

离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐

钟志雄,杜达安,梁旭霞,杨业,连晓文

(广东省疾病预防控制中心,广州 510300)

摘要 [目的]采用离子色谱法同时测定饮用水中的亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐。[方法]选用 IonPac AS9-SC 分离柱,1.10mmol/L Na_2CO_3 -0.96mmol/L NaHCO_3 淋洗液,流速为 1.0ml/min,电导检测器。[结果]测定方法的相关性好($r>0.9990$),精密度高($RSD\%<4.4$),样品加标回收率为 90.7%~108.8%,检出限(0.42~0.80) $\mu\text{g/L}$ 。与碘量法、罗丹明 6G 褪色光度法作对比测定,结果表明该法的准确度更优。[结论]该法操作简单、快速、准确、灵敏、适用性广,可满足水样 $\mu\text{g/L}$ 级痕量分析。

关键词:离子色谱法;饮用水;卤素含氧酸盐

Determination of Chlorite, Chlorate and Bromate in Drinking Water by Ion Chromatography

Zhong Zhixiong, Du Daan, et al. Center for Disease Control and Prevention of Guangdong Province Guangzhou, 510300, China

Abstract [Objective] An IC method was applied to simultaneously determine chlorite, chlorate and bromate in drinking water. [Methods] The method was based on IC separation under the condition of isocratic eluent with 1.10mmol/L Na_2CO_3 -0.96mmol/L NaHCO_3 and flow rate of 1.0ml/min by using of the IonPAC AS9-SC analytical column and suppressed conductivity detector. [Results] It was showed that this method has good relativity ($r>0.9990$) and good analytic precision ($RSD\%<4.4$). The samples' average recoveries rates were 90.7~108.8 and the detection limit were 0.42~0.80 $\mu\text{g/L}$. The analytical results by IC method were compared with that of iodimetric method and rhodamine 6G decoloration-photometry and were proved to be better in accuracy. [Conclusions] Its advantages are simple operation, quickness, high sensitivity and precise results. This method can be applied widely and suitable for trace analysis ($\mu\text{g/L}$) of water samples.

Key words: Ion chromatography; Drinking water; Chlorite, Chlorate; Bromate

[中图分类号] O657.7+5 [文献标识码] A

我国自来水的消毒多采用液氯、二氧化氯,大型设备水则以臭氧为主^[1]。氯在水中可形成 ClO_2^- 、 ClO_3^- 等离子,臭氧消毒可将水中的 Cl^- 、 Br^- 氧化成 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 BrO_3^- ,溴酸盐作为熟化剂、面团性质改进剂得以应用,有可能污染到水源。近年来研究发现溴酸盐有潜在的致癌作用, Daniel, F. B. 等人研究表明 ClO_2^- 、 ClO_3^- 可引起溶血性贫血^[2]。美国国家环保局(U. S. EPA)认为臭氧处理饮用水中 BrO_3^- 浓度应控制在 10 $\mu\text{g/L}$ 以下。 ClO_2^- 、 Cl_3^- 总浓度应控制在 1000 $\mu\text{g/L}$ 以下。因此,检测如此低含量离子需用高灵敏度的方法。目前氯含氧酸盐的测定方法有:碘量法区分测定法、顺序电流或电势滴定法、流动注入法、分光光度法和极谱法等^[3-6],这些方法中较灵敏法的检出限(mg/L) ClO_2^- : 0.016、 ClO_3^- : 0.05;溴酸盐测定方法有:亚硝酸钠还原法、分光光度法、HPLC 法、ICP-MS 法和离子色谱法等^[7-9],检出限为:0.01~0.05 mg/L 。这些方法的检出限难以满足饮用水痕量分析要求,同时碘量法、滴定法等的区分测定干扰较多,测定误差大,且操作繁琐,ICP-MS 法受溴乙酸干扰,需要预先除去。本文采用离子色谱法同时测定样品中 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 BrO_3^- 离子,并与其它检测方法进行对比测定,确保方法的准确性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 DIONEX DX-100 离子色谱仪,SC-1100 色

谱工作站, IonPac AS9-SC 分离柱, AG-9A 保护柱, ASRS-1 微膜抑制器,电导检测器, 0.45 μm 微孔滤膜。所用试剂为优级纯或分析纯,实验用水电导率 $<1.0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 色谱条件及测定方法 淋洗液: 1.10mmol/L Na_2CO_3 -0.96mmol/L NaHCO_3 , 流速为 1.0ml/min, 自动再生抑制电流 50mA, 水样经滤膜过滤后直接进样测定,进样量 50 μL 。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液及其浓度、流速的选择 饮用水中卤素含氧酸盐含量较低,而共存离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等比测定组分大得多。要同时准确测定 3 个目标离子,必须选择合适的淋洗液使测定组分与共存离子有效分离。常用的淋洗液有: Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaOH 等^[9-10]。为选择最佳的淋洗液浓度,配制一系列的淋洗液,对含有 F^- 、 ClO_2^- 、 BrO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等离子的合成水样,测定各离子的保留时间(RT)及分离度(R_s),当 $R_s>1.5$ 时,相邻离子基线分离,能准确定量分析,结果见表 1。

表1 不同淋洗液离子的保留时间(RT)及分离度(Rs)(1.0ml/min, 10 μ s)

淋洗液 mmol/L		F ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	ClO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1.80/1.70	RT	1.50	1.84	2.09	2.35	2.90	3.96	4.25	4.64	6.77	12.51
	Rs		2.81	1.89	1.83	2.82	4.92	1.36	1.54	1.65	10.49
1.20/1.10	RT	1.60	2.02	2.33	2.65	3.32	4.60	4.95	5.43	9.96	17.23
	Rs		2.90	2.33	2.11	3.25	5.40	1.50	1.80	11.24	10.60
1.10/0.96	RT	1.61	2.04	2.36	2.67	3.36	4.61	4.96	5.42	10.62	18.09
	Rs		3.49	2.38	2.03	4.01	2.37	1.56	1.83	12.55	10.47
0.96/0.85	RT	1.64	2.13	2.50	2.86	3.66	5.07	5.49	6.03	13.42	23.13
	Rs		3.80	2.61	2.04	3.36	5.50	1.63	1.85	14.77	10.55
2.00/0.75	RT	1.60	1.94	2.21	2.45	3.01	4.07	4.34	4.73	7.51	11.64
	Rs		2.78	2.07	1.63	3.60	6.04	1.35	1.66	8.63	8.60
1.00/0.38	RT	1.58	1.99	2.30	2.57	3.22	4.42	4.74	5.19	9.98	15.60
	Rs		3.21	3.32	1.86	4.08	6.35	1.46	1.74	11.89	8.67
Na ₂ CO ₃											
4.50	RT	1.44	1.68	1.87	2.04	2.38	3.14	3.34	3.61	4.87	6.09
	Rs		2.07	1.60	1.37	2.02	4.07	1.23	1.41	5.37	4.25
2.25	RT	1.54	1.88	2.15	2.39	2.90	3.97	4.26	4.64	8.95	11.66
	Rs		2.96	2.11	1.76	2.69	4.84	1.42	1.60	11.41	5.02
2.00	RT	1.56	1.94	2.24	2.49	3.08	4.23	4.54	4.96	10.18	13.82
	Rs		2.84	2.21	1.84	3.02	5.19	1.50	1.70	12.03	5.77
1.50	RT	1.62	2.08	2.43	2.73	3.44	4.79	5.16	5.66	13.82	19.09
	Rs		3.51	2.48	2.05	3.41	5.49	1.56	1.80	15.59	6.17

从表中可知 0.96~1.20mmol/L Na₂CO₃-0.85~1.1mmol/L Na₂CO₃ 及 1.5~2.0mmol/L Na₂CO₃ 淋洗液,各离子的 Rs>1.5,分离效果较好,且淋洗液浓度增加,Rs 减小,出峰时间缩短。为确定最优的淋洗液,配制一合成水样(mg/L):ClO₂⁻(4.0)、BrO₃⁻(2.0)、ClO₃⁻(3.0),分别以 Na₂CO₃-NaHCO₃、Na₂CO₃ 作淋洗液,测定各离子峰面积 A(表 2),Na₂CO₃ 淋洗液各离子峰面积稍大,但从表 1 可知相应的 Rs 较小,样品中共存离子较多,选择 Na₂CO₃-NaHCO₃ 淋洗液更利于离子的分离。淋洗液流速对离子的出峰时间、分离度和灵敏度都有一定的影响,为

确定合适的流速,测定不同流速各离子的 RT、Rs、A 值,结果见表 3 及图 1-3。

表2 不同淋洗液浓度(mmol/L)离子的峰面积(1.0ml/min, 10 μ s)

	Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ =1.20/1.10	Na ₂ HCO ₃ /NaCO ₃ =0.90/0.85	Na ₂ CO ₃ =2.00	Na ₂ CO ₃ =1.50
ClO ₂ ⁻	2268502	2315207	2309240	2355090
BrO ₃ ⁻	501136	495870	497710	525782
ClO ₃ ⁻	1257855	1272289	1249663	1295608

表3 流速对离子的保留时间(RT)分离度(Rs)、峰面积(A)的影响(1.10mmol/L Na₂CO₃-0.96mmol/L NaHCO₃, 10 μ s)

流速(ml/min)		F ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	ClO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1.00	RT	1.61	2.04	2.36	2.67	3.36	4.61	4.96	5.42	10.62	18.09
	Rs		3.49	2.38	2.03	3.99	2.37	1.56	1.83	12.55	10.47
	A	677760	2342742	479932	1586150	5406672	940973	1255981	6527721	3277993	428449
1.20	RT	1.41	1.79	2.06	2.34	2.93	4.02	4.32	4.73	9.31	15.84
	Rs		3.37	2.35	2.02	3.83	6.02	1.47	1.77	12.27	10.26
	A	593702	2012621	413103	1373128	4730162	797680	1086104	5654770	2925397	3704041
1.50	RT	1.2	1.52	1.75	1.98	2.48	3.39	3.65	3.99	7.87	13.41
	Rs		3.27	2.16	1.88	3.67	5.86	1.40	1.63	11.98	10.02
	A	479751	1699643	393461	1198463	3978848	731681	995622	4850017	2355923	2863734

可见,流速增大,离子的出峰时间提前,分离度变小,峰面积减小,灵敏度下降,尤其是 ClO₂⁻,保留时间及峰面积减小较多。因此,淋洗液浓度较大时,流速应小些,考虑到 25min 内分析完样品,本文采用 1.10mmol/L Na₂CO₃-0.96mmol/L NaHCO₃ 淋洗液,流速 1.0ml/min 进行测定。

2.2 方法的线性范围、线性方程、相关系数及检出限 仪器对

各离子的响应度不同,为确定不同量程档各离子的线性,对仪器的 0.1、0.3、3 μ s 档分别测定。选取 0.3 μ s 档测定检出限,即测定标准曲线的斜率 S 和空白样品连续 11 次进样的电平值的标准差 S_A,根据公式^[11]Q_L=3S_A/S 计算各离子检出限,见表 4、5。

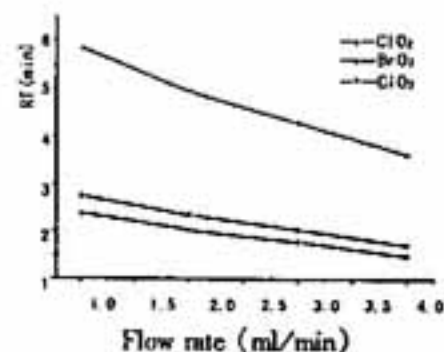


图1 流速对离子保留时间的影响

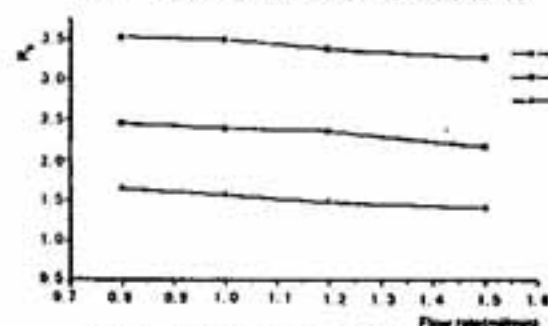


图2 流速对离子分离度的影响

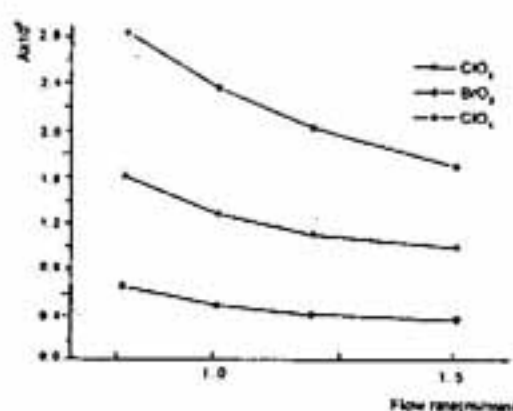


图3 流速对离子峰面积的影响

表5 离子的检出限测定值 Q_L (mg/L)

离子	参数方程	S	S_A	Q_L
ClO_2^-	$A = -25175.5906 + 15036018.74C$	15036018.74	2105.893	0.00042
BrO_3^-	$A = -3265.93614 + 8121154.885C$	8121154.885	2219.147	0.00080
ClO_3^-	$A = -2527.31899 + 12768586.98C$	12768586.98	2808.576	0.00066

表4 各离子的线性范围 (mg/L)、线性关系、相关系数 (r)

离子	量程档		
	0.1 μs	0.3 μs	3 μs
ClO_2^-	0.001 - 0.1 $C = 0.002045 + 2.09 \times 10^{-8}A$ $r = 0.9990$	0.001 - 0.2 $C = 0.001698 + 6.65 \times 10^{-8}A$ $r = 0.9997$	0.023 - 2.0 $C = 0.020237 + 5.27 \times 10^{-7}A$ $r = 0.9998$
BrO_3^-	0.0008 - 0.1 $C = -0.00095 + 3.96 \times 10^{-8}A$ $r = 0.9994$	0.001 - 0.2 $C = 0.000411 + 1.23 \times 10^{-7}A$ $r = 0.9999$	0.024 - 2.5 $C = 0.012236 + 1.0 \times 10^{-6}A$ $r = 0.9997$
ClO_3^-	0.0008 - 0.1 $C = 0.000603 + 2.85 \times 10^{-8}A$ $r = 0.9990$	0.001 - 0.2 $C = 0.000277 + 7.82 \times 10^{-8}A$ $r = 0.9993$	0.024 - 2.5 $C = 0.041405 + 6.02 \times 10^{-7}A$ $r = 0.9999$

从表5可知,方法有较好的线性, BrO_3^- 的检出限与阎炎^[12]、齐竹华^[8]等人的实验结果相似,灵敏度较高,各离子的检出限优于分光光度法^[4]、碘量法^[13]和 PoChen 的非抑制离子色谱法^[6]。

2.3 方法的精密度及准确度 采用离子色谱法对合成水样、自来水、反渗透臭氧消毒水进样5次,测定精密度及加标回收率,结果见表6。可见测定的精密度较高 ($RSD < 4.8\%$),准确度好(平均回收率 90.0% ~ 108.8%),但样品含量较低时,精密度稍差。

表6 水样测定的精密度及回收率 (n=5)

样品	离子	本底值 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测定值 \bar{X} (mg/L)	RSD %	回收率范围 %	平均回收率 %
自来水	ClO_2^-	0.0157	0.0520	0.0655	3.3	90.96 - 100.8	95.8
			0.0800	0.0989	2.0	98.5 - 105.0	104.0
	BrO_3^-	0.0054	0.0500	0.0580	3.8	97.2 - 113.2	105.2
			0.0700	0.0732	1.2	90.3 - 99.2	96.8
	ClO_3^-	0.0103	0.0580	0.0734	0.28	108.7 - 109.5	108.8
反渗透水			0.0800	0.0890	0.8	96.0 - 99.1	98.4
	ClO_2^-	< 0.00042	0.0520	0.0482	2.2	89.8 - 101.9	92.7
			0.0700	0.0628	2.5	85.0 - 92.8	90.0
	BrO_3^-	< 0.00080	0.0500	0.0535	3.7	102.2 - 112.0	107.0
			0.0800	0.0785	3.3	91.3 - 101.9	98.1
反渗透水	ClO_3^-	0.00109	0.0580	0.0638	3.0	90.2 - 107.2	105.0
			0.0950	0.1020	4.3	102.1 - 112.5	106.2
	ClO_2^-	< 0.0042	0.0035	0.0036	1.6	100.0 - 108.6	102.8
			0.0050	0.0048	2.0	94.3 - 101.2	96.0
	BrO_3^-	< 0.00080	0.030	0.0031	3.5	93.3 - 106.7	103.3
反渗透水			0.0050	0.0052	2.3	98.0 - 107.2	104.0
	ClO_3^-	0.00357	0.0030	0.0062	2.4	87.0 - 93.7	90.7
			0.0057	0.0090	2.5	93.1 - 101.3	96.0

为进一步验证方法的准确性,采用离子色谱法(IC法)和碘量法^[14]测定 ClO_2^- 、 ClO_3^- ; IC法和罗丹明 6G 褪色光度法^[7]测定 BrO_3^- 作对比测定,分别测定合成水样结果见表 7。测定组分含量较高时,结果都好,低浓度时,碘量法因受空气氧的干扰,不能准确测定,而 IC 法仍有较好的准确度,与 Andrea M.、Dietrich 等人^[3]的报道一致。

表 7 合成水样对比测定结果(n=5)

离子	标准值 mg/L	IC 法 \bar{x} mg/L	RSD (%)	碘量法、分光光度法 \bar{x} mg/L	RSD %
ClO_2^-	0.040	0.042	5.0	0.085	112.5
	0.200	0.196	2.0	0.186	7.0
	0.400	0.405	1.25	0.403	0.75
BrO_3^-	0.010	0.0095	5.0	0.0104	4.0
	0.020	0.0205	2.5	0.0204	2.0
	0.040	0.0405	1.25	0.0407	1.75
ClO_3^-	0.0412	0.0419	1.7	0.0138	66.5
	0.200	0.198	1.0	0.204	2.0
	0.400	0.408	2.0	0.408	2.0

2.4 实测样品 采用离子色谱法测定水样,以确定方法的适用性,对自来水末梢水(1-3)、反渗透臭氧消毒水(4-6)、市售纯净水(7-10)测定,结果见表 8。自来水末梢水可检出 ClO_2^- 、 ClO_3^- ,但未超标, ClO_2^- 含量与施小平报道^[15]的自来水出厂水的 0.39、0.576mg/L 有很大的差别。

2.5 干扰因素及消除

2.5.1 酸度对测定的影响 酸度影响到测定组分的稳定性、保留时间和分离度,淋洗液的 pH>7,而水样多为中性,样品含量较低,选取小量程档,水负峰遮盖了 ClO_2^- 、 BrO_3^- 的出峰。要消除负峰,可在样品中加入淋洗液,但从实验可知,加入淋洗液后,水负峰消除了,却出现许多杂峰,直接干扰 ClO_2^- 、 BrO_3^- 测定。要有效消除这一影响,只有降低淋洗液的浓度,

使样品与淋洗液的酸度接近。

表 8 样品检测结果(mg/L)

编号	ClO_2^-	BrO_3^-	ClO_3^-
1	0.0157	0.00536	0.0103
2	0.0148	<0.0008	0.0138
3	0.0112	<0.0008	0.0129
4	<0.0004	0.00083	0.00357
5	<0.0004	<0.0008	0.00096
6	<0.0004	<0.0008	0.00109
7	<0.0004	<0.0008	0.00201
8	<0.0004	<0.0008	0.00235
9	<0.0004	<0.0008	0.00106
10	<0.0004	<0.0008	0.00105

2.5.2 共存离子的干扰 饮用水中 Cl^- 、 NO_3^- 等离子的含量较大,被测组分较低,相邻离子间容易产生干扰。为测定这些离子的影响程度,在标准液(mg/L) ClO_2^- (0.020)、 BrO_3^- (0.020)、 ClO_3^- (0.0228) 中分别加入混合液(I):1.0mg/L F^- 、2.0mg/L Cl^- 、2.0mg/L NO_3^- ; (II):1.5mg/L F^- 、4.0mg/L Cl^- 、6.0mg/L NO_3^- ; (III):2.0mg/L F^- 、16.0mg/L Cl^- 、16.0mg/L NO_3^- ; (IV):3.0mg/L F^- 、24.0mg/L Cl^- 、32.0mg/L NO_3^- 。进样测定各离子的含量,计算其变化率(%),结果见表 9。样品中含有 2.0mg/L F^- (F^- : ClO_2^- = 100:1)、16.0mg/L Cl^- (Cl^- : BrO_3^- = 800:1),干扰 ClO_2^- 、 BrO_3^- 测定, NO_3^- 1500 倍于 ClO_3^- 仍可准确测定。从色谱图 4 可知, ClO_3^- 与 F^- 出峰大部分重叠, BrO_3^- 与 Cl^- 峰分开,要准确测定 BrO_3^- 应采用标准加入法。根据齐竹华^[8]等人的实验结果, BrO_3^- 可在 40000 倍 Cl^- 存在下定量而不受干扰。进一步实验发现,共存离子含量较大时,可改用较大量程档或稀释后测定以改善分离效果,提高准确度。

表 9 共存离子对测定结果的影响

离子	-		I		II		III		IV	
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
ClO_2^-	0.01928	-3.6	0.0201	0.5	0.0209	4.5	0.0265	32.5	-	-
BrO_3^-	0.01955	-2.3	0.0183	-8.5	0.0189	-5.85	0.0178	-11.0	0.0163	-18.5
ClO_3^-	0.02330	1.8	0.0228	0	0.0240	5.3	0.0207	-9.2	0.0207	-9.2

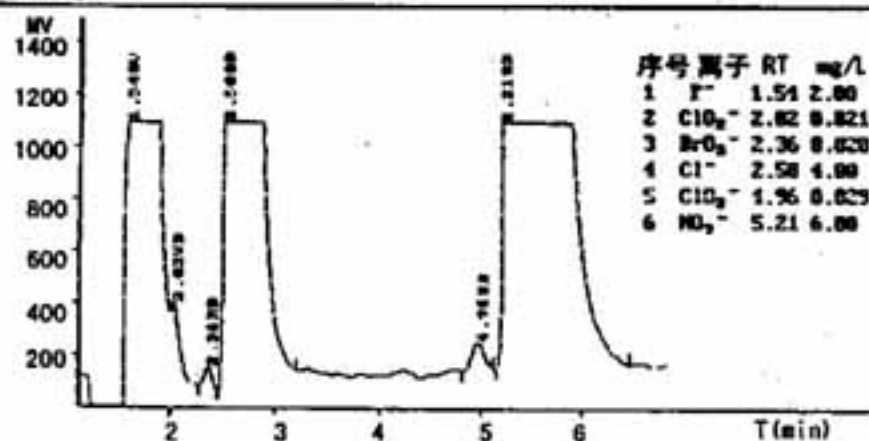


图 4 离子色谱图 分离柱: IonPac AS9-SC, 电导检测器

淋洗液: 1.10mmol/L Na_2CO_3 - 0.96mmol/L NaHCO_3 , 自动抑制

2.5.3 共存组分对测定离子稳定性的影响 ClO_2^- 易受光和氧化剂作用转化为 ClO_3^- , ClO_3^- 可在水中稳定 30d。 Cl_2 与水反应生成 ClO_2^- , 由于消毒水样含有氧化剂, 应加入保存剂使 ClO_2^- 稳定。根据 Tracey D.、Ledder 等人^[3]的实验结果, 在每升水样中加入 1ml 乙二胺, 能有效地阻止氯与 ClO_2^- 反应, 使水样稳定 18d; 每升水样加入 0.35g 草酸钠, 可使 ClO_2^- 稳定 3d。水样中的氧化剂 ClO_2 、 Cl_2 等可通入氮气赶去。

3 小结

离子色谱法可同时测定水样中的痕量卤素含氧酸盐, 操

作简便、快速、准确、灵敏, 抗干扰性好, 适用性强, 是理想的、具有推广价值的方法。

参 考 文 献

- 1 蒋兴锦. 饮水卫生研究编辑部. 饮水卫生研究, 1992; 33.
- 2 Daniel F. B. et al. Water Works Assoc. 1990; 82: 61-69.
- 3 Andrea M. et al. 1992; 64: 496-502.
- 4 Robert C. Duty and Jesse S. Ward. Analyst. 1994; 119: 2141-2143.
- 5 Gordon, Yoinok, Themis DG. Wood D. et al. Analytical
- 6 Pochen, et al. Talanta. 1999; 49: 571.
- 7 刘文明, 马卫兴, 钱保华. 理化检验 - 化学分册. 2000, 36(6): 248-249.
- 8 齐竹华, 刘克纳, 牟世芬. 环境化学. 1998, 17(6): 601-604.
- 9 Waters CO. 北京实验室. 环境化学. 2000, 19(3): 289-290.
- 10 天美公司. 环境化学. 2000, 19(3): 291.
- 11 王建平. 国家计量检定规程汇编(化学). 北京: 中国计量出版社. 1990: 300-301.
- 12 阎炎, 宋强. 环境化学. 1997, 16(3): 292-293.
- 13 徐瑞群, 贺启环. 监测管理与技术. 1999, 11(6): 11-13.
- 14 崔莉凤, 张标. 中国环境监测. 2000, 16(1): 22-25.
- 15 施小平. 环境与健康杂志. 2000, 17(6): 341-342.

(收稿日期: 2001-02-28)