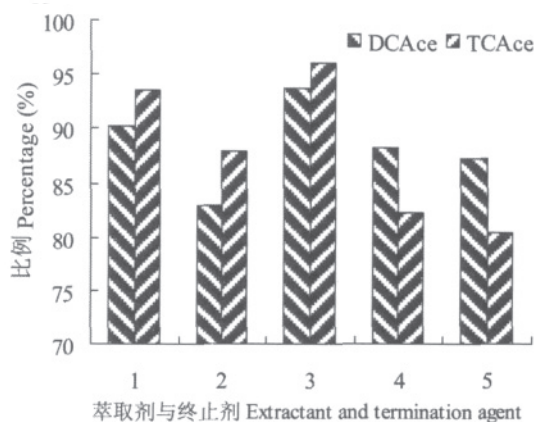


图2 不同萃取剂的萃取效果与不同终止剂对CAces稳定性影响

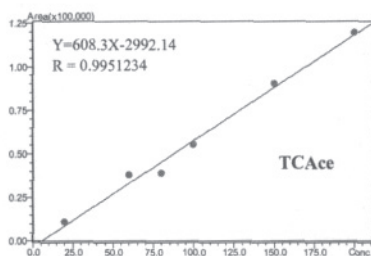
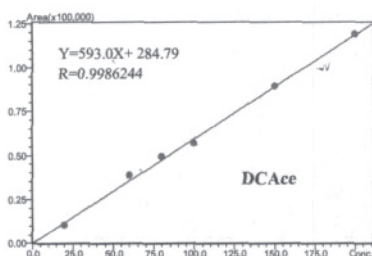


图3 DCAce和TCAce的标准工作曲线

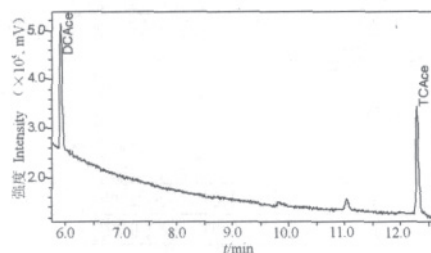


图4 优化后DCAce和TCAce的总离子流图

是由于两类不同物质 (CAecs 和 CAcAms) 在两种萃取剂 (MTBE和ETAC) 中的溶解度不同造成的。本研究选用MTBE作为萃取剂。

通常消毒后的饮用水中余氯在0.05~4.0mg/L之间^[11], 且在研究DBPs生成的试验水样中也可能有较高含量的余氯, 需要添加还原性终止剂来消去具有较强氧化性的余氯, 避免余氯对CAces稳定性的影响。因此, 需要考察常用氯化反应终止剂对DCAce和TCAce稳定性的影响。配制100 μg/L DCAce和TCAce的水样, SCAN模式下立即测得峰面积M, 另外分别向含有100 μg/L DCAce和TCAce的水样中投加0.3mmol/L (可消去10mg/L以下的余氯) 的终止剂抗坏血酸、硫代硫酸钠和亚硫酸钠, 同时投加一定量的冰醋酸将水样调至弱酸性 (避免DCAce和TCAce发生碱催化水解), 避光反应24h后测定DCAce和TCAce对应峰面积N, 将该峰面积N与未加终止剂时立即测定的峰面积M对比, 即 $M/N \times 100\%$ 。试验结果: 抗坏血酸对DCAce和TCAce的影响最小, 反应24h后DCAce和TCAce

在水中的含量均在90%以上; 而对于硫代硫酸钠和亚硫酸钠, 可能是其还原性较强的原因, 导致TCAce发生还原脱氯反应, 24h小时后DCAce在水中的含量在85%以上, 而TCAce只剩余80%左右。抗坏血酸作为氯化反应终止剂较为合适。

3、标准曲线与色谱图

通过测定MTBE配置的标准溶液绘制标准工作曲线, 如图3所示。图4为DCAce和TCAce的总离子流图 (TIC)。

4、精密度与检出限

采用7个超纯水加标 (1.0 μg/L) 样品进行平行测定, 分别计算DCAce和TCAce两种组分的含量及其标准偏差 (SD)、相对标准偏差 (RSD), 结果如表1所示。根据U.S. EPA552.3方法^[12,13], 检出限 $MDL=SD \times t(n-1, 1-\alpha=0.01)$, 其中s为标准偏差, $t(n-1, 1-\alpha=0.01)$ 是自由度n-1、可信度99%时的t分布函数, $n=7$ 时t为3.143; IUPAC规定10倍空白标准偏差相对应的浓度值作为测定限, 约为MDL的3.3倍, 置信水平为90%, 即 $RQL=3.3MDL$ 。

由表1可看出, 加标超纯水样

品中DCAce和TCAce的MDL皆在0.3 μg/L以下; DCAce和TCAce的RQL皆在1.0 μg/L以下; DCAce和TCAce测定的RSD控制在了U.S.EPA552.3方法中规定的检测限临界值 ($\leq 20\%$) 以内。总体来说, 分析方法对TCAce的检测性能略优于DCAce, 这可能是由于DCAce相对TCAce出峰时间较早, 接近溶剂延迟时间, 从而受到溶剂MTBE的轻微干扰。

5、准确度

使用已添加氯化终止剂 (抗坏血酸) 的自来水作为本底水样, 通过加入适量冰醋酸将水样调至弱酸性, 加入适量混合标准储备液, 配制加标量分别为5, 20和100 μg/L的水样, 测定其回收率, 结果如表2所示。

本实验的回收率为80.1%~115.6%, 控制在U.S.EPA552.3要求的 $\pm 30\%$ 之内, 可见本实验的准确度同样也被标准认可。实验发现, DCAce和TCAce样品在低浓度 (1 μg/L) 时的回收率偏离期望值程度明显高于高浓度 (20和100 μg/L), 并且在各个浓度梯度中, TCAce的回收率偏离期望值程度小于DCAce。

6、实际水样测定

表1 超纯水加标($1\mu\text{g/L}$)样品中CacAms的检测结果($n=7$)

消毒副产物 DBPs	测定值 Measured value ($\mu\text{g/L}$)							标准 偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 RSD ($\mu\text{g/L}$)	检出限 MDL ($\mu\text{g/L}$)	测定限 RQL ($\mu\text{g/L}$)
DCAce	1.09	0.97	0.89	0.95	1.13	0.93	1.12	0.092	9.07	0.29	0.95
TCAce	1.02	1.07	1.09	0.98	0.96	1.1	1.07	0.051	4.91	0.16	0.53

表2 水中DCAcAm和TCAcAm的加标回收率

消毒副 产物 DBPs	本底浓度 Background concentration ($\mu\text{g/L}$)	加标量 Added ($\mu\text{g/L}$)	测定值 Measured value ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	消毒副 产物 DBPs	本底浓度 Background concentration ($\mu\text{g/L}$)	加标量 Added ($\mu\text{g/L}$)	测定值 Measured value ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)
DCAce	0.42	5.00	4.34	80.1	TCAce	1.29	5.00	5.25	83.5
	0.29	20.00	18.57	91.5		1.08	20.00	22.52	106.8
	0.32	100.00	115.93	115.6		1.20	100.00	109.30	108.0

利用上述方法,分别从某城市水厂出水口和学校内自来水出口取样测试,一个月内的3次平均测试结果为:水厂出水口的DCAce含量为 $0.34\mu\text{g/L}$;TCAce含量为 $0.93\mu\text{g/L}$;校内自来水出口的DCAce在检测限以下;TCAce含量 $0.57\mu\text{g/L}$ 。可以发现,DCAce和TCAce经过城市管网后浓度有所降低。

本实验建立了饮用水痕量消毒副产物氯代丙酮的GC/MS测定方法。该方法检测时间短(实验的总运行时间为13min),无需进行繁冗的衍生处理,快速简便、分离效果好、检测灵敏度较高,可操作性较强。本方法值得进一步研究和推广使用。

参考文献

- [1] Bellar T A, Lichtenberg J J, Kroner R C. J. AWWA, 1974, 66: 703 ~ 706
- [2] Rook J J. Water Treat. Exam. 1974, 23: 234 ~ 242
- [3] National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform, Carcinogenesis Program[R]. Division of Cancer Cause and Prevention, Bethesda, MD, Mar 1976
- [4] Chu Wen-Hai (楚文海), Gao Nai-Yun (高乃云), Li Qing-Song (李青松). China Environ. Sci. (中国环境科学), 2008, 29(10): 2841 ~ 2843
- [5] Bull R J, Robinson M. Carcinogenic activity of haloacetonitriles and haloacetone derivatives in the mouse skin and lung. In Water chlorination: Chem. Environ. Impact and Health Effects, 1986, 5: 221 ~ 227
- [6] Frank LC, Daniel M, Francoise E. Mutation Res. Genet. Toxicol., 1994, 341, 1: 1 ~ 15
- [7] Chu Wen-Hai (楚文海), Gao Nai-Yun (高乃云). Chem. Ind. Eng. Prog. (化工进展), 2008, 27(10): 1512 ~ 1515
- [8] Liu Xiao (刘肖), Shi Ya-Li (史亚利), Wang Wan (王碗). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2007, 35(2): 221 ~ 226
- [9] Chu Wen-Hai (楚文海), Gao Nai-Yun (高乃云). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2009, 在版
- [10] Anastasia D N, Themistokles D L, Maria N K. Chemosphere, 2001, 44: 907 ~ 912
- [11] Chinese standards for drinking water quality, GB 5749-2006. (生活饮用水卫生标准, GB 5749-2006)
- [12] Yang Chun-Lin (杨春英), Hang Yi-Ping (杭义萍), Zhong Xin-Lin (钟新林). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2007, 35(11): 1647 ~ 1650
- [13] U.S.EPA Method 552.3 (EPA 815-B-03-002), 2003. <http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/met552.3.pdf>