

使用超纯水进行离子色谱法饮用水检测

作者:

Merina Corpinot Ph.D.¹, Estelle Riche Ph.D.², Beatrice Frocrain¹, Cecilia Devaux¹, Stephane Mabic Ph.D.² R&D¹ and Marketing², Lab Water Solutions, Merck, Guyancourt, France

饮用水是生命和健康之源,因此其质量受到严格监管。^{1,2}水中的无机离子有的会危害人体健康(如硝酸盐和亚硝酸盐),有的则会影响水的感官特性,如氯离子和硫酸根离子会引起明显不适的口感。

饮用水还经常使用化学品加以处理来控制细菌数量和杀灭致病菌,这些药剂与水中的天然有机物反应后会形成有害的消毒副产物(DBP)。³因此,必须对离子和消毒副产物在饮用水中的浓度进行严密的监测和控制,同时相关检测和定量技术的准确度也在不断发展。

离子色谱法饮用水分析

离子色谱法(IC)是水样污染物检测的常用分析方法。在IC流程中,有多个步骤会用到纯水。例如,制备样品、标准品和空白样,以及水基淋洗液。因此,水是离子色谱中的关键试剂,其质量与IC结果的准确性和可靠性息息相关。

本文评估了Milli-Q® IQ 7000纯水系统产出的超纯水对于离子色谱法分析饮用水中无机离子和消毒副产物的适用性。

IC法分析超纯水和饮用水样中的离子

分析水样包括自来水和Milli-Q® IQ 7000纯化系统新鲜产出的超纯水。该系统所产超纯水电阻率为18.2 MΩ·cm(25°C),总有机碳(TOC) < 5 ppb。进入系统的纯水经过Elix®电去离子(EDI)系统处理和0.22 μm Millipak®终滤器过滤。

经分析,超纯水中的无机离子浓度未检出或低于检测限(LOD)。例如,超纯水中硝酸盐(NO₃⁻)水平比世卫组织(WHO)和欧洲监管机构规定的最低检测限还要低140,000倍,并且还是在水纯化流程进水的自来水中存在大量该离子的情况下(表1)。



表1.IC法测定的自来水(法国基扬古尔)和超纯水中的阴离子和阳离子浓度, 并与监管机构规定的限值比较。

离子	稀释自来水*	超纯水	LOD / LOQ	WHO准则 ²	FDA SOQ ⁴ / EPA MCL ⁵	欧盟指令 ¹
F ⁻ (µg/L)	0.15	< LOD	0.02 / 0.06	1 500	可变/4 000	1 500
Cl ⁻ (µg/L)	22.67	n.d.	0.17 / 0.51	-	250 000	250 000
NO ₂ ⁻ (µg/L)	< LOD	n.d.	0.16 / 0.49	3 000	1 000	500 000
NO ₃ ⁻ (µg/L)	34.55	n.d.	0.36 / 1.08	50 000	10 000	50 000
SO ₄ ²⁻ (µg/L)	52.48	n.d.	0.84 / 2.55	-	250 000	250 000
Na ⁺ (µg/L)	16.56	< LOD	0.17 / 0.53	-	n/a	200 000
K ⁺ (µg/L)	2.52	< LOD	0.16 / 0.49	-	n/a	n/a
Mg ²⁺ (µg/L)	5.01	< LOD	0.06 / 0.18	-	n/a	n/a
Ca ²⁺ (µg/L)	106.06	< LOD	0.07 / 0.22	-	n/a	n/a

* 分析前, 用超纯水将自来水稀释1000倍。超纯水来自Milli-Q® IQ 7000系统。EPA, 美国环保局; FDA, 美国食品药品监督管理局; LOD, 方法检测限; LOQ, 定量限; MCL, 最大污染物浓度值; n/a, 无可用数据; n.d., 未检出; SOQ, 质量标准; WHO, 世界卫生组织; -, 非饮用水健康指标。

图1和图2分别显示与阴离子和阳离子混合标准液相比的超纯水离子色谱图。

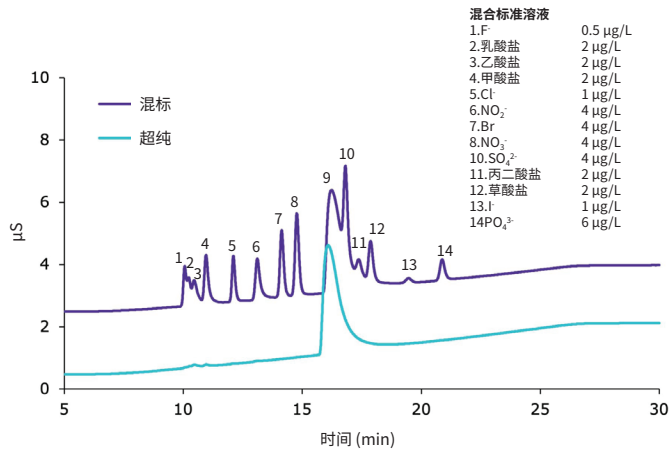


图1.Milli-Q® IQ 7000水纯化系统产出超纯水和阴离子混合标准液的离子色谱图。峰9:碳酸盐

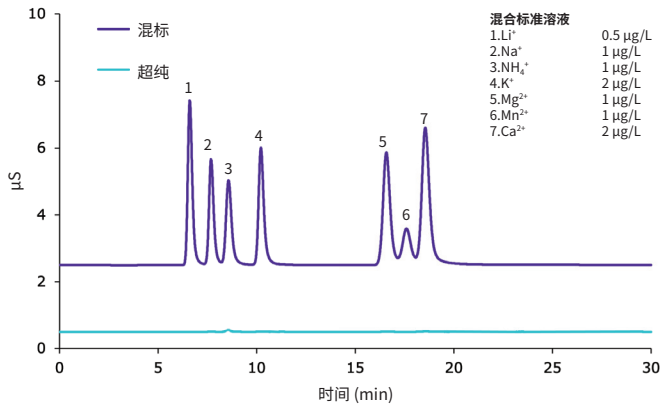


图2.Milli-Q® IQ 7000系统产出超纯水和阳离子混合标准液的离子色谱图。

这些结果表明, Milli-Q® IQ 7000系统新鲜产出的超纯水非常适合用于离子色谱分析。分析人员可安心使用这种水作为空白, 并配制样品、标准溶液和淋洗液。该系统产出的超纯水同样也适合用于分析饮用水, 因为其含有的无机离子浓度极低。

实验方法

无机阴离子分析:

- 仪器: Thermo Scientific Dionex™ ICS-3000系统
- 色谱柱: 阴离子浓缩柱: IonPac™ UTAC-ULP1 5 × 23 mm; 保护柱: IonPac™ AG19 2 × 50 mm; 分析柱: IonPac™ AS19 2 × 250 mm
- 淋洗液: KOH梯度: 0-20 min, 1-35 mM KOH; 20-25 min, 35 mM; 25-25.1 min, 35-1 mM; 25.1-30 min, 1 mM
- 淋洗液来源: EG40 KOH淋洗液发生罐, 由ICW-3000™离子色谱用水直供系统提供超纯水; 流速: 0.25 mL/min
- 检测: 抑制型电导率; 淋洗液抑制器: ASRS® Ultra II 2 mm
- 样品和标准品: 样品体积40 mL (预浓缩: 40 mL样品先在浓缩柱上浓缩, 解吸后的浓缩样品进样到分析柱上)。使用TraceCERT®标准溶液。

无机阳离子的分析方法相同, 但是使用MSA梯度和CS12A分析柱。

IC法分析超纯水和饮用水样中的消毒副产物

为了保障饮用水安全,必须添加临界数量的消毒剂杀灭致病菌,同时也要尽量减少消毒副产物(DBP)的生成,将其浓度控制在允许的限值以下。

美国环保局(EPA)⁵和世卫组织(WHO)²规定自来水中的溴酸盐不得超过10 µg/L。美国食品药品监督管理局(FDA)对瓶装水采用相同的监管限值。⁴在欧洲,臭氧处理的矿泉水和泉水允许的最大溴酸盐限值为3 µg/L⁶;饮用水为10 µg/L。¹通常按照EPA方法300.1,采用IC法分析饮用水中的溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐。⁷

分析水样包括自来水和Milli-Q® IQ 7000系统(配备Millipak® 终滤器)新鲜产出的超纯水。超纯水中的溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐水平低于各监管机构的规定限值(表2)。虽然自来水进水中存在某些DBP,但系统产出的超纯水中未检出DBP。

我们的水纯化流程结合各种先进技术(基于Elix® EDI电去离子技术的系统预处理Milli-Q® IQ 7000系统的进水)高效去除微量DBP,产出适合IC法饮用水分析的超纯水。

实验方法

分析实验由独立认证实验室(COFRAC)负责执行。

- 亚氯酸盐和氯酸盐:依照NF EN ISO 10304-4标准
- 溴酸盐:依照NF EN ISO 15061标准
- 淋洗液:碳酸盐/碳酸氢盐
- 色谱柱: Metrohm Metrosep A supp 7 – 250/4.0, 45 °C, 抑制型电导率检测

表 2. IC法测定的自来水(法国基扬古尔)和超纯水中的DBP, 并对比监管机构规定的饮用水限值。

消毒副产物	自来水	超纯水	LOQ	WHO准则 ²	FDA SOQ ⁴ / EPA MCL ⁵	欧盟指令 ¹
溴酸盐(µg/L)	1	< LOQ	1	10	10	10
氯酸盐(µg/L)	35	< LOQ	10	700	n/a	250
亚氯酸盐(µg/L)	< LOQ	< LOQ	10	700	1 000	250

样品由独立认证实验室检验。超纯水来自Milli-Q® IQ 7000纯水系统。EPA, 美国环保局; FDA, 美国食品药品监督管理局; LOD, 方法检测限; LOQ, 定量限; MCL, 最大污染物浓度值; n/a, 无可用数据; n.d., 未检出; SOQ, 质量标准; WHO, 世界卫生组织。

Milli-Q®水纯化系统产出超纯水对于IC法饮用水分析的适用性

本研究表明, Milli-Q® IQ 7000水纯化系统新鲜产出的超纯水适合用于饮用水的离子色谱法(IC)分析。特别是用于制备淋洗液、样品和标准品, 以及作为空白使用即使系统的自来水进水中含有待测离子, 结合各种先进技术的水纯化流程也可去除这些污染物。

配备Elix® EDI电去离子水处理技术的Milli-Q® IX纯水系统可为Milli-Q® IQ 7000超纯水系统提供进水。此外, Milli-Q® IQ 7003/05/10/15纯水和超纯水系统产出的超纯水(进水为自来水)也适合用于IC法分析。



参考文献

1. Communities Official Journal of the European. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. 2020 eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj
2. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum.** [who.int/publications/item/9789241549950](https://www.who.int/publications/item/9789241549950)
3. Gilchrist ES, Healy DA, Morris VN, Glennon JD. A review of oxyhalide disinfection by-products determination in water by ion chromatography and ion chromatography-mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 2016; 942:12–22. doi.org/10.1016/j.aca.2016.09.006
4. CFR - Code of Federal Regulations Title 21. accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=165.110&SearchTerm=bottled%20water
5. National Primary Drinking Water Regulations | US EPA. [epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#two](https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#two)
6. COMMISSION DIRECTIVE 2003/40/EC of 16 May 2003 establishing the list, concentration limits and labelling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral water. eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003L0040&from=FR
7. Pfaff JD, Hautman DP, Munch DJ. Method 300.1: Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. *Stand Methods* 1999;1–40.

本文相关产品：

水纯化系统和解决方案	货号
Milli-Q® IQ 7000超纯水系统	ZIQ7000T0C
Milli-Q® IQ 7003纯水和超纯水系统	ZIQ7003T0C
Milli-Q® IQ 7005纯水和超纯水系统	ZIQ7005T0C
Milli-Q® IQ 7010纯水和超纯水系统	ZIQ7010T0C
Milli-Q® IQ 7015纯水和超纯水系统	ZIQ7015T0C
Millipak® 0.22 µm过滤器	MPGP002A1
参考标准品	货号
氟离子标准溶液, 离子色谱用, TraceCERT®, 1000 mg/L氟化物水溶液	77365
硝酸盐标准溶液, 离子色谱用, TraceCERT®, 1000 mg/L硝酸盐水溶液	74246
钾离子标准溶液, 离子色谱用, TraceCERT®, 1000 mg/L K ⁺ 水溶液	53337
钙离子标准溶液, 离子色谱用, TraceCERT®, 1000 mg/L Ca ²⁺ 的硝酸溶液	39865

欢迎登录我们的网站了解更多信息：

SigmaAldrich.cn

Merck KGaA
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, Germany

