

解决方案 | 离子色谱法测定消毒副产物氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸

提高饮用水水质的重要方法是对饮用水消毒处理，经常使用的消毒剂有液氯、二氧化氯、次氯酸钠溶液、紫外线、氯胺和臭氧。目前尚未有一种消毒剂对人体完全没有毒性。饮用水消毒时，消毒剂和饮用水中的一些天然物质反应生成消毒副产物（Disinfection By-products, DBPs）。研究表明，DBPs 可能具有生殖毒性和致癌性，因此已经引起了人们的广泛关注。氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸（DCAA）和三氯乙酸（TCAA）是水体中常见的消毒副产物。

国内国外相关环境技术标准和排放标准的要求

标准	氯酸盐 (mg/L)	亚氯酸盐 (mg/L)	溴酸盐 (mg/L)	DCAA (mg/L)	TCAA (mg/L)
《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2006)	0.7	0.7	0.01	0.05	0.1
新版 《生活饮用水卫生标准》	0.7	0.7	0.01	0.05	0.1
WHO 《饮用水水质准则》	0.7	0.2	0.01	0.05	0.2
美国环保署 USEPA22-R-04-005 《国家饮用水水质标准》	1.0	1.0	0.01	0.06	0.06
俄罗斯国家饮用水卫生标准	0.2	0.2	0.3	—	—
欧盟饮用水水质指令 (98/83/EC)	—	—	0.01	—	—
澳大利亚饮用水指南	—	0.3	—	—	—
日本饮用水水质标准	—	—	—	0.04	0.3

本文参考 **HJ 1050-2019** 《水质 氯酸盐、亚氯酸盐等的测定 离子色谱法》，采用 IC-2800 离子色谱仪及 EG100 淋洗液自动发生器对自来水中的五种消毒副产物进行了同时检测。结果表明，该方法具有无需进行样品预浓缩、操作简便、灵敏度高等优点，可以有效地监控水中的消毒副产物的变化。

实验部分

实验条件

IC-2800 离子色谱仪（电导检测器）；

色谱柱：Dionex Ionpac™ AS19 4×250mm；

淋洗液：氢氧化钾梯度洗脱；

流速：1.0 ml/min；

抑制器电流：100 mA；

进样体积：200uL。

梯度洗脱表

序号	时间 (min)	梯度 (mmol/L)
1	0.00	5.50
2	18.00	5.50
3	35.00	40.00
4	35.10	5.50
5	40.00	5.50

样品前处理

样品经针式微孔滤膜过滤器（0.22 μm）过滤后直接测定。

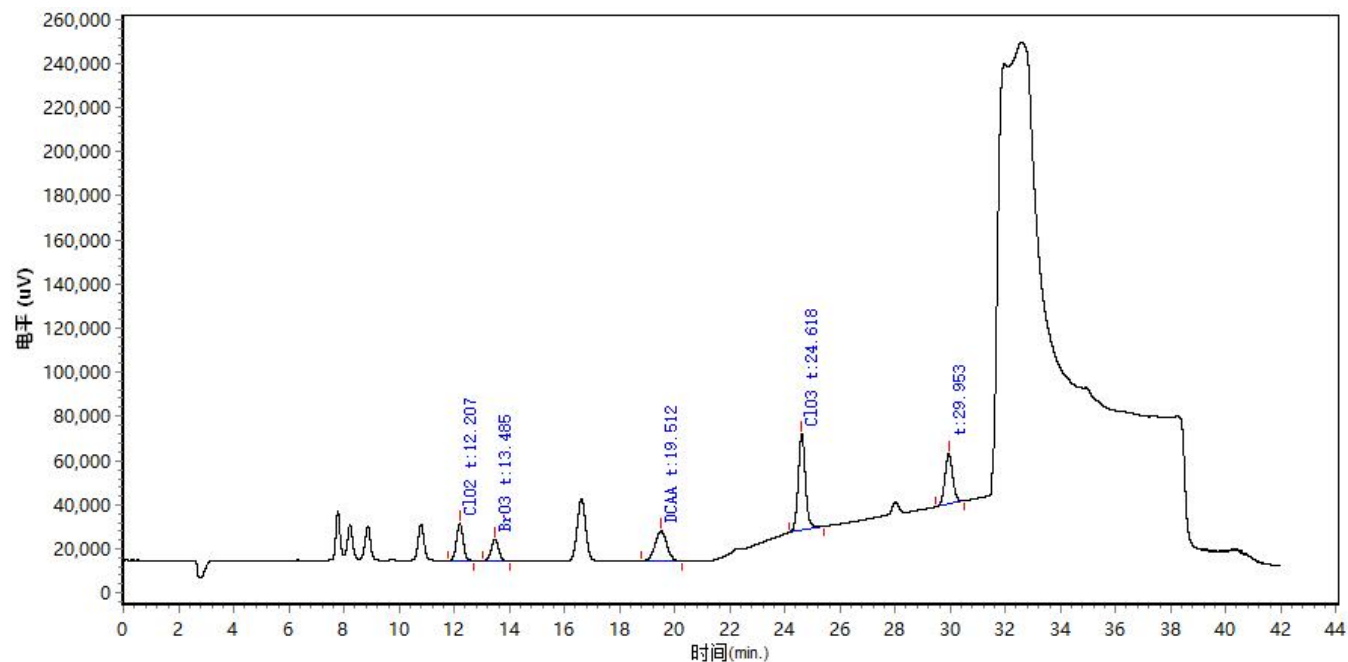
实验结果

线性标准系列的配制

单位：mg/L

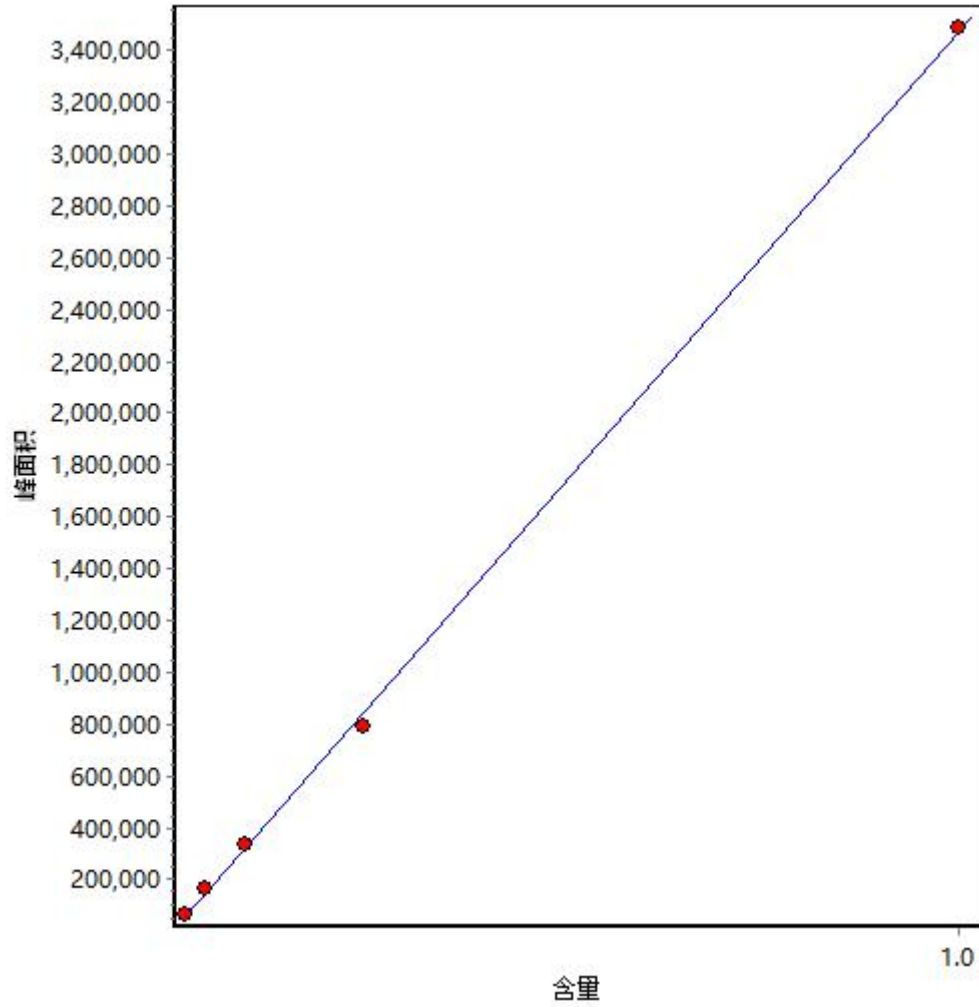
	1	2	3	4	5
ClO₃⁻	0.025000	0.050000	0.100000	0.250000	1.000000
BrO₃⁻	0.010000	0.020000	0.040000	0.100000	0.400000
ClO₂⁻	0.010000	0.020000	0.040000	0.100000	0.400000
DCAA	0.025000	0.050000	0.100000	0.250000	1.000000
TCAA	0.050000	0.100000	0.200000	0.500000	2.000000

标准谱图



五种离子的标准谱图

---- ClO₃⁻校准曲线 ----

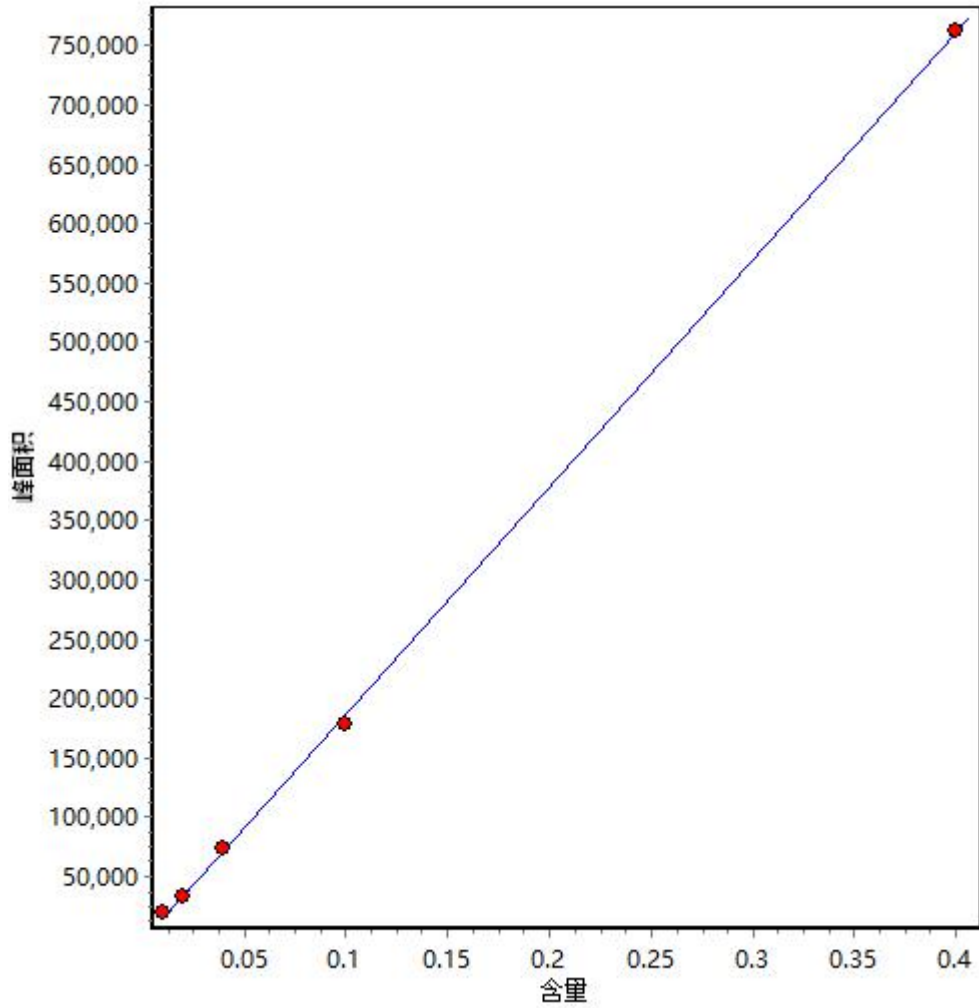


曲线方程: $y = 3.50435e+06 * x - 30779.3$

相关系数: 0.999795

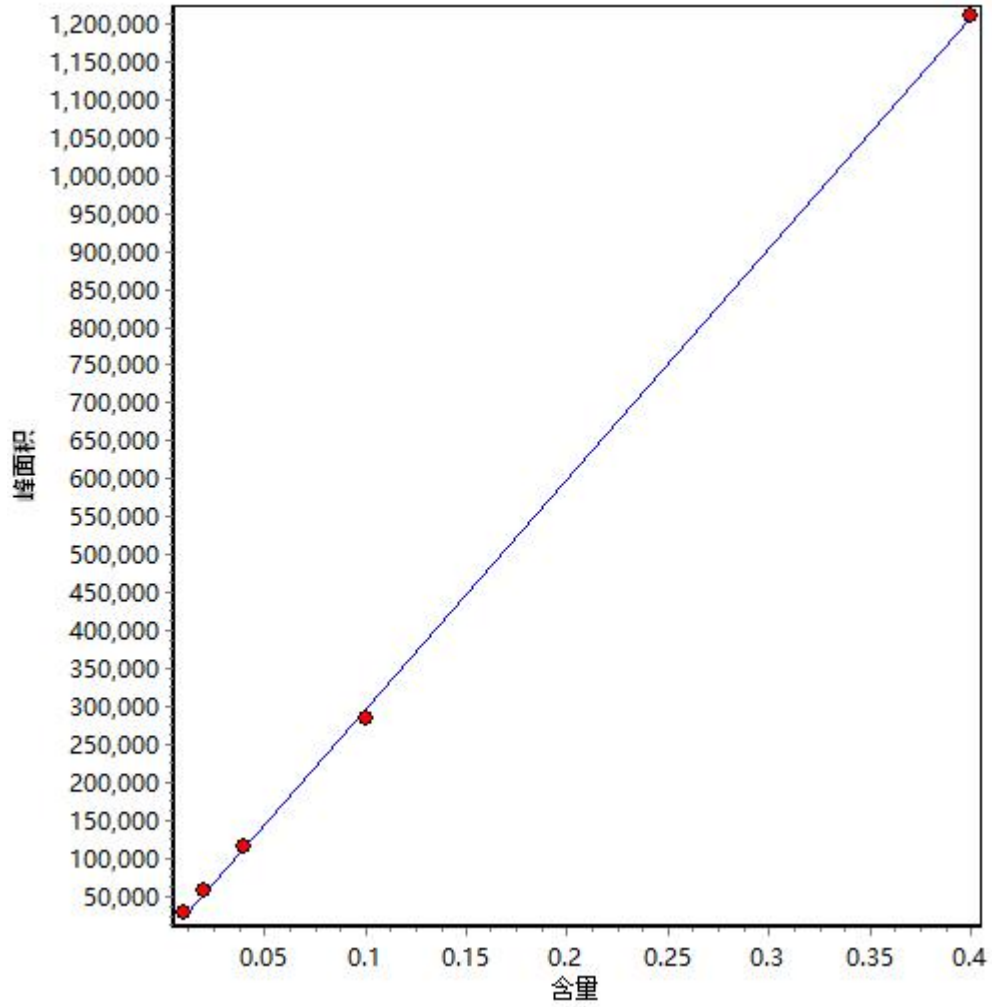
曲线点数: 5

---- BrO₃⁻ 校准曲线 ----



曲线方程: $y = 1.9143e+06 * x - 4548.37$
相关系数: 0.999886
曲线点数: 5

---- ClO₂⁻校准曲线-----

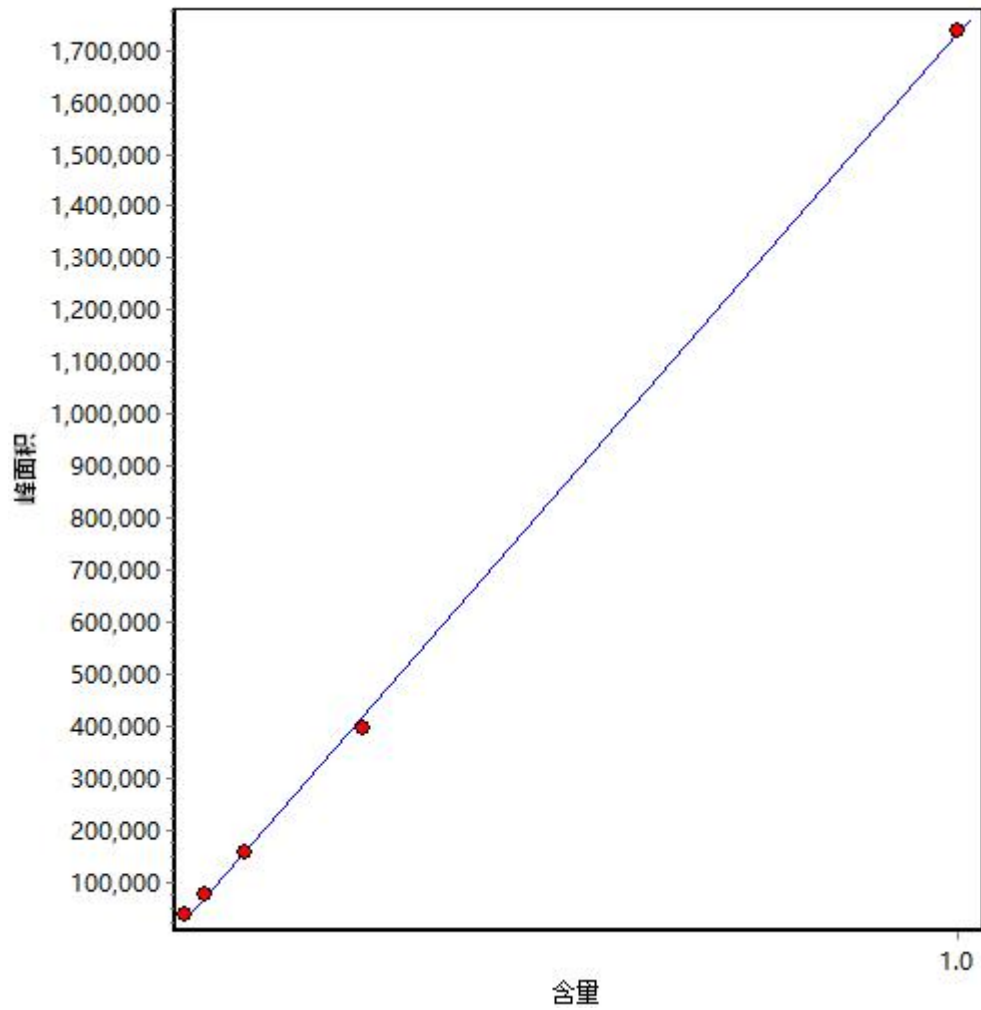


曲线方程: $y = 3.03989e+06 * x - 8007.97$

相关系数: 0.999885

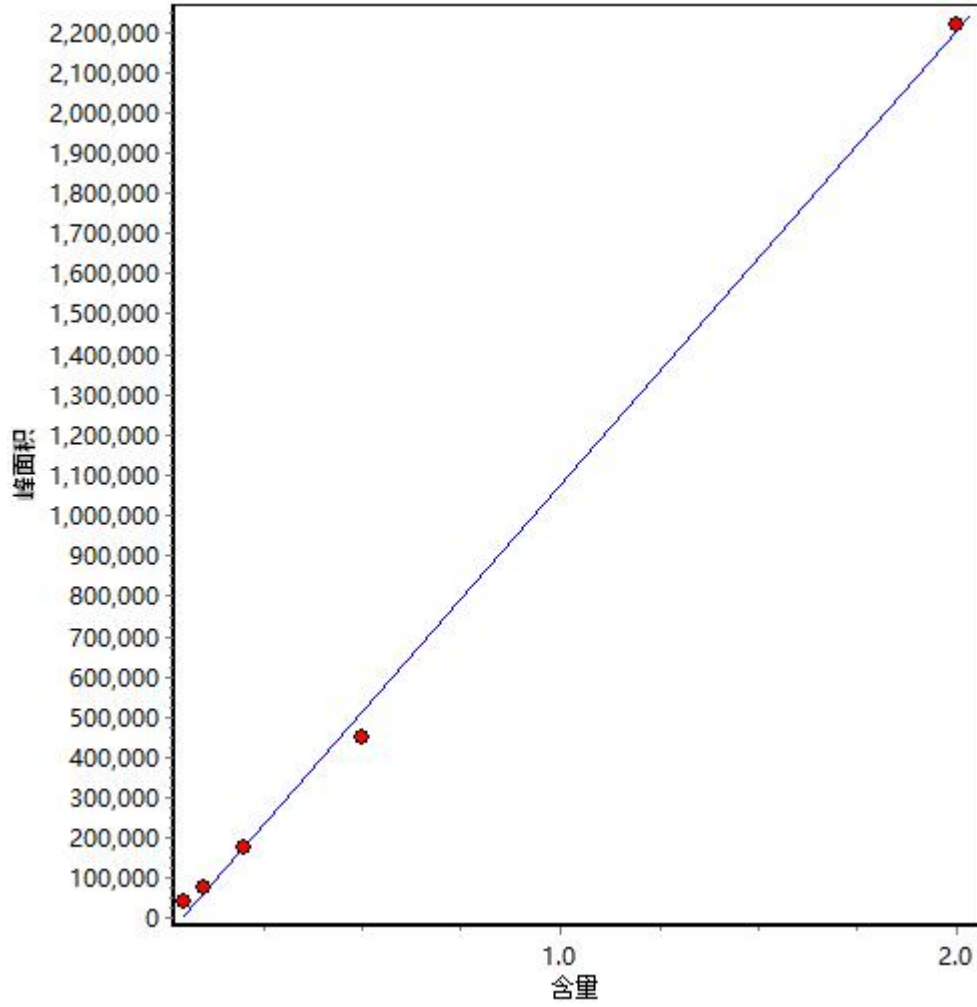
曲线点数: 5

---- DCAA 校准曲线-----



曲线方程: $y = 1.7469e+06 * x - 15879.4$
相关系数: 0.99982
曲线点数: 5

---- TCAA 校准曲线-----

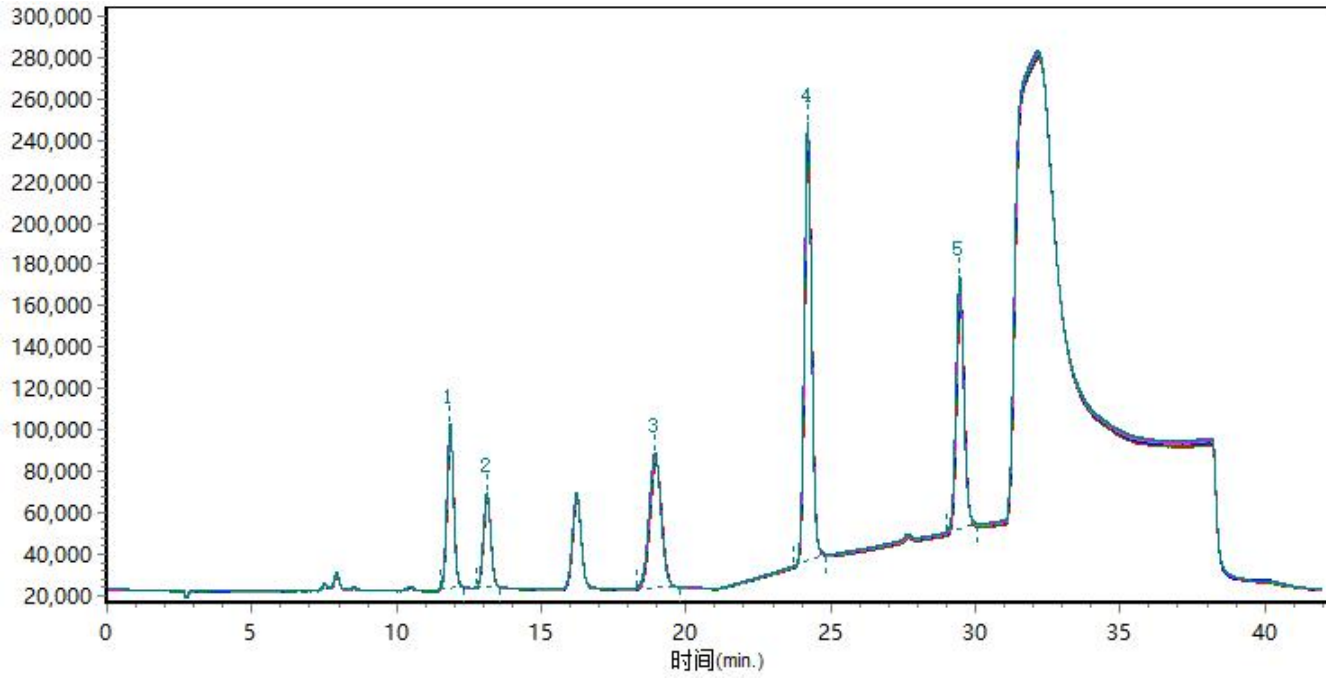


曲线方程: $y = 1.1266e+06 * x - 48958$

相关系数: 0.999134

曲线点数: 5

重复性及精密度测试



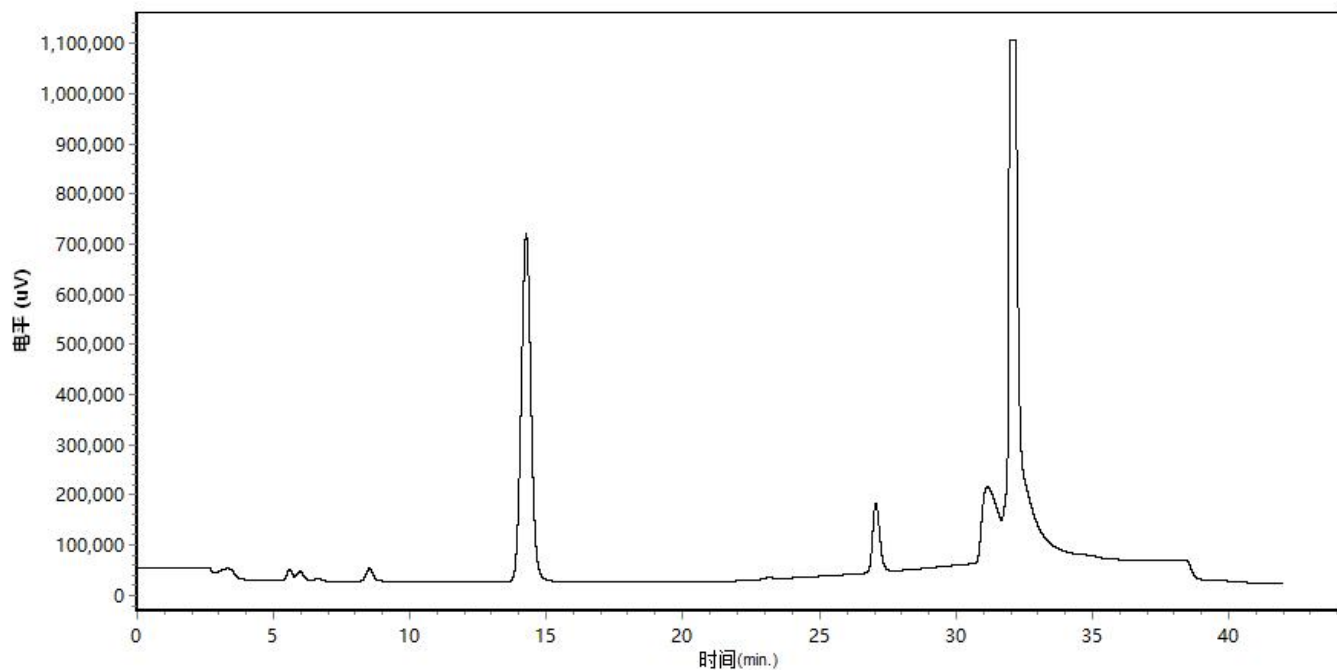
采集 6 次浓度分别为 0.4 mg/L、0.4 mg/L、1.0 mg/L、1.0 mg/L 和 2.0 mg/L 的五种消毒副产物谱图

	ClO₃⁻	BrO₃⁻	ClO₂⁻	DCAA	TCAA
1	3648410.00	783983.36	1256315.01	1812589.95	2245791.14
2	3684264.52	789721.08	1264981.68	1832400.01	2262500.36
3	3700331.82	795923.52	1275929.26	1843238.63	2272759.98
4	3759781.66	810912.03	1292744.36	1878319.87	2314383.01
5	3773048.02	809727.13	1301460.07	1890759.46	2338100.67
6	3784848.62	813660.45	1303662.38	1892307.60	2344885.47
平均值	3725114.11	800654.60	1282515.46	1858269.25	2296403.44
标准偏差	55197.97	12462.21	19738.27	33460.38	41671.26
RSD/%	1.48	1.56	1.54	1.80	1.81

方法检出限

	ClO₃⁻ 0.025(mg/L)	BrO₃⁻ 0.010(mg/L)	ClO₂⁻ 0.010(mg/L)	DCAA 0.025(mg/L)	TCAA 0.05(mg/L)
1	0.022007	0.006456	0.006611	0.018790	0.063098
2	0.023043	0.007020	0.006840	0.018974	0.066295
3	0.021807	0.006788	0.006921	0.017623	0.059861
4	0.021975	0.006777	0.007186	0.019806	0.060495
5	0.021775	0.007155	0.007400	0.019419	0.062862
6	0.023734	0.007495	0.008028	0.020916	0.062731
标准偏差	0.000809	0.000359	0.000504	0.00110	0.00228
方法检出限 MDL(mg/L)	0.00272	0.00121	0.00170	0.00370	0.00767
HJ 1050 检出限 MDL(mg/L)	0.005	0.002	0.002	0.005	0.01

样品测试



自来水样品中五种消毒副产物谱图

名称	保留时间	峰面积	峰高	含量(mg/L)
ClO ₃ ⁻	0	0	0	0
BrO ₃ ⁻	0	0	0	0
ClO ₂ ⁻	0	0	0	0
DCAA	0	0	0	0
TCAA	0	0	0	0

准确度检验

序号	组分名称	取样体积/ μ l	加标浓度(mg/L)	测定值 mg/L	加标回收率/%
1	ClO ₂ ⁻	200	0.04	0.029	72.5
2	BrO ₃ ⁻	200	0.04	0.032	80.0
3	DCAA	200	0.10	0.072	72.0
4	ClO ₃ ⁻	200	0.10	0.083	83.0
5	TCAA	200	0.20	0.188	94.0

实验总结

本文参考 HJ 1050-2019 《水质 氯酸盐、亚氯酸盐等的测定 离子色谱法》，采用氢氧化钾梯度淋洗程序及大体积进样，对自来水中的五种消毒副产物进行了同时检测。同时对其重复性、方法检出限、加标回收率等做了全面考察。结果表明，该方法具有无需进行样品预浓缩、操作简便、灵敏度高且方法检出限低等优点，可以完全满足监控水中的消毒副产物变化的需求。