

离子色谱法测定水中典型的消毒副产物和溴离子

童 俊¹, 方 敏², 臧道德¹, 陈国光¹

(1.上海市供水调度监测中心, 上海 200002; 2.上海市自来水市北有限公司, 上海 200082)

摘 要 论文采用淋洗液在线发生离子色谱法测定水中的五种消毒副产物和溴离子。淋洗液自动发生装置在线产生高纯度 KOH, 配合阴离子捕获柱 CR-ATC 使用, 大幅度降低了本底电导(0.2 μS 左右), 对水中痕量亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸以及溴酸盐的前驱物溴离子进行准确定性定量分析。KOH 淋洗液的梯度淋洗, 明显改善了 6 种目标离子与其他阴离子的分离效果, 使整个检测过程简便、高效, 本方法对亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸、溴离子的检出限分别为 0.46 $\mu\text{g/L}$ 、0.72 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、0.81 $\mu\text{g/L}$ 、0.68 $\mu\text{g/L}$ 、0.51 $\mu\text{g/L}$; 加标回收率在 88%~111%, 精密度在 0.66%~5.90%, 具有良好的线性。

关键词 淋洗液在线发生 离子色谱 消毒副产物

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2010)05-0050-03

Determination of Typical Disinfection By-Products and Bromonium Ion in Water by Ion-Chromatography

Tong Jun¹, Fang Min², Zang Daode¹, Chen Guogunag¹

(1. Shanghai Municipal Control and Monitor Center of Water Supply, Shanghai 200002, China;

2. Shanghai Municipal Waterworks North Co. Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract A method of analysing 5 DBPs by on-line eluent generator in water was introduced. The baseline conductivity was decreased greatly when using CR-ATC and KOH, which produced by on-line eluent generator. ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , DCAA, TCAA and Br^- in water were also analyzed qualitatively and quantitatively. Gradient elution of KOH, improved the separating effect of 6 goal ion from other anion, it also made the testing processes simple, convenient and efficiency. The result shows the method has a good linearity.

Keywords on-line eluent generator Ion chromatography disinfection by-products(DBPs)

1 消毒剂及其消毒副产物简介

饮用水氯化消毒副产物种类中, 主要的种类是挥发性的三卤甲烷和非挥发性的卤乙酸。卤乙酸共有九种, 即一氯、二氯、三氯、一溴、二溴、三溴、一溴二氯、一溴一氯、二溴一氯。在饮用水中最常检测到的是二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA), 其作为一种潜在致癌物, 越来越受到人们的关注。建设部 CJ/T206—2005 对卤乙酸(总量, 包括二氯乙酸、三

氯乙酸)有明确规定, 饮用水中的限值为 60 $\mu\text{g/L}$ 。国家标准^[1]《生活饮用水卫生标准》(GB/T5749—2006)规定二氯乙酸、三氯乙酸限值分别为 50、100 $\mu\text{g/L}$ 。

二氧化氯消毒饮用水的副产物主要是亚氯酸盐和氯酸盐, 这些副产物对人体会产生一定的危害。美国国家环保局(USEPA)^[2]规定 $\text{ClO}_2^- \leq 1\,000\ \mu\text{g/L}$; 澳大利亚水质标准要求 $\text{ClO}_3^- \leq 0.4\ \text{mg/L}$, $\text{ClO}_2^- \leq 0.3\ \text{mg/L}$; WHO 规定 $\text{ClO}_2 \leq 200\ \mu\text{g/L}$; 我国标准^[2]规定饮用水中氯酸盐、亚氯酸盐的限值分别为 0.7mg/L。

饮用水中 BrO_3^- 是源水中的 Br^- 在臭氧氧化过程中产生的, 但若原水中含有 100 $\mu\text{g/L}$ 以上的 Br^- , O_3 消毒时会就有可能将 Br^- 氧化成 BrO_3^- ^[3]。WHO 与 USEPA 将 BrO_3^- 列为潜在致癌物, 即使它的浓度在 $\mu\text{g/L}$ 数量级。溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级的潜在致癌物^[4]。国家标准^[1]规定饮用水中溴酸盐

[收稿日期] 2010-06-07

[基金项目] 上海市水务局科研项目(沪水科 2009-05); “长江下游地区饮用水安全保障技术集成与综合示范”项目(2008ZX07421-004)

[作者简介] 童俊(1970-), 女, 高级工程师, 硕士, 研究方向: 水处理及水质监测。联系电话: 63213680-242; E-mail: juntong700@sohu.com。

的限值为 10 $\mu\text{g/L}$,但对 Br^- 没有提出限值。

2 消毒副产物的检测方法

目前国标^[1]对二氯乙酸、三氯乙酸的测定方法是采用的液液萃取气相色谱法 (GC), 具有灵敏度高、准确性好等优点, 由于在萃取浓缩和衍生过程中所用的萃取试剂、衍生试剂等有较强的毒性, 样品前处理时间很长, 每个样品要花费 4 h, 使其应用受到较大的限制, 而 HPLC 法对设备要求较高, 推广受到限制。对氯酸盐、亚氯酸盐的测定主要是碘量法和离子色谱法, 碘量法最低检测质量浓度是 40 $\mu\text{g/L}$, 离子色谱法的最低检测质量浓度分别是 2.4 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 。饮用水中的溴酸盐主要有三种方法^[5], 即离子色谱直接测定法、柱后反应 (PCR) 法和离子色谱-质谱连用技术 (IC-MS)。存在着检出限较高, 灵敏度不够或虽检测限较低, 但衍生装置比较复杂, 衍生条件的控制比较困难, 且衍生试剂对人体有害或仪器设备过于昂贵, 很难在国内普及。

本文采用高容量的、亲水性强的 IonPac AS19 阴离子交换色谱柱, 研究用直接进样离子色谱分析饮用水中 5 种消毒副产物 (即亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、DCAA 和 TCAA) 和溴离子的分析方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

3.1.1 仪器

美国 DIONEX 公司 ICS-3000 型离子色谱仪, 配有 RFC30 淋洗液自动发生器、抑制型电导检测器, Chromeleon 色谱工作站;

3.1.2 试剂与标准

为减少噪音的影响, 所用溶液均用电阻率为大于 18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ 超纯水配制。所有试剂均选择优级纯。

溴酸盐 (BrO_3^-)、亚氯酸盐 (ClO_2^-) 和氯酸盐 (ClO_3^-) 标准各 1 000 mg/L 由 NSI 公司提供, 也可以用优级纯自配。二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA) (100 mg/L) 混标由 Absolute Standard 公司提供, 溴离子由 Sigma 公司提供。

3.1.3 试验用水

地表水、出厂水、管网水经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后, 再经过 On-guard Ag^+/H^+ (Dionex) 柱过滤后直接进样。

3.1.4 淋洗液

KOH 淋洗液由 RFC30 淋洗液自动发生。其梯

度程序列于表 2 中。

3.2 色谱条件

色谱条件和梯度淋洗程序分别列于表 1 和表 2 中。

表 1 色谱条件

Tab.1 Chromatography Condition

方法参数	方法指标
色谱柱	IonPac AS19/AG19
淋洗液	KOH 梯度淋洗
淋洗液流速	1.00 mL/min
检测器	电导检测器,
进样体积	200 μL
抑制器电流	137 mA
定量方式	峰面积

表 2 淋洗液梯度程序

Tab.2 KOH Gradient Eluent Process

时 间/ min	KOH 浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
0.0	8.0
12.0	8.0
27.0	26.0
31.0	55.0
31.1	8.0
38.1	8.0

4 实验结果与讨论

4.1 方法的精密度

配制亚氯酸盐 (ClO_2^-)、氯酸盐 (ClO_3^-)、溴酸盐 (BrO_3^-)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、 Br^- 浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液, 分别重复测定 7 次, 方法的精密度见表 3。

4.2 线性范围与最低检出质量浓度的确定

参照 EPA 方法, 在空白中加入估计各离子检测限的 3~5 倍的混合标准, 重复测定 7 次, 根据其测得的结果, 计算其标准偏差为 S $\mu\text{g/L}$ 。由单侧 t 分布表查出, 当置信水平为 99 % 时, 自由度 $f=n-1=6$, $t=3.14$ 。根据公式, 方法的最低检测质量浓度 $\text{MDL}=S\cdot t_{(7-1, 0.01)}$, 得到检测限 DL。测得结果见表 4。

4.3 方法的准确度

取来自上海三类消毒剂制水工艺生产的自来水进行加标回收试验。由于上海自来水中的氯离子含量较高, 干扰二氯乙酸的测定, 所以水样用 On-

guard Ag⁺/H⁺(Dionex)柱除去氯离子,以提高二氯乙酸的回收率。如果要测定溴离子时,需要另取水样,不用 On-guard Ag⁺/H⁺(Dionex)柱过滤。同时在去离子水中进行加标回收试验,结果见表 5。

表 3 IC 测定水中的消毒副产物及溴离子的精密度
Tab.3 The precision of 6 analytes

项目	理论值 /(μg·L ⁻¹)	测定值 /(μg·L ⁻¹)	相对误差 /%	标准偏差 /(μg·L ⁻¹)	相对标准 偏差/%
ClO ₂ ⁻	5	4.9	1.2	0.17	3.49
	10	10.5	5.1	0.18	1.68
	100	101.1	1.1	0.49	0.48
ClO ₃ ⁻	5	4.8	4.8	0.15	3.22
	10	9.80	2.0	0.12	1.37
	100	100.4	0.4	0.82	0.82
BrO ₃ ⁻	5	5.0	0.0	0.12	2.43
	10	10.0	0.3	0.20	1.95
	100	101	1.2	1.23	1.22
DCAA	5	4.6	8.0	0.27	5.90
	10	11.1	10.7	0.38	3.42
	100	102	1.8	2.45	2.40
TCAA	5	5.1	1.8	0.22	4.27
	10	9.9	1.3	0.20	2.1
	100	102.8	2.8	0.68	0.66
Br ⁻	5	4.9	2.0	0.15	3.14
	10	9.8	2.0	0.27	2.80
	100	102	1.6	1.03	1.01

表 4 6 种被测物的检测限及线性范围
Tab.4 The detection limits and linear ranges of 6 analytes

项目	低浓度测定 值/(μg·L ⁻¹)	方法检测限 /(μg·L ⁻¹)	浓度范围 /(μg·L ⁻¹)	相关系数 r
ClO ₂ ⁻	2.57	0.46	5~100	0.9994
ClO ₃ ⁻	2.50	0.72	5~100	0.9997
BrO ₃ ⁻	2.63	0.50	1~100	0.9999
DCAA	2.65	0.81	5~100	0.9984
TCAA	3.38	0.68	5~100	0.9998
Br ⁻	2.59	0.51	5~100	0.9992

4.4 水样的测定

用该方法对本地区三类消毒剂的消毒副产物进行检测,亚氯酸盐、氯酸盐分别在 10~1 000 μg/L,个别水样超过 2 000 μg/L,臭氧消毒的自来水溴酸

表 5 6 种被测物的加标回收率(n=7)
Tab.5 The recoveries of 6 analytes

Analyte	本底 /(μg·L ⁻¹)	回收率/%			平均回 收率/%
		加标 5 μg/L	加标 10 μg/L	加标 100 μg/L	
ClO ₂ ⁻	自来水	9.70	94	98	105
	去离子水	0	99	105	101
ClO ₃ ⁻	自来水	172	95	97	105
	去离子水	0	95	98	100
BrO ₃ ⁻	自来水	3.48	107	102	97
	去离子水	0	100	100	101
DCAA	自来水	0	88	91	94
	去离子水	0	92	111	102
TCAA	自来水	0	89	92	98
	去离子水	0	102	98	103
Br ⁻	自来水	130	97	103	98
	去离子水	0	98	98	102

盐 0.50~10 μg/L;二氯乙酸、三氯乙酸的检出量分别在 1~10 μg/L,溴离子黄浦江水系的原水在 200~300 μg/L,长江水系的原水在 100 μg/L 左右。

5 结论

本文建立了用离子色谱法直接测定水中痕量的消毒副产物和溴离子。精密度在 0.48 %~5.9 %;准确度在 88 %~111 %;溴酸盐在 1~100 μg/L,其他几个离子在 5~100 μg/L 具有良好的线性;检测限在 1 μg/L 以下,低于国家标准中的方法检测限。结果表明,该方法具有简便、快速和准确的特点,具有准确度和灵敏度高,实用性很强等优点,可以用于饮用水和相关水样检测。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部.《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749—2006)[S].北京:中国标准出版社,2007.
[2] Office of Water, USEPA. 2006 Edition of the Drinking water Standards and Health Advisories[S]. Washington,DC:US Environmental Protection Agency,2006.8.
[3] USEPA. EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants [M]. Washington DC:US Environmental protection Agency,1999,3—29.
[4] 刘勇建,牟世芬.离子色谱法在测定饮用水中痕量溴酸盐标准方法中的应用[J].环境化学,2002,23(2):203—204.
[5] 童俊,臧道德.关于瓶装水水质标准中溴酸盐离子的探讨[J].净水技术,2009,28(1):72—74.