



使用 GC-ICP-MS 研究废水萃取物 中挥发性卤代有机物的存在、 形态及转化

应用简报

环境

作者

Armando Durazo 和 Shane A. Snyder
化学与环境工程系
和 BIO5 研究所
亚利桑那大学
亚利桑那州图森市
美国

摘要

将 Agilent 7890A GC 与 Agilent 7700x ICP-MS 联用，研究一氯胺处理后的废水中挥发性卤代有机物的存在及转化。采用化合物无关校准曲线法 (CIC)，通过市售的二卤代芳族化合物 1-溴-4-碘苯得到校准曲线，基于校准曲线得到的元素响应测定多样化的有机物中特定元素溴和碘的含量。

前言

天然水中含有不同浓度的氯、溴和碘离子，这些离子在一定浓度范围内对人体健康无害。然而，使用氧化法（如氯化消毒、臭氧消毒、氯胺消毒）处理含有这些离子的水时，这些卤化物可能结合到有机分子中 [1,2]。处理过程中的氧化条件会将这些卤化物转化为活性形式，随后与废水中存在的有机分子反应形成卤代消毒副产物 (DBP) [3]，这些副产物中的许多物质尚不明确 [4]。

由于淡水资源越来越紧缺，许多市政当局正在考虑采用替代的饮用水源，包括废水净化和海水淡化。与大多数天然淡水源相比，废水和海水中的碘化物和溴化物浓度明显更高。虽然饮用水中的某些 DBP 受到美国国家环境保护局 (EPA) 监管，但是受监管的 DBP 只是一小部分已确认的化合物 [5]。



Agilent Technologies

由于碘代 DBP 和溴代 DBP 的毒性高于其氯代物 [6-8]，因此可取的办法是快速采集 DBP 数据，更好地了解这些新兴 DBP 的浓度和分布情况。大部分分析方法（如 EPA 方法 551.1）采用气相色谱联用电子捕获型检测器 (GC-ECD) 测定从水体中制得的萃取物中挥发性卤代 DBP 的浓度。但这些方法无法将卤代物彼此区分开，也无法将目标物与其他干扰的非卤代物区分开。虽然可以采用 GC/MS 或 GC/MS/MS 法测定卤代 DBP，但由于电离本身存在的缺陷，这些分子质谱法不能通过一次分析筛查各种未鉴定分子中的卤素含量。化学电离 (CI) 无法电离所有类型的有机分子，而电子轰击 (EI) 可能导致过量且不需要的源内裂解。此外，GC/MS/MS 分析会受到卤代母离子没有完全碎裂为单原子卤素离子（即 Br^+ 和 Br^- ）的不利影响。

本应用简报介绍了一种新方法，使用 Agilent 7890A GC 与 Agilent 7700x ICP-MS 联用来检测和定量分析卤代有机化合物。本研究使用市售的 1-溴-4-碘苯绘制碘和溴的校准曲线。利用化合物无关校准曲线法 (CIC) 对萃取物中各种卤代有机物的卤素含量进行定量分析。随着化合物从气相色谱柱上洗脱，ICP-MS 离子源的高温将卤代有机物定量转化为有机碎片和卤素离子。本方法使用的干法等离子体条件最大程度减少了氧化物类干扰物的形成，并且无需碰撞池即可完成运行。

实验部分

化学品与标准品

利用 HPLC 级甲基叔丁基醚 (MTBE, Fisher Scientific) 配制 1-溴-4-碘苯 (Alfa Aesar) 的校准标样，完整化合物的浓度分别为 0、1、2、5、10、25 和 100 ng/mL。

仪器

本研究采用 Agilent 7890A GC 与 Agilent 7700x ICP-MS 联用。所用的仪器条件见表 1。

表 1. GC 和 ICP-MS 仪器参数条件

气相色谱条件	
预柱	无
分析柱	Agilent J&W HP-5, 30 m × 0.32 mm, 0.25 μm (部件号 19091J-413)
进样口温度	200 °C
进样模式	脉冲不分流 (0.75 min 前采用 10 psi, 之后采用 5.8 psi) 恒压模式
进样量	1 μL
柱温箱升温程序	37 °C 下保持 6 min 以 10 °C/min 的速率升至 260 °C 在 260 °C 下保持 11 min
初始色谱柱流速	1.2 mL/min
载气	UHP 氦气
ICP-MS 传输线进样器温度	200 °C
GC 运行时间	39 min
ICP-MS 条件	
模式	无碰撞气体模式；对于质量数 79、81 和 127，采用时间分辨分析 (TRA)
积分时间	在 38 min 采集窗口中，对每个离子采用 0.15 s 的积分时间
RF 正向功率	700 W
稀释气流量	氦气, 0.39 L/min
采样深度	3.0 mm

样品前处理

城市废水样品采集自不同的区域。将样品分成两部分，一半未经处理，另一半用预先制得的一氯胺水溶液处理使该混合物中一氯胺的初始浓度为 0.08 mM，反应时间为 4 小时。然后按照 EPA 551.1 方法的改良版，使用 5 mL MTBE 对经过处理和未经处理的 35 mL 等分样品进行萃取。在各个样品萃取液中，小心地分离出 MTBE 有机相，并将其装入 2.0 mL 棕色安捷伦气相色谱样品瓶中。

结果与讨论

碘和溴的检测

该方法中，1-溴-4-碘苯在 20.6 分钟处从色谱柱上洗脱。在所有非空白校准标样中均检出含碘的峰（图 1），并且在浓度高于 5 ng/mL 的校准标样（完整化合物）中检出含溴的峰。在每幅色谱图中， ^{127}I 和 ^{81}Br 处的背景（非峰）信号水平都非常低 (~30 cps)，并且对柱温没有明显的依赖性，说明存在极少的氢化物类干扰物（分别为 $^{126}\text{XeH}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$ ）。

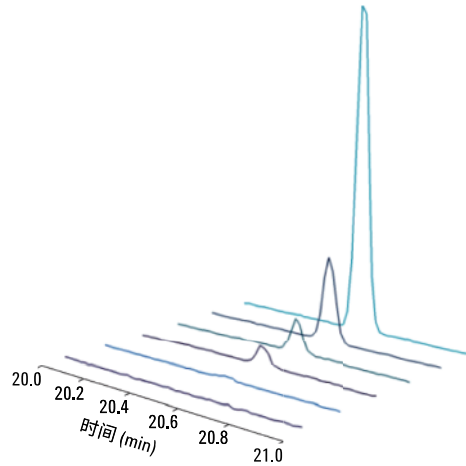
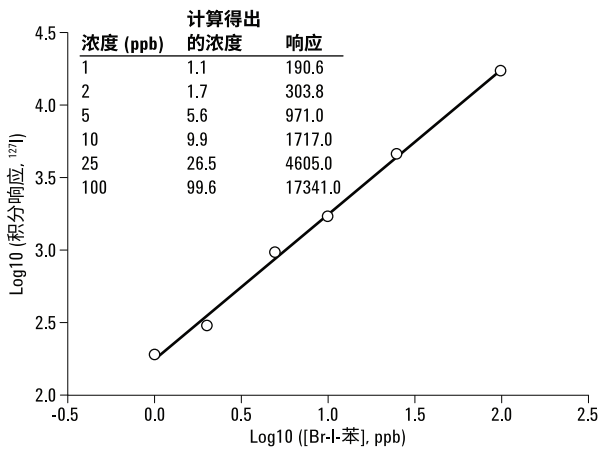


图 1. 由 1-溴-4-碘苯绘制的 ^{127}I 的校准曲线的 \log/\log 图 (左图), 以及本研究中分析的校准标样 (浓度从 0.0 到 25 ppb) 的 ^{127}I 峰强度的叠加图 (包括校准空白, 右图)。该化合物的保留时间为 20.6 min。本色谱图未扣除背景

废水样品分析

对一氯胺处理前后的废水样品进行测定。色谱图表明, 处理后的废水样品中, 溴代和碘代物质的浓度大幅提高, 并且有机卤素物质发生改变 (图 2 和 3)。在氯胺消毒之前, 废水中确实存在一些卤代有机物。此外, 在氯胺消毒后, 未经处理的废水中的许多非卤代有机物转化为新型卤代 DBP。同时, 消毒处理前存在的一些溴代和碘代

物质在一氯胺处理时具有抗转化能力, 而另一些则被消耗了 (也就是参与反应了), 并且可能转化为新型卤代 DBP (图 3)。

卤代反应的增加和卤代物质的变化是由于溴和碘在氧化处理过程中表现出高反应性。 $^{79}/^{81}\text{Br}$ 的氙气类干扰物质 (分别为 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$) 的减少可归因于干法等离子体的 RF 功率低; 在较低 RF 功率下, 氙气的电离

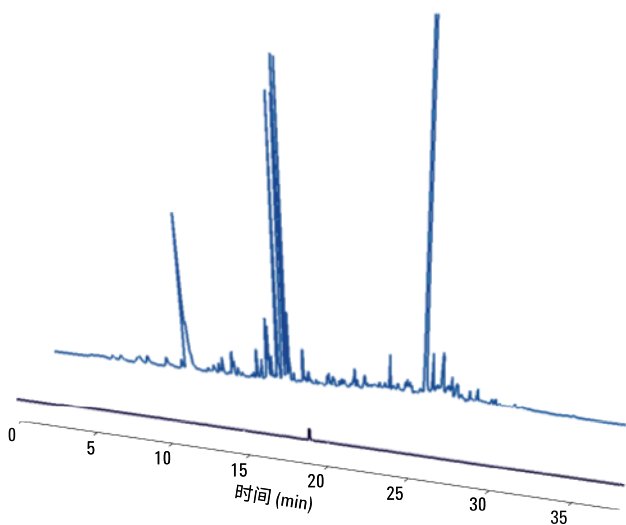


图 2. 由代表性废水样品制得的 MTBE 萃取物所获得的 ^{81}Br GC-ICPMS 色谱图: 氯胺消毒前 (紫线, 前) 和氯胺消毒后 (蓝线, 后)。两幅图中的强度刻度相同。本色谱图未扣除背景

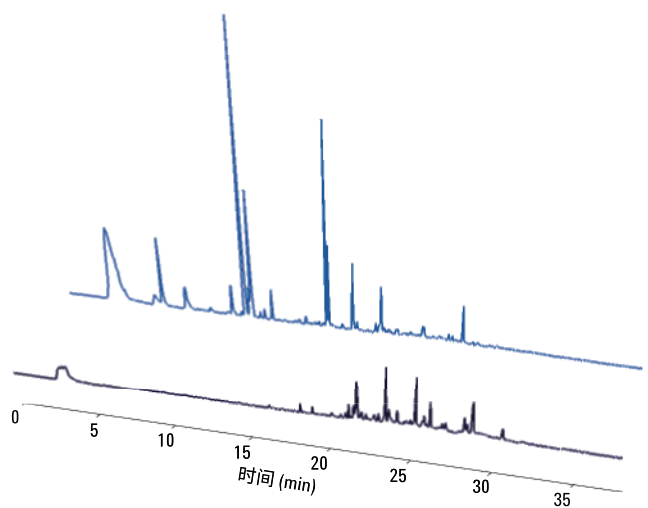


图 3. 由代表性废水样品制得的 MTBE 萃取物所获得的 ^{127}I GC-ICPMS 色谱图: 氯胺消毒前 (紫线, 前) 和氯胺消毒后 (蓝线, 后)。两幅图中的强度刻度相同。本色谱图未扣除背景

(IP1 = 15.8 eV) 比溴的电离 (IP1 = 11.8 eV) 受到更强的抑制。尽管存在氙类氢化物干扰物质 ($^{126}\text{XeH}^+$)，但可以在 m/z 127 (^{127}I) 处执行基本无干扰的测量，因为相比样品中的碘的同位素纯度，氙气气源中 Xe 的浓度较低且 ^{126}Xe 的同位素丰度较低 (0.09%) (由空白样品中存在稳定的 18 cps 浓度得以证实)。使用该方法生成的数据具有高重现性，所有连续校准验证 (CCV) 得到的溴和碘值均在初始校准中这两种元素值的 10% 范围内。

氯胺消毒前后检出许多卤代有机物，表 2 列出了其中一些。这些数据表明，氯胺消毒后，所有三个废水样品中的大多数卤代有机物浓度均显著升高 (表 2)。利用化合物无关校准曲线法 (CIC) 对这些未鉴定的 DBP 的浓度进行估算。尽管在 ICP-MS 中采用 CIC 是一种非常成熟的方法，不过本实验的定量测定仅为近似结果，因为 GC 中 He 载气流速随柱温程序而变化 (使用恒定进样口压力模式)。大多数有机卤素化合物的浓度在氯胺消毒后升高，两个例外是样品 1 中的未鉴定卤代化合物 Br-2 和 I-3 (表 2 中以黄色突出显示)。这两种化合物的检出浓

度在氯胺消毒后下降，表明这些化合物能够转化为新的且卤代程度可能更高的 DBP。

结论

使用 Agilent 7890A GC 与 Agilent 7700x ICP-MS 联用进行 GC-ICP-MS 分析能够有效测定氯胺消毒后废水中卤代 DBP 的存在、形态及转化。这一仪器配置调谐方便，可实现各种化合物的色谱分离，基本上能够免除干扰，能够对共价结合到有机分子上的卤素进行高灵敏度分析。采用 CIC 法可根据由市售二卤代芳族化合物获得的响应对这些化合物中的卤素含量进行近似定量分析。该技术还能够测定样品中挥发性溴代和碘代有机物的总浓度。使用 GC-ICP-MS 分析这些复杂的卤代有机物混合物的另一项优势在于，该 ICP-MS 平台的元素特异性优于 GC-ECD 等其他卤素检测方法。我们计划在将来采用 GC-Q-TOF 对这些 DBP 进行鉴定，进一步研究能够最大程度降低碘代和溴代 DBP 形成的废水处理技术。

表 2. 存在于各种有机卤素化合物中的卤素的浓度 (单位为 ppb)

	化合物名称	Br-1 [†]	Br-2 [†]	Br-I-苯*	Br-3 [†]	I-1 [†]	I-2 [†]	Br-I-苯*	I-3 [†]
	保留时间 (min)	15.4	19.0	20.6	25.2	12.2	12.6	20.6	29.0
	测得的同位素	^{81}Br	^{81}Br	^{81}Br	^{81}Br	127I	127I	127I	127I
标样	Br-I-苯* 1 ppb							0.5	
	Br-I-苯 2 ppb							0.8	
	Br-I-苯 5 ppb			1.2				2.5	
	Br-I-苯 10 ppb			3.0				4.4	
	Br-I-苯 25 ppb			7.1				11.9	
	Br-I-苯 100 ppb			28.3				44.7	
	MTBE 空白		2.5		4.2	1.2	0.6		0.6
样品	样品 1 氯胺消毒前	1.1	346.8	3.2	15.6		1.3	4.6	26.0
	样品 1 氯胺消毒后	3315.0	293.7		44558.0	169.9	103.4		1.6
	样品 2 氯胺消毒前	3.5	3.2		19.0	0.1	0.6	0.7	1.3
	样品 2 氯胺消毒后	4819.9	1254.7	1377.7	121428.9	23.5	34.8	18.5	6.6
	样品 3 氯胺消毒前	15.4	37.9		100.1	4.1	2.6	1.3	14.8
	样品 3 氯胺消毒后	3388.6	1130.8		126629.7	31.9	103.6	28.5	29.7

* 1-溴-4-碘苯 (标准品中的浓度是指完整化合物的浓度，单位为 ppb)

[†] 未鉴定的卤代有机物

参考文献

1. S.D. Richardson, *et al.* "Occurrence and Mammalian Cell Toxicity of Iodinated Disinfection Byproducts in Drinking Water" *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8330-8338 (2008)
2. V.K. Sharma, R. Zboril, T.J. McDonald "Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: A review" *J. Environ. Sci. Health B.* **49**, 212-228 (2013)
3. G. Hua, and D.A. Reckhow "Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs" *Water Res.* **47**, 4322-4330 (2013)
4. C. H. Jeong, *et al.* "Occurrence and Toxicity of Disinfection Byproducts in European Drinking Waters in Relation with the HIWATE Epidemiology Study" *Environ. Sci. Technol.* **46**, 12120-12128 (2012)
5. United States EPA, National primary drinking water regulations: Stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule. *Fed. Regist.* 71, 387-493 (2006)
6. S.W. Krasner, *et al.* "Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts" *Environ Sci Technol.* **40**, 7175-7185 (2006)
7. E.M. Smith, *et al.* "Comparison of Byproduct Formation in Waters Treated with Chlorine and Iodine: Relevance to Point-of-Use Treatment" *Environ. Sci. Technol.* **44**, 8446-8452 (2010)
8. Y.T. Woo, *et al.* "Use of Mechanism-Based Structure-Activity Relationships Analysis in Carcinogenic Potential Ranking for Drinking Water Disinfection By-Products" *Environ. Health Perspect. Suppl.* **110**, 75 (2002)

更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014年4月17日，中国出版

5991-4398CHCN



Agilent Technologies