

饮用水中消毒副产物卤乙酸(HAAs)测定方法研究

刘文君 贺北平 曹莉莉 李 爽 张晓健 王占生

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要 参照美国标准方法在国内首先建立了饮用水中氯消毒副产物卤乙酸的测定方法,其检测限、加标回收率、精确度都达到美国标准方法的要求。在保证测定准确度的前提下,改进了原方法的升温程序,并以甲醇为酯化剂,使测定方法更简单、安全、可行、易于推广。

关键词 卤乙酸 饮用水 消毒副产物 测定方法

Approach to the analysis method of haloacetic acids (HAAs) in drinking water

Liu Wen-jun, He Bei-ping, Cao Li-li, Li Shuang, Zhang Xiao-jian, Wang Zhan-sheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The method for determination of haloacetic acids (HAAs) has been established first time in this country referring to APHA-AWWA-WEF standard method. The accuracy of the method presented here is comparable to that of the APHA-AWWA-WEF standard method. Furthermore, the modification made to temperature program and used of methanol as the esterification agent makes this method simpler, safer, more feasible and use-friendly.

Keywords: HAAs; Drinking water; DBPs; Analysis method

卤乙酸是饮用水氯化消毒产生的非挥发性消毒副产物(DBPs),由于其可能有致癌作用而广受关注^[1]。卤乙酸共有9种,美国消毒和消毒副产物法规定第一阶段其中5种卤乙酸在饮用水中含量之和最大值不能超过60 μg/L^[2]。这5种卤乙酸分别为:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)。美国环保局(USEPA)公布的552方法^[3]和其改进方法微量液液萃取气相色谱法(6251)^[4]是美国分析测定饮用水中卤乙酸普遍采用的方法。该方法采用甲基叔丁基醚作萃取剂,以叠氮甲烷为酯化剂,将水中卤乙酸萃取后在50℃恒温进行酯化,产生相应的卤乙酸甲酯。酯化的目的是为了增加其挥发性,以利气相色谱进行测定。由于叠氮甲烷属致癌剂,且须即时制备,制备过程容易发生爆炸,因此研究人员提出以甲醇代替叠氮甲烷作酯化剂,并取得满意的测定结果^[5]。本研究的目的是参考美国标准方法,在国内建立卤乙酸的测定方法,并以甲醇为酯化剂,

在保证测定准确度的前提下使测定方法更简单、安全、可行、易于推广。

1 分析方法原理

以甲基叔丁基醚(MtBE)为萃取剂,在酸性条件下加盐强化萃取,使卤乙酸随萃取剂甲基叔丁基醚从水中分离出来,然后取其油层。由于卤乙酸沸点较高,不能直接进样,需先进行衍生化处理,方法为:取一定量的油层,加入用硫酸酸化的甲醇溶液(现配现用,以免生成硫酸酯),在50℃水浴中酯化1h,生成沸点较低的卤乙酸甲酯(其沸点在60~70℃),然后加盐萃取卤乙酸甲酯,再进行色谱分析。以1,2-二溴丙烷作内标,进行定量分析。

2 主要化学试剂和玻璃器皿

2.1 主要化学试剂

卤乙酸标准物:一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸,日本进口,色谱纯;甲基叔丁基醚(MtBE):日本进口,色谱纯;内标1,2-二溴丙烷:日本进口,色谱纯,相对密度1.937;甲醇、浓硫

酸:国产优质纯;无水硫酸钠:国产分析纯,使用前在马福炉中 550~600 °C烘 1 h。

2.2 玻璃器皿

所用玻璃器皿及清洗程序见表 1,以确保达到微量分析(μg/L 级)要求。

表 1 玻 璃 器 皿

序号	名称	型号	数量	用途	清洗方法
1	玻璃萃取瓶	40 mL	水样数 ×3	水样萃取	20 %HNO ₃ 浸泡 2 h,蒸馏水冲洗 3 次,纯水冲洗 3 次,250 °C烘 2 h
2	大肚移液管	3 mL	1	移取甲基叔丁基醚	20 %HNO ₃ 浸泡 2 h,蒸馏水冲洗 3 次,纯水冲洗 3 次
3	大肚移液管	25 mL	1	移取水样	20 %HNO ₃ 浸泡 2 h,蒸馏水冲洗 3 次,纯水冲洗 3 次
4	刻度移液管	2 mL	1	移取酸化甲醇	20 %HNO ₃ 浸泡 2 h,蒸馏水冲洗 3 次,纯水冲洗 3 次
5	刻度移液管	5 mL	1	移取硫酸钠	20 %HNO ₃ 浸泡 2 h,蒸馏水冲洗 3 次,纯水冲洗 3 次
6	配样针	50 μL	1	配标样	使用前用甲基叔丁基醚或乙醚清洗 6 次
7	定量移液枪	1 mL	1	移取甲基叔丁基醚	20 %HNO ₃ 浸泡 2 h,蒸馏水冲洗 5 次,纯水冲洗 5 次,自然干燥

3 分析仪器和条件

3.1 气相色谱仪

HP5890 II,带电子压力控制系统(EPP)和惠普化学工作站(HPCHEM)。

3.2 进样针

HP 气密型 10 μL 进样针。

3.3 检测器

电子捕获检测(ECD)。

3.4 色谱柱

HP - 5(25 m ×0.2 mm ×0.33 μm,胶联为 5 % 苯基甲基聚硅氧烷)毛细管柱。

3.5 色谱条件

(1)毛细管进样口温度:220 °C;检测器 ECD 温度:300 °C。

(2)炉温:程序升温:40 °C^{5 min}→40 °C^{20 °C min}→140 °C^{5 °C min}→160 °C^{25 °C min}→240 °C^{5 min}→240 °C。

(3)载气:高纯氮,柱头压 65 kPa,采用电子压力控制,载气流速为 16 cm/min,尾吹气流量为 40 mL/min。

(4)进样量:1 μL 液体。

(5)进样方式:无分流进样,1 min 后吹扫,尾吹气流量为 40 mL/min。

与标准方法比较,本方法升温程序略有改动。升温程序的改进主要基于气相色谱测定中卤乙酸甲酯的出峰温度特点:在 40~140 °C之间升温速度加快,因为在这个区间内,主要出溶剂峰和甲醇峰,速度增加,不会影响测定精度,且可以节省时间;在 140~160 °C之间则降低升温速度,因为内标和卤乙酸甲酯峰均在此范围内,速度减小,可以提高毛细柱对待测组分的分离能力,使测定精度提高;在 160~240 °C之间所出为杂峰,因此升温速度再次加快。从本研究结果得出的方法检出项,加标回收率和精确度分析,升温程序的改进是合理的。

4 样品分析程序

卤乙酸萃取及衍生化处理程序见图 1。根据本研究,不加硫酸铜对结果基本没有影响。

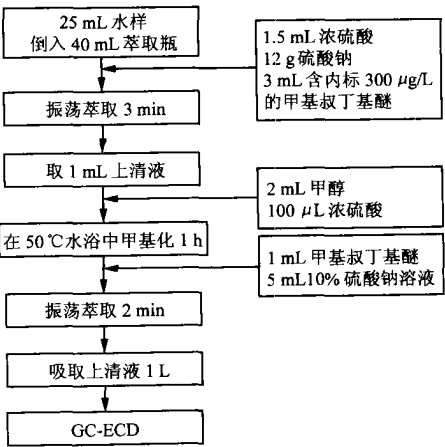


图 1 卤乙酸萃取及衍生化流程

5 检出限、加标回收率及精密度

5.1 检出限

参照美国卤乙酸测定的标准方法 6251^[4],配制含 2~5 μg/L 5 种卤乙酸的标准水样 20 份,在不同的时间进行测定,结果见表 2。卤乙酸的方法检出限的计算按照标准方法进行,定量下限为方法检出限的 3.3 倍。

检出限为
$$C_L = \frac{kS_b}{S} \quad (1)$$

式中 k ——取 3;

S_b ——绝对标准偏差;

S ——标准曲线斜率。

计算结果见表 2。一氯乙酸在低浓度时未被检出,原因在于低浓度时甲基叔丁基醚对水中一氯乙酸萃取效率低或者是因为气相色谱 ECD 检测器对一氯乙酸甲酯响应不灵敏。有研究证明一氯乙酸与甲醇的酯化效果与其与叠氮甲烷的酯化效果相同^[5],排除了不同酯化方法对一氯乙酸测定结果的影响。6251 方法提供的定量下限为 MCAA 1.0 μg/L, MBAA 0.5 μg/L, DCAA 0.6 μg/L, TCAA 0.6 μg/L, DBAA 0.6 μg/L。解跃峰的研究结果为^[5]: MBAA 0.4 μg/L, DCAA 0.09 μg/L, TCAA 0.4 μg/L, DBAA 0.07 μg/L。本研究结果与上述结论一致。从结果看,采用甲醇作酯化剂测定卤乙酸的定量下限要比叠氮甲烷低,而且操作更简单、安全,因此采用甲醇作酯化剂更具可行性。

表 2 5 种卤乙酸的检出限

项目	MBAA/μg/L	DCAA/μg/L	TCAA/μg/L	DBAA/μg/L
绝对平均偏差	0.168 6	0.105 0	0.139 3	0.187 1
标准曲线斜率	2.53	8.45	16	13.5
检出限	0.2	0.04	0.03	0.04
定量下限	0.7	0.1	0.1	0.1

5.2 加标回收率

在实际水样中加入一定浓度的卤乙酸标准,测定本方法的加标回收率。考虑到一般水样中的实际卤乙酸浓度和 EPA 规定的卤乙酸控制标准,本方法测定了加标 20 μg/L 和 60 μg/L 时的回收率,加标样共 15 个,在不同的时间测定。测定结果列于表 3 和表 4 中。

在浓度为 60 μg/L 时,本方法对 5 种卤乙酸的回收率分别为: MCAA 100.61%, MBAA 104.11%, DCAA 96.97%, TCAA 112.82%, DBAA 101.19%, 除 TCAA 略大之外,其余均在 100 ±5% 以内;在浓度为 20 μg/L 时,本方法对 5 种卤乙酸的回收率分别为: MCAA 71.485%, MBAA 73.634%, DCAA 125.391%, TCAA 120.245%, DBAA 97.517%。美国测定卤乙酸的 6233 标准方法认为,加标回收率在 100 ±30% 以内即可^[4]。解跃峰得出的结果为^[5]: 在加标量为 10 μg/L, 20 μg/L, 30 μg/L, 40 μg/L 和 50 μg/L 时, 5 种卤乙酸的加标回收率: MCAA 115%, DCAA 111%, TCAA 109%, MBAA 118%, DBAA

108%。根据以上结果,本方法加标回收率达到美国标准方法的规定要求。

5.3 精密度

精密度以多次测定的相对偏差表示。在三个浓度下测定的精密度见表 5。饮用水中最常见的二氯乙酸和三氯乙酸的多次测定结果的相对偏差均在 6% 以内,而且在高浓度时要好于在低浓度时的测定结果。

表 3 加标 60 μg/L 时卤乙酸加标回收率

项目	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
水样本底/μg/L	0	0	4.1	5.5	0
测定值平均/μg/L	60.4	62.5	62.3	73.2	60.7
回收率/%	100.61	104.11	96.97	112.82	101.19
绝对偏差/μg/L	5.6	2.8	1.7	1.8	2.4
相对偏差/%	9.25	4.46	2.79	2.50	4.00

表 4 加标 20 μg/L 时卤乙酸加标回收率

项目	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
水样本底/μg/L	0	0	1.3	3.1	0
测定值平均/μg/L	14.5	14.8	26.3	26.7	19.5
回收率/%	71.48	73.63	125.40	120.24	97.52
绝对偏差/μg/L	1.6	1.2	1.4	0.7	0.7
相对偏差/%	11.25	7.88	5.62	2.07	3.34

表 5 卤乙酸测定方法的精密度 (%)

浓度	测定次数	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
2~5/μg/L	20		3.80	5.45	5.80	4.54
20/μg/L	15	11.25	7.89	5.62	2.09	3.34
60/μg/L	15	9.25	4.46	2.79	2.50	4.00

通过以上的研究,比较完整地建立起饮用水中卤乙酸的测定方法。与美国标准方法 6251 相比,采用甲醇代替具致癌性和易爆炸的叠氮甲烷作酯化剂,使测定过程更安全,而方法的检出限、回收率和精密度均能满足其要求,因此本测定方法更适合我国国情,也更利于方法的推广。本方法已在研究中得到推广应用并取得良好效果。

参考文献

1 Singer P C. Formation and control of disinfection by-products in drinking water. AWWA, 1999
2 USEPA (1998) National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-Products, Final Rule. Fed Reg, 63 (241): 69389
3 Barth R C, Fair P S. Comparison of the microextraction procedure

双室(层)曝气生物滤池充氧性能及流态特征

崔燕平¹ 田文华² 文湘华² 钱 易²

(1 中国矿业大学化学与环境工程学院,北京 100083;

2 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室,北京 100084)

摘要 研究了双室(层)曝气生物滤池(DBAF)的充氧性能和流态特征,结果表明氧传质系数与曝气强度成正比,加滤料前后氧传质系数的差别与曝气强度的大小有关,曝气强度较低时,两者相差40%,随着曝气强度的增加,两者逐渐接近。DBAF可用 n 值为8~10阶式CSTR描述,流态接近推流式反应器。降低水力负荷和增大滤料高度时,DBAF的流态更趋近于推流式。

关键词 双室(层)曝气生物滤池 充氧性能 氧传质系数 流态 推流式反应器

Oxygen transfer efficiency and flow pattern in double-chamber aerated biological filter

Cui Yan-ping¹, Tian Wen-hua², Wen Xiang-hua², Qian Yi²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The oxygen transfer efficiency and flow pattern of the renovated double-chamber aerated biological filter (DABF) are studied. The results show that the mass transfer coefficient for oxygen displays a good linear relationship with aeration intensity, and the difference of mass transfer coefficient for oxygen between empty and packed bed is affected by the aeration intensity. Their difference is near 40% when the aeration intensity is very low, and decreased when the aeration intensity increased. The CSTR number of DABF is between 8 to 10, so that it can be considered as a plug flow reactor. Decreasing the hydraulic loading and increasing the height of the media make the flow pattern approach more to plug flow.

Keywords: Double-chamber aerated biological filter; Oxygenizing efficiency; Oxygen transfer coefficient; Flow pattern; Plug flow reactor

双室(层)曝气生物滤池(Double-chamber Biological Aerated Filter,简称DBAF)是清华大学环境

科学与工程系开发的一种新型的曝气生物滤池^[1]。它分为上、下两室,中间用多孔板隔开,上室采用粒

and method 552 for the analysis of HAA and chlorophenols. AWWA, 1992, 84(11): 94~98

4 APHA-AWWA-WEF. (6251) Disinfection by-products: Haloacetic acids and trichlorophenol. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Ed. Washington D C, 1995

5 Xie Y, Reckhow D A, et al. Analyzing HAAs and ketoacids without

diazomethane. AWWA, 1998, 90(4): 131~138

○电话:(010)62782196

E-mail: liulx@hotmail.com

收稿日期:2003-10-16

给水排水 Vol. 30 No8 2004 41