

# 饮用水中氯化产物水合氯醛、三氯乙酸的活性炭富集顶空分析法研究

安琼 钱文恒

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

以活性炭为富集材料,经酸化和甲酯衍生化后,饮用水中非挥发性的水合氯醛和三氯乙酸可以从活性炭的吸附态定量地释出气体,利用顶空法取样,GC/ECD进行测定。对不同水样检测结果表明,饮用水中水合氯醛、三氯乙酸来自氯化消毒过程。控制水源有机质污染,装置活性炭过滤器,延长烧水煮沸时间,可有效地减少人体对其摄入量。

关键词:水合氯醛;三氯乙酸;顶端空间法分析;甲酯衍生化;富集。

氯化消毒处理是饮用水生产中必不可少的过程。水中有机质在氯化过程中产生一系列的副产物,对副产物的潜在危险已有报道<sup>[1]</sup>,多集中于挥发性的三卤甲烷类(THMs)。我国在生活饮用水卫生标准中对氯仿含量规定为不超过60 $\mu\text{g/L}$ 。一些研究表明,水的氯化过程不仅使饮用水含大量挥发性卤代物,而且还产生相当量的非挥发性卤代物,如氯酚类、氯苯酸类和其它氯代脂肪酸类化合物。但这些组分的富集、测定比较困难<sup>[2,3]</sup>。1982年Miller介绍了一种前置柱富集法测定三氯乙酸(TCAA),使水中ppb级TCAA得以定量<sup>[4]</sup>。用此法检测富里酸(FA)水溶液氯化产物时,发现有机碳含量为5 $\mu\text{g/L}$ 的FA水液氯化24h后,二氯乙酸(DCAA)和TCAA的检出量分别为186和677 $\mu\text{g/L}$ ,而氯仿检出量仅为315 $\mu\text{g/L}$ 。文献[5]报道:用GC/MS法鉴定出含腐殖酸的水经氯化后含有TCAA、DCAA及水合氯醛,其总量几乎与氯仿含量相当。

综上所述,饮用水氯化过程中产生的非挥发性有机氯化物含量显著高于挥发部分,其中以TCAA含量最高。有关水中微量TCAA的分析方法,文献所介绍的多用乙醚反复萃取,浓缩后用重氮甲烷甲基衍生化,最后由GC/ECD或GC/MS、GC/MED检测,但存在前处理复杂,灵敏度欠佳等缺点。我们介绍这种活性炭富集顶端空间法可弥补以上不足,并可测定ppb级水合氯醛(以下简称为CH)。

## 一、实 验 部 分

### 1. 材料和仪器

三氯乙酸及水合氯醛(AR,上海金山化工厂生产);甲醇(AR);98%浓硫酸(AR,南京试剂厂生产)。经GC/ECD检验无干扰峰。

活性炭(色层用,上海活性炭厂生产),使用前450 $^{\circ}\text{C}$ 烘4h。玻璃棉用2 mol/L盐酸浸泡净化后再450 $^{\circ}\text{C}$ 烘4h备用。

玻璃层析柱内径0.5cm。

气相色谱仪: GC-9A配 $Ni^{63}$ 电子捕获检定器(ECD),OV-101石英毛细管柱,内径0.2mm,长25m;工作条件: 检定器温200℃,柱温80—120℃;升温速度: 5℃/min;气化温200℃;载气 $N_2$ ;分流比40:1;尾吹50ml/min.

## 2. 水样的采集和富集

饮用水样一般分水源水、出厂水和管网水,水样采集可任选下面二种方法之一: ①直接取水样收集于具塞棕色瓶中,用浓盐酸调pH至1; ②水样富集于活性炭上,此方法便于水样长途运输和存放. 称取经处理的活性炭0.50g(0.25g亦可),置于层析柱中,柱底部垫有玻璃棉,取水样100ml通过活性炭床体,流出速度为3—4ml/min,待水样全部通过活性炭后,倒出活性炭置于滤纸上吸干水份待下步处理.

## 3. 活性炭富集样品的顶端空间法分析

将吸干水的活性炭全部转入反应瓶中,加浓硫酸1ml,稍冷后加甲醇0.2ml(测CH的样品无需加甲醇),再用硅橡胶塞塞紧瓶口,置于60℃下恒温2h,用气密性进样器准确抽取顶端气体50—500 $\mu$ l,进色谱仪分别测定TCAA和CH,并按峰高以外标法定量.

## 4. 标准曲线的制作

准确称取水合氯醛和三氯乙酸,用蒸馏水配制成标准母液,由此母液逐步稀释成标准系列,CH浓度分别为: 0, 1.36, 3.40, 6.80, 13.60 $\mu$ g/L; TCAA浓度分别为: 0, 4.30, 8.60, 17.20, 34.40 $\mu$ g/L,取上述不同浓度的标准液100ml经活性炭富集后,按与样品测定完全相同的步骤进行色谱分析,以浓度对其峰高作图,分别得到CH和TCAA的标准曲线.

# 二、结果与讨论

## 1. 活性炭对水合氯醛和三氯乙酸的富集

我国多数城市饮水中CH和TCAA含量多为几个至几十个 $\mu$ g/L,我们用XAD-2, XAD-8和活性炭富集饮水中的CH和TCAA. 结果表明, XAD-2, XAD-8富集效果极不明显,而活性炭却收到了很好的效果.

选用含CH6.8 $\mu$ g/L、TCAA17.2 $\mu$ g/L的混合标准溶液检验活性炭对CH和TCAA的富集性能,流入体积分别为50、100、200、400和1000ml,活性炭0.25g,从各富集样品在色谱上的响应值来看, TCAA的色谱响应随样品流入体积增多而增大,并成明显的倍数关系(见图1),可见流入体积在1000ml之内时,活性炭对TCAA的富集性能是稳定的,而且活性炭对TCAA的饱和吸附率不低于68.8 $\mu$ g/g;同样条件下,CH的色谱响应在流入体积小于400ml时,随样品流入体积增加成相应倍数的增加,说明活性炭对CH的富集宜选在小于27.20 $\mu$ g/g的范围内.

为检验活性炭用量对富集性能的影响,取上述混合溶液100ml,分别用0.25g和0.50g活性炭富集,结果表明,在试验条件下活性炭用量对TCAA的富集无明显的影响,但对CH的富集有明显的影响,0.50g活性炭富集的样品中CH色谱响应大得多,我们认为这种现象的原因应归结于活性炭对CH的饱和吸附较小,故吸附剂用量大者富集效果好. 实际工作中标准曲线的制作条件与样品测定完全相同,即可消除这一因素对CH测定的影响.

## 2. 影响水合氯醛、三氯乙酸定量的因素

一般条件下CH和TCAA均为非挥发性化合物,在强酸和加热条件下,CH蒸气压显著

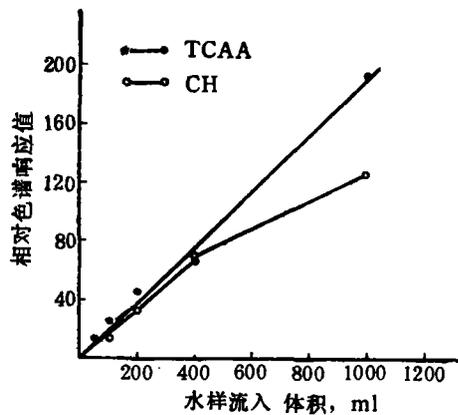


图1 水样流入体积与相对色谱响应的关系  
Fig.1 Influence of sample volume on the GC/ECD responses of chloral and TCAA

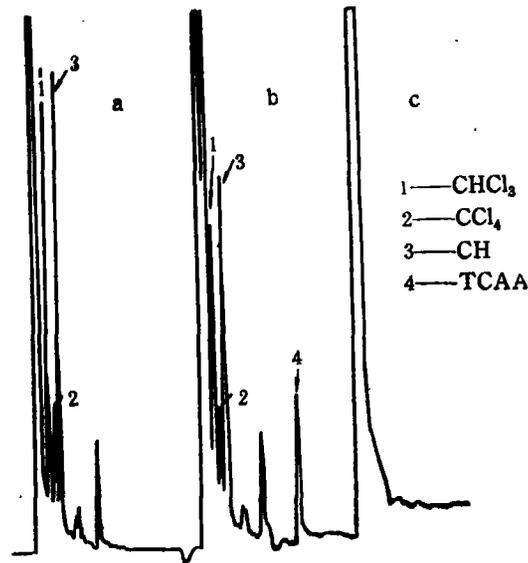


图2 同一水样GC/ECD色谱图  
(a)未衍生化(b)用甲醇衍生化(c)衍生化的水源水样

Fig. 2 GC/ECD responses for drinking water samples  
(a) non-derivation  
(b) derivation with  $\text{CH}_3\text{OH}$   
(c) natural water derivated with  $\text{CH}_3\text{OH}$

增加,适于Head Space法测定,TCAA母体在GC/ECD上响应甚微,且峰形不佳.经甲酯化衍生后,TCAA转化成易挥发的酯<sup>(6)</sup>,而改善了它在GC/ECD上的响应,图2为同一饮用水富集甲酯化前后所得的色谱图.可见未加甲醇者只测出 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 和CH,而酯化后TCAA峰形和分离效果均令人满意,图2(c)为该饮水样氯化前水源水的色谱图.

在活性炭富集样Head Space测定的前处理中,硫酸、甲醇的用量及反应时间对样品

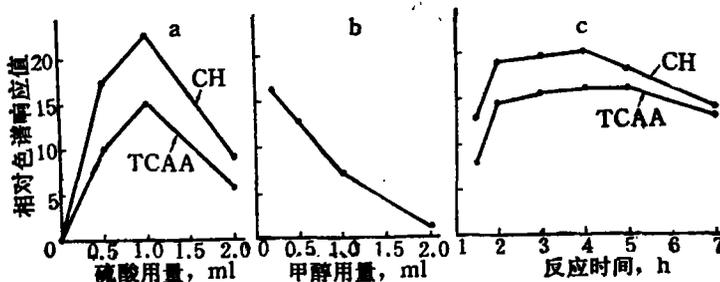


图3 衍生反应条件对水合氯醛、三氯乙酸的GC/ECD响应的影响

Fig. 3 Influence of derivation conditions on the GC/ECD responses of chloral and TCAA

待测组份的色谱响应有明显的影 响,本研究通过一系列实验对最佳反应条件加以选择,结果见图 3. 从图 3 (a),图 3 (b)中可以看出吸附剂用量为 0.50g 时,硫酸和甲醇用量分别为 1 ml 和 0.2ml,可获得最佳色谱响应.掌握样品顶空气体建立平衡所需要的时间是很重要的,只有待测组份在气体中达到平衡浓度后,所抽取的顶空样中 CH、TCAA 的含量方可稳定.从图 3 (c)可见,反应在 2 h 后可达到平衡. TCAA 在 2—5 h, CH 在 2—4 h 内在顶空气体中含量不变,此期间可作为最佳进样期,之后二者在顶空气体中含量又有明显降低,我们认为这主要是由于长时间加温引起待测物分解而致.

值得一提的是活性炭用量为 0.25g 时,硫酸和甲醇用量分别应取 0.5ml 和 0.1ml,方可获得最佳色谱响应.因此,我们认为活性炭、硫酸及甲醇用量应选择 0.5 : 1 : 0.2 (W/V/V) 的比率为好.

用上述方法对 5 ppb (100ml) TCAA 富集测定,11 次重复所得的  $S_x$  为  $\pm 4.51$ ,变异系数为 10.27%;对 3.4 ppb (100ml) CH 的富集测定,11 次重复所得的  $S_x$  为  $\pm 3.09$ ,变异系数为 9.45%. 对水中 CH 的检测极限低于 0.068 ppb,对 TCAA 的检测极限低于 0.086 ppb (图 4). 由此可见本方法对 TCAA 的检测灵敏度几乎比 Miller 介绍的前置柱富集 GC/MED 测定法提高了 2 个数量级.

酯化剂甲醇的加入,将使待测样品中 CH 的色谱响应降低(图 2),尤其是富集样中 TCAA 含量高时这种影响更为明显.由于目前尚未弄清这种影响机制,我们建议在实际样品的测定中,应分别测定二者.

### 3. 饮用水中水合氯醛、三氯乙酸的测定及去除

选择几种典型水源生产的城市饮用水为测定对象,同时以相同的方法对 IV 号样的水源水样进行测定.结果见表 1. IV 号样的色谱图见图 2,从图 2 (c) 可以看到水源水样未检出 CH 和 TCAA,而氯化后水样的色谱图呈现出 CH 和 TCAA 峰.

表 1 我国某些城市饮用水中水合氯醛、三氯乙酸的含量( $\mu\text{g/L}$ )  
Table 1 Contents of chloral and TCAA in drinking water from some cities of China ( $\mu\text{g/L}$ )

样号	采样日期	水源类型	水合氯醛	三氯乙酸
I	1989.8.20	地下水	1.52	0.66
II	8.19	内陆河水	59.88	15.97
III	8.22	长江水	9.23	9.26
IV	6.15	内陆湖泊水	>65.00	16.87

从图 2 和表 1 所示结果可以看出:(1) 饮用水中的 CH 和 TCAA 无疑来自氯化消毒过程;(2) 除个别样品外,饮用水中 CH 含量一般比 TCAA 含量要高;(3) 水源有机质含

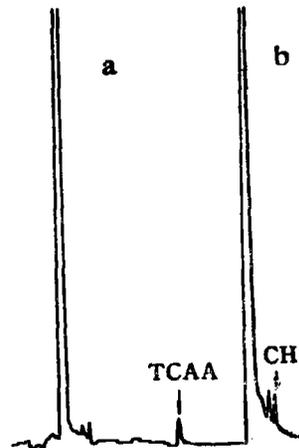


图 4 用 GC/ECD 测定水合氯醛 (0.068 ppb) 和三氯乙酸 (0.086 ppb) 所得的色谱图  
Fig. 4 GC/ECD responses for 0.068 ppb chloral (b) and 0.086 ppb TCAA (a)

量对饮水中CH和TCAA含量有很大影响,水源水有机质含量顺序为:地下水<长江水<内陆河水或湖泊水,这与饮水中CH和TCAA检出量高低有相同的趋势. I号水源水有机碳含量常低于1 ppm,相应地,氯化后饮水中CH和TCAA含量就低;而IV号水样其水源水中有机碳含量常高达十几个ppm,故氯化后饮水中CH和TCAA含量就很高.

我们认为,在我国饮用水生产的现有条件下,要减少饮水中CH和TCAA的含量,关键是减少水源水中有机质的污染,在可能的情况下,避免饮用水源与水产养殖用同一水体,还须防止城市生活污水对水源的污染.

我们还运用GC/MS法对饮用水样中的CH、TCAA组份作进一步确证,结果表明,图2中峰③、峰④所代表的组份分别与CH、TCAA标样的质谱图完全一致.

考虑到我国城市居民的饮水习惯,我们还检测过Ⅲ号饮用水加热至100℃并继续使之沸腾5 min后水中CH和TCAA的含量,CH未检出,TCAA的检出量也减少了59%.

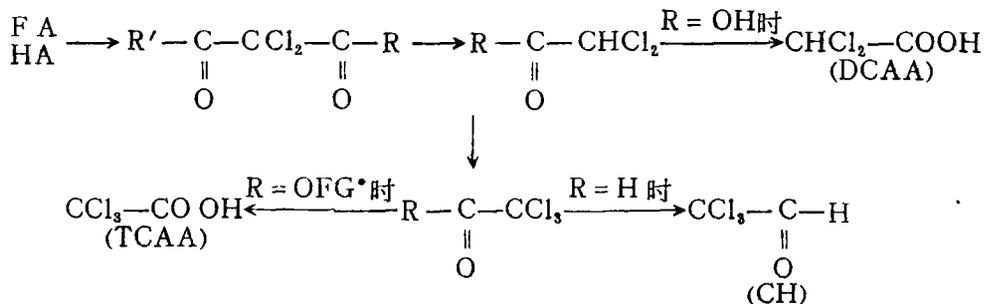
鉴于上述结果,我们建议自来水应加热煮沸至少5 min再作为饮用水比较安全;家庭中安装自来水活性炭过滤器可有效地去除CH和TCAA,但活性炭对CH的吸附容量较小,需及时更换. 对于多以生水制作各种产品的饮料厂,则需要考虑到许多树脂型吸附剂对CH、TCAA无效的问题,可适当改进工艺,以减少人体对CH和TCAA的摄入. 尽管从现有的不完整CH和TCAA的毒理数据来看<sup>[7]</sup>,二者均未引起人类的急性中毒,但长期地低剂量地摄入是否可引起人体疾病,则有待进一步探索.

### 三、小 结

1. 活性炭(色层用)对饮水水中CH和TCAA有很好的富集效果,对TCAA和CH的饱和吸附率分别为 $\geq 68.80\mu\text{g/g}$ 和 $< 27.20\mu\text{g/g}$ . 同时以活性炭富集样品,避免了大量水样存放和运输不便的缺点.

2. Headspace法测定饮水水中微量CH、TCAA,避免了繁琐而冗长的样品前处理过程,增加了本方法的可行性.

3. 对IV号氯化前后的水样检测结果说明饮水水中水合氯醛、三氯乙酸无疑来自饮水水的氯化消毒过程. 我们认为饮水水中CH、DCAA和TCAA可能是通过下列途径形成的:



\* OFG: 可氧化基团

4. 分析我国几种不同水源的饮水水中CH和TCAA含量的测定结果,发现饮水水中

CH、TCAA的含量与水源水有机质含量有相同的变化趋势,即:地下水<长江水<内陆河流湖泊水。

本工作曾得到徐瑞薇研究员的指导,值此深表谢意。

#### 参 考 文 献

- [1] Glaze W H *et al.* Intern J Environ Anal Chem, 1979, 7 (2) : 143
- [2] Quimby B D *et al.* Anal Chem, 1980, 52 (2) : 259
- [3] Oilver B G *et al.* Can Res, 1978, 11 (1) : 21
- [4] Miller J W *et al.* Anal Chem, 1982, 54 (3) : 485
- [5] 杉野板雄. 水质污浊研究, 1986, 9 (2) : 97
- [6] 安 琼. 土壤, 1986, 18 (3) : 158
- [7] 安 琼等. 土壤学报, 1989, 26 (2) : 173

1989年10月30日收到

## A PROCEDURE FOR DETERMINATION OF CHLORAL HYDRATE AND TCAA IN DRINKING WATER

An Qong, Qian Wenheng

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

#### ABSTRACT

The chloral hydrate and TCAA at ppb level in drinking water were collected on active carbon. After acidification with  $H_2SO_4$  and derivation with  $CH_3OH$ , the chemicals were analyzed using head-space technique on GC/ECD. The procedure was applied to measure the chemicals in tap water from various sources of rivers, lakes and ground water. The high contents were found in tap water from inland rivers or lakes and low contents in tap water from ground water.

**Keywords:** chloral, TCAA, head-space technique, active carbon, tap water.