

气相色谱-质谱法检测饮用水新生含氮消毒副产物氯代乙酰胺

楚文海 高乃云*

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 建立了气相色谱-质谱 (GC-MS) 法检测饮用水中新生致突变含氮消毒副产物 (N-DBPs) 二乙酰胺 (DCAcAm) 和三乙酰胺 (TCAcAm) 的分析方法。考察了 GC/MS 和 GC/ECD 两种检测仪器及不同样品前处理技术对氯代乙酰胺 (CAcAm s) 的检测效果。对比发现, 酸催化水解 + GC/ECD 的分析方法容易受其它消毒副产物 (DBPs) 的影响, 直接液液萃取 (LLE) + GC/MS 更适合 CAcAm s 的分析; 乙酸乙酯 (ETAC) 的萃取效果优于 DBPs 分析常用萃取剂甲基叔丁基醚 (MTBE)。在选定条件下, DAcAm 和 TAcAm 在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性关系良好, $r > 0.9995$; 方法回收率在 82.0%~111.9% 之间; RSD 小于 10%; 检出限 (MDL) 和测定限 (RQL) 均低于 1 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词 气相色谱-质谱, 饮用水, 含氮消毒副产物, 氯乙酰胺, 酸催化水解

1 引言

饮用水消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 是指用于饮用水消毒的消毒剂与饮用水中一些天然有机物 (nature organic matter, NOM) 或无机物 (溴化物、碘化物) 反应生成的化合物。对饮用水中 DBPs 的研究发现, 用氯作为消毒剂时, 不仅可引起嗅觉和味觉上的反应, 还可产生一类特殊的化合物——三卤甲烷 (THMs)^[1]。1976 年, 美国国家癌症协会研究发现, THMs 对动物具有致癌作用^[2]。因此, 对饮用水中 DBPs 的研究逐渐引起人们的关注。20 世纪 90 年代, 除 THMs 之外, 卤乙酸 (HAAs) 成为 DBPs 研究的主要对象, 其“三致”作用强^[3], 单位致癌风险远高于 THMs^[4,5]。2004 年 4 月 1 日, 日本正式执行其最新的水质标准^[6], 2006 年美国环保局 (USEPA) 颁布了消毒剂和消毒副产物的新规定^[7], 2007 年 7 月 1 日, 我国正式执行新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)。在各国新制定的饮用水标准或规定中, THMs 和 HAAs 等 DBPs 浓度的限制越来越严格, 以至于水厂等制水单位不得不改变原有的消毒工艺, 从而降低了饮用水中 THMs 和 HAAs 的浓度, 但是, 增加了含氮消毒副产物 (nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs) 的浓度。

氯代乙酰胺 (chloroacetamides, CAcAm s) 是最新发现的饮用水 N-DBPs, 共包括一氯乙酰胺 (mono-chloroacetamide, MCAcAm)、二氯乙酰胺 (dichloroacetamide, DCAcAm) 和三氯乙酰胺 (trichloroacetamide, TCAcAm) 3 种, 其分子结构式如图 1 所示。

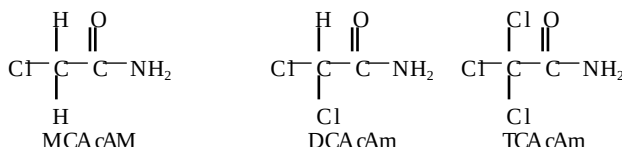


图 1 3 种 CAcAm s 分子结构式

Fig 1 Molecular structural formula of three CAcAm s

目前国内外还没有统一的 CAcAm s 检测分析方法, 本研究采用 GC/MS 和 GC/ECD 两种检测仪器及不同样品前处理技术, 研究适合于饮用水中 CAcAm s 的分析方法。MCAcAm 在饮用水中易于水解, 检测中所占的比重很小, 因此略去了 MCAcAm 的测定。本方法检测时间短 (实验的总运行时间为 15 min), 无需进行繁冗的衍生处理, DCAcAm 和 TCAcAm 检测灵敏度较高, 可操作性较强。

2008-06-13 收稿; 2008-08-23 接受

本文系国家“十一五”科技支撑计划 (No. 2006BAJ08B06)、上海市科委重点科技项目 (No. 072312001) 和国家高技术研究发展计划 (863) (Nos. 2002AA601130, 2004AA649410) 资助项目

* E-mail: feedwater_2008@163.com

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC/MS-QP2010S 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司); RTX-5 MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); AOC-20i 自动进样器; GC/ECD-QP2010 气相色谱-电子捕获检测器 (日本岛津公司); HP-5 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 试管振荡器 (德国 IKA lab dancer)。1,2-二溴丙烷、DCAcAm 和 TCAcAm (纯度 > 99%, 德国 Geman Alfa Aesar 公司)。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)。抗坏血酸、KI、冰醋酸、无水硫酸钠 (分析纯) 和 H₂SO₄ (98%) 均购于国药集团化学试剂有限公司。超纯水 (18 MΩ·cm) 由 Millipore 超纯水机制备。

2.2 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: 125.2 kPa (压力过高或过低都会导致信噪比降低); 流速: 56.9 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 进样方式: 无分流进样; 数据采集和处理: GCMS solution 软件工作站。进样口温度: 180 °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 : 20~200; 检测模式: 选择离子检测 (SM)。溶剂延迟 6.5 min。升温程序: 初始温度为 40 °C, 保持 10 min, 再以 40 °C/min 的速率升温至 150 °C, 保持 5 min; 1,2-二溴丙烷出峰时间: 8.30 min; DCAcAm 出峰时间: 13.65 min; TCAcAm 出峰时间: 13.95 min; ETAC 的保留时间为 0~7 min, 不会影响对 DCAcAm 和 TCAcAm 的定量分析。

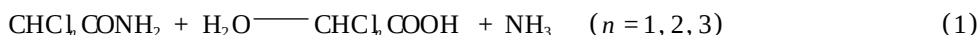
2.3 CAcAm s 溶液的配制

(1) 单一 CAcAm s 标准储备液 称取 DCAcAm 和 TCAcAm 纯品各 0.1 g, 分别置于 100 mL 棕色容量瓶中, 以 ETAC 定容, 于 4 °C 条件下贮存。(2) 混合标准液 分别取 DCAcAm 和 TCAcAm 标准储备液适量, 置于棕色容量瓶中, 用 ETAC 配制成各自质量浓度都为 10 mg/L 的混合标准液。(3) 校正标准液 用 ETAC 稀释二级混合标准液, 配制 7 个质量浓度水平 (10, 20, 50, 80, 100, 500 和 1000 μg/L) 的校正标准液, 用于制作标准工作曲线。

2.4 分析方法

根据 CAcAm s 物质本身属性及仪器工作原理, 本实验考察了两种 CAcAm s 分析方法, 即酸催化水解 + GC/ECD 和 LLE + GC/MS。

2.4.1 酸催化水解 将 CAcAm s 通过酸催化水解转化为相应的 HAA s, 再根据美国最新 DBPs 标准方法 EPA552.3^[8] 测定 HAA s 的浓度, 酸催化水解反应式如下所示:



将 2 mL 2 mg/L 的 TCAcAm 和 5 mL H₂SO₄ 加入带聚四氟乙烯衬垫的 40 mL 安培瓶中, 用高纯水定容至 20 mL, TCAcAm 浓度为 200 μg/L, 常温下反应 1 h, 然后按照 EPA552.3 规定, 进行萃取和衍生化脂化等操作, 并进行 GC/ECD 测定。

2.4.2 液液萃取 类似于 EPA552.3 方法, 本实验通过 LLE 对样品进行分离浓缩。向放有 20 mL 水样的试管中投加 4 g 无水 Na₂SO₄, 并在试管振荡器上振荡 1 min, 使得无水 Na₂SO₄ 得到充分溶解, 投加 2 mL 萃取剂, 在试管振荡器上振荡 2 min, 静置 5 min, 使用移液枪移取上层萃取剂溶液, 进行 GC/MS 测定。本实验使用了 MTBE 和 ETAC 两种萃取剂, 对比两者的萃取效果。

3 结果与讨论

3.1 两种分析方法和两种萃取剂的回收率对比

在超纯水空白水样中, 加入适量 TCAcAm 标准储备液, 配置加标量为 200 μg/L 的水样, 测定 2 种分析方法的 TCAcAm 回收率 (回收率 = (3 次测得浓度平均值 / 标准浓度) × 100%), 结果如表 1 所示。TCAcAm 完全酸催化水解时, 200 μg/L TCAcAm 将转化为 201.2 μg/L 三氯乙酸 (TCAA)。由表 1 可以看出, 酸催化水解 + GC/ECD 分析方法的回收率低于直接 LLE + GC/MS, 并且考虑到实际水样中 HAA s 的影响, 所以选择 LLE + GC/MS 作为 CAcAm 的主要分析方法。

表 1 不同分析方法所测得回收率
Table 1 Measured recovery with different analytical method

分析方法 Analytical method	萃取剂 Extractant	测得值 Found (μg/L)	标准浓度 Standard concentration (μg/L)	回收率 Recovery (%)
酸催化水解 + GC/ECD Acid-catalyzed hydrolysis	甲基叔丁基醚 Methyl tert-butyl ether(MTBE)	113.2	201.2	56.3
直接 LLE + GC/MS Direct LLE + GC/MS	甲基叔丁基醚 MTBE	157.3	200.0	78.7
直接 LLE + GC/MS Direct LLE + GC/MS	乙酸乙酯 Ethyl acetate (ETAC)	173.7	200.0	86.9

LLE: liquid-liquid extraction

选取 MTBE和 ETAC两种萃取剂对加标量为 200 μg/L 的水样进行液液萃取前处理,萃取效果如表 1所示。ETAC作为萃取剂时,萃取加标量为 200 μg/L 的水样所得回收率大于 80%,优于 MTBE,因此,本实验采用 ETAC作为萃取剂,并用于制作标准曲线所需标准溶液的配制。

3.2 标准曲线、精密度和检出限

采用 ETAC配制的标准溶液绘制标准工作曲线。当选取 10~1000 μg/L 范围内的 7个浓度时,所获得的标准工作曲线为: $Y=0.0124X$, $r=0.998$ (DCAcAm); $Y=0.0153X$, $r=0.9996$ (TCAcAm)。选取 10~100 μg/L 范围内的 5个浓度时所获得的标准工作曲线为: $Y=0.0158X$, $r=0.998$ (DCAcAm); $Y=0.0153X$, $r=0.9996$ (TCAcAm)。浓度范围在 10~100 μg/L 之间的标准工作曲线适用于含有微量 CAcAm s的实际水样测定,而浓度范围在 10~1000 μg/L 之间的标准工作曲线既适用于实际水样测定,又适用于 CAcAm s生成机理和去除方法研究时所需较高浓度的测定。本研究选取 7点标准工作曲线进行以下实验。

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 DCAcAm和 TCAcAm的含量及其标准偏差 (SD)、相对标准偏差 (RSD),结果如表 2所示。根据 U. S. EPA552.3 方法, $MDL = SD \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$,其中 s 为标准偏差, $t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ 是自由度 $n-1$ 、可信度 99%时的 t 分布函数, $n=7$ 时 t 为 3.143; UPAC规定 10倍空白标准偏差相对应的浓度值作为 RQL,约为 MDL的 3.3倍,置信水平为 90%,即 $RQL = 3.3 MDL$ 。

表 2 超纯水加标 (1.0 μg/L)样品中 CAcAm s的检测结果 (n=7)
Table 2 Determination results of chloroacetamides (CAcAm s) in water fortified at 1.0 μg/L (n=7)

含氮消毒副产物 N-DBPs	测定值 Found (μg/L)	标准偏差 SD (μg/L)	相对标准偏差 RSD (%)	检出限 MDL (μg/L)	测定限 RQL (μg/L)
DCAcAm	0.941	0.093	9.82	0.29	0.96
TCAcAm	0.943	0.072	7.63	0.23	0.75

N-DBPs: nitrogenous disinfection by-products; DCAcAm: dichloroacetanides; TCAcAm: trichloroacetanides

由表 2可看出,加标超纯水样品中 DCAcAm和 TCAcAm测定的 RSD控制在了 U. S. EPA552.3 方法中规定的检测限临界值 (≤20%)以内。其中,DCAcAm的 SD、MDL、RQL和 RSD都高于 TCAcAm,这可能是因为 DCAcAm相对 TCAcAm不稳定,易于水解,导致液液萃取回收率较低。

3.3 标准加入的回收率

使用自来水配制浓度约为 10 μg/L的本底水样,加入适量混合标准储备液,配制成加标量分别为 1.0、10和 100 μg/L的水样,测定其回收率,结果如表 3所示。

表 3 水中 DCAcAm和 TCAcAm的加标回收率
Table 3 Recoveries of DCAcAm and TCAcAm in water

含氮消毒副产物 N-DBPs	本底浓度 Background concentration (μg/L)	加标量 Added (μg/L)	测定值 Measured value (μg/L)	回收率 Recovery (%)	含氮消毒副产物 N-DBPs	本底浓度 Background concentration (μg/L)	加标量 Added (μg/L)	测定值 Measured value (μg/L)	回收率 Recovery (%)
DCAcAm	9.81	1.00	9.59	88.7	TCAcAm	10.72	1.00	12.17	103.8
	9.67	10.0	17.35	88.2		10.37	10.0	21.38	105.0
	9.61	100.0	90.75	82.8		9.88	100.0	123.2	112.1

本实验的回收率为 82.0%~111.9%, 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, 回收率在低加标量样品中偏离期望值程度大于高加标量样品, 低加标量样品中 DCAcAm 的回收率偏离期望值程度大于 TCAcAm。

3.4 实际水样测定

根据已确定的分析测试条件, 在同一取水点, 随机从城市给水管网取水样测试, 在所取 20 mL 水样中分别投加 300 $\mu\text{g/L}$ 抗坏血酸和 KI, 用于消去水样中余氯和余氯胺的氧化能力。一个月内的 3 次平均测试结果为: DCAcAm 含量为 1.23 $\mu\text{g/L}$; TCAcAm 含量为 2.65 $\mu\text{g/L}$ 。

References

- 1 Bellar T A, Lichtenberg J J, Kriener R C. *J. AWWA*, **1974**, 66: 703~706
- 2 National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform, Carcinogenesis Program. Division of Cancer Cause and Prevention, Bethesda, M D, Mar **1976**
- 3 Wu Hai-Hui(伍海辉), Gao Nai-Yun(高乃云), He Dao-Hong(贺道红), Xu Bin(徐斌), Rui Min(芮敏), Zhao Jian-Fu(赵建夫). *Environment Science(环境科学)*, **2006**, 27(10): 2035~2039
- 4 Rodriguez M J, Serodes J, Danielle R. *Water Research*, **2007**, 41(18): 4222~4232
- 5 Yang Chun-Ying(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
- 6 Li Wei-Ying(李伟英), Li Fu-Sheng(李富生), Gao Nai-Yun(高乃云), Tang Qian-Jing(汤浅晶). *China Water & Wastewater(中国给水排水)*, **2004**, 20(5): 104~106
- 7 U. S. Environmental Protection Agency. *Fed. Regist.*, **2006**, 71: 387~493
- 8 U. S. EPA Method 552.3 (EPA 815-B-03-002), **2003**. http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/met552_3.pdf

Determination of Nitrogenous Disinfection Byproducts Chloroacetamides in Drinking Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHU Wen-Hai, GAO Nai-Yun*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract A new method for the determination of nitrogenous disinfection byproducts chloroacetamides (CAcAms) in drinking water by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) is described. In the method, the effects of different detecting instrument (GC/ECD and GC/MS) and sample pretreatment were investigated. Direct liquid-liquid extraction-GC/MS method was superior to acid-catalyzed hydrolysis + GC/ECD according to recovery comparison, and extraction effect of ethyl acetate (ETAC) excels methyl tert-butyl ether (MTBE). Good relativeity ($r > 0.9995$) was obtained when the linear range was 10 - 1000 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of CAcAms were 82.0% - 111.9%. The relative standard deviations were less than 10.0%. The determination limit is less than 1 $\mu\text{g/L}$. The advantage of this method is simple, rapid and sensitive.

Keywords Gas chromatography-mass spectrometry, drinking water, nitrogenous disinfection byproducts, chloroacetamides, acid-catalyzed hydrolysis

(Received 13 June 2008; accepted 23 August 2008)