

分析与监测

污水氯消毒副产物卤乙酸检测方法的优化

孙迎雪^{1,2}, 胡洪营², 吴乾元², 田杰²

(1 北京工商大学 化学与环境工程学院, 北京 100045; 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联合实验室, 北京 100084)

摘要: 污水氯化消毒副产物对人体和受纳水体生态系统造成的风险正逐渐引起人们的关注。通过对卤乙酸(HAAs)标准检测方法的优化,建立了适用于检测污水氯消毒副产物 HAAs的分析方法。研究表明,进样口温度和升温程序的优化明显提高了各组分离度,样品分析时间减少到 20 min 以内。对样品制备方法的优化提高了衍生化效率并减少了工作量,优化后方法检测结果的准确度和精密性符合分析要求,可实现对氯消毒污水中 9 种卤乙酸的测定。

关键词: 污水; 氯消毒副产物; 卤乙酸; 检测方法

中图分类号: X703.1 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2010)12-0118-05

Optimization of Determination Method of Haloacetic Acids in Wastewater Chlorination

SUN Ying-xue^{1,2}, HU Hong-ying², WU Qian-yuan², TIAN Jie²

(1 School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100045, China; 2 State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The toxic risk of disinfection by-products in chlorinated wastewater to human beings and aquatic ecosystem is attracting more and more attention. The analysis method of haloacetic acids (HAAs) in chlorinated wastewater was established by optimizing the APHA-AWWA-WEF standard method. The results show that the separation degrees of different components are markedly increased by optimization of temperature at the sample inlet and temperature rise program, and the analyzed time is reduced to 20 min. The optimization of the sample preparation methods improves the derivatization efficiency and reduces the work load. The accuracy and precision of the optimized analysis method of HAAs comply with the demands of sample analysis, and the method can be applied to analyze the nine species of HAAs in chlorinated wastewater.

Key words wastewater; chlorine disinfection by-product; haloacetic acids; analysis method

目前大多数城市污水再生水厂采用氯消毒, 应会产生大量消毒副产物 (DBPs)^[1], 其中卤乙酸

基金项目: NSFC-JST 重大国际合作项目 (20510076); 国家自然科学基金资助项目 (200277025)

(haloacetic acids HAAs)是饮用水或污水消毒时,消毒剂与水中存在的有机物反应生成的一类 DBPs,具有潜在的致癌性,其环境毒性风险不断得到毒理学和生物学的证实^[2,3],是国际上进行水质监测的重要指标之一。HAAs主要包括 9 种物质:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、溴氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴乙酸(DBAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)和三溴乙酸(TBAA)。

US EPA 552 系列^[4]和其改进方法微量液液萃取气相色谱法(6251)^[5]是目前最为普遍的 HAAs 标准检测方法,该法采用甲基叔丁基醚作萃取剂,以叠氮甲烷或甲醇为酯化剂,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,以利于气相色谱测定。但以上方法都是针对饮用水制定的方法,且存在对 MCAA 灵敏度低、对三取代含溴乙酸的稳定性差^[6]等问题。而相对于饮用水,污水成分更为复杂,干扰因素更多,笔者对上述方法进行了适当的优化改进,适合氯化消毒后污水中 9 种 HAAs 的测定。

1 试验方法

1.1 原理

水样中 HAAs 的浓度较低,必须经过分离富集才能进行分析,如萃取至较小体积的有机相中。HAAs 属于中强酸,在 $\text{pH} > 6$ 的条件下几乎完全以离子形态存在,因此首先要抑制其电离,以减少其在水相中的分配。由于 HAAs 极性较大,沸点较高,所以在气相色谱分析之前应衍生化。偶氮甲烷是羧酸甲基化常用的试剂,但是由于易爆炸和发生光降解,故酸性甲醇逐渐取而代之,并且得到权威部门的认可。但是也有研究表明,酸性甲醇对分子质量较大的有机酸衍生化效率较差。卤乙酸甲酯的挥发性较好(沸点为 60~70℃),用非极性或弱极性毛细管柱即可得到满意的分离,配合灵敏度相当高的电子俘获检测器,可以实现对卤乙酸的精确、定量分析。

1.2 试剂及仪器

甲基叔丁基醚(色谱纯),甲醇(色谱纯),丙酮(色谱纯),硫酸(分析纯),无水硫酸钠(分析纯,经 550℃ 烘烤 0.5 h)。

HAAs 标样购自美国 SUPELCO 公司。采用 Agilent 6890N 气相色谱仪(含自动进样器),ECD 检测器,DB-5 毛细管柱(25 m × 0.25 mm × 0.25 μm),

高纯氮,不分流进样,0.5 min 后开始吹扫。

1.3 分析流程

①用浓硫酸将待测水样的 pH 值调至 0.5 以下。②量取 30 mL 倒入通用样品瓶,马上加入 12 g 无水硫酸钠并振摇 3~5 min 使之尽可能溶解。③加入 3 mL 甲基叔丁基醚,猛烈振摇 2 min,放气,静置 5 min 分层。④移取上层有机相约 2~15 mL 通用样品瓶,加入 2 mL 刚配制的 10% (V/V) 硫酸/甲醇溶液,密闭后在 50℃ 水浴下保持 2 h。⑤待反应体系降至室温后,向其中加入 4 mL 10% 的硫酸钠溶液,轻微振摇,静置分层。⑥移取 1 mL 上层有机相至自动进样器样品瓶,进样 1 μL 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 进样口温度

标准测定方法中进样口温度在 200℃ 以上,有文献报道过高的进样口温度会引起三取代含溴乙酸的分解^[7]。本研究对照了进样口温度为 200℃ 和 170℃ 时同一样品的测定结果(见图 1)。可见,进样口温度降低后,三种三取代含溴乙酸的峰面积分别增加了 4.33.6 和 1.0 倍,证实了上述结论。因此,在分析时,由于溶剂 MTBE 和卤乙酸甲酯的沸点都较低,采用相对较低的进样口温度既可以满足瞬间气化的要求,又可以减少样品的分解损失。

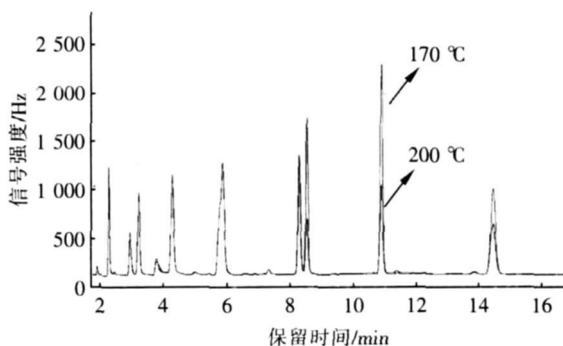


图 1 进样口温度的影响

Fig 1 Influence of temperature at sample inlet

2.1.2 升温程序优化

标准测定方法升温程序于 35℃ 保持 10 min,在此期间会有目标物的色谱峰出现,相当于恒温分析,在 20 min 以后,目标物已经分析完毕(见图 2)。从图 2 可以看出,各峰分布较为密集,分离度欠佳。而升温主要用来除去毛细柱中可能残留的沸点较高杂质,宜选择较快速率。因此选择升温程序 35℃ 只保持 5 min,缩短了低温下保持的时间,使目标物能有

较好的分离,在高温区间采用较快的升温速率,样品分析时间由原来的 50 min 减少为 20 min 以内,可提高相应的工作效率(结果如图 3 所示)。优化后的色谱条件为:进样口 170 °C,检测器 300 °C;升温程序:35 °C (5 min)至 75 °C (5 min),再以 25 °C /min 升温至 135 °C (2 min)。

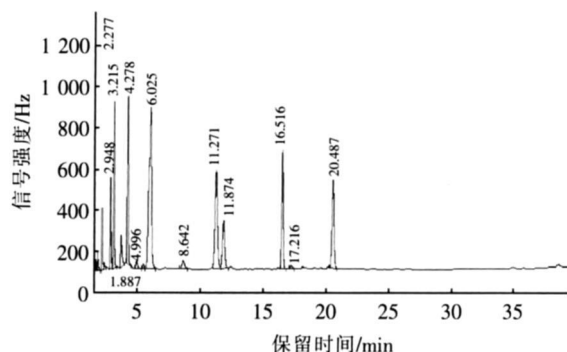


图 2 标准方法升温程序结果

Fig 2 Analysis result of temperature rise program in Apha-AWWA-WEF standard method

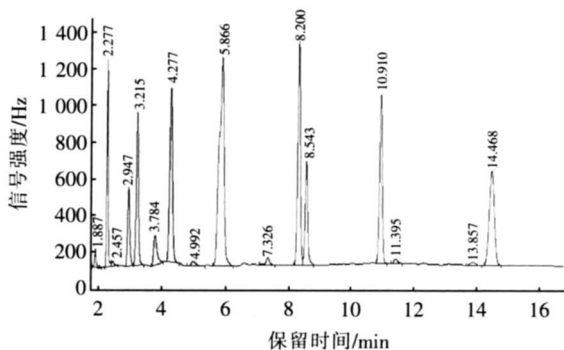


图 3 优化后的升温程序结果

Fig 3 Analysis result of optimized temperature program

2.2 样品制备的优化

2.2.1 衍生化试剂体积分析

US EPA 552 2 中衍生化试剂由酸性甲醇代替了易爆炸的重氮甲烷,而有研究认为在标准方法条件下,衍生化反应不能完全进行,不同批次试验之间条件上细微的差异可能会对结果有显著影响^[8]。衍生化反应的温度、时间、衍生化试剂的配比及体积都是衍生化效率的重要影响因素。Xie^[9]等系统研究了以上因素的作用,结果表明用 10% (V/V) 硫酸/甲醇在 50 °C 下衍生化 2 h 效果最好,以上结论构成了 US EPA 552 3 的技术基础。本研究对照了衍生化试剂体积改变产生的影响。

研究发现衍生化试剂由标准测定中的 1 mL 增

加到 2 mL 后,三取代含溴乙酸的衍生化效率大幅提高,同时,MCAs 等较小分子的峰面积有所减少,主要是因为衍生化试剂体积增加以后,反萃取效率下降(见图 4)。衍生化试剂体积继续增加以后,衍生化效率的提高不足以抵消反萃取效率的下降,整体效果将变差。故选择衍生化试剂的体积为 2 mL。

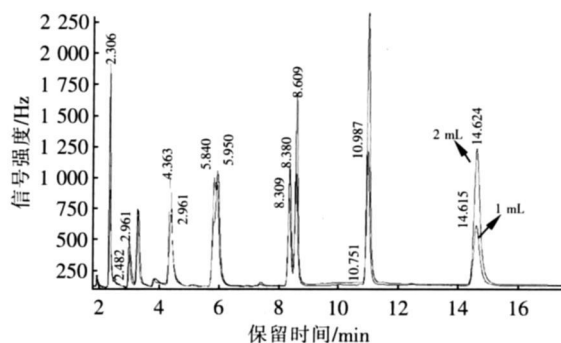


图 4 衍生化试剂体积的影响

Fig 4 Influence of derivatized reagent volume

2.2.2 萃取时铜盐的影响

标准方法 US EPA 552 2 中,萃取前除了调 pH 和投加无水硫酸钠以外,还向样品中加入五水合硫酸铜以便于区分水相和有机相。但有研究指出铜盐会导致三取代含溴乙酸的分解^[10]。本研究比较了加铜盐和不加铜盐萃取的效果,结果表明,除 TCAA 在加铜盐萃取后信号强度有所增加以外,其他并无明显区别。考虑到加铜盐会增加前处理的工作量,可能造成二次污染,而且污水本身的离子强度较大,不加铜盐对萃取效率影响很小,因此本研究在萃取时不再使用铜盐。

2.3 HAA 标准色谱图和方法评价

2.3.1 优化后的标准色谱图

应用改进后色谱条件测试,得到 9 种 HAA 混合标样色谱图(见图 5),分离效果很好。

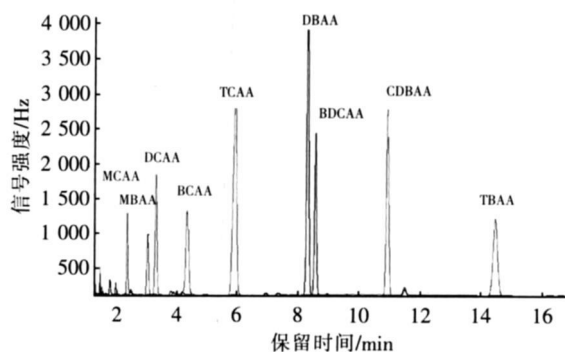


图 5 HAA 混合标准品色谱图

Fig 5 Chromatogram of mixed standard HAA solution

2.3.2 优化后分析方法的评价

① 精密度

测定 7 个平行样考察本方法测定结果的精密度, 结果如表 1 所示, 相对标准偏差都在 5% 左右, 说明改进方法具备较好的重复性。

表 1 精密度试验结果

Tab 1 Precision for HAA s by optimized analysis method

%			
项 目	相对标准偏差	项 目	相对标准偏差
M CAA	6.20	DBAA	5.82
M BAA	4.78	BDCAA	3.31
DCAA	4.31	CDBAA	5.83
TCAA	4.39	TBAA	4.91
BCAA	3.12		

② 加标回收率

加标量和回收率试验结果见表 2 (n = 3), 可见改进方法的加标回收率较好。

表 2 加标回收率试验结果

Tab 2 Recovery for HAA s by optimized analysis method

项 目	浓度 / (μg·L ⁻¹)	加标量 / (μg·L ⁻¹)	回收率 / %
M CAA	15	4.8	73.00
M BAA	10	3.2	82.66
DCAA	15	4.8	127.0
TCAA	5	1.6	85.12
BCAA	10	3.2	111.3
DBAA	5	1.6	117.5
BDCAA	10	3.2	80.25
CDBAA	25	8.0	73.88
TBAA	50	16.0	110.3

③ 检出限

卤乙酸检测方法的检出限计算按照标准方法进行:

$$C_L = kS_b / S \tag{1}$$

式中 k 取 3, S_b 为绝对标准偏差, S 为标准曲线斜率^[11]。定量下限为方法检出限的 3.3 倍。改进方法检出限如表 3 所示。

表 3 方法检出限计算结果

Tab 3 Detection limits for HAA s by optimized analysis method

项 目	检出限	项 目	检出限
M CAA	2.6	DBAA	0.10
M BAA	0.36	BDCAA	0.78
DCAA	0.16	CDBAA	1.5
TCAA	0.082	TBAA	1.9
BCAA	1.3		

2.4 实际污水水样的测定

试验用水样 A、B 取自北京市两污水处理厂的二级出水, 分别以活性污泥法和膜生物反应器为二级处理工艺。水样 A、B 的 DOC 值分别为 16.8 和 7.0 mg/L。水样取回后先通过中速定性滤纸去除悬浮物质, 进行氯消毒试验 (以次氯酸钠为消毒剂), 在相同的 Cl⁺: DOC 为 1: 1 的条件下于 20℃ 反应 30 min, 测得卤乙酸生成情况, 具体结果如表 4 所示。

表 4 水样 A、B 中 HAA s 的生成情况

Tab 4 Contents of HAA s in chlorinated wastewater from two different biological treated processes

项 目	水样 A	水样 B
M CAA	7.54	14.06
M BAA	55.80	1.28
DCAA	43.95	8.74
BCAA	24.41	10.95
TCAA	3.78	4.12
DBAA	0.41	0.10
BDCAA	12.36	0.26
DBCAA	4.46	ND
TBAA	ND	ND
THAA	152.71	39.51
注: ND 表示未检出。		

由表 4 可见, 水样 A 中除 TBAA 未检出外, 其余 8 种 HAA s 均被检出, 水样 B 中 TBAA 和 DBCAA 未检出。另外, 在相同的反应条件下, 水样 A、B 经氯消毒后生成的 HAA s 无论在总量还是物质分布上都存在明显不同。水样 A 的 DOC 浓度为水样 B 的 2.4 倍, 生成的总卤乙酸的量 (THAA) 分别为水样 B 的 3.9 倍, 而且水样 A 产生了较多的溴代副产物。由此推断, 水样 A、B 中的前体物种类存在一定差异, 但是总的反应活性相差不大。

造成较多溴代副产物的原因是水样 A 中工业废水在污水厂的进水中约占 30%, 其中可能含有一定浓度的溴离子。

3 结论

在饮用水 HAA s 标准检测方法的基础上, 建立了适用于污水消毒副产物 HAA s 的优化分析方法。改进方法对 BCAA、CDBAA、TBAA 和 MCAA 四种卤乙酸的检出限为 1.3~2.6 μg/L, 对其他五种卤乙酸的检出限为 0.082~0.78 μg/L, 其测定结果的准确度和精密度符合分析要求, 该法可用于氯消毒污

水中痕量卤乙酸的测定。

参考文献:

- [1] Sadiq R, Rodriguez M J. Fuzzy synthetic evaluation of disinfection by-products – a risk-based indexing system [J]. J Environ Manage, 2004, 73(1): 1– 13.
- [2] Hanson M L, Solomon K R. Halacetic acids in the aquatic environment. Part I macrophyte toxicity [J]. Environ Pollut, 2004, 130(3): 371– 383.
- [3] Manuel J, Jean-B S, Patrick L. Behavior of trihalomethanes and halacetic acids in a drinking water distribution system [J]. Water Res, 2004, 38(20): 4367– 4382.
- [4] USEPA Method 552.2. Determination of Halacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron-capture Detection (Revision 1.0) [S].
- [5] APHA – AWWA – WEF (6251), Disinfection by-products: Haloacetic Acids and Trichlorophenol. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [S].
- [6] Xie Y F. Analyzing halacetic acids using gas chromatography-mass spectrometry [J]. Water Res, 2001, 35(6): 1599– 1602.
- [7] Ma Y C, Chiang C Y. Evaluation of the effects of various gas chromatographic parameters on halacetic acids disinfection by-products analysis [J]. J Chromatogr A, 2005, 1076(1– 2): 216– 219.
- [8] Domingo M M, Pepich B V, Munch D J, et al. Optimizing the determination of halacetic acids in drinking waters [J]. J Chromatogr A, 2004, 1035(1): 9– 16.
- [9] Xie Y F, Rashid I, Gamme L, et al. Acidic methanol methylation for HAA analysis: limitations and possible solutions [J]. J Am Water Works Assoc, 2002, 94(11): 115– 122.
- [10] Urbansky E T. Techniques and methods for the determination of haloacetic acids in potable water [J]. J Environ Monit, 2000, 2(4): 285– 291.
- [11] 刘文君, 贺北平, 曹莉莉, 等. 饮用水中消毒副产物卤乙酸 (HAA s) 测定方法研究 [J]. 给水排水, 2004, 30(8): 38– 40.

电话: (010) 62797265

E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

通讯作者: 胡洪营

收稿日期: 2010- 01- 22

• 工程信息 •

喀什市泽普县供水改扩建工程

该工程近期规模为 $4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 远期规模为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 工程内容包括 1 座地表水厂、35 km 输水管道、20 km 配水管网。采用网格絮凝沉淀池 /D 型滤池工艺。主要设备包括管道混合器、絮凝设备、小间距斜板、纤维滤料及水泵等。占地面积为 3 hm^2 , 服务面积为 15 km^2 。资金来源: 申请国家补助。设计单位: 新疆市政建筑设计研究院有限公司。建设单位: 泽普县建设局。建设周期: 2010 年 4 月—2011 年 10 月。目前该工程正处于可研设计阶段。

(新疆市政建筑设计研究院有限公司 赵连成 供稿)