

离子色谱法分析饮用水中污染物高氯酸盐

牟世芬 刘勇建

(中国科学院生态环境研究中心, 戴安中国有限公司应用研究中心, 北京, 100085)

崔建华 林爱武 杜兵

(北京自来水集团有限责任公司水质监测中心, 北京, 100085)

环境中的高氯酸盐 (Perchlorate) 主要来自火箭、导弹、焰火等的固体推进剂中的氧化剂—高氯酸铵。另外, 一些硝酸钾肥料中也含有一定量的高氯酸盐⁽¹⁾。高氯酸盐易溶于水, 因此其容易在环境中迁移, 污染地下水, 地面水和饮用水源。由于其性质稳定, 不易分解, 可在正常的环境条件下存在数十年⁽²⁾。同时, 高氯酸盐还可经土壤、水等途径被植物吸收、积累, 通过食物链进入人体。由于高氯酸盐能被甲状腺吸收, 可减少甲状腺对碘的吸收, 干扰甲状腺荷尔蒙的正常分泌, 进而扰乱人体的新陈代谢, 阻碍儿童正常的生长、发育⁽³⁾, 因此对高氯酸盐的研究引起了环境学家和卫生学家的极大重视, 对饮用水中高氯酸根的调查也成为近些年国际上的研究热点^(4,5)。

自 1997 年从美国加州地下水中发现高氯酸盐以来, USEPA 对其开展了一系列研究, 并将其列为饮用水污染物候补名单。此外, USEPA 最近修改了其即将公布的污染物监测法规, 法规中将高氯酸盐列为一级监测指标。研究表明, 饮用水中高氯酸盐的安全阈值为 $4\mu\text{g/L}$ – $18\mu\text{g/L}$, 因此美国加州卫生部规定饮用水中高氯酸根最大容许浓度为 $18\mu\text{g/L}$ ⁽⁶⁾, 我国而我国目前还基本没有开展此方面的研究, 没有测定饮用水中高氯酸盐的标准方法, 也没有对水中高氯酸盐的最大容许浓度进行规定。

本文对直接测定饮用水中高氯酸盐的离子色谱法进行了研究, 选择了以烷醇季铵为功能基的亲水的 IonPac AS16 色谱柱, 大体积直接进样, 结合微波浓缩的样品前处理技术, 可测定饮用水中 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级的高氯酸盐, 同时, 对北京饮用水中高氯酸盐进行了初步的调查。

1. 实验部分

1.1 仪器和试剂

离子色谱仪, 配有梯度泵, 电化学检测器, 淋洗液发生器, 和色谱工作站及超纯水系统。

SO_4^{2-} 标准溶液 (1000 mg/L), ClO_4^- 标准样品。所用其它试剂均为国产优级纯, 所用溶液均用电阻率为 18.2M 超纯水配制。过滤膜为 Autoscience $0.45\mu\text{m}$ 水系膜。

1.2 色谱条件

AG16 ($50\text{mm}\times 4\text{mm}$) 阴离子保护柱, AS16 ($250\text{mm}\times 4\text{mm}$) 阴离子分离柱; ASRS-ULTRA (4mm) 型阴离子抑制器; 抑制电流为 300mA , 流动相为 50 mmol/L NaOH , 流速 1.5 mL/min ; 进样量为 $750\text{ }\mu\text{L}$; 柱温为室温; 电导检测; 以峰面积定量。

1.3 样品的采集与保存

原水及出厂水取自北京各水厂, 瓶装水为市售, 采样后如不能及时测定, 应于 4 保存, 28 天内测定。

2. 结果与讨论

高氯酸根 (ClO_4^-) 为亲水易极化阴离子, 在通常的色谱柱上有较强的保留, 且峰形较差。在以烷醇季铵为功能基的亲水的 IonPac AS16 色谱柱上, 以 50mmol/L NaOH 为淋洗液, 无需加入有机改进剂, ClO_4^- 可完全与其它离子分开, 样品的测定可在 15min 内完成。实验结果表明, 当样品中 ClO_4^- 为 $20\mu\text{g/L}$, 干扰离子 Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 的浓度为 50 – 1000mg/L 时, 高氯

酸根的回收率分别为 92.1% ~ 98.8%, 92.2% ~ 99.2% 和 93.4% ~ 100%。因此,该方法可有效的用于实际饮用水及地下水样品中痕量 ClO_4^- 的测定。

2.1. 标准曲线: 线性范围 5-200 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 $r=0.9993$

2.2. 精密度: 分别配制含 ClO_4^- 10 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续测定 7 次, 其标准偏差分别为 0.696 和 1.15 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3. 最低检出限: $\text{MDL}=3.14 \times S=3.14 \times 0.696=2.2$ ($\mu\text{g/L}$)

2.4. 回收率

在某一出厂水中, 分别加入含 ClO_4^- 10 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品, 连续测定 7 次, 其回收率分别为 89.0—108.7 和 89.9—105.6。

2.5. 干扰

在 ClO_4^- 含量为 100 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 的溶液中加入 SO_4^{2-} 含量分别为 100、500、1000 mg/L 标准溶液, 如下图, 可以看出 SO_4^{2-} 对 ClO_4^- 的测定基本不存在干扰。

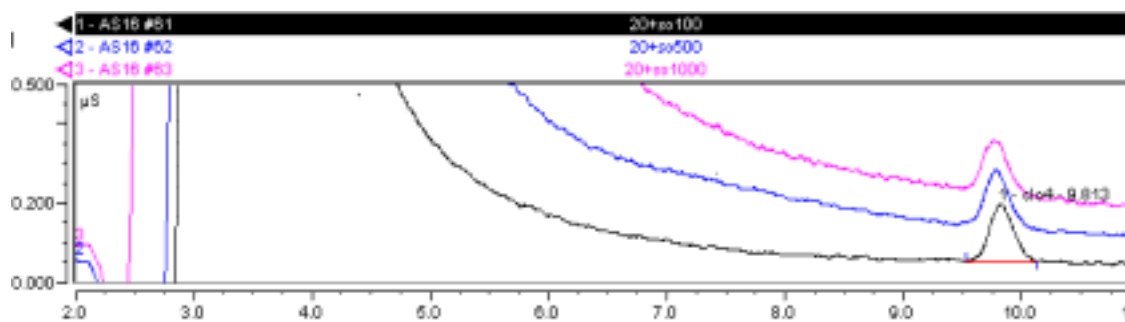


图 1: ClO_4^- 含量为 20 $\mu\text{g/L}$

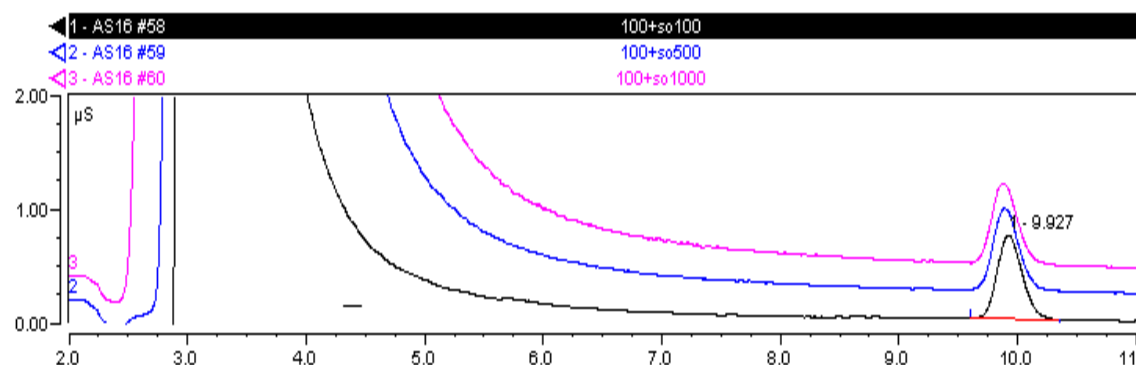


图 2: ClO_4^- 含量为 100 $\mu\text{g/L}$

2.6. 实际样品测定

采集并测定了北京市 9 个饮用水厂原水和出厂水、水处理工艺中出水样品以及市售瓶装水, 调查了饮用水中高氯酸盐的污染现状, 研究了其环境影响因素及年变化趋势, 以及现有工艺对高氯酸盐的去除情况。

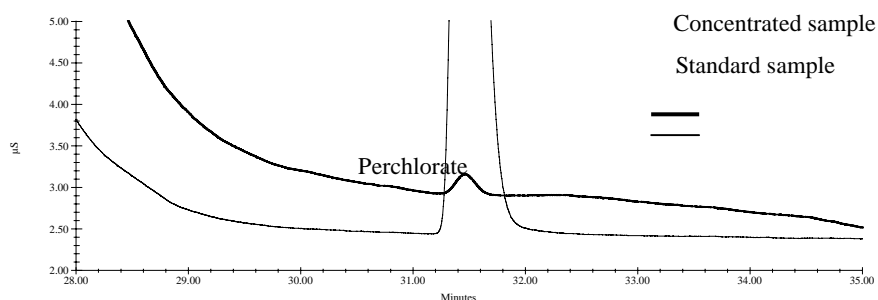


图 3 浓缩饮用水样和标准溶液中 ClO_4^- 的色谱图

由于本方法干扰较小, 简便、可行, 而高氯酸盐热稳定性高, 可用微波加热对水样进行浓缩, 因此对饮用水中痕量 ClO_4^- 的测定分析有较大的应用价值。

3. 饮用水中高氯酸盐的污染现状

从 2001 年 9 月至 2003 年 4 月, 分 6 次采集了北京市各出厂水及原水, 3 次采集了水厂各工艺出水、市售瓶装水, 共 139 个样品。其中 75% 的样品中可检出高氯酸盐。高氯酸盐要存在于以地下水为源水的水厂中, 在这些水厂中其检出率为 90% 左右, 出厂水浓度为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 6.8 \mu\text{g/L}$; 源水的浓度为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 30.7 \mu\text{g/L}$, 其中有 6 个样品中高氯酸盐的浓度高于美国加州卫生部所规定的最大容许浓度为 $18 \mu\text{g/L}$ 的标准, 且呈现较强的季节性变化特征, 水源污染是饮用水中高氯酸盐的主要来源, 现有水处理工艺对高氯酸盐的去除作用并不明显, 有待于进一步研究。

参考文献

1. Lopez-Avila V., Liu Y., Charan C. Determination of haloacetic acids in water by ion chromatography-method development. J. AOAC. 1999, 82(3), 689-704.
 2. Susarla S., Collette T. W., Garrison A. W., Wolfe N. L., Mccutcheon S. C. Perchlorate identification in fertilizers. Environ. Sci. Technol. 1999, 33(19), 3469-3472.
 3. Perchlorate in California drinking water; California department of Health Services, September 1997.
 4. National Primary Drinking Water Regulation, Interim Enhanced Surface Water Treatment, Final Rule. Fed. Regist. 63 (40) 1998, 10274-10288.
 5. US EPA. Drinking water contaminant list; EPA document No. 815-F-98-002; GPO: Washington, DC, 1998.
- Urbansky E. T. Perchlorate chemistry, implications for analysis and remediation. Bioremediation J., 1998, 2, 81-95, and references therein.

作者: [牟世芬](#), [刘勇建](#), [崔建华](#), [林爱武](#), [杜兵](#)

作者单位: [牟世芬, 刘勇建\(中国科学院生态环境研究中心, 戴安中国有限公司应用研究中心, 北京, 100085\)](#), [崔建华, 林爱武, 杜兵\(北京自来水集团有限责任公司水质监测中心, 北京, 100085\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [卢宁, 高乃云, 黄鑫](#) 高氯酸盐在GAC上的吸附特性研究[会议论文]-2007
2. [许佳丽, 李原芳, XU Jia-Li, LI Yuan-Fang](#) 高氯酸盐与十六烷基三甲基溴化铵作用的光散射[期刊论文]-[应用化学](#)2010, 27(8)
3. [王净, 付学起](#) 饮用水中的高氯酸盐[期刊论文]-[净水技术](#)2001, 20(4)
4. [蔡贤雷, 谢寅峰, 刘伟龙, 邓伟, CAI Xian-Lei, XIE Yin-Feng, LIU Wei-Long, DENG Wei](#) 高氯酸盐污染及修复的研究进展[期刊论文]-[生态学报](#)2008, 28(11)
5. [王晓东, 张晓慧, WANG Xiao-dong, ZHANG Xiao-hui](#) 饮用水中高氯酸盐的研究进展[期刊论文]-[广州化工](#)2007, 35(5)
6. [张可佳, 高乃云, 卢宁](#) 高氯酸盐的毒理及去除方法研究进展[会议论文]-2008
7. [崔建华, 林爱武, 杜兵, 牟世芬, 刘勇建](#) 离子色谱法分析饮用水中污染物高氯酸盐[期刊论文]-[现代科学仪器](#)2004(6)
8. [张凌云, 丁文捷, Zhang Lingyun, Ding Wenjie](#) 饮用水中高氯酸盐的检测技术进展[期刊论文]-[广东化工](#)2010, 37(5)
9. [卢宁, 高乃云, 黄鑫](#) 颗粒活性炭对水中高氯酸盐的吸附性能[会议论文]-2008
10. [孙剑辉, 李成杰, 刘浩, 孙胜鹏, 范貌宏, 王国良, Sun Jianhui, Li Chengjie, Liu Hao, Sun Shengpeng, Fan Maohong, Wang Guoliang](#) 水中高氯酸盐(C104-)污染控制技术[期刊论文]-[环境工程学报](#)2008, 2(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_6297386.aspx