

水体中卤乙酸的分析方法与水质调查研究

专 业: 市政工程

硕 士: 李金燕

指导教师: 高羽飞 教授

摘 要

城市饮用水供水系统中,氯消毒是最主要的消毒方式,然而80年代中期研究人员在饮用水中发现了一种非挥发性的氯消毒副产物—卤乙酸(HAAs),并进一步证实其对人体有严重的致癌性。目前HAAs的研究已经越来越引起人们的重视,但以往的调查研究大多着眼于饮用水体中HAAs浓度水平及相关特性的研究,而对实际水处理过程中HAAs浓度水平的变化研究涉及甚少,无法从水处理工艺出发对HAAs提出相应的控制对策。国内有关HAAs的调查信息更是少之又少,相关报道也只是局限于管网饮用水。

针对此现状本研究主要作了以下几方面的研究工作:首先采用以甲基叔丁基醚(MTBE)为有机溶剂的液-液微萃取方式建立了水体中4种常见HAAs:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)的气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析方法。随后用已建立的GC-MS分析方法着眼于北方某城市自来水厂常规工艺及深度处理的中试工艺水处理过程中及饮用水体中4种HAAs浓度水平的调查研究。最后初步尝试建立利用乙腈和水作为流动相,JJ-50色谱柱作为分析柱的液相色谱-质谱仪(LC-ESI-MS)分析6种HAAs: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)、一氯一溴乙酸(BCAA)的分析方法。

通过以上研究工作,主要得出如下结论:

- ① GC-MS分析方法中4种HAAs得到了很好的分离,且检测的灵敏度均在 $1\mu\text{g/L}$ 以上,该方法是一种检测灵敏度极高的分析方法。
- ② 常规工艺各采样点水体中均没有检测到MCAA和MBAA,只检测到DCAA和TCAA,而TCAA所占比例较大,各采样点TCAA的浓度水平均在52%~90%之间。
- ③ 常规工艺对DCAA有较明显的去处效果,但对TCAA没有明显去除效果,但总体而言其对HAAs有10%左右的去除效果,其去除效果不明显。
- ④ 常规工艺预氯化水体中产生的HAAs所占比例较大,说明其对HAAs的产生起主导性作用,常规工艺水处理过程中控制HAAs的生成非常有必要加强对

预氧化工艺的研究。

- ⑤ 采用高锰酸钾 (K_2MnO_4) 预氧化、气浮、过滤、臭氧氧化、活性炭吸附和氯氨消毒的深度处理技术对 HAAs 的产生有很好的控制效果,。
- ⑥ LC-MS 分析方法中 6 种 HAAs 得到了较好的分离效果, 各种 HAAs 的灵敏度已达到了 1mg/L 以上, 其灵敏度有望通过改变分析条件得到进一步的提高。

本研究探索出的 GC-MS 和 LC-MS 检测水体中 HAAs 的方法为现在及今后国内 HAAs 的检测提供了一些依据, 是国内饮用水体中 HAAs 检测的一个重大突破, 同时本研究利用已建成的 GC-MS 分析方法对不同水处理工艺段水体中 HAAs 浓度水平进行检测、分析, 从而对水处理构筑物与 HAAs 浓度水平的关系有了一个崭新的认识 and 了解, 并从水处理工艺角度出发对 HAAs 的去除提出控制性对策, 为进一步提高饮用水的安全性和可靠性奠定基础。

关键词: 卤乙酸; 分析方法; 气相色谱-质谱仪; 水处理工艺; 液相色谱-质谱仪

The Determination and Survey about Haloacetic Acids in Water

Specility: Civil Engineering

Name: Li Jinyan

Instructor: Gao Yufei Professor

ABSTRACT

Disinfection is an effective water treatment means to control waterborne diseases in water treatment process. Due to the reactions between the disinfectants and Nature Organic Matter(NOM) in drinking water, organic disinfection byproducts (DBPs) are formed during water disinfection. Haloacetic acids(HAAs) are a major group of DBPs in chlorinated drinking water found in 1980s. It was proved that HAAs was greatly harmful to our health. So it is urgent for us to study the character about HAAs and find some control measure for it.

To better control the formation of HAAs in drinking water, a reliable and accurate analytic method is needed for HAAs monitoring. In this study the analytic method of 4 HAAs: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA by GC-MS was found firstly. Secondly this study investigated the quantity of four HAAs in water of a water-supply works in North China using the GC-MS method. At last the study try to find another easily analytic method for 6 HAAs: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA, BCAA by LC-MS.

Through this study, we can draw some conclusins. The GC-MS analytic method was a relatively successfull method. The four HAAs and the internal standard solution were seperated well and they also got a high sensitivity of 1 μ g/L. The water quantity investigation result showed that the conventional treatment process had a little control to the production of HAAs. Prechlorination may result in a great increase of HAAs in conventional treatment process, so we tried to use K₂MnO₄ preoxidation、 floatation、 filtration、 ozonation、 active carbon adsorption、 chlorination and ammonia disinfection to control HAAs. This advanced treatment process decreased HAAs from 79.31 μ g/L to 3.92 μ g/L which showed a better control to HAAs than conventional treatment process relatively. The LC-MS analytic method result showed that the 6 HAAs were separated very well but the

sensitivity needed to be increased further.

The analytic method of this study is relatively successful. It is the survey foundation of HAAs. The method still has some deficiency and shortcoming, so more study about haloacetic acids should be done to perfect our water quantity standard.

Key words: haloacetic acids; GC-MS; water quantity investigation; water treatment process; LC-MS

声 明

本人郑重声明我所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或其他人在其它单位已申请学位或为其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的所有贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名： **李金燕**

日期： 2005.6.5

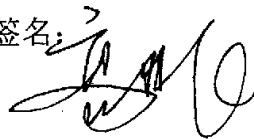
关于论文使用授权的说明

本人完全了解西安建筑科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或者其它复制手段保存论文。

（保密的论文在论文解密后应遵守此规定）

论文作者签名： **李金燕**

导师签名：



日期：

2005.6.5

注：请将此页附在论文首页。

1 绪论

1.1 问题的提出

在城市供水系统中,消毒是最基本的水处理单元,它是保证用户安全用水必不可少的措施之一。由于氯消毒的操作使用简单、便于控制、消毒持续性好、余氯的测定也很容易,并且氯消毒的价格也不高,所以很快在饮用水消毒过程中得到广泛应用,目前为止,氯消毒成为最经济有效和应用最广泛的消毒工艺。

然而,氯在水中的作用是相当复杂的,它不仅可以起氧化反应,还可与水中存在的天然有机物(NOM)起取代和加成反应(Reckhow,1987),生成氯消毒副产物^[1,2]。

1974年荷兰和美国^[3,4]对氯消毒的副产物进行研究分析,发现氯在进行饮用水消毒和预氯化时与水中腐殖酸和富里酸发生反应,同时发生亲电取代反应,生成易挥发的氯化有机物—三卤甲烷(THMs),这些物质有许多都是致癌物质或诱变剂^[5]。而常规处理工艺对预氯化产生的副产物不能有效去除,有预氯化的常规处理工艺出水中,卤代物致突变活性较处理前增加了50%~60%。而现代工业的迅猛发展,致使相当多的水源水体呈微污染状态,微污染水中的有机污染物将会产生相当数量的DBPs^[3]。

80年代中期,人们(1983,Miller and Uden)^[2]又发现了另外一种非挥发性的消毒副产物—卤乙酸(HAAs),与低沸点的挥发性的THMs相比较,HAAs不易挥发、沸点高,不可吹脱,致癌风险大。其中二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)的致癌风险分别是THMs的50倍和100倍^[3],所以饮用水中HAAs的含量问题越来越引起研究人员的广泛关注。

有调查研究表明HAAs的致癌风险占DBPs致癌风险的91.9%^[6,7,8](美国环境保护局数据),而且HAAs的致癌风险与其浓度间近似于完全线形^[9]。因此DBPs的致癌风险几乎全部是由HAAs构成的。这一结论从安全角度证明了调查、监测、研究饮用水中HAAs的重要性、必要性和紧迫性。

许多发达国家都已经在饮用水标准中加入了DBPs这一项指标,一些国家虽然没有明确规定,但也提出了建议值。但在我国的饮用水标准中(GB5749-85)只规定饮用水中THMs的浓度不得超过 $60\mu\text{g/L}$ ^[10],有关饮用水中HAAs浓度水平方面的数据资料还非常有限,在2001年卫生部颁布的生活饮用水卫生规范中仅对DCAA和TCAA制定了水质标准,其总含量为 $150\mu\text{g/L}$,此标准值完全

采纳了世界卫生组织推荐的指南值,这主要是因为国内关于 HAAs 的检测条件有限,还不具备一种完善的检测方法,因此有关 HAAs 浓度水平方面的资料还十分匮乏,目前为止仍无法对其含量提出合理的建议值,国内消毒副产物 HAAs 的研究是一个迫在眉睫的问题。

1.2 本课题的研究内容和意义

1.2.1 本课题的研究内容

针对国内 HAAs 的研究现状,本研究主要开展了以三个部分的研究工作:

- ①参考 EPA 552 检测 HAAs 的方法,结合我们实验室的条件,建立水体中几种常见 HAAs: 一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)的气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析方法。该方法采用以甲基叔丁基醚(MTBE)为有机溶剂的液-液微萃取(Liquid-Liquid Extraction)方式萃取出饮用水体中的 HAAs,经过衍生化过程转化为相应的卤乙酸甲酯,卤乙酸甲酯沸点较低,适合于气相色谱进行检测。
- ②用已经建立的 GC-MS 方法对北方某城市自来水厂饮用水及不同处理工艺过程水体中 4 种 HAAs 的浓度水平进行调查、研究,确定各种水处理构筑物对水体中 HAAs 浓度水平的影响,进一步确定水处理工艺和 HAAs 浓度水平之间的关系。
- ③气相色谱检测 HAAs 的方法,其衍生化过程费时费力,所以本课题的第三部分研究内容就是尝试建立一种简便快捷的检测 HAAs 的方法,即探索采用液相色谱-质谱仪(LC-MS)检测水体中 6 种 HAAs: 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)、一氯一溴乙酸(BCAA)的分析方法。

1.2.2 本课题的研究意义

本研究探索出的 GC-MS 检测水体中 HAAs 的方法为现在及今后国内 HAAs 的检测提供了极为方便有效的途径,是国内饮用水体中 HAAs 检测的一个重大突破,不仅可以填补我国在相关研究领域的空白,更重要的是可以为环境行政部门提供决策依据和技术支持。

水质检测和水处理工艺的改进总是相辅相成的,本研究首次从水处理工艺出发,通过对不同水处理工艺段的水体中 HAAs 浓度水平进行检测、分析,对水处理构筑物与 HAAs 浓度水平的关系有了一个崭新的认识和了解,并从水处理工艺角度出发对 HAAs 的去除提出控制性对策,为进一步提高饮用水的安全性和可靠性奠定基础。

本研究在国内首次尝试建立 HAAs 的 LC-MS 分析方法,并取得了良好的分离效果,这部分工作由于分析方法简洁,构思新颖,为国内 HAAs 监测工作的推

广积普及奠定了基础，有着非常重要的现实意义。

本研究是国内饮用水水质监测工作的一个新的里程碑，为完成饮用水中 HAAs 检测奠定了基础，为国内饮用水水质标准中 DBPs 含量标准的确立提供了依据，对于进一步提高饮用水的安全性和可靠性具有重大的突破性意义。

2 文献综述

2.1 概述

采用氯对饮用水进行消毒的过程中,氯同饮用水中含有的一些天然有机物(NOM)发生反应产生的消毒副产物(DBPs),如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等使饮用水的致癌风险明显增加^[11]。腐殖酸和富里酸被认为是DBPs的主要前体物^[12,2,13]。DBPs的存在,使饮用水致癌风险显著增加,降低了饮用水的化学安全性。流行病学研究表明,膀胱癌、直肠癌和结肠癌的发病率和饮用氯消毒水量之间存在着潜在的相关性^[6]。为了控制饮用水中的DBPs,各国都制定了严格的标准。由于目前对饮用水中DBPs的定性、定量及其对人体健康的影响等方面的研究均处于探索阶段,所以对饮用水中DBPs的控制技术还很不成熟。早期DBPs的毒理学研究偏重于THMs,并制定了相关的标准^[14],之后,发达国家对HAAs的致癌性研究逐渐增加,并逐步制定了相关的标准,但国内在这方面的研究信息却非常少。

2.2 饮用水中DBPs的研究进展

2.2.1 饮用水中DBPs的形成机理

2.2.1.1 饮用水中DBPs的前驱物

DBPs是在消毒过程中,加入水中的氯与水中存在的溴和天然有机物发生复杂的化学反应生成的,我们把水中能生成DBPs的有机物称为前驱物。THMs和HAAs的前驱物主要为腐殖酸及其它小分子有机物,如酚类、苯胺、苯醌、1,3-环己酮。河水中腐殖质一般占有机物总量的50%~80%,它们来源于排放的污水及土壤流出水,其结构复杂,为羟基苯胺、芳香族氨基酸等的缩合物。结构为间苯二酚型的间二羟基芳香环的化合物及其衍生物最易生成DBPs。

2.2.1.2 饮用水中DBPs的形成机理

饮用水加氯消毒,生成的 Cl^{\cdot} 和 Br^{\cdot} 既是氧化剂,也是亲电加成试剂。当醛、酮发生烯醇式互变异构后,与 Cl^{\cdot} 和 Br^{\cdot} 发生亲电加成反应最终被水解生成卤仿。在此过程中,酸碱均可催化互变异构,加速卤代烃的合成。苯环上含有两个间位羟基的化合物是形成DBPs最有效前驱物质。在有机溶剂中间苯二酚的氯化 and 溴化可生成2,2,4,4,4-五氯(五溴)环己烯、1,3-二酮,并可水解生成酮羧酸。间苯三酚含有三

个活性空位碳原子。当次氯酸加入水中后,水解、开环、脱羧形成甲基团的结构。由于氯和溴的吸电子效应,使得 $C1CH_2$ —或 Cl_2CH —上的 α 氢更进一步卤化而完全形成三卤甲基酮的结构。由于碱对酮的加成结果,使得 $C—C$ 键断裂,三个氯的吸电子效应使分离出去的碳负离子相对稳定,最终生成DBPs^[15]。

2.2.2 饮用水中 DBPs 的种类

自1974年ROOK^[16]等人发现,饮用水加氯消毒可以产生THMs后,人们对DBPs的成分进行了大量的研究,结果发现DBPs有上百种物质,据文献报道除三卤甲烷(THMs)外,还可以形成卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)、卤代酮类(HKs)、三氯乙醛/水合氯醛(CH)、三氯硝基甲烷/氯化苦(CP)、氯化腈(CNCl)、氯酚、甲醛、氯酸盐(ClO_3^-)、亚氯酸盐(ClO_2^-)、溴酸盐(OBr^-)等等。过去常用的消毒剂为液氯,目前氯胺、二氧化氯、臭氧等不同类型的消毒剂也在广泛应用,使用不同的消毒剂其DBPs不同。液氯作为饮用水中的消毒剂在全世界应用的时间最久、范围最广泛,通常它以次氯酸($HOCl$)或次氯酸盐(OCl^-)的形式存在,当水中有溴离子时,可以氧化溴离子为次溴酸($HOBr$)或次溴酸盐(OBr^-),次氯酸和次溴酸均可以与水中有机物作用产生DBPs,包括THMs、HAAs、HANs、HKs、CH、CP、 ClO_3^- ,每类物质中含有不同组分的化合物,其中THMs、HAAs、HANs为主要的副产物;氯胺作为第二大消毒剂,与液氯相比可以明显的降低上述DBPs的含量,但是可以导致CNCl和亚硝酸盐的生成;臭氧可以氧化水中的有机物产生非卤代DBPs,如酮类、羧酸和醛类化合物,以甲醛为主,它还可以直接与溴离子反应产生 BrO_3^- ,如果水中同时存在有机物和溴离子时,臭氧可以氧化溴离子为次溴酸,而导致溴代DBPs的生成,如溴仿;二氧化氯不直接产生有机卤代DBPs,主要的DBPs为亚氯酸盐(ClO_2^-)和氯酸盐(ClO_3^-),其消毒剂本身的分解作用大于它与水中有机物的反应。从目前DBPs对健康影响的认识水平来讲,人们最感兴趣的DBPs为THMs、HAAs^[17,18]。

2.2.3 饮用水中 DBPs 的毒性

有关DBPs毒理学的研究进展很快,到目前为止THMs已被公认为对动物具有致癌作用,国内也有一些试验表明DBPs可能具有生殖毒性和致癌性。下面为人们较关注的几种DBPs的毒性。

- 三卤甲烷(THMs): 某些动物实验表明,一定剂量的THMs可以诱导肝、肾细胞毒性。尽管THMs的生殖和发育毒性很小,但是BDCM却可以降低精子的自动力。有关THMs与癌症的研究发现,如果动物长期暴露于高剂量THMs中,可以导致肝癌和肾癌;此外THMs还可以诱发动物大肠肿瘤的发生,其中BDCM致肿瘤的剂量要低于其它THMs的剂量。其致癌机理的研究中,在1994年WHO环境卫生基准的专刊中曾报道,TCM不直接引起DNA的损伤,而溴代THMs却显

示出弱的致突变性。

卤乙酸(HAAs): 动物实验发现, HAAs具有致癌、生殖、发育毒性, 并且发现高剂量的DCAA有明显的神经毒性, 当DCAA和TCAA的剂量增高时, 可以引起心脏畸形。大量的实验表明, DCAA和TCAA的致癌作用主要发生在细胞增殖和死亡的修复过程中^[19,20]。

2.2.4 饮用水中 DBPs 的分布状况

Symons^[21]报道了美国80个城市调查结果。结果显示所有加氯消毒的饮用水中都含有卤代烃, 美国水厂协会(AWWA)研究基金会报道了DBPs致癌风险的数据, 从中让人们惊奇的发现, 单位致癌风险中HAAs类物质(DCAA从: $2.6/10^{-6}$ 、TCAA: $5.5/10^{-6}$)明显大于THMs物质(TCM: $0.056/10^{-6}$ 、DCM: $0.10/10^{-6}$ 、BDCM: $0.35/10^{-6}$)^[6], 人们开始重新审视和评价DBPs, 1989年和1998年美国又相继两次开展了全国范围内饮用水中DBPs污染状况的调查, 监测的指标除THMs外, 增加了卤乙酸、卤乙腈、卤代酮类、三卤乙醛、氯化苦、氯酚以及无机副产物。近几年其它一些国家纷纷开展了这方面的研究。

在上述六类DBPs中分布水平最高的家族为THMs、HAAs两大类, 其中澳大利亚对其分布情况进行了分析, 发现液氯消毒方式中THMs、HAAs的含量分别占DBPs的46%、42%; 氯胺消毒分别为24%、54%, 也就是说加氯消毒主要的副产物是THMs和HAAs, 两者含量之和占全部DBPs的80%以上。国内研究的状况: 国内到目前为止有关DBPs监测资料主要为THMs成分的研究, 根据检索的文献归纳为以下几点: 第一, 80年代24个大中城市自来水的调查结果发现, 加氯后的自来水中均检出THMs, 其中包括TCM、BDCM、DBCM、TBM。THMs的含量在 $0.01—86\mu\text{g/L}$ ^[22]。第二, 20世纪90年代后监测内容仍然以THMs为主, 大多数监测的结果低于卫生标准, 个别地区因为原水污染后增大了加氯的含量和次数, 造成氯仿超标。清华大学李爽等人1998~2000年对西南L市和北京五个水厂的出厂水和管网末梢水进行了HAAs的调查, 北京HAAs含量为 $0.716—27.986\mu\text{g/L}$, L市为 $1.3—21\mu\text{g/L}$ 。第三, 香港1997年对19个地区饮用水进行了THMs(四个组分)的监测, THMs的含量在 $20—104.68\mu\text{g/L}$ 之间, 并且发现4个地区饮用水中THMs超过了 $100\mu\text{g/L}$ ^[23]; 台湾对3个地区171份水样的分析结果显示, THMs的含量为 $37.61\mu\text{g/L}$ 。对比国内外饮水监测资料, 我们可以看到两点区别, 第一, 国内饮用水中监测到的THMs含量低于国外以及香港、台湾地区; 第二, 国内监测的成份少, 目前仅限于THMs的监测, 随着人们对DBPs毒性认识的提高, 我们应该扩大监测的项目, 特别要开展HAAs的监测项目, 这是一个迫在眉睫的问题。

2.3 饮用水中 HAAs 的相关研究

2.3.1 HAAs 的种类

HAAs 总共有 9 种,其名称及简写形式见表 2.1^[24,25,21]:

表 2.1 HAAs 的种类

种类	英文全称	简写形式	分子式	分子量
一氯乙酸	monochloroacetic acids	MCAA	$C_2H_3ClO_2$	94.5
二氯乙酸	dichloroacetic acids	DCAA	$C_2H_2Cl_2O_2$	128.9
三氯乙酸	trichloroacetic acids	TCAA	$C_2HCl_3O_2$	163.4
一溴乙酸	monobromoacetic acids	MBAA	$C_2H_3BrO_2$	138.9
二溴乙酸	dibromoacetic acids	DBAA	$C_2H_2Br_2O_2$	217.8
三溴乙酸	tribromoacetic acids	TBAA	$C_2HBr_3O_2$	296.7
一氯一溴乙酸	bromochloroacetic acids	BDCAA	$C_2H_2ClBrO_2$	173.4
一氯二溴乙酸	bromodichloroacetic acids	CDBAA	$C_2HClBr_2O_2$	252.3
二氯一溴乙酸	chlorodibromoacetic acids	DCBAA	$C_2HCl_2BrO_2$	207.8

目前我国大多数水源水中所含的溴离子量都很小,所以在饮用水体中检测出的 HAAs 主要是氯乙酸,其中氯乙酸中大多也只含有 DCAA 和 TCAA,即使含有少量的溴乙酸,也只有 MBAA,本研究对饮用水中 HAAs 的检测工作也主要是针对 4 种 HAAs: MCAA、DCAA、TCAA、MBAA。

2.3.2 饮用水中 HAAs 的来源

消毒的方法有多种,但用氯消毒由于成本低,操作简单,目前及今后很长一段时间,以氯作为消毒剂的局面将不会改变^[26],但是以氯作为消毒剂虽然有诸多的好处,同时又产生了许多 DBPs。

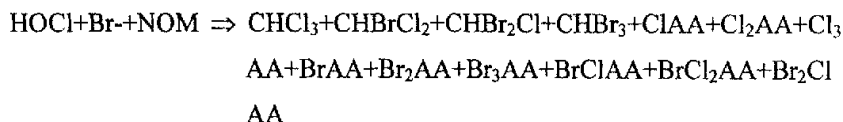
饮用水中 HAAs 除少量是由工业废水带入水源,没有被及时去除以外,绝大部分是由氯作为消毒剂时与有机物发生反应而产生的,因此说它是一种 DBPs。本研究通过对各个水处理工艺点的水质进行检测,也证实了这一点。而能与氯发生反应而产生 HAAs 的有机物主要是 HAAs 的先质。其先质主要是水源水中的腐殖酸和富里酸,它们与氯发生反应形成 DBPs--HAAs。其中,预加氯时,氯与腐殖酸及富里酸发生反应形成消毒副产物 HAAs;另外由于腐殖酸和富里酸难于在常规处理工艺中全部被去除,因此在出厂加氯时还会产生一部分 HAAs^[12,27,28]。

饮用水中 HAAs 的浓度主要和其先质的浓度有关,经调查表明,水厂的加氯

量均在 1~1.5 mg/L 左右,这一量是比较恒定的,但不同水源的水,经水厂处理以后,其 HAAs 的浓度却不尽相同,因此, DBPs 的浓度主要受其先质的影响,地下水中腐殖酸的浓度较低,因此产生的 HAAs 的浓度也较低,而地表水之间相对而言, TOC 的浓度越高,暗示 HAAs 先质的浓度也越高,因此产生的 HAAs 的浓度也较高。

2.3.3 饮用水中 HAAs 的形成及潜在影响因素

P Singer^[13]认为当氯加入水体中产生次氯酸,次氯酸与水体中的 NOM 发生如下反应:



从而产生了大量的氯乙酸和溴乙酸^[29]。上面方程式直接表达了溴乙酸的形成。但事实上次氯酸对溴乙酸的形有着间接的影响。次氯酸先将水体中存在的溴离子氧化成次溴酸,次溴酸与水体中的 NOM 反应进一步形成溴乙酸。

G Abdul^[27]等人于 2000 年研究了影响 HAAs 形成的潜在因素。他们通过研究,认为影响 HAAs 形成的潜在因素主要有加氯量、NOM 浓度、水体 PH 值、以及溴化物浓度等一系列因素。

在此之前 S Fleischacker^[30,31]等人已经证实在氯化过程中有 25% 的 NOM 会形成 THMs, 18%-20% 有机物会形成 HAAs。同时他们也通过研究建立了 DBPs 的形成和 pH 值之间的关系。研究结果认为:在相同条件下,随 pH 值的升高, THMs 的产生量会逐渐增大,而 HAAs 的产生量则会随 pH 值的升高而降低,但其中 DCAA 的形成量不受 pH 值的影响,了解了这一点,那么在前期的处理过程中最重要的就是控制 pH 值。由此可见了解 HAAs 形成的潜在因素,为控制 HAAs 的形成奠定了基础。

下面就 G Abdul^[27]等人介绍的影响 HAAs 形成的几个主要因素分别予以讨论:

① 加氯量对 HAAs 形成的影响:

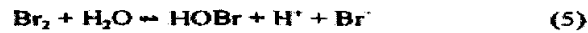
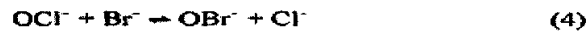
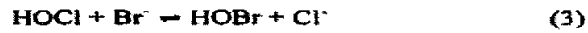
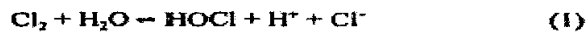
G Abdul^[27]等人首先将已知浓度的腐殖酸加入水体中,以此将有机物的浓度控制在一定范围内,然后逐步增加水体中的含氯量,直至含氯量增加到 15ppm,以此来确定含氯量对 HAAs 形成的影响,研究表明各种 HAAs 的含量都会随氯化物浓度的增加而增加,其中氯乙酸的浓度随加氯量的增加增长的较快。并且氯乙酸的浓度比溴乙酸的浓度高,在氯乙酸中 TCAA 的浓度较其它两种氯乙酸的浓度都高,浓度最低的氯乙酸是 MCAA。氯乙酸比溴乙酸的浓度高,其主要原因是 NOM 首先和次氯酸反应生成氯乙酸,随后过剩的次氯酸利用其强氧化性

将溴离子氧化成次溴酸，次溴酸再进一步和 NOM 反应生成溴乙酸。由此可见加氯量对氯乙酸的生成有着直接的影响，而对溴乙酸的生成存在着间接的影响。

② 有机物浓度对 HAAs 形成的影响：

G Abdul^[27] 等人在试验过程中将加氯量控制在 10ppm,通过加腐殖酸来改变有机物的浓度，将其浓度范围控制在 0.75-12ppm。尽管初始加氯量保持恒定，但最终余氯量却会随有机物浓度的增加而降低，因此他们认为应该建立 HAAs 的形成量和有机物浓度/余氯量的比例关系，而不能只考虑有机物浓度的影响。按照这种观点，他们最终得出了 HAAs 的形成量和有机物浓度/余氯量关系,结果表明有机物浓度和余氯量比率为 1~2 之间时 HAAs 的形成量会随之增加,但当此比率超过 2 以后, HAAs 的浓度水平会有瞬时的下降,随后其浓度水平基本保持不变,将不再受此比率的影响。由此可见当有机物浓度增加到一定程度时，它对 HAAs 的生成量不再产生影响。

③ 溴化物对 HAAs 形成的影响：



溴化物对 HAAs 的形成有着间接的影响。氯和水接触以后，会以各种形式存在，如 HOCl,OCl⁻,以及游离氯等形式，如方程(1)和方程(2)所示。其存在形式主要取决于水体中的 PH 值。水中存在的溴离子被次氯酸氧化成次溴酸或次溴酸盐，如方程(3)和(4)、(5)所示。此时溴离子的存在形式也主要取决于水体的 PH 值，因此加氯所产生的 HOBr、OBr⁻都会导致溴乙酸的生成。由此可见溴化物对 HAAs 的形成过程有着间接的影响。HAAs 的形成受溴化物的影响，在溴化物浓度和余氯浓度比值小于 30 时，氯乙酸的浓度水平随该比值的增大而增加，且增长较快，在比值达到 30 时，氯乙酸的浓度水平达到最大，随后氯乙酸的浓度水平反而开始下降，而溴乙酸的浓度水平随该比值的增加几乎没有太大的变化。由此可见溴化物的增加会对氯乙酸的产生有较大的影响，相反却对溴乙酸的产生影响较小，G Abdul^[27] 等人也无法解释这种反常的现象。

2.3.4 饮用水中 HAAs 的致癌风险

目前国内许多研究人员越来越关注饮用水中 HAAs 的含量问题。饮用水中单位致癌风险是指人终生饮用水（按每人平均体重 70kg），每天饮用 2L 水，1μg/L 该污染物所产生的癌症发病率。例如：TCAA 的致癌风险是 5.6*10⁻⁶,即终生饮用

含 $1\mu\text{g/L}$ TCAA 的饮用水，每百万人中，有 5.6 人得癌症^[6]。

表 2.2 列出了几种主要 HAAs 的致癌风险，其中，一氯、一溴、和二溴乙酸的致癌风险没有检测出来，而二氯和三氯乙酸的致癌风险已经得到了证实。表中的数据来自美国水厂协会研究基金会关于 DBPs 的致癌风险报告，美国环保局制定有关 DBPs 法规时，也采用了该组数据。

表 2.2 饮用水中 HAAs 的致癌风险^[3,8]

卤乙酸类别	分子量	单位致癌风险/ 10^{-6}
一氯乙酸	94.5	ND
二氯乙酸	128.9	2.6
三氯乙酸	163.4	5.5
一溴乙酸	138.9	ND
二溴乙酸	217.8	ND

(表中 ND 表示致癌风险没有被检测出来)

一般认为水中的致癌物浓度很低时，所产生的致癌风险与其浓度间存在着线形关系，这种关系广泛存在于有关环境污染健康营养评价的规范制定中。因此，表中各种 DBPs 的致癌风险数据，与其浓度相乘，即为饮用水中每种 DBPs 的致癌风险。因此饮用水中 HAAs 的致癌风险=二氯乙酸浓度 $\times 2.6 \times 10^{-6}$ +三氯乙酸浓度 $\times 5.5 \times 10^{-6}$ 。

2.3.5 饮用水中 HAAs 相关的水质标准

近年来研究发现尽管 HAAs 的含量低于 THMs，但其致癌性却远高于 THMs。由于人们对 THMs 危害健康的关注加强，促进了美国及欧洲相关研究的发展，也推进了这些地区对饮用水工艺规定的日趋严格。

1979 年美国环保局(US EPA)首次在“安全饮用水法”中提出 $100\mu\text{g/L}$ 的 THMs 的含量标准，随后在 1994 年 7 月正式提出的“消毒剂与 DBPs 法”(D/DBPS)中规定第一阶段和第二阶段 DBPs 的最大污染水平(见表 2.3)。第一阶段原定于 1996 年 2 月实施，但直到 1998 年 2 月才正式实施；第二阶段原定于 2000 年 6 月实施，但实施时间也推后，至今仍未实施。

表 2.3 D/DBPS 法对 DBPs 的限值^[7,32, 33,34,35]

消毒副产物	第一阶段	第二阶段
三卤甲烷	$80\mu\text{g/L}$	$40\mu\text{g/L}$
卤乙酸	$60\mu\text{g/L}$	$30\mu\text{g/L}$

许多国家都已在饮用水标准中加入了 DBPs 的检测项目。如日本：DCAA 为

30 $\mu\text{g/L}$, TCAA 为 40 $\mu\text{g/L}$; 澳大利亚: MCAA 为 150 $\mu\text{g/L}$, DCAA 为 100 $\mu\text{g/L}$, TCAA 为 100 $\mu\text{g/L}$ [36]。所有这些国家也只是制定了有关氯乙酸的含量标准 [23]。现行的欧盟标准和世界卫生组织标准中规定, 氯仿提取物不得超过 100 $\mu\text{g/L}$, HAAs 的含量不超过 150 $\mu\text{g/L}$ [37], 一些国家虽然没有标准, 但也提出了相应的建议值。我国的饮用水标准(GB5749-85)规定 THMs 的浓度不超过 60 $\mu\text{g/L}$ [32], 而 HAAs 的含量完全采纳了世界卫生组织的指南值 150 $\mu\text{g/L}$ 。

随着人们对饮用水水质要求的不断提高, 国内对 DBPs 的关注逐步增加, 但由于缺少国内 DBPs 水平的资料, 还不能对我国 DBPs 的含量提出合理的建议值。饮用水中 DBPs 主要是 THMs 和 HAAs, 这二者浓度不仅远远超过其它 DBPs, 而且致癌风险也远远超过其它产物, 因为 THMs 早期已有许多研究人员做过相应的调查, 但 HAAs 相关的调查资料却非常少, 因此本次调查的主要对象是 HAAs, 为国内 HAAs 类 DBPs 的饮用水标准的制定提供一些基础性数据。

2.3.6 HAAs 相关的特性

- ①沸点高: 由于 HAAs 具有此特性, 因此难以汽化, 不能直接用气相色谱仪测定, 必须经过衍生化过程将其转化为相应的沸点较低(其沸点在 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 之间)的卤乙酸甲酯, 即气相色谱仪易于测定的物质。
- ②强酸性和亲水性: 由于 HAAs 具有此特性, 从而加大了 HAAs 萃取工作的难度, 须用极性更强的有机溶剂, 并通过增加离子强度, 才能将其从水中萃取出来。
- ③不易挥发性: 由于 HAAs 具有此特点, 使其结合的余氯量较挥发性有机物多, 是挥发性有机物的 3~5 倍。
- ④致癌风险大, 具有强烈的致畸、致突变等特点。由于 HAAs 具有“三致”特点, 从而对饮用水水质检测工作及相应的水处理技术提出了更高的要求 [38,39,40,41,42]。

2.4 饮用水中 HAAs 的检测工作进展

2.4.1 饮用水中 HAAs 检测技术的发展

目前比较成熟的一些关于 HAAs 的检测方法主要是气相色谱法。HAAs 最早的检测工作主要是针对 DCAA 和 TCAA(Christman et,al,1979;Miller et,al ,1982;Uden and Miller 1983,Norwood et,al 1987;Hargeisheimer and Satchwill,1989)。这些研究人员测出水体中 DCAA 和 TCAA 的含量达到几个 $\mu\text{g/L}$, 随后又发现了水体中另外几种 HAAs(Mohan 1990), 截止到 1990 年美国 EPA 已经初步提出了检测水体中 6 种 HAAs 的方案 [39]。

到目前为止,人们广泛参考的气相色谱检测 HAA_s 的方法主要是 USEPA 的几种方法,其它许多方法都是在此基础上衍生出来的。EPA 较为成熟的 HAA_s 检测方法主要有 USEPA6251.B、USEPA552.2,经过这两个阶段的发展最后进一步完善有了较为理想的气相色谱检测方法 USEPA552.3^[39,40,41,42]。由于 HAA_s 的强酸性,亲水性,以及高沸点,这几种方法都是采用液-液微萃取方式将 HAA_s 从水体中萃取出来,并进一步通过衍生化将其衍生为相应的卤乙酸甲酯类化合物,然后用气相色谱进行检测。所用的衍生化剂都是酸化甲醇^[39]或重氮甲烷^[40]。在此基础上国内外又有许多研究人员经过进一步探索,逐步完善了 HAA_s 的检测方法。衍生化过程对整个实验的准确性和精确性都有很大影响,因此衍生化剂的选择是至关重要的。许多研究人员都曾采用重氮甲烷^[42]和酸化甲醇^[40]对衍生化剂进行优化。最初 EPA6251.B 用重氮甲烷作为衍生化剂,但后期的研究人员发现用重氮甲烷作衍生化剂,其最终的衍生物在室温下降解极快,其中 TBAA 在室温下 18 小时就降解了 60%^[43,44],其它几种 HAA_s 在室温下的降解率也比较高,此外重氮甲烷有剧毒性,对人体健康的危害性极大。

EPA552.2 法在 EPA6251.B 实验方法的基础上对整个实验做了许多优化,首先是对衍生化剂的优化。该方法采用 10%的酸化甲醇代替重氮甲烷作衍生化剂,结果表明用酸化甲醇作衍生化剂其衍生化效率较重氮甲烷高,重要的是酸化甲醇毒性小,它避免了重氮甲烷作为衍生化剂对实验所带来的一系列的不利影响,该方法最终将衍生化剂确定为酸化甲醇。

EPA552.2 衍生化时采用的水浴温度是 50℃,Y.Xie^[45]等人在 EPA552.2 的基础上对水浴温度又做优化,因为他们发现提高水浴温度会使 HAA_s 向酯类方向的转化率提高,因此合理的衍生化温度对衍生化效率的影响极大,因此该因素的确定对整个实验的进展是至关重要的。Y.Xie^[45]等人通过实验对此加以证实,优化结果表明水浴温度越高,HAA_s 的衍生化效率也会越高,反之亦然,鉴于这种试验结果,衍生化水浴温度似乎应该选择 55℃合适,但是实验过程中所采用的萃取溶剂甲基叔丁基醚(MTBE)的沸点为 55℃,衍生化剂甲醇的沸点为 65℃,因此水浴温度不宜选择太高,所以最终将水浴温度确定为 50℃。

投加硫酸钠溶液的的目的是增加 HAA_s 的离子强度,促使它快速向有机相转移,EPA552.2 中将硫酸钠溶液的体积投加量从 3mL 一直增加到 7mL,发现随硫酸钠溶液体积的增大,酯类化合物的回收率越高,如表 2.4 所示,因此将硫酸钠溶液的投加量最终确定为 7mL。

表 2.4 硫酸钠溶液的投加量对 HAAs 回收率的影响

Overall absolute method efficiencies as a function of volume of sodium sulfate solution

Method efficiency—esterification and extraction (%)

Volume of Na ₂ SO ₄ solution (ml) ^a	MCAA	MBAA	Dalapon	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	Volume MTBE recovered (%)
3	64	71	85	86	87	87	79	88	53	36	69
4	67	75	89	89	88	91	84	92	57	37	72
5	68	77	92	91	89	93	88	94	61	41	74
6	71	80	92	93	89	94	87	94	59	40	84
7	71	80	93	93	90	94	92	95	64	45	83
Control ^b	65	75	94	92	92	94	92	95	65	43	73

^a Three milliliters of MTBE extract was methylated with 3 ml of 10% sulfuric acid in methanol, then separated with various volumes of sodium sulfate solution, followed by a final neutralization with 1 ml of saturated sodium bicarbonate solution.

^b Two milliliters of MTBE extract was methylated with 2 ml of 10% sulfuric acid in methanol, then neutralized with 6 ml of saturated sodium bicarbonate solution.

所有检测方法都是经过一系列的前处理步骤，最后用气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 进行检测。随后有许多研究人员在这几种前处理方法的基础上，进行了各种改进、优化，如采用 GC-MS 检测 HAAs，目的都是提高检测的灵敏度和准确性。后来的研究人员为了减少检测过程中衍生化所需工作量，缩短实验时间甚至还发展出了采用固相微萃取方式将 HAAs 加以富集，再用 LC-MS 进行检测，但该方法依然存在许多缺陷，因为在固相萃取过程中，HAAs 很难富集。

2.4.2 用 GC-MS 检测 HAAs

目前国内外所用到的 HAAs 的检测方法主要是气相色谱法，并进一步将色谱法和质谱法联合起来进行 HAAs 的检测工作。GC-MS 经历了 20 年的发展后已经比较成熟，现已有标准谱库，在挥发性和半挥发性有机物的检测中发挥着重要作用，联用技术是环境衡量多级残留有机物测定的常用手段。在 HAAs 的检测工作中，利用 GC-MS 联用的特性，在质谱图中提取特征离子，使相应的色谱图更为美观，从而使测试结果更为准确^[46,47]。但用 GC-MS 检测 HAAs 工作量大，衍生化过程不稳定，给整个测试工作带来了极大的困难。因此目前国内相关研究信息极少，自来水厂中没有相关的检测项目。本研究前期也是在 EPA 方法的基础上，对此法进行了较为系统的研究，得到了整个方法的最优化条件，摸索出了用 CC-MS 检测水体中 4 种 HAAs 的方法，使得测试工作虽然辛苦但检测结果却非常准确。并应用此法对实际水厂中的 4 种 HAAs 进行了调查研究，为国内 HAAs 的调查研究奠定了基础。

2.4.3 用 LC-MS 检测 HAAs

对于那些很难用气相色谱测定的难挥发、热不稳定的和极性强的有机物的分析测定则采用 LC-MS 来测定。由于实现了 LC-MS 的连用，使得 HAAs 这类沸点较高，不易挥发的物质，可直接在 LC-MS 上测定，无须经过衍生化过程。

HAAs 由于其强酸性和亲水性，给检测工作带来了一定的难度，在使用气相

色谱检测时常通过衍生化过程将其转化为相应的酯类，然后进行检测，此种方法工作强度极大，操作极其复杂。因此本课题又倾向于研究一种新的检测 HAAs 的方法--LC-MS 检测 HAAs，以避免那种劳动强度大的测试工作，同时可以缩短分析时间并简化分析方法。

在早期有关 LC-MS 分析 HAAs 的研究基础上，Masihiko^[48] 等人采用离子对 LC-MS 来分离 HAAs。他们的实验方法中采用乙腈-水作流动相，C₁₈ 柱作分离柱，分别用不同的离子对试剂来比较实验结果。三丁基胺（TBA）和二丁基胺（DBA）是他们首选的离子对试剂，然后又分别将这 2 种试剂作为离子对试剂的实验结果加以对比，最后确定以二丁基胺作为离子对试剂，对 9 种 HAAs 进行了分离。由于 HAAs 极性极强，其中 MCAA、DCAA、和 MBAA 并没有得到很好的分离而且采用这种方法，所得到的 9 种 HAAs 的检测灵敏度虽然比较高，但整个进样量也非常大，是 500 μ L,这对于 LC-MS 而言，是一个很不利的因素。

随后，Robert^[49] 等人采用固相微萃取(SPE)法先将 HAAs 富集起来，然后才进一步进样。他们在 Masihiko Takino^[52] 等人研究的基础上，进一步将离子对试剂加以改进，采用三乙胺（TBE）作离子对试剂。此法中 HAAs 首先需要富集萃取，这项工作难度也较大，同时该方法检测限和灵敏度也比较低，9 种 HAAs 并没有得到很好的分离，使得这种检测方法仍然无法得到普及。而国内没有 LC-MS 检测 HAAs 的相关研究。因此非常有必要对此法继续进行探索，研究，使其能在国内能够进一步得到推广。

3 气相色谱-质谱仪(GC-MS)检测水体中 HAAs 分析方法的建立

3.1 概述

气相色谱法就是指以气体作为流动相的色谱分离技术。自 1952 年以来,气相色谱发展极为迅速,由于它能分离气体,液体及挥发性固体,而且效能高、灵敏度高、分析速度快、样品进样量少,故近年来已成为广泛应用的分离分析手段。气相色谱能检测出分离分配系数很接近的多种化合物,而且能检测出浓度低达 $0.1\mu\text{g/L}$ 级的物质。

质谱法是指利用电磁学原理,将化合物电离成具有不同质量的离子,然后按其质荷比 (m/z) 的大小依次排列成谱收集和记录下来,称为质谱。以质谱为基础建立起来的分析方法称为质谱分析方法(MASS Spetrum MS)。早期质谱的最基本的应用是准确测定物质的相对分子量,确定化合物的分子式及一些结构的鉴定。但随着质谱电离技术、高灵敏检测技术和计算机技术的飞速发展,以及气相色谱、液相色谱与质谱技术的联机成功、大大扩展了质谱的应用。色谱和质谱联合起来,即把很好的分离手段和特征的检测方法结合起来,可以解决许多复杂的问题。用 GC-MS 检测饮用水中的 HAAs 便是其中的一种应用。

HAAs 是一种广泛存在于水体中的污染物,对人体有着明显的致癌作用,因此近年来引起了国内外研究人员的广泛关注,多种关于 HAAs 检测的方法在广大研究人员的努力下发展了起来,其中用 GC-MS 分离、检测 HAAs 便是其中的一种。

由于 HAAs 的沸点较高,而且不易挥发,与氯结合能力强,同时也由于其亲水性,难以从水中分离出来,要经过液-液微萃取方式将 HAAs 从水中分离出来。其沸点较高,不宜直接用气相色谱仪进行检测,须经过衍生过程将其衍生为沸点较低气相色谱易于检测的卤乙酸甲酯类化合物,最后再次液-液微萃取,才可进样,整个检测过程非常复杂,而且工作量极大。

由于实验条件的限制,本研究仅对 4 种常见的 HAAs(MCAA、DCAA、TCAA、MBAA)进行了分析检测,本章详细介绍了用 GC-MS 对水体中常见的 4 种 HAAs 进行检测的分析方法。

3.2 试验过程中应该注意的问题

- ① 试验所用玻璃容器在使用以后先用硫酸洗液清洗,再用水冲洗,最后置入马福炉中(除带刻度的以外),于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下烘烤 3~4h 使用,避免对试验结果造成干扰。

- ② 试验中用到的药品可能会对试验结果造成干扰,如试验中用到的硫酸钠,一定要选择合适级别的对试验结果无干扰的硫酸钠。在使用之前硫酸钠要在 450°C 高温下烘烤 3~4 h。
- ③ 衍生化过程中一定要将水浴时间和冷却时间控制准确,避免此失误对试验结果造成干扰。水浴时间不同,HAAs 在 GC-MS 上的响应值不同。

3.3 实验仪器、设备

气相色谱-质谱联用仪, 6890GC/5973MSD(USA Agilent Technologies);
气相色谱仪, GAS Chromatography 5890-ECD(USA Agilent Technologies);
自动进样器, O10149G26134 (MADE IN CHINA);
自动进样针, Part#5181-1267, 10 μ L FN 23-26/42/HP(MADE IN AUSTRALIA);
EASYpure UV 超纯水机(Barnstead 公司);
AB104-N 型电子分析天平;
6250 型 PH 计;
炉温可调节到 500°C 以上的马福炉;
Eppendorf 5mL、1 mL 移液枪;
水浴锅。

气相色谱用于分离分析样品的基本过程如图 3.1:

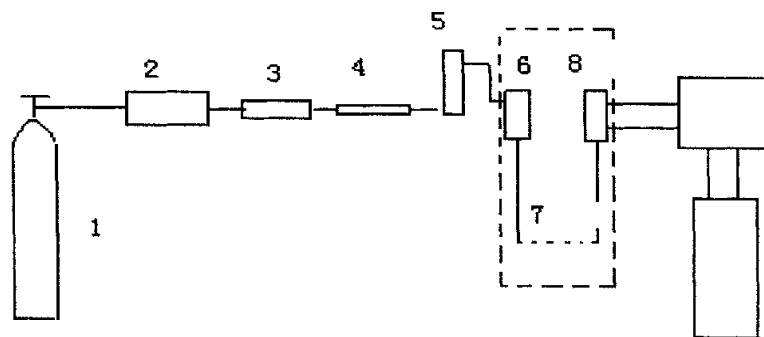


图 3.1 气相色谱法分离样品过程示意图

由高压钢瓶 1 供给的流动相载气。经减压阀 2、净化器 3、流量调节器 4 和转子流量计 5 后,以稳定的压力恒定的流速连续流过气化室 6、色谱柱 7、检测器 8,最后放空。

3.4 试剂和药品

一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA)标准样品以及内标(IS)物质 1, 2-二溴丙烷纯度都在 96%以上(New

Jersey ACROS 公司) ;

甲基叔丁基醚 (MTBE)、甲醇均为 HPLC 级 (美国 Fisher 公司);

超纯水(电导率 $18.1\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$);

用于调节 PH 值的浓硫酸为优级纯;

硫酸钠为分析纯,为避免其中的有机污染物对试验造成干扰,将其置于 450°C 高温下烘烤 2~3h,使里面可能存在的有机物全部挥发;

碳酸氢钠为优级纯。

3.5 溶液的配制

3.5.1 硫酸钠溶液的配制

100mL 超纯水置入 150mL 的干净烧杯中,将事先称取的 15g 硫酸钠晶体溶于其中,加热溶解,配制成浓度为 150g/L 的硫酸钠水溶液。

3.5.2 酸化甲醇溶液的配制

取 10 份甲醇,置入三角瓶中,加入 1 份浓硫酸。滴加硫酸过程中,将三角瓶置入冷水中,振荡散热,配制成 10% 的酸化甲醇溶液,即甲醇的体积和硫酸的体积比为 10: 1。酸化甲醇溶液一定要现配现用,避免放置太久生成硫酸酯,影响试验结果。

3.5.3 饱和碳酸氢钠溶液的配制

将碳酸氢钠溶于超纯水中,直到出现未溶解的碳酸氢钠,此时的碳酸氢钠溶液便是饱和的。

3.5.4 标准溶液的配制

将 4 种 HAAs 标准品单独溶解在超纯水中,配制成一定浓度的单标溶液,然后经过逐步稀释将单标配制成 $100\mu\text{g/L}$ 的混和标准溶液,最后再进一步用超纯水将 $100\mu\text{g/L}$ 的混和标准液稀释成不同浓度(表 3.1)的混合标准溶液,保存在温度为 4°C 以下的环境中,(两周内使用)以备做标线用。

表 3.1 标准溶液的配制

标样 30ml($\mu\text{g/L}$)	5	10	20	40	60	80	100
取 $100\mu\text{g/L}$ 中间液 (mL)	1.5	3	6	12	18	24	30
超纯水(mL)	28.5	27	24	18	12	6	0

3.5.5 内标(IS)标准液的配制

将内标物质 1,2-二溴丙烷溶解于强极性有机溶剂甲基叔丁基醚 (MTBE) 中, 将其配制成一定浓度的有机溶液, 然后经过逐步稀释最终配制成浓度为 300 $\mu\text{g/L}$ 的内标标准溶液。

3.6 分析方法

本试验分析方法的建立主要是基于 US EPA552.3 方法, 在此基础上根据本实验室的实验条件又作了很大的改进, 最后得到较为理想的试验方法。试验采用内标法, 所谓内标法是用相应的仪器测量内标物与待测物的峰面积的相对值, 操作条件对待测物和内标物有相似的影响, 因而, 操作条件的不同对测定的准确度影响不大, 结果比较准确, 因本试验在衍生化过程中的不稳定性和气相色谱仪本身的不稳定性, 因此采用了内标法。

内标物的选择应考虑三个方面的因素: 一是试样中不存在的物质; 二是加入量适中并与待测组分接近, 三是出峰位置应在待测组分附近, 但又能分离开。因为测量 HAAs 对于定量要求较高, 且气相色谱仪不太稳定, 所以采用内标法。所采用的内标物为 1,2-二溴丙烷。

实验步骤

(以下试验步骤中加入的各种物质的量都是针对本试验中所取的 30 mL 标样和水样而言的。)

- ①向装有 30mL 水样的样品瓶中加入优级纯的硫酸。目的是将水样的 PH 值调节到 0.5, 抑制强酸性的 HAAs 的离解, 本试验 30mL 标样中加入硫酸的量为 2mL。
- ②立即加入 13.5g 硫酸钠晶体。其主要目的是增加 HAAs 的离子强度, 促使其快速且大量向有机相中转移。
- ③加入 3mL 含内标物 1,2-二溴丙烷, 浓度为 300 $\mu\text{g/L}$ 的甲基叔丁基醚 (MTBE) 溶液。立即振荡, 直至硫酸钠完全溶解, 静置 5min, 使 HAAs 尽可能多的转移到有机相中。5min 后立即用移液枪萃取出上部的有机溶剂, 萃取量为 2.5mL 左右, 萃取液入另外一个 40mL 的样品瓶中。
- ④立即向萃取液中加入 2.5mL 新配制的 10% 的酸化甲溶液。
- ⑤将样品瓶置入水温为 50 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅内水浴 2h, 使得 HAAs 全部衍生为相应的酯类化合物。
- ⑥2h 后取出样品瓶, 入温度为 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷却 10min。
- ⑦取出样品瓶后, 立即加入 7mL 浓度为 150g/L 的硫酸钠溶液。再次加强 HAAs 的离子强度, 促使其向有机相中转移。用移液枪移除样品瓶底部的水相, 保留的水相最多不超过 0.3mL。

- ⑧立即向样品瓶中加入 1mL 的饱和碳酸氢钠溶液，中和没有被酯化的过剩的酸，振荡、放气并静置 3min。
- ⑨再次萃取出样品瓶上部的有机相，至 1.5mL 的样品瓶中，准备用气相色谱仪检测。如不能立即进样，要将样品保存在-10℃以下的冰箱中。

3.7 结果与讨论

3.7.1 内标物的选择

文献中推荐的内标物有两种物质：1,1,1-三氯丙烷和 1,2-二溴丙烷，实验过程中发现前者在 GC-MS 上的色谱峰与 TCAA 的分离效果不好，而后者在试验过程中与几种 HAAs 的分离效果都较好，出峰时间介于 DCAA 和 TCAA 之间，峰面积也比较大，是理想的内标物质，所以内标物质最终选择了 1,2-二溴丙烷。

3.7.2 衍生化条件的优化

在 US EPA552.3 的基础上，确立了初步的试验方案，然后在此基础上首先对衍生化条件进行了优化，因为衍生化过程是整个试验的关键部分。

3.7.2.1 硫酸投加量的优化

根据 EPA552.3 的方法，需将含有 HAAs 的水溶液的 PH 值调节到 0.5 左右，所以我们经过多次试验、调解，得到一个结论，硫酸的投加量为 0.6~0.7mL/10mL 水，水溶液的 PH 值将达到 0.5 左右，所以我们在 30mL 水样中投加 2mL 硫酸调节其 PH 值。

3.7.2.2 衍生化时间的优化

先将其它条件根据 EPA552.3 的推荐，控制在一个定值，如将硫酸钠的投加量控制在 13.5g，硫酸钠溶液的投加量控制在 7mL，水浴温度控制在 50℃，分别取衍生时间为 1、1.2、1.5、2、2.2、2.5h，将各衍生时间内的样品在 GC-MS 上进行检测，响应值随衍生化时间的变化规律如图 3.2 所示。由图可见，水浴时间在 2h 之内时，4 种 HAAs 在 GC-MS 上的响应值随衍生时间的延长，有较为明显的增长趋势，但 2h 后，随衍生时间的增加，DCAA、TCAA、MCAA 的响应值随衍生时间的增长，基本没有太明显的变化，其中 MBAA 的响应值增长到 2.2h 后才稳定下来，但综合考虑 4 种 HAAs 的响应值随衍生时间的变化规律，最后将衍生时间确定为 2h。

3.7.2.3 无水硫酸钠投加量的优化

将硫酸钠溶液的投加量控制在 7mL，衍生化水浴时间控制在 2h，水浴温度

控制在 50℃，硫酸钠的投加量分别取 10、11、12、13、13.5、14、15g，看其在 GC-MS 上的响应值的变化规律，结果如图 3.3 所示，最终硫酸钠投加量控制在 13.5g。

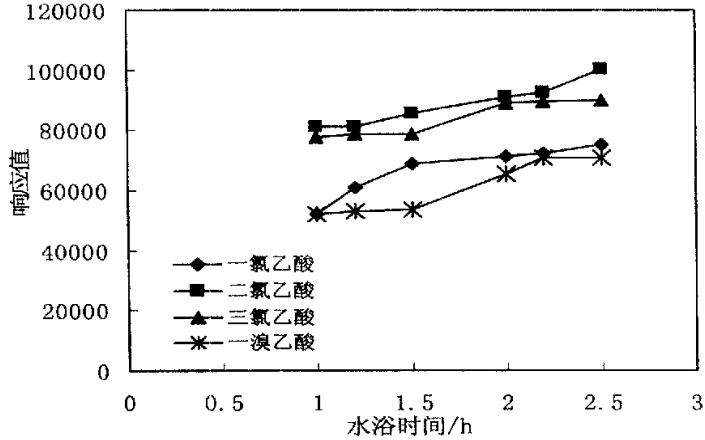


图 3.2 水浴时间对响应值的影响

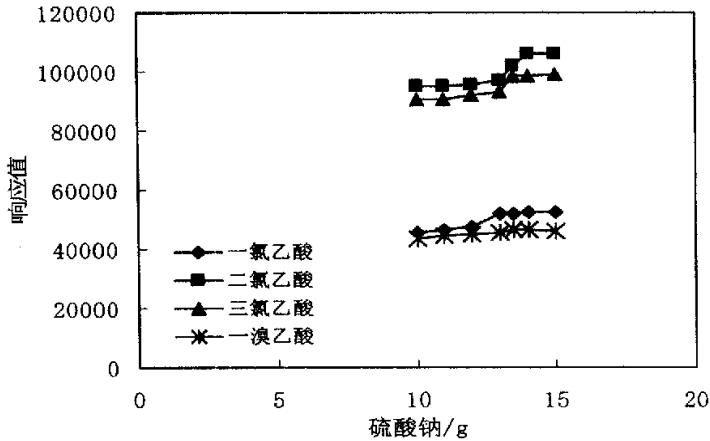


图 3.3 硫酸钠投加量对响应值的影响

3.7.2.4 硫酸钠溶液投加量的优化

以此类推,根据图 3.4 将硫酸钠溶液的投加量优化为 7mL。

3.7.2.5 水浴温度的优化

分别取水浴温度为 40、50、55、60℃进行衍生化,由图 3.5 可见衍生化温度对响应值影响不大,但响应值还是有微小的增加趋势,考虑到萃取溶剂甲基叔丁

基醚的沸点为 60℃，衍生化温度不能超过 60℃，所以最后将衍生化温度确定为 50℃。

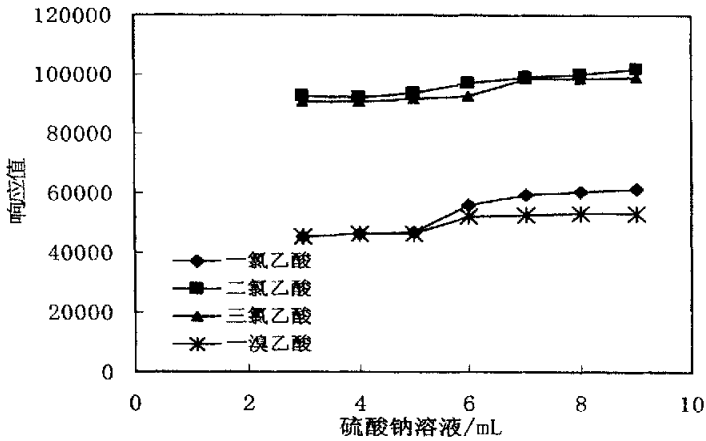


图 3.4 硫酸钠溶液投加量对 HAAs 响应值的影响

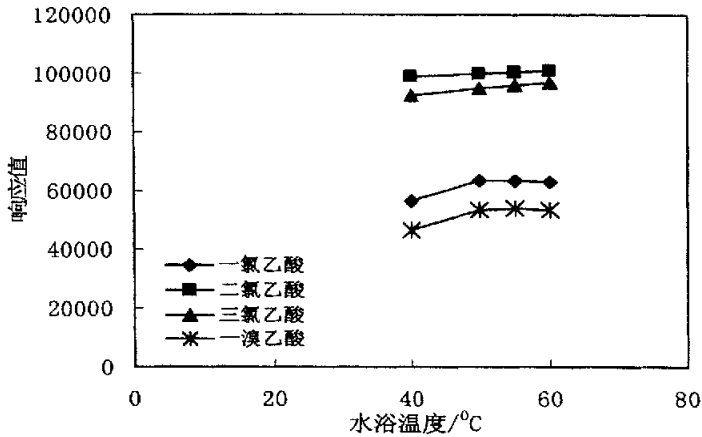


图 3.5 水浴温度对 HAAs 响应值的影响

3.7.3 仪器分析条件

3.7.3.1 色谱分析条件

色谱条件：进样口温度：200℃；检测器温度：280℃，电子能量：70eV，电子倍增电压：1824V，柱头压：108kPa。溶剂延迟时间：11min。

程序升温条件：35℃（保留 10min），以 2℃/min 的速率升高至 65℃（保留 5min），最后温度升高至 280℃（保留 3min）；

色谱柱为 HP-5MS (60m×0.25mm×0.25μm, Agilent Technologies) 毛细色谱柱。

3.7.3.2 质谱分析条件

提取碎片离子如表 3.2 所示，载气为高纯氦气。测定时采用 SIM 模式定量测定，进样量为 1 μ L。

表 3.2 4 种 HAAs 及内标物在 GC-MS 上提取的碎片离子

卤乙酸种类	提取碎片离子
一氯乙酸	59, 64, 66, 77, 79, 108
二氯乙酸	41, 42, 59, 63, 72, 76, 83, 85, 93, 95
三氯乙酸	59, 84, 85, 117, 119
一溴乙酸	41, 42, 59, 63, 72, 76, 83, 85, 93, 95
内标 1,2-二溴丙烷	41, 42, 59, 63, 72, 76, 83, 85, 93, 95, 121

3.7.4 物质的定量

鉴于衍生化过程以及气相色谱的不稳定性，本研究采用内标法进行定量，内标物为 1,2-二溴丙烷，在定量过程中首先要采用全扫描(SCAN)模式，根据质谱的定性特征，确定出各种 HAAs 的保留时间，随后根据该保留时间，采用选择离子(SIM)模式对各种 HAAs 进行定量，定量过程如下所述。

3.7.4.1 标线的做法

如表 3.1 所列分别配制 30mL，浓度为 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 μ g/L（可根据实际情况至少取 5 个点）的 4 种 HAAs 的混合标准样品，经过 3.6.1 所述的衍生化步骤，对样品进行衍生化，衍生化完毕立即用 GC-MS 进行测定，仪器测定条件如 3.7.3.1 所述。

在 GC-MS 上分别得到不同浓度的标准样品的峰面积和固定浓度的内标物质的峰面积，然后以目标物和内标物的浓度比为横坐标，目标物和内标物峰面积比为纵坐标绘制标准曲线，得到标准曲线方程式为 $y = ax$ 。下面以 TCAA 为例说明一下标线的做法。

图 3.6 为由浓度为 80 μ g/L 的 4 种 HAAs 和浓度为 300 μ g/L 的内标物组成的 5 种物质混合标准液，经过衍生后，在 GC-MS 上检测后的色谱图和相应的质谱图，由图可见 5 种物质得到了较好的分离。根据色谱图，通过自动积分得到不同浓度的各种物质的峰面积，根据峰面积以及浓度值可作出各种 HAAs 的标线，如表 3.3 所示为不同浓度的 TCAA 的峰面积，根据不同的峰面积做标准曲线如图 3.7 所示。

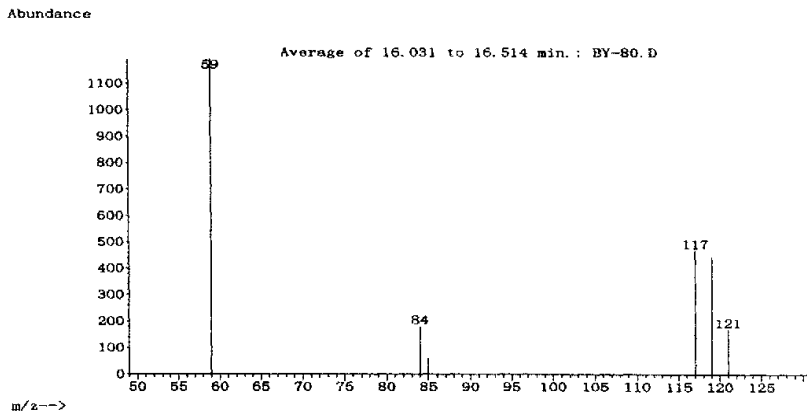
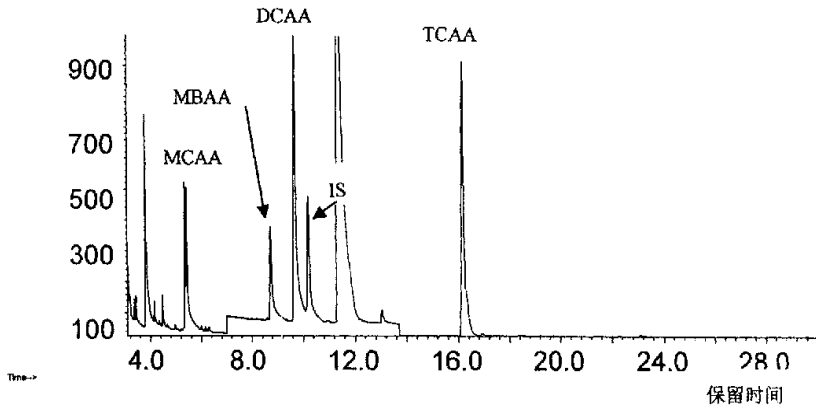


图 3.6 4 种 HAAs 及内标物的 GC-MS 总离子流色谱图和相应的质谱图

表 3.3 不同浓度的 TCAA 标准溶液和内标物的峰面积

浓度 ($\mu\text{g/L}$)		峰面积		浓度比	峰面积比
TCAA	IS	TCAA	IS		
10	300	5434	23941	0.03333	0.22697
20	300	15567	29790	0.06667	0.52255
40	300	24851	24176	0.13333	1.02792
60	300	40529	24969	0.20000	1.62317
80	300	58963	26730	0.26666	2.20587

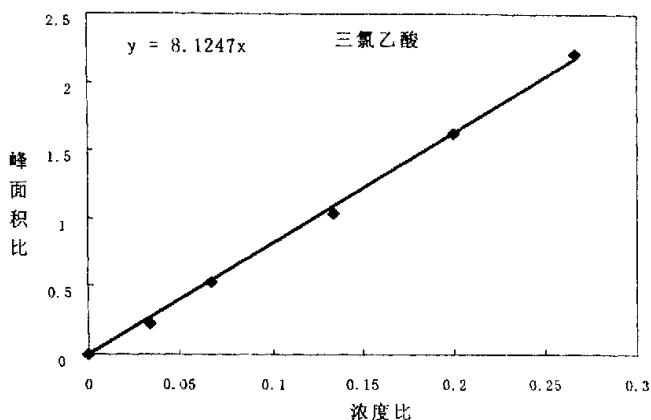


图 3.7 三氯乙酸标准曲线

同样，也可以得到 DCAA、MCAA、MBAA 相应的峰面积，并做出标准曲线。

3.7.4.2 目标物浓度的确定

通过实际水样在 GC-MS 上的总离子流色谱图，得到目标物和内标的峰面积，利用以下公式计算其在实际水样中 HAAs 的浓度。

$$C = R / K * C_0$$

C --- 目标物的浓度；

R --- 目标物和内标的峰面积比；

K --- 标准曲线的斜率；

C_0 --- 已配制好的内标的浓度。

3.8 本章小结

本方法是在 EPA552.3 的基础上，根据本实验室的实验条件，经过一系列的改善，逐步完善了 HAAs 的气相色谱分析方法，在采用该方法时需要把握住以下几点：

- ① 本章成功的建立了 4 种 HAAs 的 GC-MS 分析方法。由于衍生化过程和气相色谱本身所带来的不稳定性，本试验采用了内标法来避免这种系统误差，所采用的内标物为 1, 2-二溴丙烷。
- ② 4 种 HAAs 和内标物均能得到很好的分离，且检测的灵敏度较高，灵敏度均在 $1\mu\text{g/L}$ 以上，是一种相对较为准确的定量方法。
- ③ 同一系列的样品，衍生化过程中一定要使其衍生化条件保持一致，避免衍生化条件不一致所带来的系统误差。
- ④ 用 GC-MS 定量时，由于仪器本身的不稳定性，同一个标样在不同时间进行检测，其响应值都不同，因此每检测一批不同水样时，要同期做标线。

4 北方某城市饮用水及水处理过程中 HAAs 浓度水平的调查研究

4.1 概述

氯气消毒是饮用水处理过程中的关键处理单元,许多文献表明氯气在消毒过程中同水体中的 NOM 反应产生的消毒副产物(DBPs)—HAAs,使饮用水的致癌风险显著增加,流行病学研究表明,膀胱癌、直肠癌和结肠癌的发病率与饮用氯消毒水量之间存在着潜在的相关性。因此近几年来 HAAs 的调查研究越来越引起人们的重视,各国都制定了相关的饮用水标准,其中使用最为广泛的是美国 EPA 的饮用水标准,即一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)及二溴乙酸(DBAA)5 种 HAAs 的总含量为 $60\mu\text{g/L}$ 。我国有关饮用水中 HAAs 浓度水平方面的数据资料还非常有限,在 2001 年卫生部颁布的生活饮用水卫生规范中仅对 DCAA 和 TCAA 制定了水质标准,其总含量为 $150\mu\text{g/L}$,此标准值完全采纳了世界卫生组织推荐的指南值。

以往的调查研究大多着眼于饮用水体中 HAAs 浓度水平及相关特性的研究,而对实际水处理过程中 HAAs 浓度水平的变化研究涉及甚少,无法针对水处理工艺对 HAAs 提出相应的控制对策。国内有关 HAAs 的调查信息更是少之又少,相关报道也只是局限于管网饮用水及常规水处理技术。鉴于这一研究现状本研究针对北方某城市饮用水中的 4 种 HAAs,一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)以及一溴乙酸(MBAA)的浓度水平进行了检测,并进一步通过实际水厂常规水处理过程中 HAAs 浓度水平的变化研究来加深对其产生的认识和了解,进而研究深度水处理过程中 HAAs 浓度水平的变化,并与常规水处理效果加以对比分析,试图探索实际水厂水处理过程中 HAAs 的生成及其控制对策,为进一步完善我国 HAAs 类 DBPs 的饮用水水质标准提供一些基础数据。

4.2 水样的采集

4.2.1 采样时间和地点

为了调查、研究该水厂水处理过程中以及管网水中 HAAs 的浓度水平,我们根据水厂的常规工艺流程确定了 5 个采样点(图 4.1 所示),并分别于 2003 年 5 月 27 日、7 月 3 日、8 月 28 日、9 月 26 日在 5 个采样点采集水样;同时于 2004

年4月20日、6月22日、8月24日对常规工艺的原水、出厂水以及水厂中另外一套深度处理技术的中试工艺（图4.2所示）各水处理单元出水进行采样。

4.2.2 采样说明

该水厂常规工艺预加氯是将氯投加在沉淀池进水中，后加氯将氯投加在过滤池出水中。深度处理的中试工艺有两套流程，一套流程是如图4.2所示，但没有中间氧化池这一水处理单元，称之为工艺一；另外一套工艺是图4.2所示的整个工艺流程，称之为工艺二。2004年4月、6月对工艺二各水处理单元出水进行采样，8月同时对工艺一和工艺二各水处理单元出水采样。通过对各种不同的水处理工艺流程进行采样调查，对水处理工艺和HAAAs的生成有了更深入的了解和认识。

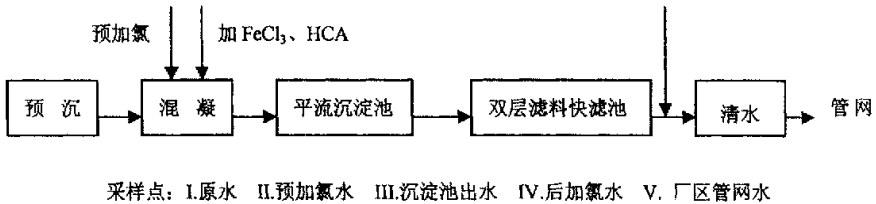


图 4.1 常规工艺流程及采样点示意图

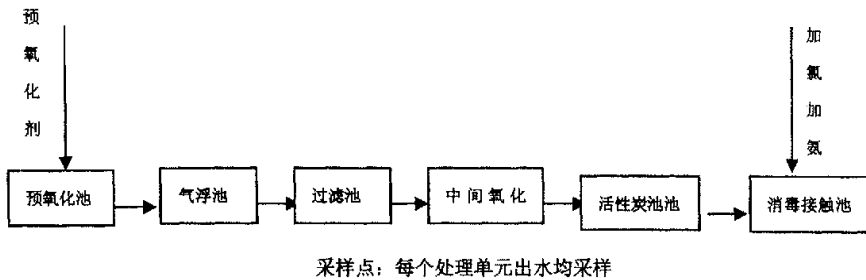


图 4.2 深度处理的中试工艺流程及采样点示意图

4.2.3 水样的采集与保存

水样用棕色玻璃瓶采集，加入约 1g 的硫代硫酸钠去除水中的余氯，采集好的水样，立即进行测定，如果不能立即进行测定，将其保存在 4℃ 的环境中。

4.3 实验方法、步骤及条件

详见第三章。

4.4 试验结果与讨论

4.4.1 标准样品的 GC-MS 总离子流色谱图

同第三章图 3.7。

4.4.2 实际水样 GC-MS 总离子流色谱图

图 4.3 为 2003 年 5 月份后加氯（出厂水）水样的 GC-MS 总离子流色谱图，由谱图可见该水样中存在 DCAA 和 TCAA，且其总浓度在 $20\mu\text{g/L}$ 以上，而 MCAA 和 MBAA 未检出。其它各采样点水样的调查结果见表 4.1，由表可见其它各采样点水样中同样也只检测到了 DCAA 和 TCAA。

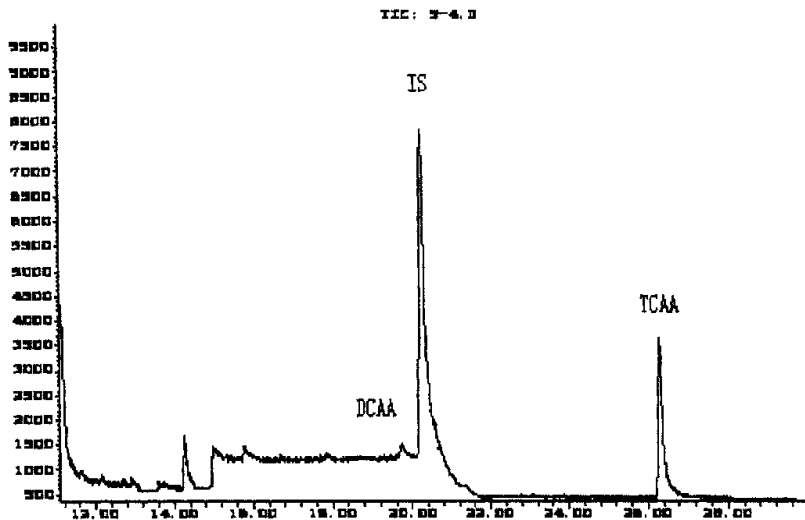


图 4.3 环境水样 HAAs 的 GC-MS 总离子流色谱图

4.4.3 2003 年常规工艺各采样点 HAAs 浓度水平的调查分析

4.4.3.1 2003 年常规工艺各采样点水样中 HAAs 的浓度水平的调查结果

表 4.1 2003 年常规工艺各采样点 HAAs 浓度水平 ($\mu\text{g/L}$)

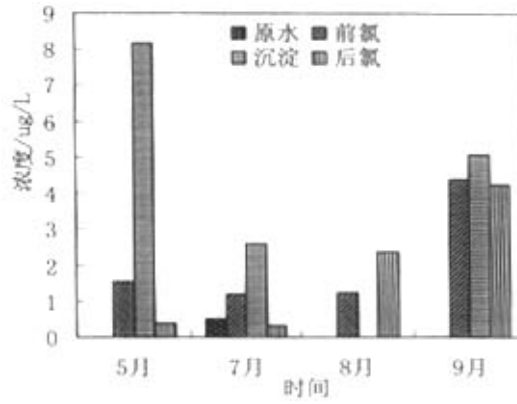
采样 时间	采样点	HAAs 种类				
		MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	Σ HAAs
5 月 27 日	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	前氯	ND	1.53	9.15	ND	10.68
	沉淀	ND	8.17	11.08	ND	19.25
	后氯	ND	0.39	15.43	ND	15.82
	管网	ND	0.40	2.06	ND	2.46
7 月 3 日	原水	ND	0.48	0.52	ND	1.00
	前氯	ND	1.19	10.02	ND	10.21
	沉淀	ND	2.59	14.72	ND	17.30
	后氯	ND	0.32	4.26	ND	4.58
	管网	ND	ND	ND	ND	ND
8 月 28 日	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	前氯	ND	1.21	5.39	ND	6.60
	沉淀	ND	ND	ND	ND	ND
	后氯	ND	2.38	14.27	ND	16.65
	管网	ND	ND	ND	ND	ND
9 月 26 日	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	前氯	ND	4.38	7.19	ND	11.57
	沉淀	ND	5.07	11.63	ND	16.70
	后氯	ND	4.23	11.43	ND	15.66
	管网	ND	0	8.61	ND	8.61

注:表中的 ND 是指不含该物质

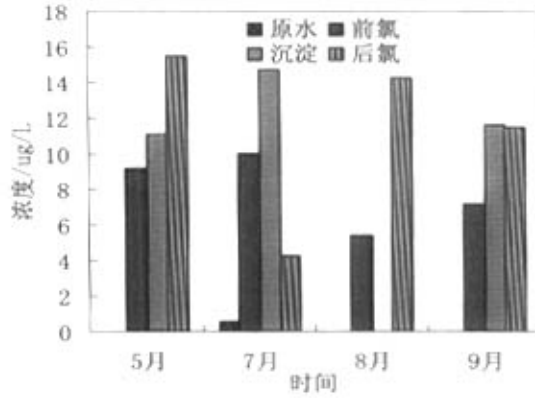
4.4.3.2 常规水处理工艺对 HAAs 浓度水平的影响

根据表 4.1 的检测结果, 我们想进一步明确常规水处理工艺对 HAAs 生成行为的影响。从表 4.1 的检测结果及图 4.4 各工艺点 HAAs 浓度水平的变化趋势可以看出常规水处理过程对 5 月、7 月、8 月和 9 月份水体中 HAAs 的浓度水平有相似的影响趋势。各月 DCAA 的浓度水平都是在沉淀后达到最大, 随后就会有较明显的下降趋势, 这说明常规工艺对 DCAA 有较好的去除效果。而 TCAA 的浓度水平在常规工艺各水处理单元几乎没有下降趋势, 说明其在常规工艺中去除

二氯乙酸



三氯乙酸



总卤乙酸

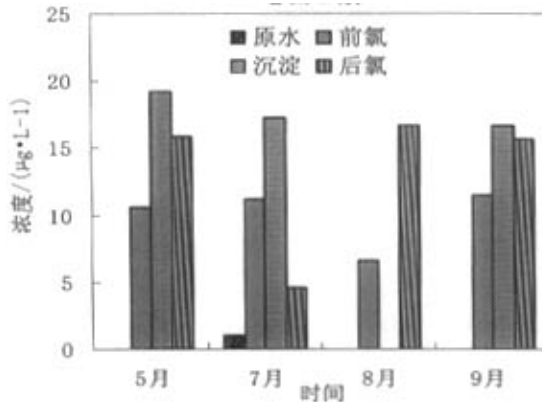


图 4.4 常规水处理工艺对 HAAs 浓度水平的影响

率非常低。这一现象有必要从 DCAA 和 TCAA 本身的性质继续进行研究。在此

重点分析一下总 HAA_s 浓度水平在各水处理单元的变化趋势, 4 个月 HAA_s 总含量在各单元有相似的变化趋势, 5、8、9 月原水水体中 HAA_s 含量低于仪器的检测限, 7 月份原水水体中含有微量的 HAA_s。经过前加氯消毒后, HAA_s 的浓度值与原水相比均有明显的上升趋势。5 月、7 月、9 月水样中 HAA_s 的总浓度值都是在沉淀过后达到最大值, 其值均在 15~20 $\mu\text{g/L}$ 之间, 这主要是因为水厂常规工艺预氯化是将氯投加在沉淀池前, 刚投加时, 氯与有机物反应不是很完全, 但随着氯与 HAA_s 前体物接触时间增长, 反应更加完全, 导致 HAA_s 的浓度水平在沉淀后达到最大。和上述三个月的结果相比, 8 月份沉淀后水体中 HAA_s 含量有点反常, 其浓度值低于仪器的检测限。另外, HAA_s 在后氯后浓度值比沉淀后要低, 该值均降为 15 $\mu\text{g/L}$ 左右。在沉淀池与后加氯之间的水处理单元是过滤池, 这说明过滤池对 HAA_s 有一定的去除效果, 但这种去除效果不是很明显, 去除率只有 10% 左右。由以上分析可知常规工艺由于采用了预加氯与后加氯的消毒方式, 而 HAA_s 又是一种加氯消毒副产物, 因而其对 HAA_s 的生成没有明显的控制作用。

由表 4.1 可见管网水中 HAA_s 的含量最低, 浓度值均在 10 $\mu\text{g/L}$ 以下。随出厂距离的增加, 余氯量减少, 对细菌的抑制作用减弱, 而 HAA_s 在室温下又是一种生物易降解的有机物^[39], 所以其含量在管网中降到最低。

4.4.3.3 常规工艺加氯对 HAA_s 形成的影响

为了增强絮凝效果, 抑制藻类、细菌的生长繁殖, 同时也为了加强对后续工艺的保护, 水厂采用了预氯化的预氧化手段, 同时在过滤池出水中采取了后氯化方式。由表 4.2 可见前后加氯各采样点只检测出了 DCAA 和 TCAA。预加氯水体中 DCAA 和 TCAA 的含量相对于原水均有明显的增加趋势, 尤其是 TCAA 增加趋势更为明显, 但后加氯以后 5、8、9 月水体中 TCAA 的含量较前加氯又有了进一步的增加, 而 4 个月 DCAA 的含量在后氯以后均呈下降趋势。由于 TCAA 所占比例较大, 致使 5、8、9 月水体中 HAA_s 总含量也在后氯有了进一步的增加。

表 4.2 常规工艺预加氯与后加氯 HAA_s 的浓度水平 ($\mu\text{g/L}$)

采样时间	预加氯			后加氯		
	DCAA	TCAA	$\sum\text{HAA}_s$	DCAA	TCAA	$\sum\text{HAA}_s$
2003 年 5 月	1.53	9.15	10.68	0.39	15.43	15.82
2003 年 7 月	1.19	10.02	10.21	0.32	4.26	4.58
2003 年 8 月	3.15	3.45	6.60	2.38	14.27	16.65
2003 年 9 月	4.38	7.18	11.56	4.23	11.43	15.66

可见，常规工艺对 DCAA 及前体物有一定的控制效果，而对 TCAA 及前体物没有控制作用，致使后加氯以后 DCAA 的含量有所下降，而 TCAA 及 HAAs 的总量有了进一步增加了，有必要从 DCAA 及 TCAA 的性质差异进行更深入的研究。另外常规工艺前加氯量 4 个月均为 2mg/L，后加氯量均在 3mg/L 左右，前加氯量明显比后加氯量小，但由表中数据可以看到前加氯所产生的 HAAs 所占比例远大于后加氯，说明常规工艺中前加氯对 HAAs 的生成起主导性作用。因此，尽管预氯化对饮用水处理有许多有利的因素，但其对水质安全性的不利影响也应该引起高度重视，为此我们应该从预氧化方式着手，寻求其它的一些预氯化手段来抑制 HAAs 的生成。

4.4.3.4 常规工艺各采样点 HAAs 含量比例分析

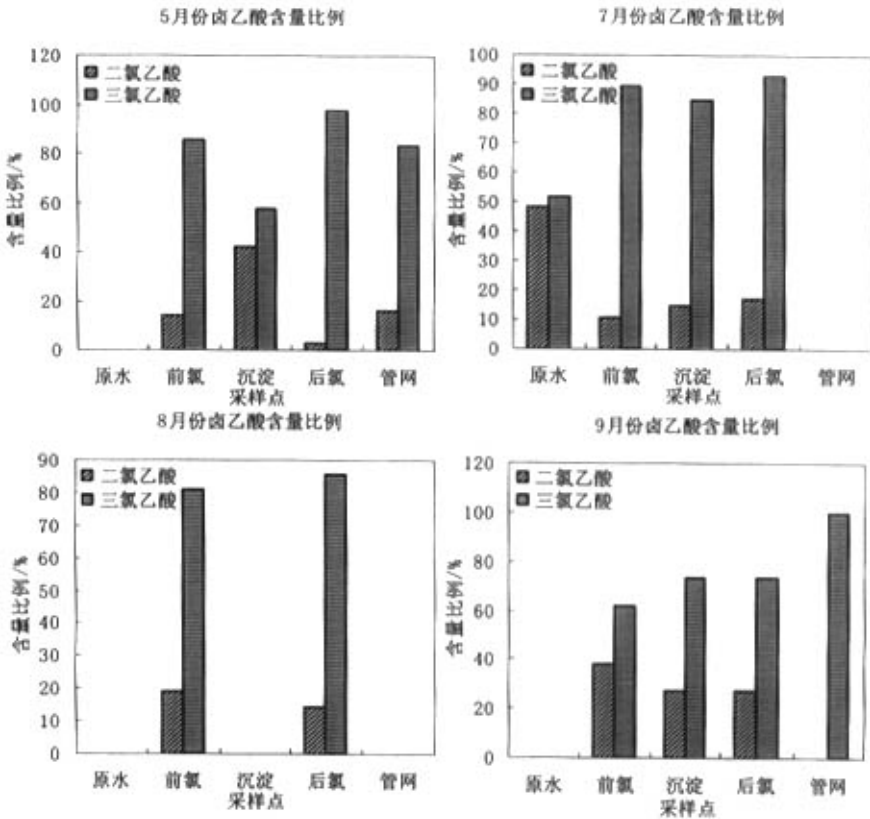


图 4.5 常规工艺各采样点 HAAs 含量比例

该水厂各处理单元中 MCAA 和 MBAA 的浓度都低于仪器的检测下限，主要以 DCAA 和 TCAA 为主，由图 4.5 可见 TCAA 所占的比例较大，5 月份的前氯、后氯、管网水，7 月份的前氯、沉淀、后氯水，8 月份的前氯、后氯，以及 9 月份的管网水中 TCAA 的含量占总 HAAs 含量的比例均在 80%~90%之间，其余

几个采样点水样中 TCAA 含量比例也在 52%~80%。这与 Dojlido J^[28]所报道的未加臭氧氧化的水体中 HAAs 的含量比例是一致的。同时,清华大学的李爽、张晓健^[10]对两个中心城市 DBPs 的调查结果中, HAAs 的含量比例也是一致的。

4.4.3.5 常规工艺各采样点水体中 HAAs 浓度水平与饮用水标准的对比

目前世界上广泛参考的关于饮用水中 HAAs 的含量标准是美国 EPA 所制定的标准,即五种 HAAs: MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA 的总含量为 60 $\mu\text{g/L}$,世界卫生组织也制定了相关标准,DCAA 为 50 $\mu\text{g/L}$,TCAA 为 100 $\mu\text{g/L}$ 。我国目前还没有关于 HAAs 的饮用水水质标准,完全采纳了世界卫生组织推荐的指南值,此值是美国指定的 5 种 HAAs 总限定值的 2.5 倍。

由表 4.1 中的检测结果可看出,各采样点水样中 HAAs 总含量都低于美国环境保护局所订标准,同时也低于我们国家提出的建议值。

值得注意的是,在氯气消毒过程中,溴离子会和次氯酸发生反应,生成次溴酸,次溴酸与水体中的 NOM 发生反应,生成溴乙酸,研究表明次溴酸和有机物的反应性比次氯酸高,在原水溴离子含量较高的情况下,容易生成二溴和三溴乙酸^[43]。本次调查虽然没有检测出 MBAA,但从氯乙酸的组成比例观测,有可能生成二溴和三溴乙酸,以后有必要进一步检测此 2 种物质。

4.4.4 2004 年常规工艺及深度处理的中试工艺各采样点 HAAs 浓度水平的调查分析

4.4.4.1 2004 年常规工艺及中试工艺各采样点 HAAs 浓度水平的调查结果

表 4.3 2004 年常规工艺各采样点 HAAs 浓度水平检测结果 ($\mu\text{g/L}$)

采样时间	采样点	HAAs 种类				
		MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	ΣHAAs
2004 年 4 月	出厂水	36.52	24.21	7.30	11.28	79.31
	厂区管网水	3.62	5.18	10.88	2.07	21.75
	管网水 1 点	22.08	25.54	6.15	17.05	70.82
	管网水 2 点	19.67	22.12	4.63	24.10	70.52
	管网水 3 点	4.87	0.49	0.70	1.21	7.27
2004 年 6 月	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	出厂水	ND	11.50	12.83	ND	24.33
2004 年 8 月	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	出厂水	ND	2.36	1.92	ND	4.28

表 4.4 深度处理的中试工艺各采样点 HAAAs 浓度检测结果 ($\mu\text{g/L}$)

采样 时间	采样点	HAAAs 种类				
		MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	Σ HAAAs
2004年4 月工艺 二	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	预氧化	ND	ND	ND	ND	ND
	气浮	ND	ND	1.00	ND	1.00
	过滤	ND	ND	0.50	ND	0.50
	中间氧化	ND	ND	1.98	ND	2.00
	活性炭	ND	ND	0.35	0.25	0.60
	消毒接触	1.45	0.65	0.97	0.82	3.90
2004年6 月工艺 二	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	预氧化	ND	2.74	0.95	ND	3.70
	气浮	ND	3.10	1.39	ND	4.50
	过滤	ND	3.21	ND	ND	3.21
	中间氧化	ND	4.17	2.90	ND	7.20
	活性炭	ND	2.44	ND	ND	2.44
	消毒接触	1.68	2.74	2.20	0.97	7.62
2004年8 月工艺 一	原水	ND	ND	ND	ND	ND
	预氧化	ND	0.53	0.28	ND	0.81
	气浮	ND	0.80	0.48	ND	1.28
	过滤	ND	0.51	0.34	ND	0.85
	活性炭	ND	0.54	ND	ND	0.54
	消毒接触	ND	1.10	1.40	ND	2.50
	2004年8 月工艺 二	原水	ND	ND	ND	ND
预氧化		ND	2.42	3.08	ND	5.50
气浮		ND	1.37	0.63	ND	2.00
过滤		ND	1.85	ND	ND	1.85
中间氧化		ND	1.95	3.89	ND	5.84
活性炭		ND	0.59	ND	ND	0.59
消毒接触		ND	0.64	0.39	ND	1.03

4.4.4.2 2003 年与 2004 年常规工艺饮用水中 HAAAs 的浓度水平比较分析

本研究采集了 7 个月水样, 由表 4.3 和 4.4 所列检测结果可以看出, 7 个月份原水中 HAAAs 浓度水平均低于仪器的检测下限, 但出厂水(表 4.5 中所列的出厂水和表 4.1 中所指的后氯水是同一份水样)中 HAAAs 的总含量都有了较明显的

表 4.5 常规工艺原水及饮用水中 HAAAs 总浓度水平 ($\mu\text{g/L}$)

采样时间	原水	出厂水	管网水
	ΣHAAAs	ΣHAAAs	ΣHAAAs
2003 年 5 月	ND	15.82	2.86
2003 年 7 月	ND	4.58	ND
2003 年 8 月	ND	16.65	ND
2003 年 9 月	ND	15.66	8.61
2004 年 4 月	ND	79.31	21.75
2004 年 6 月	ND	24.33	ND
2004 年 8 月	ND	4.28	-
2004 年 11 月	ND	15.23	-

增加, 特别是 2004 年 4 月份出厂水中 HAAAs 的总含量达到了 $79.31\mu\text{g/L}$, 该浓度值虽然低于目前我国饮用水水质标准, 但已经超过了美国 EPA 的标准值, 即 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA5 种 HAAAs 的总含量不超过 $60\mu\text{g/L}$ 的标准。距离厂区 100 米远接用户端的管网水中 HAAAs 的最高浓度值 $21.75\mu\text{g/L}$ 也出现在 2004 年 4 月份。为了进一步研究 2004 年 4 月份以黄河水为水源的饮用水水质在管网中的变化, 在厂区外 3 处管网水中采样, 这 3 处管网水和厂区的距离分别为 807m, 3387m, 4387m。检测结果发现, 水样中 HAAAs 的总含量分别为 70.82、70.52、7.27 $\mu\text{g/L}$, 其中管网水 1 点、2 点 HAAAs 的浓度水平超出美国 EPA 制定的关于饮用水中 HAAAs 的含量标准。

7 个月中 2004 年 4 月份水厂的原水取自黄河, 其它均取自滦河。水厂实际处理工艺采用预沉、混凝、沉淀、过滤的常规水处理技术, 为了增进絮凝效果, 水厂采用了预加氯的水处理方式, 将氯投加在混合池中, 消毒的后氯投加在过滤池出水中, 8 个月前后加氯的总量均在 5 mg/L 左右, 该值差距不大, 另外在混合池中还投加了 FeCl_3 絮凝剂, 该投加量均在 20 mg/L 左右, 此值之间差距也不是很大, 其它工艺参数 8 个月均相同, 因此初步认为常规工艺参数的微小差异不是造成 4 月份 HAAAs 浓度水平与其它各月有显著差距的原因。比较 7 个月原水水质, 其中 2004 年 4 月份原水中耗氧量的平均值为 6.5 mg/L, 而其它几个月原水中耗氧量的平均值均在 4.5 mg/L 左右, 该值之间的差距, 说明 2004 年 4 月份原

水中有机物的含量较高，而 HAAs 的产生与有机物的含量有着非常密切的关系，因此初步认为这是造成 2004 年 4 月份 HAAs 的总含量较高的主要原因。结合以上分析可见，在采用黄河水作为原水时，由于其水质特点，常规工艺处理过程无法确保饮用水中 HAAs 的含量，非常有必要对此类水源进行深度处理技术研究。

4.4.4.3 深度处理的中试工艺对 HAAs 浓度水平的削减

如 4.4.4.3 所述，为了增进絮凝效果，水厂常规工艺中采取了加氯预氧化的

表 4.6 深度处理工艺对饮用水中 HAAs 的浓度水平削减效果 ($\mu\text{g/L}$)

采样时间	出厂水	
	常规工艺	中试工艺二
2004 年 4 月	79.31	3.90
2004 年 6 月	24.33	7.60
2004 年 8 月	4.28	1.03

水处理方式，但由上面的调查分析结果表明，常规工艺中的预氯化虽然能够改进絮凝效果，但有可能导致饮用水中产生的 HAAs 含量超过美国 EPA 的水质标准。因此为了有效控制饮用水中 HAAs 的浓度水平，本研究又尝试了高锰酸钾 (K_2MnO_4) 预氧化、气浮、过滤、臭氧氧化、活性炭吸附和氯氨消毒的深度处理技术对 HAAs 的控制效果。于 2004 年 4 月、6 月、8 月同时对水厂常规工艺和中试工艺出厂水中 HAAs 含量进行检测。由表 4.6 所列检测结果可以看到，常规工艺出厂水中 HAAs 含量明显高于中试工艺，这充分说明深度处理的中试工艺对 HAAs 的产生有极好的控制效果，同时我们还可以看到在常规工艺水处理过程中，4 月份取黄河水作为原水时，其出厂水中 HAAs 的含量远高于 6 月份和 8 月份的含量，相反中试工艺 4 月份出厂水中 HAAs 的含量反而低于 6 月份和 8 月份，由此我们有必要进一步加深深度水处理技术对 HAAs 产生的影响研究，以期更好地对 HAAs 进行控制。因此同年 4 月份、6 月份和 8 月份对深度处理的中试工艺二各处理单元出水采样并进行检测。由表 4.3 可见 3 个月中试工艺二各单元出水中 HAAs 的含量都较低，最高含量出现在 6 月份的出厂水中，也仅为 $7.60\mu\text{g/L}$ 。尽管各单元出水中 HAAs 含量较低，但我们通过图 4.6 仍能看出几个月各单元 HAAs 的含量有相似的变化趋势。以下就深度处理技术各单元出水中 HAAs 的浓度水平进一步分析，以期对深度处理技术更深入的了解。原水中 HAAs 含量均低于仪器的检测限，4 月份预氧化出水 HAAs 浓度水平低于仪器检测下限，6 月份和 8 月份预氧化出水中 HAAs 的含量上升为 $3.70\mu\text{g/L}$ 和 $5.50\mu\text{g/L}$ ，该单元出水 4 月份 HAAs 含量明显低于 6 月份和 8 月份，而 3 个月工艺过程最大的不同点就在于 4 月份采用了高锰酸钾复合试剂(ppc)作为预氧化剂，而 6 月份仅投加了高锰

酸钾作为预氧化剂，8月份同时投加高锰酸钾复合试剂(ppc)和氯作为预氧化剂。由出水中 HAAs 的含量情况，以及整个处理工艺中 HAAs 的变化趋势可见，预氧化剂的投加对 HAAs 的产生起着较为关键的控制作用，而其中4月份单独投加

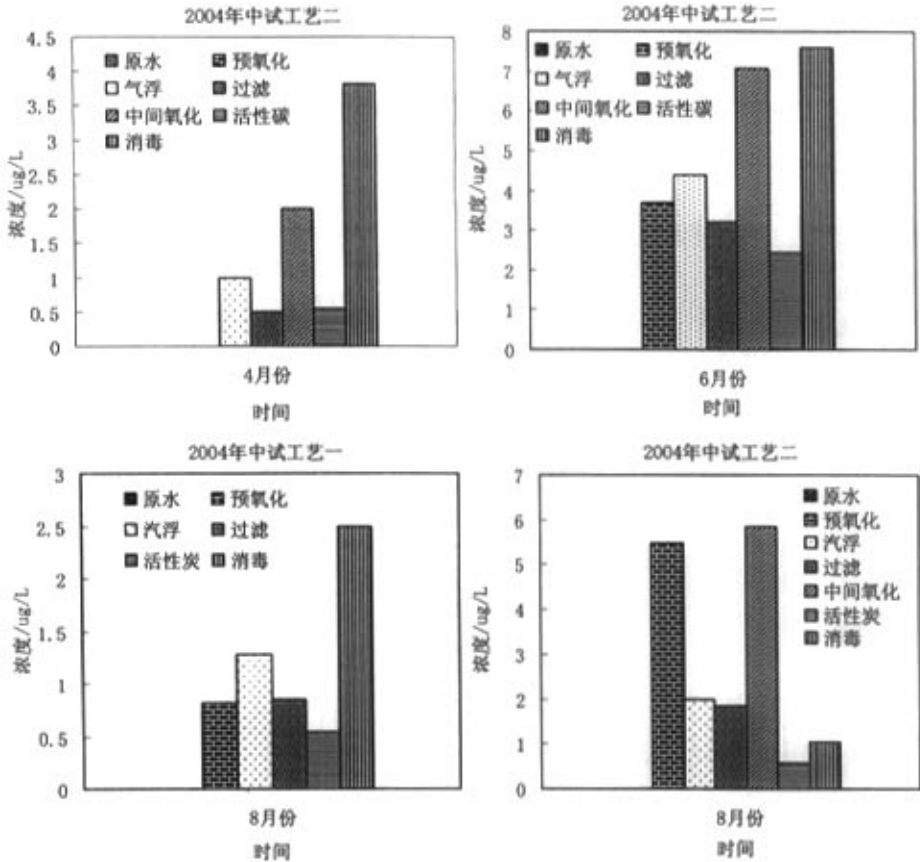


图 4.6 深度水处理工艺对 HAAs 浓度水平的影响

高锰酸钾复合试剂(ppc)作为预氧化剂对 HAAs 的产生有着极好的控制效果，使得 HAAs 的含量由常规工艺的 $79.31\mu\text{g/L}$ 降低为 $3.90\mu\text{g/L}$ ，相对削减率较高。其后的汽浮单元出水中 HAAs 的含量有了进一步的增加，过滤单元出水，HAAs 的含量又有所下降，说明过滤池对 HAAs 有一定的去除效果。中间臭氧氧化过后 HAAs 的含量又有所增长，但经活性炭池吸附处理后的水体中 HAAs 的含量均有较明显的下降趋势，下降率均在 50%以上，说明活性炭池对 HAAs 有较好的吸附去除效果。氯氮消毒以后 HAAs 的含量有明显的上升趋势。

另外我们再对 8 月份的深度处理的中试工艺一和工艺二加以比较（图 4.6）。由于工艺一采用的是臭氧预氧化，而工艺二同时投加高锰酸钾复合试剂(ppc)和氯

作预氧化剂,所以导致 8 月份工艺二预氧化出水中 HAA_s 的含量相对远高于工艺一。工艺二增加了一个中间臭氧氧化单元,使得中间氧化出水中 HAA_s 的浓度水平又一次急剧增加。但因工艺二采用了一种高吸附性能的活性炭,从而使得经活性炭吸附后 HAA_s 的含量反而较工艺一低,可见活性炭的选择对 HAA_s 的去除也是极为关键的。综上所述,中试工艺各工艺点 HAA_s 的含量都比较低,出厂水中 HAA_s 的含量更是远低于常规工艺,由此可见此种工艺对 HAA_s 的产生有较好的控制效果,但其中预氧化剂的选择及投加量有必要进行更深入的研究。

4.4.4.4 深度处理的中试工艺各采样点水体中 HAA_s 的含量比例

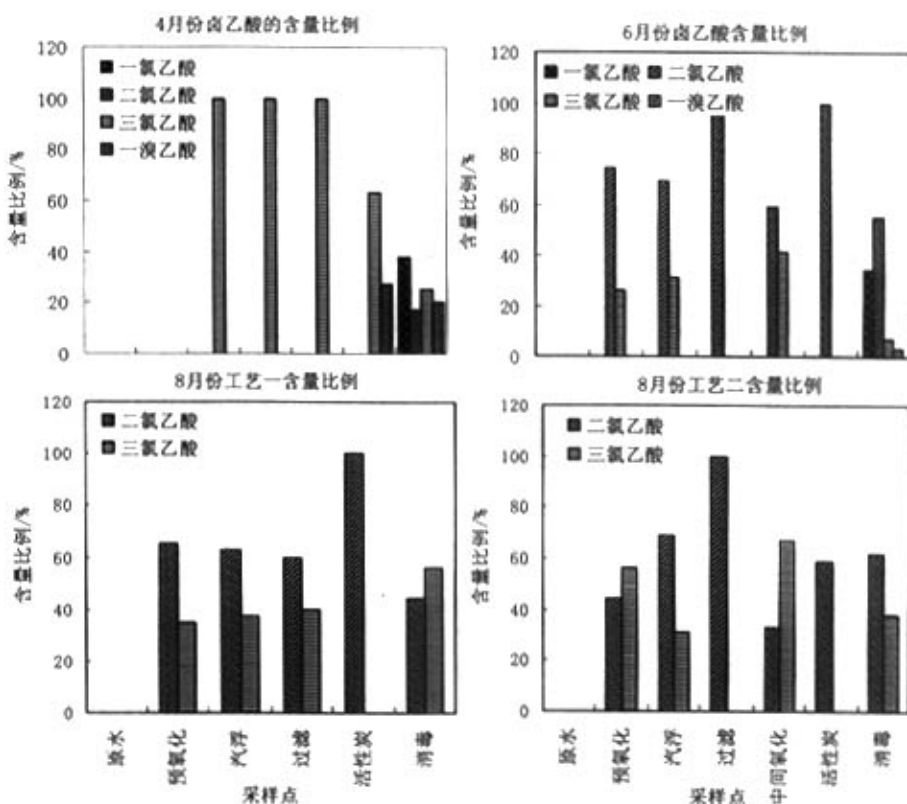
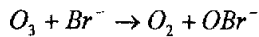
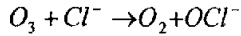


图 4.7 中试工艺各工采样点 HAA_s 含量比例

由表 4.3 和图 4.7 可见,深度处理的中试工艺大部分工艺点都没有检测到 MCAA 和 MBAA,只检测到了 DCAA 和 TCAA,这和常规工艺是相似的,由此我们可以初步认为饮用水体中的 HAA_s 主要含有 DCAA 和 TCAA,但定论有待进一步的调查研究。和常规工艺不同的是,深度处理的中试工艺除 4 月份以外,其它几个月大部分工艺点中 DCAA 所占比例比 TCAA 所占比例大,且 4 月份和 6 月份加氯消毒

以后,开始出现 MCAA 和 MBAA。主要原因是因为,该水厂水处理工艺中前期采用了臭氧和高锰酸钾预氧化的消毒方式,这类强氧化剂与水体中的氯离子、溴离子发生反应,产生次氯酸根离子和次溴酸根离子,其化学反应方程式如下所示:



次氯酸根和次溴酸根与天然有机物(NOM)反应形成 HAAs。DOJLIDO J^[38]等人认为经过臭氧氧化的水体,再用氯消毒以后,其 MCAA、MBAA 的含量有急剧的增加,而 DCAA 含量有明显增加,但 TCAA 含量没有明显的增加。由表 4.3 和图 4.7 可以看出, MCAA 和 MBAA 在加氯消毒以后的含量所占的比例相对都比较大,且其含量由前期的不存在到此时所占的比例较大,这主要是由于该厂的水处理工艺采用了臭氧消毒和氯消毒结合消毒方式。这与 DOJLIDO J 等人的实验结论是一致的。

4.5 小结

利用前期研究中建立的 LC-MS 检测饮用水中 HAAs 的分析方法对北方某城市给水厂饮用水及不同水处理工艺各水处理单元水体中 4 种 HAAs 浓度水平进行调查,通过比较分析得出如下结论:

- ①对水厂水体中 HAAs 的检测结果表明大部分采样点 HAAs 浓度水平低于目前广泛参考的美国 EPA 所制定的有关 HAAs 的饮用水标准,更是远低于我们国家所预定的参考值。但当水源水为黄河水时,经常规工艺处理后,个别采样点 HAAs 的浓度水平高于 EPA 所制定的有关 HAAs 的饮用水标准,这要引起我们的高度重视。
- ②常规工艺各采样点水体中均没有检测到 MCAA 和 MBAA,只检测到 DCAA 和 TCAA,而 TCAA 所占比例较大,各采样点 TCAA 的浓度水平均在 52%~90% 之间。
- ③常规工艺对 DCAA 有较明显的去处效果,但对 TCAA 没有明显去除效果,但总体而言其对 HAAs 有 10% 左右的去除效果,其去除效果不明显。
- ④常规工艺预氯化水体中产生的 HAAs 所占比例较大,说明其对 HAAs 的产生起主导性作用,常规工艺水处理过程中控制 HAAs 的生成非常有必要加强对预氧化工艺的研究。
- ⑤采用高锰酸钾(K₂MnO₄)预氧化、气浮、过滤、臭氧氧化、活性炭吸附和氯氨消毒的深度处理技术对 HAAs 的产生有很好的控制效果,显著表现为 2004 年 4 月份 HAAs 的浓度水平由常规技术的 79.31μg/L 下降为 3.92μg/L。

5 反相液相色谱—电喷雾质谱 (RPLC-ESI-MS) 分离 HAAs

5.1 概述

对于热稳定性差或不易汽化的样品,使用 GC-MS 检测有一定的困难。因此,近年来又发展了液相色谱-质谱(LC-MS)联用技术, LC 和 MS 连接的主要问题是去除溶剂,目前应用较多的接口装置有传送带式(API)和电喷雾式(ESI)两种。传送带接口是依靠不锈钢或高聚物的传送带将样品送入离子源。在传送过程中,溶剂被加热汽化并用泵抽走,样品在离子源汽化并电离,这种接口适用于非极性溶剂。对于极性溶剂,由于汽化慢,需要分流,因而样品利用率低,影响了整个系统的灵敏度。电喷雾接口是 80 年代发展起来的新的接口装置。这种装置包括汽化器、电离室和抽气系统三部分。汽化器是一根金属毛细管,内径约 0.15mm,毛细管采用直接电加热法加热。电离室有发射电子的灯丝和放电电离装置。抽气系统主要是一个机械泵,有加冷阱,目的是为了捕集溶剂。

本研究所用的 LC-MS 的接口形式是电喷雾(ESI)接口。电喷雾接口的电离方式有三种:直接热喷雾电离、放电电离和电子束电离。电喷雾电离是在流动相中加入电解质(如醋酸铵),当流动相通过加热的汽化器后,以接近汽化(或部分汽化)的状态从毛细管喷出,形成含有细微雾滴的气流,因为溶液中含有电解质,溶液中就含有一定量的离子,微小雾滴因而带电。随着雾滴的不断蒸发变小,形成局部强电场,发生场解吸电离。场解吸电离生成的溶剂离子和样品离子还可以通过离子分子反应生成新的离子。此外,还可以利用放电电离和电子束使热喷雾气流产生化学电离。先使溶剂分子电离,然后与样品分子反应生成样品离子。电离生成的离子进入分析器,溶剂气体由抽气系统抽出。电喷雾方式的特点。

①直接电喷雾电离产生的样品离子一般为质子化的离子或所加阳离子与样品分子的合成离子,如 $(M+H)^+$, $(M+NH_4)^+$ 等。这种电离方式比化学电离温和,谱图往往有较强的准分子离子。因而更适用于难汽化和热不稳定样品的分子;

②能满足一般液相色谱流量要求,100%的水也能分析;

③有良好的色谱分辨率,灵敏度等于或优于传送带方式;

④需加入电解质,操作麻烦,结构信息少,适合于四极质谱而不适合于磁质谱。

5.2 研究背景

目前,世界各国测定各种 HAAs 在水体中的浓度分布主要运用 GC-MS 检测方法,如第三章所述,我们前期虽然在 EPA 方法的基础上建立了 GC-MS 检测

HAA_s的分析方法,但这种方法首先要经过衍生化过程,还要经过两次液-液微萃取,整个过程极其复杂,造成整个实验的工作量增加,另外由于这种方法本身的弱点可能造成一些数据的不完整性和不准确性,从而使得HAA_s的检测工作无法广泛开展,所以这一章的主要目的是充分利用C-18柱和JJ-50反相分析柱的良好分离性、反相流动相(乙腈和水)的高度离子化兼容性以及ESI质谱的高灵敏度尝试建立一种用于环境样品中各种HAA_s的高效、快速、准确的分离分析方法,以减少整个检测的工作量,并能对HAA_s展开大面积的调查,争取早日完善我国HAA_s类DBPs的水质标准。由于实验条件的限制本研究只建立了6种HAA_s: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)、一氯一溴乙酸(BCAA)的分离分析方法。

5.3 实验仪器设备

Waters Alliance 2695 液相色谱和 Waters Micromass ZMD 质谱联用仪(Waters 公司);

Capcell Pak C18 预柱 (50mm×2.0mm×3nm, Shishedo, Japan);

JJ50 (30cm×2.0mm×3nm; Shodex, Japan);

EASYpure UV 超纯水机 (Barnstead 公司);

AB104-N 型电子分析天平;

6250 型 PH 计;

离子源 (ESI) 接口;

图 5.1 为主要仪器 LC-MS 的工作原理示意图。

5.4 试剂和药品

6 种 HAA_s 标准样品:

一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸 (MBAA), 纯度在 96%以上(New Jersey ACROS 公司);

二溴乙酸 (DBAA)、一氯一溴乙酸 (BCAA), 纯度在 97% 以上(德国 Fluka 公司);

流动相乙腈、甲醇均为 HPLC 级(美国 Fisher 公司);

缓冲盐醋酸铵, HPLC 级(德国 Fluka 公司);

离子对试剂三乙胺, HPLC 级(德国 Fluka 公司);

氨水是优级纯;

超纯水, (电导率 $18.1 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。

5.5 溶液的配制

主要仪器 LC/MS 工作原理：

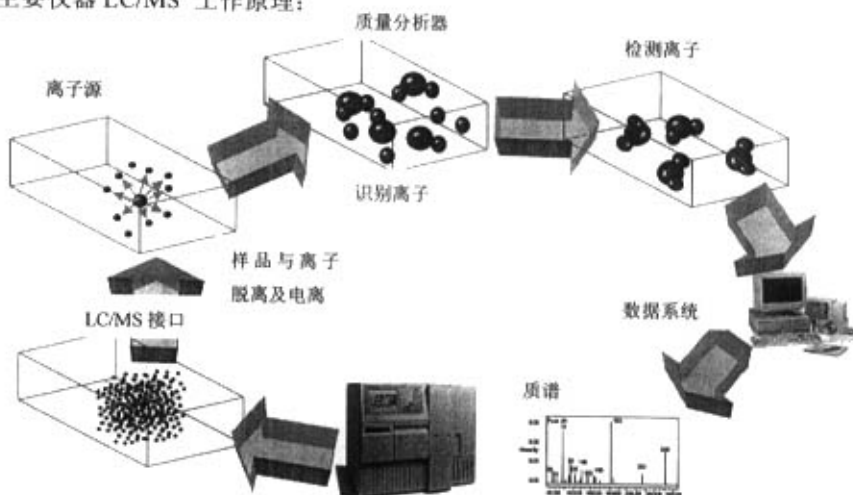


图 5.1 LC/MS 工作原理示意图

5.5.1 流动相的配制

流动相是两相流动相：水和乙腈。水相里需要加缓冲盐醋酸铵或离子对试剂三乙胺，并加氨水或醋酸将 PH 值调节到最优。

缓冲盐或离子对试剂的量都是逐步加大，根据谱图的分离情况确定出最佳投加量。

5.5.2 标准溶液的配制

同第三章标准溶液的配制，将标准样品直接溶解在水溶液中，逐步稀释到试验所需浓度的单标溶液或混标溶液。

5.6 分析方法的建立

5.6.1 样品的采集与保存

同第三章介绍的样品的采集与保存。

5.6.2 样品的前处理

该方法的特点就是工作量小，不需要任何前处理步骤，水样只需要简单的过膜预处理，用 0.45um 的过滤膜将所采的实际水样过膜。

5.6.3 质谱条件的优化

质谱条件是影响待测物质在 LC-MS 上灵敏度的关键因素，因此，建立一种 LC-MS 分析方法首要和关键任务就是优化质谱各项参数。

优化质谱条件是采用手动进样，将 6 种 HAAs 单独进样，确定各自的最优质谱条件，最后再综合考虑，确定出一个总体的、对 6 种 HAAs 都较合理的质谱条件值。因为我们最终所追求的目标是 6 种 HAAs 的混合标样同时进样的情况下，灵敏度相对都能达到最高。下面以 MCAA 为例，说明一下质谱条件的优化过程。

5.6.3.1 锥孔电压的优化

对于质谱而言，其锥孔电压对待测物质在检测器中的响应值影响最大，电压太大，离子在电场中偏离角度太大，反之亦然，都不能让待测物全部顺利通过一级锥孔，造成该物质的响应值太低，因此确定合理的锥孔电压对待测物质在质谱仪中的检测是至关重要的。

手动进样量控制为 20 μ L 左右，通过质谱仪上的定量环将进样量准确定值在 10 μ L。分别将锥孔电压调为不同的值，看其响应值在哪个电压下比较大。

将毛细管电压控制在 4kV、二级锥孔电压，透镜电压控制在 3、0.2V，离子源温度，脱溶剂气温度控制在 100、400 $^{\circ}$ C，锥孔气流量，脱溶剂气流量控制在 100、400L/hr，分别将锥孔电压调为 5，10，15，20，25，35V，响应值如表 5.1

表 5.1 锥孔电压对响应值的影响

锥孔电压 (v)	响应值	平行样响应值
5	77629	78646
10	189175	175578
15	215235	215881
20	172054	194895
25	84785	78025
35	35333	35269

所示。根据表中值作出相应的变化趋势图，如图 5.2 所示。

由表 5.1 中响应值及图 5.2 可见，锥孔电压在 5~15V 之间变化时，随锥孔电压的增大，响应值在不断的增大，当锥孔电压增加到 15V 时，MCAA 响应值达到峰值，随后响应值随锥孔电压的增大而逐渐减小，因此最后将锥孔电压值优化为 15V。

5.6.3.2 毛细管电压的优化

毛细管电压影响着待测物通过毛细管时离子化的多少，所以其优化也是一个

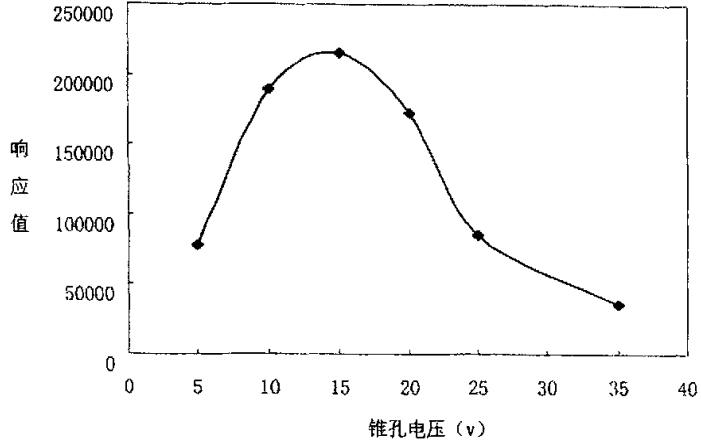


图 5.2 锥孔电压对响应值的影响

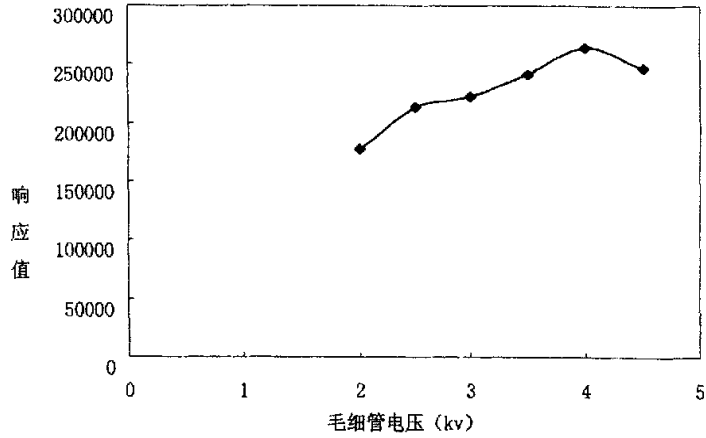


图 5.3 毛细管电压对响应值的影响

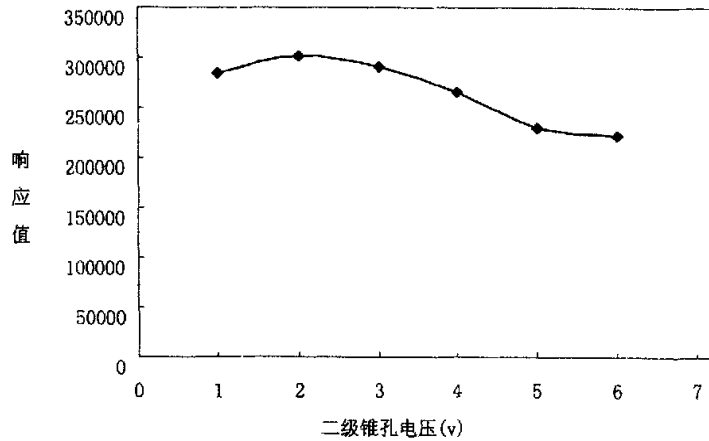


图 5.4 二级锥孔电压对响应值的影响

至关重要的因素。将锥孔电压控制在 15v、二级锥孔电压，透镜电压控制在 0.3、0.2v，离子源温度，脱溶剂气温度控制在 100、400℃，锥孔气流量，脱溶剂气流量控制在 100、400L/hr，分别将毛细管电压调为 2，2.5，3，3.5，4，4.5kv，手动进样，其响应值变化趋势如图 5.3。由图 5.3 可见，随毛细管电压由 2kv 增大到 4kv 时，MCAA 在检测器上的响应值增大，随后开始有下降趋势，因此最后将毛细管电压值确定为 4kv。

5.6.3.3 二级锥孔电压的优化

将毛细管电压控制在 4kv，锥孔电压、透镜电压控制在 15、0.2v，离子源温度，脱溶剂气温度控制在 100、400℃，锥孔气流量，脱溶剂气流量控制在 100、400L/hr，分别取二级锥孔电压为 1、2、3、4、5、6v，由图 5.4 的变化趋势可见，二级锥孔电压对响应值影响不是太大，但随二级锥孔电压的增大，响应值有微小的下降趋势，当该值取 3v 时，响应值为最大值，因此将此值最终确定为 3v。

5.6.3.4 透镜电压的优化

将毛细管电压控制在 4kv，锥孔电压、二级锥孔电压控制在 15、3v，离子源温度，脱溶剂气温度控制在 100、400℃，锥孔气流量，脱溶剂气流量控制在

表 5.2 透镜电压对响应值的影响

透镜电压 (v)	响应值	平行样响应值
0.1	292678	291182
0.2	293016	291178
0.3	291058	291072
0.4	292569	291823
0.5	292768	291798

30、400L/hr，分别将透镜电压调为 0.1，0.2，0.3，0.4，0.5v，所对应的响应值如表 5.2 所示。由表中响应值可见，此值对响应值影响非常小，因此选择一个较小的值，最终将其确定为 0.2v。

5.6.3.5 脱溶剂气流量的优化

脱溶剂气流量的选择对于质谱而言也是一个较为关键的因素，此值的选择合理与否关系到溶剂是否能够完全与样品分离，从而使样品的响应值达到最大。将毛细管电压控制在 4kv，锥孔电压、二级锥孔电压、透镜电压控制在 15、3、0.2v，离子源温度，脱溶剂气温度控制在 100、400℃，锥孔气流量控制在 30L/hr

脱溶剂气流量分别取为 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500L/h, 由图 5.5 可见随脱溶剂气流量的增加, 响应值有上升趋势, 但当脱溶剂气流量增加到 450L/h 时, 响应值的上升不明显, 因此将此值最终确定为 450 L/h。

5.6.3.6 锥孔气流量的优化

将毛细管电压控制在 4kv, 锥孔电压、二级锥孔电压、透镜电压控制在 15、3、0.2v, 离子源温度, 脱溶剂气温度控制在 100、400℃, 脱溶剂气流量控制在 400L/hr 锥孔气流量分别取为 20, 30, 40, 60L/h, 由图 5.6 可见, 当锥孔气流量为 30L/h 响应值达到峰值, 但之后响应值随锥孔气流量的增加开始有下降趋势, 因此将其确定为 30 L/h。

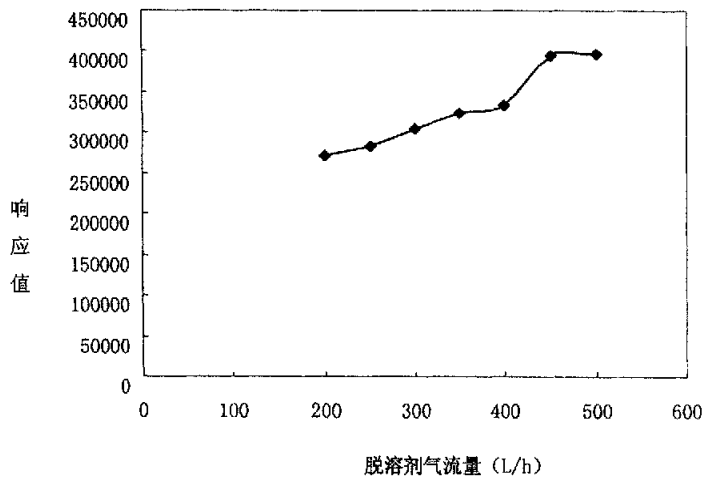


图 5.5 脱溶剂气流量对响应值的影响

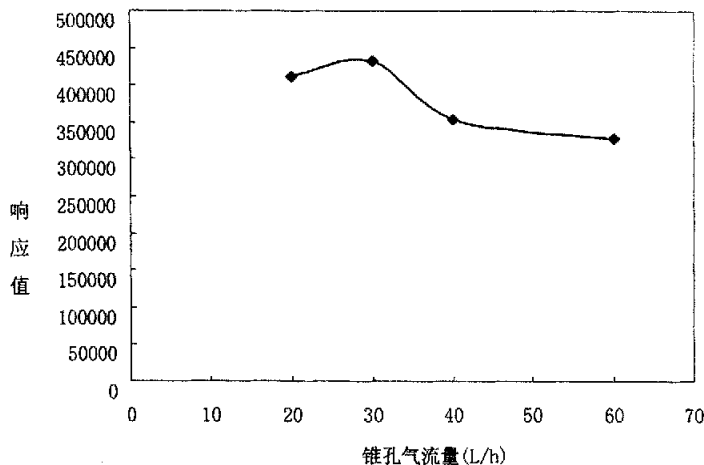


图 5.6 锥孔气流量对响应值的影响

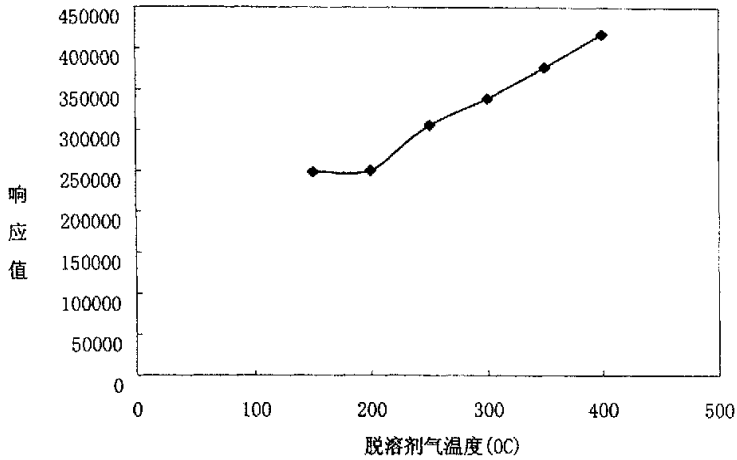


图 5.7 脱溶剂气温度对响应值的影响

5.6.3.7 脱溶剂气温度的优化

将毛细管电压控制在 4kv，锥孔电压、二级锥孔电压、透镜电压控制在 15、3、0.2v，离子源温度控制在 100℃，脱溶剂气流量、锥孔气流量控制在 400、30L/hr，脱溶剂气温度分别取为 150，200，250，300，350，400℃，各温度下 HAAs 的响应值分别如图 5.7 所示。

由图 5.7 可见随脱溶剂气温度的升高，响应值逐渐增大，根据仪器状况，选择合适的脱溶剂气温度，最终将其值确定为 400℃。

其它几种 HAAs 各自质谱条件的优化过程同 MCAA。由于它们都是 HAAs 系列的物质，优化结果证实其质谱条件基本相同。最后综合考虑，6 种 HAAs 质谱条件最终优化结果如表 5.3 所示。

表 5.3 质谱的最终优化条件

质谱条件	条件值
锥孔电压(v)	15
毛细管电压(kv)	4
二级锥孔电压(v)	3
透镜电压(v)	0.2
脱溶剂气流量(L/hr)	400
锥孔气流量(L/hr)	30
脱溶剂气温度(°C)	400
离子源温度(°C)	100

5.6.3.8 特征离子的提取

在直接进样的过程中,根据 HAAs 的特性和相应的质谱图,得到 6 种 HAAs 在 LC-MS 上所出现的碎片离子,如表 5.4 所示。

表 5.4 HAAs 在 LC-MS 中出现的碎片离子

HAAS	(m/z)		
	[M-H] ⁻	[M-COOH] ⁻	2[M-H] ⁻
MCAA	93(³⁵ Cl)		187
MBAA	137,139 ⁷⁹ Br ⁸¹ Br		
DCAA	127,129		257
BCAA	173		
DBAA	217		
TCAA	163	117	

在色谱图中,分别对每种物质提取可能出现的碎片离子,发现不同的碎片离子所对应的峰形、峰面积、信噪比各不相同。因此根据各种碎片离子所对应的谱图和相应的峰面积,确定了 6 种 HAAs 在 LC-MS 中的特征离子。

下面以 TCAA 为例说明一下特征离子的提取。如图 5.8 分别是 TCAA 提取碎片离子 117 和 163 的谱图,以及表 5-11 所列各自的峰面积和信噪比。

表 5.5 TCAA 提取碎片离子 117 和 163 的峰面积和信噪比

特征离子	163	117
峰面积	7931	26630
信噪比	63.89	90.76

由谱图 5.8 可见提取碎片离子 117 的峰形明显比 163 好看,且从质谱图中可知,质荷比为 117 的准分子离子峰 ([M-COOH]⁻)为基峰,而质荷比为 163 的分子离子峰 ([M-H]⁻)的强度仅为准分子离子峰的 30%左右。再由表 5.5 的峰面积以及信噪比的比较结果可见,提取特征离子 117 的峰面积明显比 163 的峰面积大,由此我们可将 TCAA 的特征离子优化为 117。

其它几种 HAAs 的特征离子提取同 TCAA。最后 6 种 HAAs 所提取的特征离子的如表 5.6 所示。

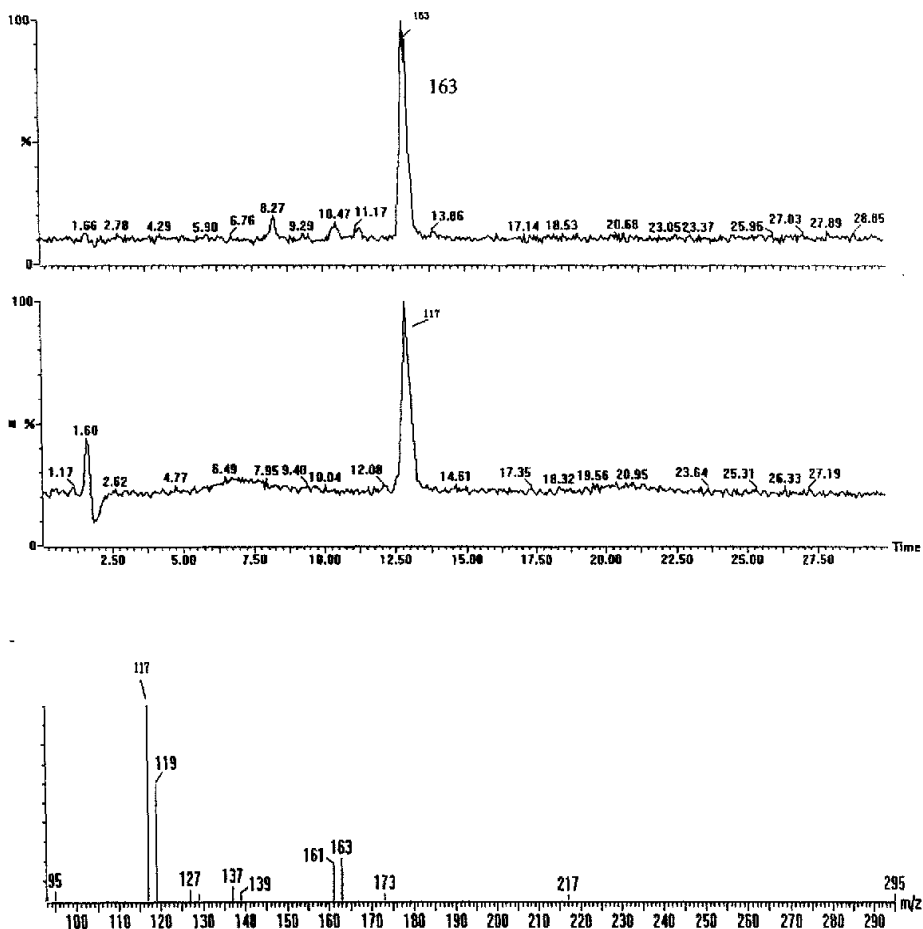


图 5.8 TCAA 提取碎片离子 163 和 117 的谱图

表 5.6 HAA_s 的特征离子

HAA _s	MCAA	MBAA	DCAA	BCAA	DBAA	TCAA
特征离子	93	137	127	173	217	117

其它一些质谱条件：电喷雾离子化、负离子方式（ESI⁻），扫描范围 30-500amu。

5.6.4 液相条件的优化

在液质联用仪中，液相色谱所解决的问题主要是物质的分离问题，要解决这一问题，色谱柱型的选择、流动相的选择、流动相中缓冲盐种类的选择和含量、流动相的 PH 值、柱温、流速都非常关键，所以我们需要对这些条件逐一优化，

得到6种 HAAs 分离较好的液相条件,以下将本实验所采用的液相条件加以介绍。

5.6.4.1 色谱柱型的选择

色谱柱的选择在液相色谱分析方法的建立过程中是至关重要的,它是影响物质分离的最关键因素,只有采用合适的色谱柱才能使各种物质得到分离。分离 HAAs 的过程中,根据其特性我们主要尝试使用了2种色谱柱,试图取得各种 HAAs 的良好分离效果。这两种柱型分别是 C-18 柱和 JJ-50 柱,根据最初各种 HAAs 的分离情况选择其中合适的一种。

①C-18 柱在 HAAs 分离中的作用。

采用 C-18 柱分离 HAAs 时液相色谱流动相的条件:

所采用流动相:

流动相 A: 水 (加三乙胺作离子对试剂,以醋酸调节 PH 值为 7.0);

流动相 B: 纯乙腈

流速: 0.2mL/min;

柱温: 25℃;

流动相所采用的梯度如表 5.7 所示:

表 5.7 液相色谱流动相条件

时间 (min)	乙腈 (%)	水 (%)	流速 (ml/min)	Curve
0	15	85	0.2	1
12	50	50	0.2	6
40	50	50	0.2	6
41	100	0	0.2	6
51	15	85	0.2	6
70	15	85	0.2	6

在以上液相条件以及前面所述的质谱最优条件下,我们利用 C-18 柱,试图对浓度为 1mg/L 的 4 种 HAAs 混合标样 (MCAA、DCAA、TCAA、MBAA) 进行分离,得到其 LC-ESI-MS 总离子流色谱图 (进样量为 20 μ L),如图 5.9 所示。

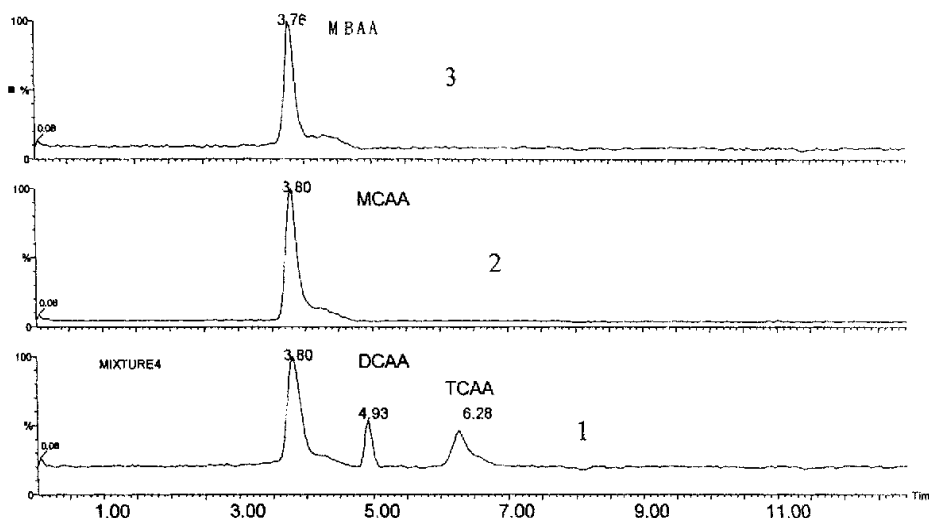


图 5.9 C-18 柱分离 4 种 HAAs 的 LC-ESI-MS 总离子流色谱图 (进样量 20 μ L)

从图 5.9 的图 1 中可以看出,混合标样共有 4 种,但只出现了 3 个峰,且当提取 MCAA 和 MBAA 各自的特征离子时,由图 2 和图 3 可见其保留时间几乎没有差别,可见这 2 种物质在采用 C-18 柱时没有得到很好的分离。

② JJ-50 柱在 HAAs 分离中的作用

由以上实验结果可知,使用 C-18 柱分离 4 种 HAAs,无法让 MCAA 和 MBAA 得到很好的分离,因此我们又尝试使用 JJ-50 柱,看其对 HAAs 的分离效果如何。

采用 JJ-50 柱分离 HAAs 时液相色谱流动相条件:

流动相 A: 水 (加醋酸氨缓冲盐,以氨水调节 PH 值 9.7) 50%

流动相 B: 乙腈 50% (等度淋洗 30min)

流速为 0.2mL/min;

柱温为 40 $^{\circ}$ C

在以上液相条件以及前面所述的质谱最优条件下,我们利用 JJ-50 色谱分离柱,试图对浓度为 1mg/L 的 6 种 HAAs 混合标样 (MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA、BCAA) 进行分离,得到其 LC-ESI-MS 总离子流色谱图 (进样量为 20 μ L),如图 5.10 所示。从图中可以看出,6 种 HAAs 得到了很好的分离。因此我们首先将柱型选择为 JJ-50 型来对 6 种 HAAs 进行分离。

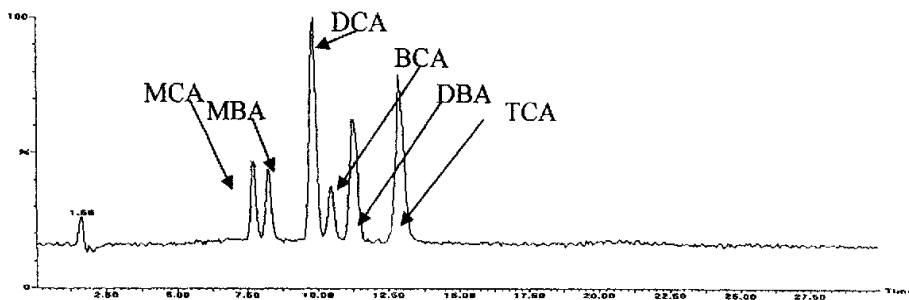


图 5.10 JJ-50 柱分离 6 种 HAAs 的 LC-ESI-MS 总离子流色谱图 (进样量 20 μ L)

5.6.4.2 流动相 PH 值的优化

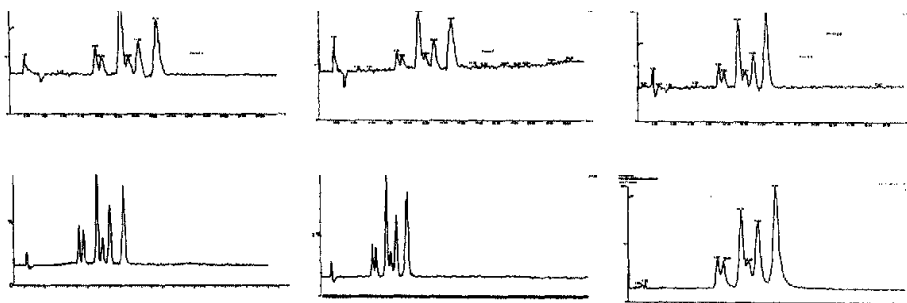


图 5.11 不同 PH 值的 LC-MS 总离子流色谱图

以上从左至右, 从上至下流动相 PH 值为依次为 9.2、9.4、9.6、9.7、9.8、9.9 的 LC-MS 总离子流色谱图, 谱图中的 6 个峰依次为 MCAA、MBAA、DCAA、BCAA、DBAA、TCAA。

由于所测定的目标物-HAAs 的强酸性以及所采用的流动相的 PH 值也比较低, 所以需要在流动相中投加氨水提高其 PH 值, 避免对色谱柱造成伤害。更重要的是流动相的 PH 值直接影响着目标物的离子化平衡, 也体现为目标物的分离状况。图 5.11 给出了不同 PH 值 (醋酸氨投加量为 25mM) 情况下 6 种 HAAs 的分离状况, 表现为随 PH 值的升高保留时间推后, 但响应值及分离状况却有所改善, 但 PH 值为 9.7 的分离状况最佳, 所以最终将流动相的 PH 值确定为 9.7。

5.6.4.3 流动相中醋酸氨投加量的优化

本研究同时研究了投加不同量醋酸氨 (PH=9.7) 对 6 种 HAAs 响应值的影响。研究表明 6 种 HAAs 均表现出随醋酸氨投加量的增加, 保留时间缩短, 但响应值却随之逐渐增大, 其中 MCAA 的这种表现尤为显著。图 5.12 给出了醋酸氨投加量从 10mM 变化到 25mM 的 MCAA 的 LC-MS 总离子流色谱图。图中可明显表现出上述规律。其中醋酸氨按投加量为 10mM 的响应值只有 25mM 的 58% 左右, 考虑到以上因素, 将醋酸氨投加量控制在 25mM。

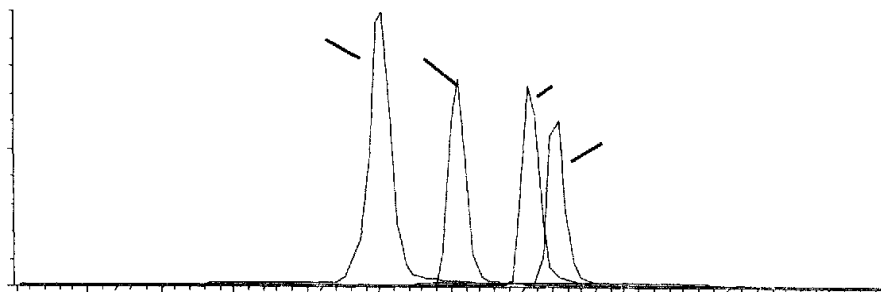


图 5.12 流动相中醋酸氨浓度不同情况下 MCAA 的响应值

5.7 小结

本章初步建立了利用乙腈和水作为流动相，JJ-50 色谱柱作为分析柱的 LC-ESI-MS 分离 6 种 HAAs：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）、一氯一溴乙酸（BCAA）的分析方法。

本章所介绍的方法是在国内首次尝试使用 LC-MS 对 HAAs 进行分离检测的一种创新性研究，试图在此领域得到突破。该方法采用乙腈、水为流动相，醋酸氨作为缓冲试剂，以氨水调节 PH 为 9.7，流动相等度洗脱的方法，在最优质谱条件下，可以使 6 种 HAAs 取得较好的分离效果，且各种 HAAs 的灵敏度已达到了 1mg/L 以上。这在 LC-MS 分离检测 HAAs 的分析方法的建立过程中是一个突破性进展。其灵敏度有望通过改变分析条件得到进一步的提高。

6 结论和建议

6.1 结论

为了控制饮用水中有严重致癌性的氯消毒副产物—HAA_s,一些发达国家对其致癌性研究逐渐增加,并逐步制定了相关的标准,但国内在这方面的研究信息却非常少,致使国内有关 HAA_s 的饮用水标准一直无法确定,而是采用了世界卫生组织的参考值。但总体而言目前饮用水中 HAA_s 的定性、定量及其对人体健康的影响等方面的研究均处于探索阶段,所以对饮用水中 HAA_s 的控制技术还很不成熟,针对这一现状,本课题开展了 HAA_s 定量及控制技术方面的相关研究工作,并得到以下结论:

1. 采用甲基叔丁基醚为有机萃取溶剂的液-液微萃取的方式建立了 HAA_s 的 GC-MS 分析方法,使其能够同时分离、检测水体中 4 种 HAA_s: 一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)。该分析方法中 4 种 HAA_s 分离效果好,检测灵敏度高,灵敏度达到了 1 μ g/L 以上。该方法的建立为国内 HAA_s 的水质定量检测奠定了基础。
2. 采用已建立的 GC-MS 定量分析方法,对北方某城市给水处理厂饮用水及常规工艺和深度处理技术各水处理单元水体中 4 种 HAA_s 浓度水平进行了调查研究,试图从水处理工艺角度出发,寻求卤乙酸的控制对策。通过该部分研究工作,主要得出如下结论:
 - ①对水厂水体中 HAA_s 的检测结果表明大部分采样点 HAA_s 浓度水平低于目前广泛参考的美国 EPA 所制定的有关 HAA_s 的饮用水标准,更是远低于我们国家所预定的参考值。但当水源水为黄河水时,经常规工艺处理后,个别采样点 HAA_s 的浓度水平高于 EPA 所制定的有关 HAA_s 的饮用水标准,这要引起我们的高度重视。
 - ②常规工艺各采样点水体中均没有检测到 MCAA 和 MBAA,只检测到 DCAA 和 TCAA,而 TCAA 所占比例较大,各采样点 TCAA 的浓度水平均在 52%~90%之间。
 - ③常规工艺对 DCAA 有较明显的去处效果,但对 TCAA 没有明显去除效果,但总体而言其对 HAA_s 有 10%左右的去除效果,其去除效果不明显。
 - ④常规工艺预氯化水体中产生的 HAA_s 所占比例较大,说明其对 HAA_s 的产生起主导性作用,常规工艺水处理过程中控制 HAA_s 的生成非常有必要加强对预氧化工艺的研究。

- ⑤采用高锰酸钾 (K_2MnO_4) 预氧化、气浮、过滤、臭氧氧化、活性炭吸附和氯氨消毒的深度处理技术对 HAAs 的产生有很好的控制效果, 显著表现为 2004 年 4 月份 HAAs 的浓度水平由常规技术的 $79.31\mu\text{g/L}$ 下降为 $3.92\mu\text{g/L}$ 。
3. 由于 GC-MS 检测 HAAs 的分析方法要经过两次液-液微萃取, 整个过程极其复杂, 造成整个实验的工作量增加, 从而使得 HAAs 的检测工作无法广泛开展, 所以又尝试利用 C-18 柱和 JJ-50 反相分析柱的良好分离性、反相流动相 (乙腈和水) 的高度离子化兼容性以及 ESI 质谱的高灵敏度尝试建立一种用于环境样品中各种 HAAs 的高效、快速、准确的分离分析方法, 以减少整个检测的工作量, 并能对 HAAs 展开大面积的调查。本研究最终使 6 种 HAAs 获得了较好的分离效果, 各种 HAAs 的灵敏度已达到了 1mg/L 。其灵敏度有望通过改变分析条件得到进一步的提高。

6.2 建议

国内关于 HAAs 的研究信息非常少, 因此为进一步充实国内 HAAs 类 DBPs 资料、完善饮用水水质标准奠定了基础, 使国内饮用水水质标准的制定跨上一个新台阶对今后的这方面的研究工作建议如下:

1. 在采用 GC-MS 检测 HAAs 的分析方法时, 需要把握住以下几点: 由于衍生化过程和气相色谱本身所带来的不稳定性, 该方法需采用内标法来避免这种系统误差; 同一系列的样品, 衍生化过程中一定要将其衍生化条件保持一致, 避免衍生化条件不一致所带来的系统误差。
2. 在对实际水样进行调查、检测时, 将其与水处理工艺结合起来, 为 HAAs 在实际水处理工艺中降解、去除积累更丰富的资料。
3. 在使用 LC-MS 分离 HAAs 的分析方法时, 流动相中所加缓冲盐的量以及流动相的 PH 值一定要准确控制。
4. 进一步完善 LC-MS 检测方法, 提高其检测的灵敏度, 使其尽快在实际水样的检测过程中得以应用, 为大面积展开 HAAs 的检测工作奠定基础。

致 谢

在建大上研究生的三年，是我人生中最难忘的时光，母校对我的恩情难以言表，我对母校的感激难以道尽。

导师高羽飞先生渊博的学识、开阔的思路以及他那平易近人，宽厚豁达的人格深深地感染着我，并将永远激励我奋发进取。先生对我的谆谆教导和无微不至的关怀使我终身难忘。在论文即将完成之际，谨向我最尊敬的导师致以真诚地感谢和敬意！

本论文得到了北京大学胡建英老师、中科院生态环境研究中心杨敏研究员的悉心指导，他们的才华和严谨的作风令学生钦佩，在此表示诚挚的谢意！

感谢北京大学环境学院的金芬师姐自始至终给予我耐心的指导和热心的帮助，在此表示由衷的谢意！

感谢中科院生态中心的全体成员，他们的敬业精神是我工作的动力，特别感谢汪昆平博士、张晶硕士在实验上给予我的耐心指导和齐瑞明老师在生活上给予的无私照顾。

最后感谢我的父母、家人和丈夫多年来的支持、关心和勉励，使我终于得以完成本阶段的学业。

参考文献

- [1] 杨进, 周世伟: 水中 HAA_s 分析方法研究, 中国卫生检验杂志, Vol.3, 2001
- [2] B.David, A .Francosie, S.Pascale: Analysis of Haloacetic Acids in Water by a Novel Technique : Simultaneous Extraction Derivativization, Wat Res, Vol.32, No.9, 2798-2860,1998
- [3] EPA: Safe Drinking Water Act.Amendment,Regulation and Standard ,1989
- [4] Standard Methods for The Extraction of Water and Wastewater 19th, AWWA Vol.6, 67-76, 1995
- [5] D. Munch, J .Munch, A .Pawlecki-Vonderheide : Method552. 2, revision (1.0) , 1995
- [6] 张晓建, 李爽: 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数-卤乙酸, 给水排水, Vol.26, No.6, 2000
- [7] USEPA: National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By Products Notice Of Data Availability, Office of Ground Water and Drinking Water,1998
- [8] EPA intergrated Risk Information System ,www. Epa. gov/iris/dindy/0654.html
- [9] R.Bull, F.Kopfler: Health Effects of Disinfectans and Disinfection By-Products, AWWA, Vol.12, 1991
- [10] 李爽, 张晓建: 两个中心城市饮用水中消毒副产物的调查, 中国给水排水, Vol.16, No.10, 2000
- [11] K .Ramanand, M .Balba, J .Diffy: Environ, Sci.,59, 3266,1993
- [12] 王丽花: 卤乙酸的形成及前体物的特性研究, 给水排水, Vol.29 , No.7, 2003
- [13] P. Singer:Humic Substances As Precursors For Potentially Harmful Disinfecyion By-Products, Wat, Sci, Tech, Vol.40, No.9 ,2000
- [14] 金维荣, 姜颖等: 饮用水加氯消毒副产物(三卤甲烷和卤乙酸)研究, 城镇供水, No.402, 15-20, 1997
- [15] 葛飞, 杨天军: 饮用水中消毒副产物形成机理与控制技术研究, 湖南化工, No.6, 2001
- [16] J .ROOK: Environ,Sci,Technol , No.30, 478, 1977
- [17] M .Pdacios, J .Pampillon, M .Rodrguez: Oranohalogenated CompoundsLevels in Chlorinated Drinking Waters and Current Compliance With Quality Standards

- Throughout The European Union, *Water, Res*, No.343, 1012—1016, 2000
- [18] K. Teusmel, C. Cennings, W. Stiteler, et al: A. Mutiple-Purpose Design Approach to Evaluation of Risks From Mixtures Of Disinfection By-products, *Drug Chem Toxicol*, Vol.23, No.1, 307—321, 2002
- [19] 千倡仙, 林志峰等: 水源水、饮用水中氯仿、四氯化碳含量与致癌相关性研究, *中国环境科学*, Vol.15, No.1, 55-58, 1995
- [20] WHO: *Enviromental Health Criteria 216 Disinfectants and Disinfection By-products*, WHO, 1-12, 2000
- [21] J. Symons, T. Belilar, J. Carswell, et al: National Organic Reconnaissance Survey for Haloogenated Organic, *AWWA*, No.11, 634-648, 1975
- [22] 林样田, 李水明, 姜勤等: 市政供水氯仿超标及其超标原因分析, *环境与健康杂志*, Vol.15, 5, 234, 1998
- [23] 魏建荣综述, 王振刚审校: 饮用水中消毒副产物的研究进展, *卫生研究*, No.33, 1, 2004
- [24] D. Anastasia, S. Nikolaou, N. Golfinopoulos: Determination of Haloacetic Acids in Water by Acidic Methanol Esterification—GC/ECD Method, *Water Research*, No.36, 2002
- [25] L. Robert, B. Damia: Determination of Haloacetic Acids in Aqueous Enviroments by Solid-Phase Extraction followed by Ion Pair Liquid Chromatography-Eletrospray Ionization Mass Spetrometric Detection, *Chromatography A*, No.938, 45~55, 2001
- [26] 王占生等: 微污染源饮用水处理, 建工出版社, 34-36, 2000
- [27] R. Abdul, M. Dalvi: Haloacetic Acids (HAAs) Formation in Desalination Processe From Disinfectants, *Desalination*, No.129, 261-271, 2000
- [28] J. Dojlido, Z. Edward, S. Ryszard: Formation of Haloacetic Acids during Ozonation and Chloaination of Water in Warsaw Waterworks, *Wat, Res*, Vol.33, No.14, 3111-3118, 1998
- [29] J. Rook: Formation Of Haloaforms during Chlorination Nature Waters, *Water Treatment Exam*, No.23, 1974
- [30] S. Fleischacker, R. Miltnes: *AWWA*, No.81, 54, 1989
- [31] A. Stevens, J. Symons: In *Alternative Disinfection Processes, Organic Carcinogenic Drinking Water*, Willey, New York, 183, 1986
- [32] W. Fredrik: D-DBP to Set Tight Standards, *AWWA*, Vol.85, No.11, 1993
- [33] USEPA: *Disinfectants and Disinfection By-Products*; National Primary Drinking

- Water Regulations;Final Rule,Federal Register, No.63, 241,1998
- [34] US EPA: National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By Products, Office of Ground Water and Drinking Water,1998.
- [35] W. Staart, et: The Occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water,AWWA, Vol.81, No.8, 1999
- [36] W.Fredrik: Pontinus D-DBP to Set Tight Standards, AWWA,85 ,No.11,1993
- [37] WHO: Disinfection Defecate, Local Authority, and Environment Briefing Pamphlet Series, No.3, 1995
- [38] M.Domion, B .Pepich, D.Munch, P .Faire, Y .Xie:Determiration of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization,and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, EPA552.3, revision 1.0, 2003
- [39] J .Hodgeson (USEPA), D .Becker: Method 552.1,1992
- [40] J. Hodgeson. (USEPA), J .Collins, R .Barth: Method 6521. B,1990
- [41] USEPA: 40 Code of Federal Register,Parts 9,141~142
- [42] D.Monch, A.Pawleck: Determiration of Haloacetic Acids and Dalaphon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction Drivation and Gas Ghromatography with Electron Capture Detectoion, USEPA.,Method 552.3,revision ,1.0, 2001
- [43] K.Brophy, H. Weinberg, ,et: Nature Organic Matter and Disinfection By Products: Characterization and Control in Drinking Water, American Chemical Society Symposium Series, No.2, 761, 2000
- [44] K .Brophy: University of North Carolina at Chapel Hill, NC,USA,1999
- [45] Y XIE, I. RASHID, H. ZHOU: Water Works Assoc, Vol.94, 1089, 2002
- [46] M.Mark., V. Barry, J .David: Optimizing the Determiration of Haloacetic Acids in Drinking Waters, Chromatography A ,No.1035, 9-16, 2004
- [47] X .YUEfeng: Analyze Haloacetic Acids Using Gas Chromatography /Mass Spetrometry, Wat,Res, Vol.35 , No.6, 2001
- [48] T .Mashiko, D .Shigeki, Y .Kenji: Determiration of Haloacetic Acids In Water by Liquid Chromatography –Ectrospray Ionization-Mass Spectrometry Using Volatile Ion –Paring Reagents. Analyst, No.125, 1097-1102,2000
- [49] L .Robert, Damia B: Determiration of Haloacetic Acids in Aqueous Enviroments by Solid-Phase Extraction Followed by Ion Pair Liquid Chromatography-Eletrospray Ionization Mass Spetrometric Detection, Chromatography A, No.938, 45-55,2001