

离子色谱法检测水中三种消毒副产物

LC-162

摘要：本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定水中亚氯酸根、溴酸根和氯酸根等三种消毒副产物的方法。本方法采用碳酸钠 / 碳酸氢钠洗脱体系，使用岛津公司新款阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA4 以及岛津新款膜抑制器 EDS-20Asf，以电导检测器进行检测。三种消毒副产物在 0.025~10 mg/L 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.99。对三种消毒副产物浓度为 0.05 mg/L、0.1 mg/L 和 2.0 mg/L 的六个平行标准品进行分析，重复性结果 (RSD% 表示)：三种消毒副产物在三个不同浓度下的保留时间 RSD 范围为 0.11%~0.21%，峰面积 RSD 范围为 1.56%~7.47%，结果的重复性良好。三种消毒副产物的检出限为 0.002~0.004 mg/L，定量限为 0.005~0.012 mg/L，具有较高的检测灵敏度。纯水样品添加 0.05 和 0.1 mg/L 三种消毒副产物，回收率为 94%~104%，结果表明方法可靠。自来水样品中检出氯酸根离子，含量为 0.14 mg/L。

关键词：离子色谱 消毒副产物 电导检测器 阴离子膜抑制器

紫外线、臭氧和二氧化氯等消毒技术是饮用水消毒的主要技术。消毒剂和生活饮用水中的天然有机物、无机物发生反应生成消毒副产物，例如亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐。毒理学研究表明水中极低浓度的溴酸盐即对人体有潜在致癌作用。亚氯酸盐、氯酸盐则会引起溶血性贫血。美国环境保护署已将离子色谱法规定为检测饮用水中消毒副产物的标准方法。

2007 年 7 月 1 日，由国家标准委和卫生部联合发布

的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 强制性国家标准和 13 项生活饮用水卫生检验国家标准正式实施。在标准中明确规定，在使用消毒剂时，必须对水中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐进行常规监测。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统，采用抑制型电导检测器快速检测水质中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐含量的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好，灵敏度高，适合日常大批量样品的检测。

实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂：

水：超纯水。

碳酸钠：日本 WAKO

碳酸氢钠：日本 WAKO

亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐储备液：1000 mg/L 纯水配制。

1.1.2 仪器

HIC-SP，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-20AD_{SP} 高精度溶液输送泵，DGU-20A₃ 在线脱气机，SIL-20AC_{HT} 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CDD-10Avp 电导检测器，阴离子电化学自再生膜抑制器 EDS-20Asf。图 1 为岛津新型膜抑制器 EDS-20Asf，这款抑制器具有操作简便，寿命长，无须特别维护的优点。



图1 岛津新型电化学自再生膜抑制器EDS-20Asf

1.2 分析条件

色谱柱: Shim-pack IC-SA4(4.6 mm i.d.×150 mm L,
3.5 μm)

流动相: 1.7 mmol/L 碳酸钠, 5.0 mmol/L 碳酸氢钠
缓冲液

梯度方式: 等度洗脱

流速: 0.8 mL/min

柱温: 50°C

抑制器温度: 室温

检测器: 电导检测器

检测器温度: 53°C;

响应: 1.0 sec;

极性: +; 增益: 1

抑制器: 阴离子电化学自再生膜抑制器

进样体积: 100 μL

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制

取不同体积的三种消毒副产物标准品储备液, 用超纯水稀释, 配制浓度为 0.025、0.05、0.1、1.0、2.0、5.0 及 10 mg/L 的标准系列, 储存在棕色小瓶中, 于 4°C 冰箱中存放。

1.3.2 水样的制备

取适量水样品用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤, 滤液直接过滤到液相专用样品瓶中, 备用。

结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

三种消毒副产物 0.025 mg/L 标准溶液色谱图如图 2 所示。标准曲线信息见图 3 和表 1。线性拟合, 加权方式选择 1/C。实验结果显示, 三种消毒副产物在 0.025~10 mg/L 的浓度范围内, 曲线回读值良好, 线性相关性良好, 线性相关系数 R 均高于 0.99。

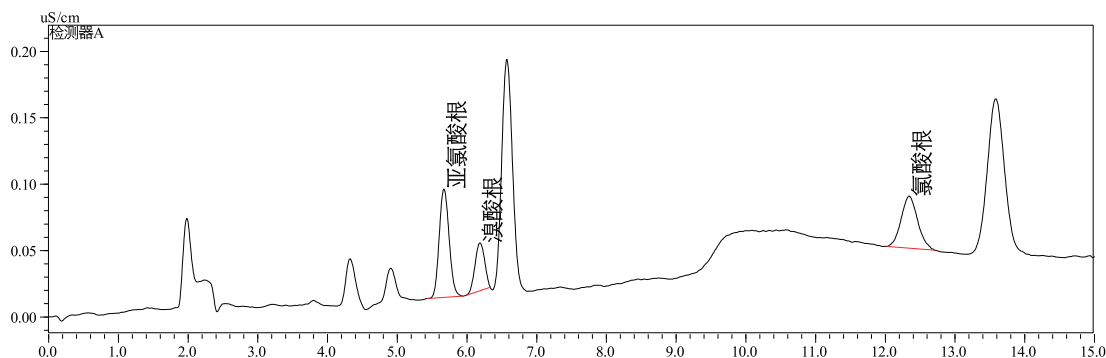


图2 三种消毒副产物0.025 mg/L标准溶液色谱图

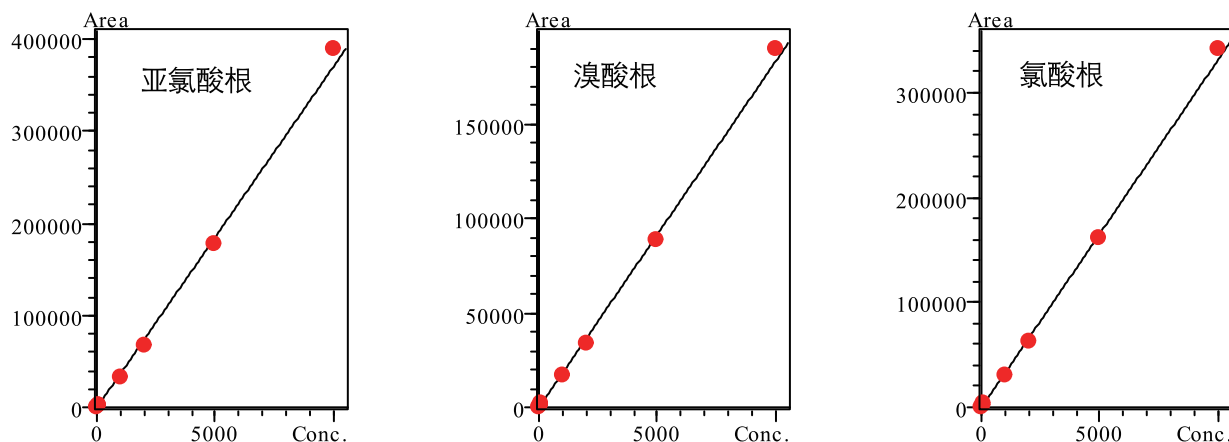


图3 三种消毒副产物0.025~10 mg/L的校准曲线

表1 各组分工作曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	Accuracy (%)
1	亚氯酸根	0.025-10	$Y = (37.0387)X + (-317.931)$	0.9981	88.5-121.5
2	溴酸根	0.025-10	$Y = (18.3306)X + (-147.586)$	0.9991	92.5-113.7
3	氯酸根	0.025-10	$Y = (33.1481)X + (-279.939)$	0.9993	93.2-114.0

2.2 重复性考察

分别对三种消毒副产物浓度为 0.05 mg/L、0.1 mg/L、2.0 mg/L 标准样品进行 6 次重复性实验，重复性结果如下：低浓度三种消毒副产物保留时间 RSD 为 0.13~0.18%，峰面积的 RSD 为 2.63~7.47%；中浓度三种消毒副产物的保留时间 RSD 为 0.11~0.17%，峰面积的 RSD 为 1.56~4.31%；高浓度三种消毒副产物的保留时间 RSD 为 0.20~0.21%，峰面积的 RSD 为 2.91~4.50%，汇总如表 2~4 所示。

表2 亚氯酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	5.693	1,596	5.712	3,304	5.736	67,103
2	5.693	1,677	5.713	3,267	5.740	66,953
3	5.697	1,645	5.720	3,554	5.744	66,877
4	5.701	1,575	5.727	3,276	5.752	66,763
5	5.704	1,614	5.728	3,306	5.757	65,177
6	5.710	1,678	5.733	3,294	5.767	61,916
RSD (%)	0.18	2.63	0.15	3.28	0.20	3.08

表3 溴酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	6.209	796	6.232	1,563	6.256	33,241
2	6.211	756	6.234	1,496	6.260	33,108
3	6.218	779	6.240	1,487	6.265	32,919
4	6.220	861	6.249	1,534	6.274	32,769
5	6.231	779	6.250	1,530	6.279	32,276
6	6.231	747	6.260	1,379	6.290	30,695
RSD (%)	0.15	5.17	0.17	4.31	0.21	2.91

表4 氯酸根在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

No.	0.05 mg/L		0.1 mg/L		2.0 mg/L	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	12.382	1,611	12.432	3,022	12.416	67,224
2	12.381	1,513	12.436	2,922	12.433	63,146
3	12.393	1,317	12.446	3,035	12.436	63,032
4	12.397	1,472	12.455	2,973	12.448	63,005
5	12.406	1,358	12.456	3,047	12.465	62,782
6	12.426	1,519	12.469	3,015	12.490	58,288
RSD (%)	0.13	7.47	0.11	1.56	0.21	4.50

2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为 0.025 mg/L 标准溶液进样分析，由信噪比计算各目标组分仪器定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表 5 所示。

表5 三种消毒副产物的检出限和定量限

No.	名称	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	亚氯酸根	0.002	0.005
2	溴酸根	0.004	0.012
3	氯酸根	0.004	0.012

2.4 回收率

按照 1.3.2 所述步骤处理水质样品，检测水质中的消毒副产物含量。图 4 为纯水样品色谱图，可以看出该样品没有检出目标离子。图 5 为上述纯水样品加标 0.05 mg/L 的色谱图。该实际样品添加不同浓度计算回收率结果见表 6，回收率在 94~104% 之间。

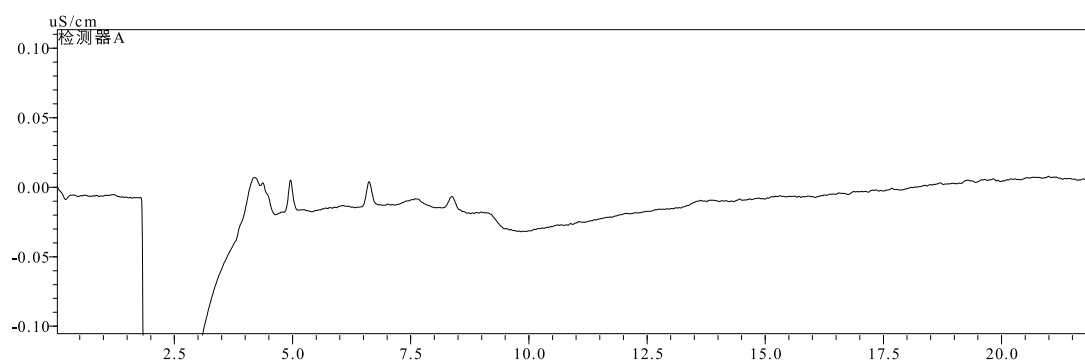


图4 纯水样品色谱图

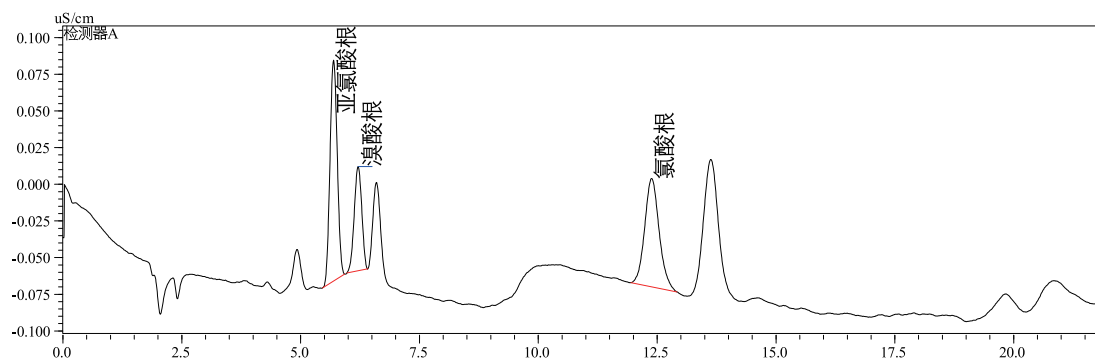


图5 纯水样品三种消毒副产物0.05 mg/L加标色谱图

表6 纯水加标不同浓度回收率结果(n=6)

项目	检出结果 (μg/mL)	加标浓度 (μg/mL)	实测浓度 (μg/mL)	回收率 (%)
亚氯酸根	N.D	0.05	0.052	104
	N.D	0.10	0.101	101
溴酸根	N.D	0.05	0.050	100
	N.D	0.10	0.094	94
氯酸根	N.D	0.05	0.052	104
	N.D	0.10	0.098	98

2.4 实际样品分析

分别对自来水、亮马河水、西坝河水和朝阳公园湖水进行检测。在自来水中检测到氯酸根离子,其浓度为0.14 mg/L。其他四份样品中未检出消毒副产物。

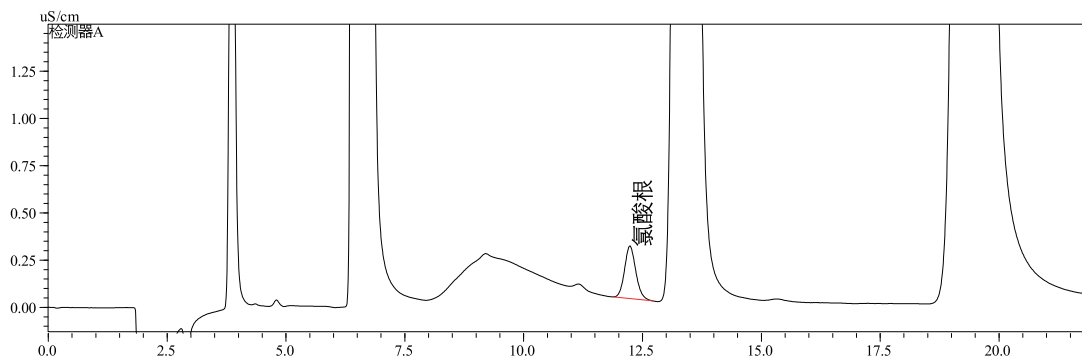


图6 自来水样品中检出氯酸根的色谱图

结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP), 搭载阴离子电化学自再生膜抑制器, 建立了一种对水中的三种消毒副产物含量的测试方法。本方法采用直接进样法, 样品经 0.45 μm 滤膜过滤后直接进样进行检测, 三种消毒副产物在 0.025~10 mg/L 浓度范围内线性良好, 相关系数高于 0.99。可以用于饮用水中三种消毒副产物的含量监测。