

离子色谱法测定饮用水中无机消毒副产物

曾 力

(深圳水务集团 水质监测中心, 广东 深圳 518031)

摘 要: 采用直接进样离子色谱法, 对饮用水中无机消毒副产物(DBP): ClO_2^- 、 BrO_3^- 、 ClO_3^- 和 Br^- 进行分离检测; 研究了分离柱的选择、淋洗液的浓度和流速对分离的影响; 在优化的条件下, 4 种离子的工作曲线范围为 $1.0 \sim 50 \mu\text{g/L}$; 检出限为 ClO_2^- $0.3 \mu\text{g/L}$ 、 BrO_3^- $0.6 \mu\text{g/L}$ 、 ClO_3^- $0.9 \mu\text{g/L}$ 和 Br^- $0.6 \mu\text{g/L}$; 4 种离子的 RSD ($n=8$) 分别为 3.8%、3.6%、4.0% 和 5.0%; 本法操作简单、运行费用低、灵敏度高, 应用于饮用水的分析, 结果令人满意。

关键词: 离子色谱法; 亚氯酸盐; 溴酸盐; 氯酸盐; 溴离子; 饮用水

中图分类号: O657.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2004)02-0078-03

Determination of Inorganic Disinfectant By-products in Drinking Water by Ion Chromatography

ZENGLI

(Water Quality Monitoring Center of Shenzhen Water Supply Group Company, Shenzhen 518031, China)

Abstract: The by-products(DBP) of inorganic disinfectant, namely ClO_2^- 、 BrO_3^- 、 ClO_3^- and Br^- were separated and detected by ion chromatography with direct injection. The selection of columns, the effects of eluent concentration and the flow rate on their separation were studied. Under optimum experimental conditions, the linear range ($1.0 \sim 50 \mu\text{g/L}$) of the working curves of four DBP ions were the same. The detection limits for ClO_2^- 、 BrO_3^- 、 ClO_3^- and Br^- were 0.3, 0.6, 0.9 and 0.6 $\mu\text{g/L}$, respectively and the RSD ($n=8$) were 3.8%, 3.6%, 4.0%, 5.0%, respectively. Satisfactory analytical results were obtained in analyzing the drinking water with the proposed method.

Key words: Ion chromatography; ClO_2^- ; BrO_3^- ; ClO_3^- ; Br^- ; Drinking water

随着给水处理技术的发展和人们对饮用水水质的重视, 臭氧消毒技术在饮用水中的应用日益广泛。臭氧消毒虽然不会产生有机卤代副产物, 但当原水中含有溴化物时, 会在臭氧的氧化作用下形成对人体有害的溴酸盐, 原水中的氯离子也有可能被强氧化性的臭氧氧化为亚氯酸盐和氯酸盐。溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐都是对人体有害的消毒副产物。溴酸盐已经被确定是一种致癌物质; 而亚氯酸盐、氯酸盐可引起溶血性贫血, 并降低精子的数量和活力^[1]。目前, 国外应用臭氧对饮用水消毒比较普遍, 对臭氧消毒所产生的消毒副产物也非常关注, 在世界卫生组织最新的《饮用水水质准则》中, 确定溴酸盐的指导值为 $25 \mu\text{g/L}$, 我国卫生部 2001 年颁布的《生活饮用水水质卫生规范》规定亚氯酸盐的最大质量浓度为 $200 \mu\text{g/L}$, 氯酸盐为未确定指导值的指标; 美国现行的饮用水水质标准中, 溴酸盐的指标值为 $10 \mu\text{g/L}$ 。

饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐的含量通常都非常低, 一般在 $\mu\text{g/L}$ 数量级左右。对于水中溴酸盐浓度, 目前比较灵敏的检测方法有柱后衍生离子色谱法和离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(IC-ICP-MS), 这两种方法的检出限约为 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$, 但操作复杂, 设备昂贵。我们采用瑞士万通的离子色谱仪, 建立了直接进样离子色谱法测定饮用水中 4 种无机消毒副产物(DBP)的方法。本法操作简单, 运行费用低, 灵敏度高, 应用于饮用水的分析, 结果令人满意。本法具有很好的应用和推广价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

瑞士 Metrohm 公司 MIC 型离子色谱仪, 788 型自动进样器; Metrosep A SUPP 5 分离柱系列, Metrosep

收稿日期: 2003-07-22; 修回日期: 2004-01-17

作者简介: 曾力(1963-), 男, 广东揭西人, 工程师。

A SUPP 1 预柱系列; MSM抑制器和电导检测器, 检测器量程: $20 \mu\text{S}/\text{cm}$; 进样体积: $100 \mu\text{L}$, 流速: $0.6 \text{ mL}/\text{min}$ 。

标准物质: Br^- (国家标准物质中心提供); BrO_3^- 、 ClO_3^- (基准纯试剂, Sigma 公司); ClO_2^- (工业级试剂, 纯度 82%, 深圳市华苏化工有限公司), 可用碘滴定法确定其含量^[2]。所有试剂均用电导率为 18.2 M 超纯水配制。

淋洗液: $3.2 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸钠 - $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸氢钠, 真空抽滤、脱气。

1.2 样品采集与处理

用 500 mL 棕色瓶或塑料瓶采样, 对于臭氧或二氧化氯消毒的水样应立即用惰性气体(氮、氩或氦)鼓泡 2 min 。以乙二醇(EDA)为防腐剂, 防止亚氯酸盐的氧化, 加入量为 0.5 mL (使样品中乙二醇的质量浓度为 $50 \text{ mg}/\text{L}$)。经如此处理的水样在 4°C 温度下至少可以稳定地保存 14 d ^[3]。样品经自动进样器直接进样。

1.3 标准溶液

1.3.1 标准储备液 分别配制 $1000 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $20 \text{ mg}/\text{L}$ 的 4 种 DBP 阴离子标准储备液, 在 4°C 以下避光保存, 1 个月后进行比对实验, 发现 2 种 ClO_2^- 的浓度均有不同程度的下降(大于 10%), 其它离子浓度基本没有变化, 说明 ClO_2^- 不太稳定, 最好每周新鲜配制, 其它储备液离子至少 1 个月内保持稳定。

1.3.2 混合储备液 ClO_2^- 见光容易分解, 配制含 ClO_2^- 的混标时必须加乙二醇(EDA)保护, 我们对 $25 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 4 种离子混标一周内进行了多次测量, 发现加乙二醇保护的溶液基本没有变化, 而没加乙二醇保护的溶液 ClO_2^- 的损失非常快, 24 h 即下降超过 20%。

2 结果与讨论

2.1 分离条件的优化

实验表明, 在所有共存离子中, 较难分离的是 ClO_3^- 和 Br^- , 只要 ClO_3^- 和 Br^- 分离良好, 其它离子都可得到分离。

2.1.1 分离柱的选择 A SUPP 5 分离柱系列有 100 、 150 和 250 mm 3 种类型, 预柱系列也有 A SUPP 4/5 Guard、A SUPP 1 Guard 及 A SUPP 1 HS 等多种类型(后两种预柱兼有分离作用)。我们对 3 种分离柱与以上 3 种预柱搭配的分情况进行了比较, 发现 100 mm 柱和 150 mm 柱的分情况不理想, ClO_3^- 和 Br^- 有重叠, 只有 250 mm 分离柱与 A SUPP 1 Guard 预柱搭配分情况最好(所需时间也较长), 4 种 DBP 阴离子和 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 6 种常见阴离子均可很好分离。

2.1.2 淋洗液流速的影响 固定淋洗液为 $3.2 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸钠 - $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸氢钠, 我们分别考察了 0.8 、 0.7 和 $0.6 \text{ mL}/\text{min}$ 3 种不同流速下 ClO_3^- 和 Br^- 的分情况, 发现流速越小, 分离越好, 但出峰时间也越长。流速为 $0.8 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 出峰时间为 26 min , ClO_3^- 和 Br^- 的分情况不太好; 流速为 $0.7 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 出峰时间为 32 min , ClO_3^- 和 Br^- 的分情况较好, 但对于含量为 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 以上的 ClO_3^- 和 Br^- 仍不能完全分离; 流速为 $0.6 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 出峰时间为 38 min , ClO_3^- 和 Br^- 得到了完全分离。

2.1.3 淋洗液浓度的影响 我们将流速固定为 $0.7 \text{ mL}/\text{min}$, 分别考察了 $3.2 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸钠 - $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸氢钠和 $1.8 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸钠 - $1.7 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸氢钠两种情况。发现淋洗液较稀时, ClO_3^- 和 Br^- 分离更好, 后一种情况 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 ClO_3^- 和 Br^- 可完全分离, 但分离时间较长, 全部离子出完峰需要 42 min 。

经过以上实验, 选用 $3.2 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸钠 - $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 碳酸氢钠的淋洗液, $0.6 \text{ mL}/\text{min}$ 流速, 250 mm A SUPP 5 分离柱和 A SUPP 1 Guard 预柱是测定 ClO_2^- 、 BrO_3^- 、 ClO_3^- 和 Br^- 4 种 DBP 阴离子较好的实验条件。如水样 ClO_3^- 或 Br^- 浓度过高, 则还可适当降低淋洗液浓度以得到更好的分离。4 种 DBP 阴离子标准溶液的色谱图见图 1。饮用水中 DBP 阴离子与 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 6 种常见阴离子的色谱图见图 2; 纵坐标放大, 以便观察 DBP 的峰形。

2.2 工作曲线

配制 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液,以峰面积对质量浓度作图,得到工作曲线。结果见表 1。

由表 1 可知,在选定的浓度范围内,4 种离子的峰面积与浓度之间有良好的线性关系。

2.3 方法的重复性

配制 4 种 DBP 阴离子质量浓度各为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准样品,平行进样 8 次。4 种离子的 RSD 分别为 ClO_2^- 3.8%、 BrO_3^- 3.6%、 ClO_3^- 4.0% 和 Br^- 5.0%。相对标准偏差均小于 10%,精密度达到了分析的要求,表明本法有很好的重复性。

2.4 方法的检出限

按仪器的 3 倍基线噪音相应的含量,计算 4 种 DBP 离子的检出限, ClO_2^- 、 BrO_3^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 分别为 0.3、0.6、0.9 和 0.6 $\mu\text{g/L}$ 。

参照 EPA 的方法,在试剂空白中加入 3 至 5 倍估计检测限的 4 种离子标准,3 d 后连续测量 7 次,用 $\text{MDL} = 3.14 \times \text{SD}$ (SD 为重复分析的标准偏差)来计算方法检出限,得出结果为: ClO_2^- 0.32 $\mu\text{g/L}$ 、 BrO_3^- 0.56 $\mu\text{g/L}$ 、 ClO_3^- 0.87 $\mu\text{g/L}$ 、 Br^- 0.64 $\mu\text{g/L}$,两种方法分析结果相同。

2.5 干扰因素

2.5.1 亚氯酸盐的干扰 溴酸盐遇到亚氯酸盐时会分解,因此含过量亚氯酸盐的试样必须经处理除去亚氯酸盐(可通过加亚铁离子还原的方法)后,才可对溴酸盐进行分析。我们配制了 4 个亚氯酸盐含量为 1.0 mg/L ,溴酸盐含量为 5~20 $\mu\text{g/L}$ 的试样进行平行测定,考察溴酸盐的变化情况,发现 4 个样品中的溴酸盐含量均有约 20% 的下降。同时亚氯酸盐只有工业试剂(纯度为 80% 和 82% 两种,亚氯酸盐纯度太高容易发生爆炸),含有 3.5% 左右的氯酸盐(可用 GB752-94 法进行标定),配制混标样品时应将这种误差计算进去。

2.5.2 常见离子的干扰 在色谱图上各 DBP 离子与常见离子得到了很好分离,因此在分离柱容量范围内不存在干扰。若个别离子含量过高时,可稀释样品后进行测定。

2.6 水样测定

采用本法对深圳市的臭氧预氧化后水及臭氧消毒后水进行了 4 批共 23 个水样的分析,结果见表 2。

参考文献:

- [1] 陈谷. 氧化性消毒剂优劣分析及发展趋势[J]. 工业用水和废水, 1999, 30(2): 1-3.
- [2] 4500- ClO_2 法, C 电流法 I(用于二氧化氯的检测). 水和废水的标准检测方法(第 19 版)[S].
- [3] HAUTIMEN D P, MICHELEB. Analysis of oxyhalide disinfection by-products and other anions of interest in drinking water by ion chromatography[J]. J Chromatogr, 1992, 602(1-2): 65-74.

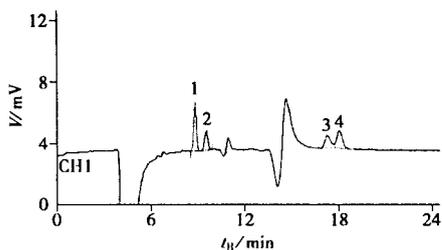


图 1 4 种 DBP 离子标准溶液的色谱图
Fig. 1 Ion chromatogram of a standard solution containing four DBP ions
1. ClO_2^- ; 2. BrO_3^- ; 3. ClO_3^- ; 4. Br^-

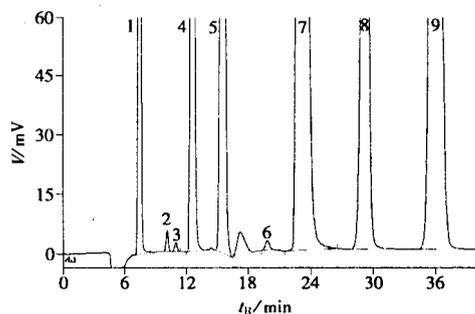


图 2 饮用水中 DBP 离子与常见离子的色谱图
Fig. 2 Ion chromatogram of DBP ions and common ions in drinking water

1. F^- ; 2. ClO_2^- ; 3. BrO_3^- ; 4. Cl^- ; 5. NO_2^- ; 6. ClO_3^- ; 7. NO_3^- ; 8. HPO_4^{2-} ; 9. SO_4^{2-}

表 1 4 种离子的工作曲线及相关系数

Table 1 Working curves and correlation coefficients of four DBP ions

Ion	Linear range / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Regression equation	r
ClO_2^-	1~50	$A = 61.21 - 44.85$	0.999 9
BrO_3^-	1~50	$A = 123.4 - 13.41$	0.999 8
ClO_3^-	1~50	$A = 75.24 + 44.58$	0.999 8
Br^-	1~50	$A = 71.33 + 41.65$	0.999 6

表 2 水样中 4 种 DBP 离子的分析结果

Table 2 Analytical results of four DBP ions in water samples

Ion	No detected	Detected	Found / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
	n	n	
ClO_2^-	12	11	0.4~3.3
BrO_3^-	14	9	0.6~2.5
ClO_3^-	0	23	1.4~3.8
Br^-	0	23	8.2~24.0