离子色谱法分析饮用水中污染物高氯酸盐

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）

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）

摘　要　简单介绍了高氯酸盐的研究状况，建立了测定饮用水中痕量高氯酸盐的离子色谱分析方法，并用所建方法测定了北京市自来水及瓶装水的高氯酸盐。

关键词　离子色谱；高氯酸盐；饮用水

中图分类号　TH833

Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography

Cui Jianhua, Lin Aiwu, Du Bing

(Water Quality Monitoring Center of Beijing Waterworks Group Limited Comany,Beijing 100085,China)

Mou Shifen, Liu Yongjian

(Research Center for Eco-Environmrntal Science , Chinese Academy of Science ,Research & Application Center,Dionex China Ltd., Beijing 100085,China)

Abstract This article expounded the determination of trace perchlorate in drinking water using ion chromatography. The method was applied to detection of perchlorate in Beijing's drinking water and bottle water.

Key words Ion chromatography; perchlorate ; drinking water

1　引　言

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，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，使甲状腺减少对碘的吸收，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 μg/L~18 μg/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 μg/L[6]，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$\mu g*l^{-1}$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。

2　实验部分

2.1　仪器和试剂

DX-600型离子色谱仪（美国戴安公司），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^-标准溶液(1000 mg/L)。其它试剂均为国产优级纯，溶液均用电阻率为18.2MΩ超纯水配制。过滤膜为Autoscience 0.45μm水系膜。

2.2　色谱条件

AG16（50mm×4mm）阴离子保护柱，AS16（250mm×4mm）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 μL；柱温为室温；电导检测；以峰面积定量。

收稿日期：2004-12-09

作者简介：崔建华，女，高级工程师，从事水质监测工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 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。

3 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 μg/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。

3.1 标准曲线

线性范围5~200 μg/L,相关系数r=0.9993。

3.2 精密度

分别配制含ClO_4^-10 μg/L、100 μg/L的标准样品连续测定7次,其定量浓度的标准偏差分别为0.696 μg/L和1.15 μg/L。

3.3 最低检出限

MDL=3.14×S=3.14×0.696=2.2(μg/L)

3.4 回收率

在某一出厂水中，分别加入含ClO_4^-10 μg/L、100 μg/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%。

3.5 干扰

在ClO_4^-含量为100 μg/L和20 μg/L的溶液中加入SO_4^{2-}含量分别为100、500、1000 mg/L标准溶液,如图1、2所示,可以看出SO_4^{2-}对ClO_4^-的测定基本不存在干扰。

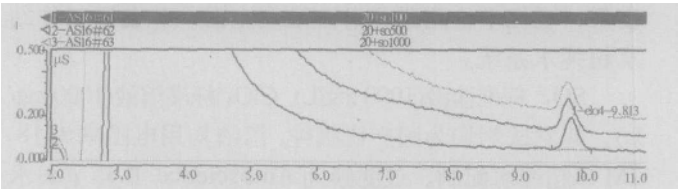

图1 ClO_4^-含量为20 μg/L

1. SO_4^{2-} 100mg/L,2. SO_4^{2-} 500 mg/L, 3.SO_4^{2-} 1000 mg/L

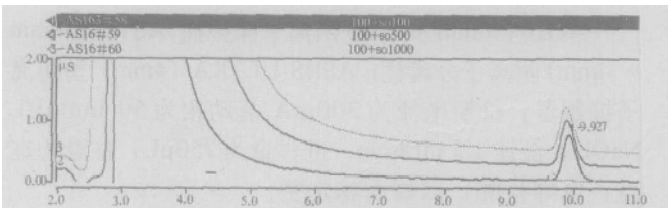

图2 ClO_4^-含量为100 μg/L

1. SO_4^{2-} 100mg/L,2. SO_4^{2-} 500 mg/L, 3.SO_4^{2-} 1000 mg/L

3.6 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，所采集的水样，采用家用微波炉浓缩10 倍后，再进行测定。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。

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。

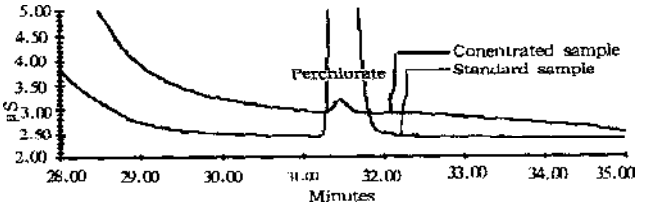

图3 浓缩饮用水样和标准溶液中ClO_4^-的色谱图

4 饮用水中高氯酸盐的污染现状

从2001年9月~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 μg/L～6.8 μg/L;源水的浓度为0.2 μg/L～30.7 μg/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 μg/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. 1998, 63 (40): 10274~10288

[5] US EPA. Drinking water contaminant list; EPA document No. 815-F-98-002; GPO: Washington, DC, 1998

[6] Urbansky E. T. Perchlorate chemistry, implications for analysis and remediation. Bioremediation J., 1998, 2:81~95

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net