

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技 环境检测专题

离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸及三氯乙酸

钟新林

(赛默飞世尔科技(中国)有限公司)

消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs)是指用消毒剂对饮用水消毒时,消毒剂与水中含有的天然有机物反应生成的化合物。随着水处理技术的发展,对水处理中产生的各类消毒副产物的研究也日益关注。氯气、漂白粉和臭氧在消毒过程会产生少量对人体健康不利的副产物,如亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐等。其中溴酸盐是饮用水中臭氧消毒的副产物,已被世界卫生组织和美国 EPA 列为潜在的致癌物,甚至在含量低至 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 也有致癌的作用。美国环境保护署(USEPA)和世界卫生组织(WHO)在最新的饮用水法规中规定饮用水中溴酸盐的含量不得超过 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国最新的饮用水规范中也建议生活饮用水中溴酸盐的最高含量不允许超过 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

卤代乙酸(haloacetic acids, HAAs)是饮用水加氯消毒时氯与水中存在的天然有机物反应生成的一类消毒副产物,通常包括一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸、三溴乙酸、溴氯乙酸、一氯二溴乙酸和一溴二氯乙酸等 9 种。在已知的加氯消毒产生的副产物中,卤代乙酸含量约占总量的 13% 左右,其中以二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)含量最高,致癌风险大,其致癌风险分别是三氯甲烷的 50 倍和 100 倍。因此,对卤代乙酸的研究引起了极大重视。美国环境保护署(USEPA)规定饮用水中不得检出二氯乙酸,三氯乙酸的含量不得超过 $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而世界卫生组织(WHO)则规定饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸的含量分别不得超过 50 和 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国最新的饮用水规范中也建议生活饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸的含量分别不允许超过 50 和 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

本文采用高容量的 IonPac AS19 阴离子交换色谱柱,通过优化影响分离的各种条件,建立了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、溴酸盐、氯酸盐、DCAA 和 TCAA)的分析方法。方法采用 OH^{-} 作为淋洗液,背景电导和噪音都很低,因此灵敏度高,形成干扰的 Cl^{-} 也能通过 SPE 小柱去除。

1 实验部分

1.1 测试条件

仪器:ICS 系列离子色谱带淋洗液发生罐系统,TCC-3000 系列柱温箱。分析柱: IonPac AS19 + IonPac AG19, 4 mm。

流动相组成: KOH 梯度: 0—30 min, $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 30—35 min, $45\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 35.1—40 min, $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 流速: $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 柱温: $26\text{ }^{\circ}\text{C}$; 检测方式: 抑制型电导检测; 进样量: $500\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.2 样品前处理

取样品,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜,待测,如果 Cl^{-} 浓度超过 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,则过 OnGuard-Ag 及 OnGuard-Na 柱后进样测试。

2 结果与讨论

2.1 温度影响

温度是影响离子交换分离的重要因素。由于待测物性质各异,柱温对其保留时间的影响程度也不一致。考察了常温下($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $30\text{ }^{\circ}\text{C}$),柱温对待测物分离度的影响。实验发现,柱温对 DCAA 和 TCAA 的保留时间影响较大。图 1 为不同温度下 DCAA 色谱图。由图 1 可见,低温度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,较高浓度的 Cl^{-} 会覆盖 DCAA,影响 DCAA 测定;而高温($30\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, NO_2^{-} 色谱峰与 DCAA 色谱峰靠近,干扰 DCAA 测定。实验温度定为 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$,而实际测试可使用温度为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 干扰实验

电导检测器是非选择性检测器,能够测定在水溶液中易成为离子态的所有化合物($\text{p}K_{\text{a}}$ 或 $\text{p}K_{\text{b}}$ 在 0—7 之间)。饮用水中通常含有高浓度的氯离子、硫酸盐和硝酸盐,而卤代乙酸和含氧卤酸盐的含量相比之下却非常低。在这种情况下,高浓度的氯离子、硫酸盐和硝酸盐可能会影响低含量离子的测定。

2.2.1 氯离子干扰

我国自来水中 Cl^{-} 浓度最大允许值是 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用离子色谱测定 DCAA 时,高浓度的 Cl^{-} 色谱峰会覆盖 DCAA 的色谱峰,DCAA 的含量就测不准,甚至测不出来。考察了不同浓度的 Cl^{-} 存在下,DCAA ($10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的变化情况,发现当 $C_{\text{Cl}^{-}} \leq 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,DCAA 的回收率可达 80% 以上;当 $C_{\text{Cl}^{-}} = 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,DCAA 含量约下降 40%。因此,建议当 Cl^{-} 浓度大于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,DCAA 的测定要除去 Cl^{-} 。本文还考察了 On-Guard Ag 柱及 On-Guard Na 柱对 Cl^{-} 含量为 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 样品的除氯效果,该柱除氯效率达 99% 以上,有利于实际样品的分析。见图 2。

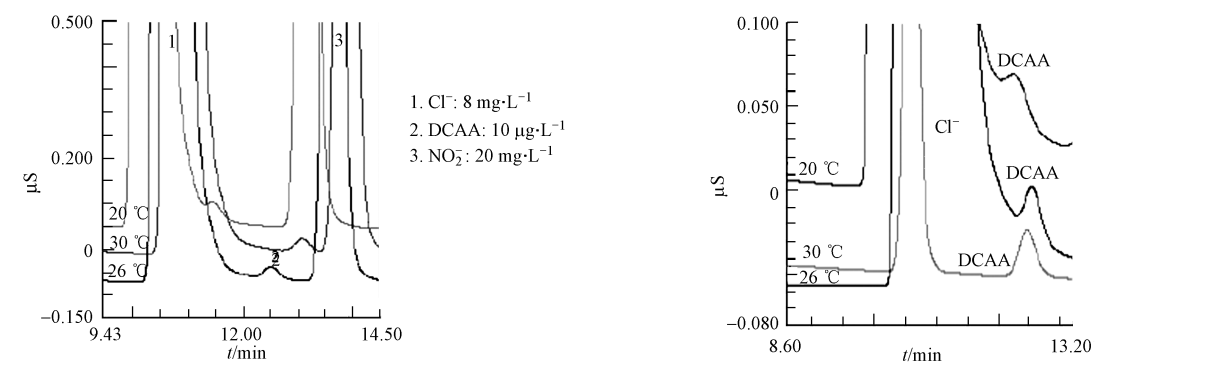


图1 不同温度下 DCAA 色谱图

图2 Cl⁻ 干扰图

2.2.2 硝酸盐和硫酸盐干扰

TCAA 色谱峰在 NO₃⁻ 之后、SO₄²⁻ 之前,高浓度的 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 有干扰 TCAA 测定可能性. 饮用水中硝酸根和硫酸根的含量通常为几到几十 mg·L⁻¹. 实验发现即使在高浓度的 NO₃⁻ (60 mg·L⁻¹) 和 SO₄²⁻ (250 mg·L⁻¹) 存在下,TCAA (10 μg·L⁻¹) 回收率也达 96% 以上. 高于此浓度测试没有进行.

2.3 检出限与线性范围

在所采用的色谱条件下,对 5 种消毒副产物进行线性关系和检测限测定. 检测限按照 S/N = 3 进行测算,Noise = 1 nS,数据见表 1. 在选定的浓度范围内,线性相关系数达 0.9995 以上,3 种卤素含氧酸的检测限低于 1 μg·L⁻¹,DCAA 与 TCAA 的检测限分别为 1.04 μg·L⁻¹ 和 1.53 μg·L⁻¹,可满足饮用水痕量分析的要求.

表 1 5 种被测物的检测限及线性范围

	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	ClO ₃ ⁻	TCAA
检出限/(μg·L ⁻¹)	0.43	0.68	1.04	0.78	1.53
线性范围/(μg·L ⁻¹)	5—100	1—20	5—100	5—100	5—100
相关系数	0.9996	0.9999	0.9996	0.9995	0.9998

2.4 精密度与回收率

取自来水样,采用标准加入法,连续进样 7 次,测定了 5 种消毒副产物的平均回收率和精密度. 水样经 0.22 μm 的微孔滤膜过滤后直接进样. 由于自来水中 Cl⁻ 含量较高,干扰二氯乙酸 (DCAA) 测定,故用 OnGuard-Ag 及 OnGuard-Na (Dionex) 柱除去 Cl⁻,提高二氯乙酸回收率(表 2). 除 Cl⁻ 后提高了 DCAA 的回收率,对其余 4 种待测物无影响.

表 2 加标回收实验(n = 7)

	加标量/ (μg·L ⁻¹)	测定值/ (μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	去除 Cl ⁻ 后		
					测定值/ (μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
ClO ₂ ⁻	10	9.65	96.5	0.98	9.91	99.1	0.76
BrO ₃ ⁻	2	2.03	101.5	3.46	2.11	105.6	1.78
DCAA	10	9.06	90.6	0.97	9.76	97.6	2.34
ClO ₃ ⁻	10	9.28	92.8	0.71	10.2	102	2.08
TCAA	10	1.05	105.1	1.76	10.18	101.8	1.41

2.5 实际样品的分析

利用上述方法,对广州自来水进行了分析,采样点为番禺. 并进行了加标实验(加标量为 ClO₂⁻ 100 μg·L⁻¹); BrO₃⁻ (2 μg·L⁻¹); DCAA(10 μg·L⁻¹); Cl⁻ (50 μg·L⁻¹); ClO₃⁻ (4 μg·L⁻¹); TCAA(10 μg·L⁻¹)). 在实际样品中只检出氯酸盐 10.5 μg·L⁻¹,其它成分均未检出(如图 3 所示).

3 结论

本文建立了饮用水中痕量消毒副产物的离子色谱测定方法. 该法快速简便、分离效果好、灵敏度和准确度高、利用 HAAs 的阴离子电化学特性达到检测目的,避免了 HAAs 的衍生化,值得进一步研究和推广使用. 该方法可满足饮用水中低含量 5 种消毒副产物的测定要求.

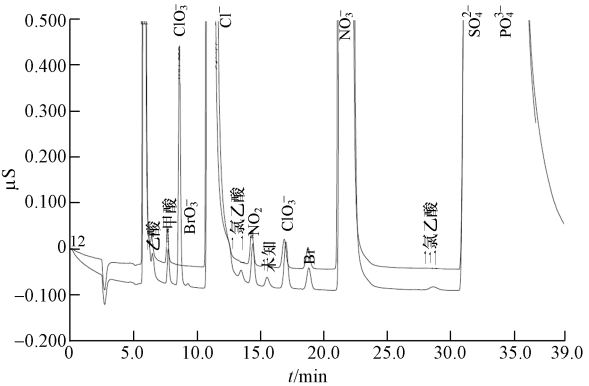


图3 加标样品色谱图