

高压离子色谱法快速测定饮用水中三种消毒副产物

厉文辉¹ 高立红² 李仁勇¹ 韩春霞²

¹(北京科技大学, 化学与生物工程学院, 北京, 100083)

²(赛默飞世尔科技(中国) 有限公司应用研发中心, 北京, 100102)

1 引言

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(WHO) 和美国环境保护署(EPA) 列为潜在的致癌物。美国环境保护署和世界卫生组织规定饮用水中溴酸盐的含量不得超过 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。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限量为不超过 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

目前, 传统的离子色谱法通常需要 30 min 完成饮用水中常见阴离子和亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐的同时分离分析, 在大批量样品分析时具有一定的局限性。开发适用于样品高通量快速分析的方法显得尤为重要。

与超高效液相色谱类似, 高压离子色谱(HPIC) 采用了超高压输液泵和小颗粒色谱柱技术, 为高通量样品的快速分析检测奠定了基础。本研究建立了高压离子色谱快速测定饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐, 以及 7 种常规阴离子的方法。该方法采用 Integriion 高压离子色谱系统和 AS19-4 μm 小颗粒色谱柱, 可在 12 min 内完成三种消毒副产物和常规阴离子的同时分析, 大大提高了分析效率。

2 实验部分

Dionex Integriion HPIC 高压离子色谱系统(赛默飞世尔科技(中国) 有限公司)。各阴离子单标标准溶液(1000 mg/L) (中国计量科学研究院); 18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水(Barnstead GenPure Pro 超纯水机, 赛默飞世尔科技(中国) 有限公司)

分析柱: Dionex IonPac AS19(4 μm , 4 \times 150 mm); 保护柱: Dionex IonPac AG19(4 μm , 4 \times 30 mm); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: 在线自动电解产生 KOH, 梯度洗脱 0~7 min, 8~25 mmol/L; 7~9 min, 25~70 mmol/L; 9~12 min 8 mmol/L; 流速: 1.3 mL/min; 进样量: 200 μL ; 抑制器: AERS 500 (4 mm), 抑制电流 226 mA; 检测: 电导检测器。

3 结果与讨论

色谱柱填料粒径对色谱分析具有重要影响, 粒径越小, 柱效和分辨率越高。AS19 色谱柱是测定饮用水中消毒副产物常用的色谱柱, 其填料粒径为 7.5 μm ; 而 AS19-4 μm 色谱柱则将填料粒径进一步减小至 4 μm 。常规 AS19 色谱柱(4 \times 250 mm) 测定饮用水中溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐一般需要 30 min 才能完成一次分析, 在分析大量样品时效率较低。

通常可以通过提高流速来缩短分析时间, 但提高流速的同时会产生较高的柱压。常规离子色谱仪(带自动淋洗液发生器) 最大运行压力为 21 MPa, 而高压离子色谱仪(带有自动淋洗液发生器) 的最大运行压力可达到 35 MPa。因此, 小颗粒色谱柱与高压离子色谱仪结合提供了实现更快分析速度的可能性。本研究采用 AS19-4 μm 色谱柱(4 \times 150 mm) 在 1.3 mL/min 流速条件下可在 12 min 内同时完成亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐, 以及常规阴离子的分析, 分析效率高; 并且 AS19-4 μm 小颗粒色谱柱具有更高的灵敏度和分辨率。三种消毒副产物和常规阴离子分离色谱图如图 1 所示。小颗粒色谱柱提供了更高的柱效和更快的分析速度, 但同时也会产生较高的柱压。AS19-4 μm 色谱柱在流速为 1.3 mL/min 时, 其柱压为 25 MPa, 而常规离子色谱仪无法实现这一快速分析。

配制系列浓度混合标准溶液,在选定色谱条件下进样分析,以各离子的色谱峰面积(y)对浓度(x , $\mu\text{g/L}$)做标准曲线。结果显示,溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐均在较宽范围内具有良好的线性关系,相关系数 r^2 大于0.999。检出限($S/N=3$)为0.3~0.5 $\mu\text{g/L}$ (表1)。取中等浓度混合标准溶液,重复进样8次,各成分保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSDs)小于1.0%,方法重现性好。

取已知含量的自来水水样进行加标回收试验,平行测定5次。结果如表2所示,三种消毒副产物回收率为95.8%~108.4%,RSDs为0.12%~1.02%,说明此方法具有良好的重现性和较高的准确性。图2为自来水水样和样品加标色谱图。

表1 三种消毒副产物的线性及检出限

Table 1 Linearity range and limits of detection (LOD) of three DBPs

目标离子 Target ions	线性方程 Regression equation	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)
ClO_2^-	$y=0.0006x-0.0007$	2.0~200	0.9998	0.5
BrO_3^-	$y=0.0004x-0.0002$	1.0~200	0.9998	0.3
ClO_3^-	$y=0.0008x-0.0006$	1.0~200	0.9997	0.3

表2 三种消毒副产物回收率和精密度($n=5$)

Table 2 Recovery and precision ($n=5$) of three DBPs

目标离子 Target ions	背景值 Original ($\mu\text{g/L}$)	加标量 Spiked ($\mu\text{g/L}$)	测得量 Total found ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
ClO_2^-	nd	10	9.84	98.4	0.98
		50	47.9	95.8	0.58
BrO_3^-	nd	10	9.92	99.2	0.97
		50	54.2	108.4	1.02
ClO_3^-	82.0	-	-	-	-
		50	133.4	102.8	0.12

nd: Not detectable 未检出

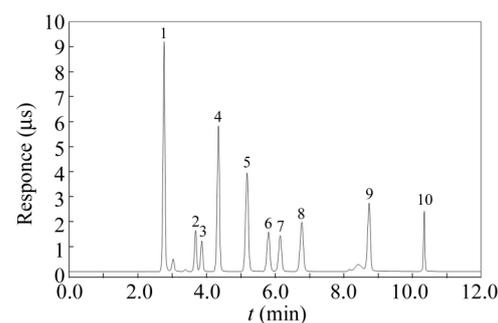
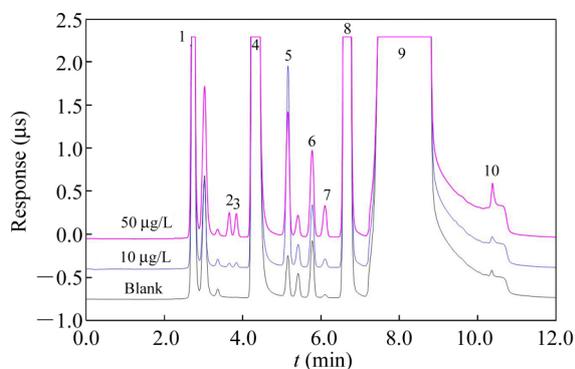


图1 消毒副产物和常规阴离子混合标准溶液的色谱图
Fig.1 Chromatogram of three DBPs and seven anions standards

1. F^- ; 2. ClO_2^- ; 3. BrO_3^- ; 4. Cl^- ; 5. NO_2^- ; 6. ClO_3^- ; 7. Br^- ; 8. NO_3^- ; 9. SO_4^{2-} ; 10. PO_4^{3-}

图2 自来水水样和样品加标色谱图

Fig.2 Chromatogram of tap water and spiked samples

1. F^- ; 2. ClO_2^- ; 3. BrO_3^- ; 4. Cl^- ; 5. NO_2^- ; 6. ClO_3^- ; 7. Br^- ; 8. NO_3^- ; 9. SO_4^{2-} ; 10. PO_4^{3-}

采用上述方法,对自来水和瓶装水进行了分析。自来水样品中氯酸盐检出含量为53.5 $\mu\text{g/L}$,溴酸盐和亚氯酸盐未检出,瓶装水样品中三种消毒副产物均未检出。