

淋洗液发生器离子色谱测定饮用水中的溴酸盐*

许 珺¹, 梁卫玖¹, 程韶光², 陈玉兰¹ (1. 上海市长宁区疾病预防控制中心, 上海 200051;
2. 黄山市疾病预防控制中心, 安徽黄山 245000)

摘要:目的 建立淋洗液发生器电导抑制离子色谱测定饮用水中溴酸盐的方法。方法 应用美国 Dionex ICS-2100 型离子色谱仪、EGC-III 淋洗液自动发生器行离子色谱梯度淋洗法测定饮用水中溴酸盐, IonPac AS19 (4×250 mm), 淋洗液发生器在线产生 KOH, 梯度淋洗, 流速: 1.0 ml/min。结果 该法线性范围 $Y = -0.000\ 609\ 7 + 0.000\ 873\ 1X$, $r = 0.999\ 9$, 精密度高 ($CV\% < 1.5$), 样品加标平均回收率为 99.5%~100.8%, 最低检出限 0.50 $\mu\text{g/L}$ 。结论 离子色谱梯度淋洗法测定饮用水中溴酸盐操作简单、快速、灵敏, 可适用饮用水中溴酸盐的测定。

关键词: 淋洗液发生器; 离子色谱法; 饮用水; 溴酸盐

中图分类号: R123.1 文献标志码: A 文章编号: 1671-7414(2015)04-115-03

doi: 10.3969/j.issn.1671-7414.2015.04.033

Determination of Bromate in Drinking Water by Eluent Generator Ion Chromatography

XU Jun¹, LIANG Wei-jiu¹, CHENG Shao-guang², CHEN Yu-lan¹

(1. the Center for Disease Control and Prevention of Changning, Shanghai 200051, China;

2. the Center for Disease Control and Prevention of Huangshan, Anhui Huangshan 245000, China)

Abstract: **Objective** To establish the method for determination of bromate in drinking water by eluent generator suppressed conductivity ion chromatography. **Methods** Used application of American Dionex ICS-2100 ion chromatograph and EGC-III eluent automatic generator for ion chromatography gradient elution method to do determination of bromate in drinking water [IonPac AS19 (4×250 mm)]. Eluent generator produced KOH online, gradient elution, Flow rate: 1.0 ml/min. **Results** The method was linear in the range of $Y = -0.000\ 609\ 7 + 0.000\ 873\ 1X$, $r = 0.999\ 9$, high precision ($CV\% < 1.5$). The samples average of recovery was 99.5%~100.8%. The lowest detection limit was 0.50 $\mu\text{g/L}$. **Conclusion** Ion chromatography gradient elution method for the determination of bromate in drinking water was simple, rapid, and sensitive. It can be suitable for determination of bromate in drinking water.

Keywords: eluent generator; ion chromatography; drinking water; bromate

现阶段, 人们的生活方式注重营养健康, 改善饮水的质量已成为迫切的要求。我国的自来水消毒方式主要以二氧化氯消毒为主, 但瓶装水的消毒则部分采用臭氧消毒。溴酸盐是用臭氧对饮用水进行消毒时产生的一种消毒副产物。研究表明当人们终生饮用含有溴酸盐为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 或 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的饮用水时, 其致癌率分别为 10^{-4} 和 10^{-5} ^[1]。由于溴酸盐的致癌性, 各国政府和国际组织都制定了饮用水中溴酸盐的最大容许浓度。目前测定水中溴酸盐的检测方法主要有分光光度法、毛细管电泳法、紫外-离子色谱法和离子色谱-质谱联用法等^[2]。本研究采用离子色谱梯度淋洗法, 大体积进样, 操作简单、快速、灵敏、准确, 结果满意, 现报道如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 美国 Dionex ICS-2100 型离子色谱仪; Chromeleon 色谱工作站; EGC-III 淋洗液

自动发生器; Milli-Q 纯水系统, 电阻率为 18 m Ω ; 溴酸盐标准储备液购于美国 NSI Solutions 公司, 浓度为 1 000 mg/L; 溴化钾和氢氧化钠购置于中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 方法

1.2.1 标准储备溶液配制: 精确称量 1.31 g 溴酸盐, 加少量水溶解后倒入容量瓶(1 000 ml), 用水定容到容量瓶 1 000 ml 刻度后所得溶液定为溴酸盐的标准储备溶液(1.00 mg/ml); 精确称量 1.50 g 溴化钾, 加少量水溶解后倒入容量瓶(1 000 ml), 用水定容到容量瓶 1 000 ml 刻度后所得溶液定为溴化物的标准储备溶液(1.00 mg/ml)。

1.2.2 色谱条件: 色谱柱: IonPac AS19 (4×250 mm); 保护柱: IonPac AG19 (4×50 mm); 抑制器: ASRS ULTRA II 型; KOH 淋洗液由自动发生器 EGC-III 在线产生, 其梯度淋洗程序见表 1; 电导检测池温: 35℃; 柱温: 30℃; 进样量: 300 μl 。

* 作者简介: 许 珺(1980—), 女, 技师, 主要从事理化检验工作。

通讯作者: 梁卫玖, E-mail: yanxu479@sohu.com。

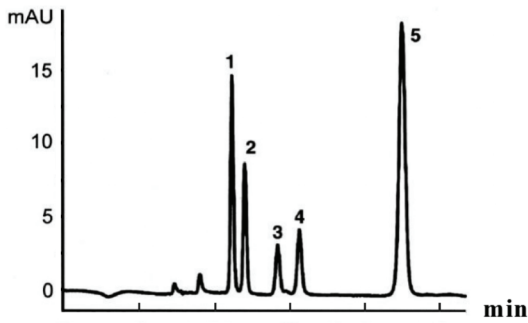
表 1 梯度淋洗程序

| 时间/min | 氢氧化钾浓度(mmol/L) |
|--------|----------------|
| 0.0 | 10.0 |
| 10.0 | 100 |
| 10.1 | 45.0 |
| 26.0 | 45.0 |
| 26.1 | 10.0 |
| 35 | 10.0 |

1.2.3 样品的测定:水样经 0.22 μm 滤膜过滤后直接测定。

2 结果

2.1 色谱分离情况 在“1.2.2”色谱条件下溴酸盐与氟离子、氯离子、硝酸盐氮、硫酸盐等多种离子完全分离,色谱图见图 1。



1:氟离子;2:溴酸盐;3:氯离子;4:硝酸盐氮;5:硫酸盐
图 1 饮用水中溴酸盐和干扰离子分离色谱图

2.2 标准曲线的绘制及检出限 将 BrO₃⁻ = 1 000 mg/L 的标准储备液取 5.00 ml 于 500 ml 容量瓶中定容,从中取 10.0 ml 于 100 ml 容量瓶,去离子水稀释至刻度,配制成 BrO₃⁻ 标准工作溶液 1.00 mg/L。再分别取 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00, 10.00 ml 于 6 个 100 ml 容量瓶中,去离子水稀释至刻度,配制成浓度为 5.00, 10.0, 20.0, 40.0, 80.0, 100 μg/L 的溴酸盐标准溶液。按“1.2.2”项下色谱条件,直接进样测定,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,得到溴酸盐的回归方程:Y = 81.317X - 60.976, 相关系数 r = 0.999 9。在 5.00~100 μg/L 浓度范围内,线性良好,见图 2。方法检出限以信噪比三倍(S/N)计算,溴酸盐为 0.50 μg/L。

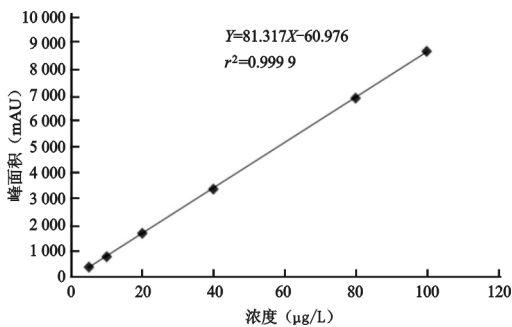


图 2 溴酸盐的标准曲线图

2.3 精密度试验 对饮用水中加入 5.00, 40.0, 80.0 μg/L 的溴酸盐标准液,分别连续进样 6 次进行分析, CV 均 < 1.5%, 说明本法精密度高,符合方法学的要求,结果见表 2。

表 2 精密度试验结果

| 标准样品 | 测定浓度(μg/L) | | | | | | CV |
|----------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 浓度(μg/L) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | (%) |
| 5.00 | 5.01 | 4.99 | 5.04 | 5.10 | 5.13 | 4.97 | 1.25 |
| 40.0 | 39.28 | 39.17 | 38.78 | 39.29 | 39.81 | 38.70 | 1.03 |
| 80.0 | 0.15 | 79.79 | 80.15 | 79.67 | 79.32 | 79.69 | 0.44 |

2.4 加标回收率 为了验证该方法的准确性,对自来水及市售瓶装矿泉水 2 个样品进行了加标回收试验,两种样品的加标回收率均在 92.0%~105.0%之间,达到了分析的要求,该方法有较高的准确度,结果见表 3。

表 3 两种样品加标回收率的比较

| 样品 | 试样测定值 (μg/L) | 加标浓度 (μg/L) | 加标试样测定值 (μg/L) | RSD (%) | 回收率 (%) |
|-----|-----------------|----------------|-------------------|------------|------------|
| 自来水 | 未检出 | 5.00 | 4.60 | 2.5 | 92.0 |
| | | 10.0 | 9.58 | 2.9 | 95.8 |
| | | 15.0 | 14.1 | 2.3 | 94.0 |
| 矿泉水 | 5.38 | 5.00 | 10.4 | 1.8 | 100.4 |
| | | 10.0 | 15.1 | 2.8 | 97.2 |
| | | 15.0 | 19.5 | 2.4 | 94.1 |

2.5 样品的测定 采用本方法对上海市不同区的自来水样进行检测,溴酸盐均未检出,对 5 种市售瓶装水进行检测,其中 3, 4 号检出 BrO₃⁻ 离子,但含量未超出 WHO 规定的最大容许浓度,结果见表 4。

表 4 不同地区自来水及市售矿泉水溴酸盐含量检测结果

| 样品 | 溴酸盐含量(μg/L) | 样品 | 溴酸盐含量(μg/L) |
|-----|-------------|---------|-------------|
| 黄浦区 | 未检出 | 瓶装水 1 号 | 未检出 |
| 徐汇区 | 未检出 | 瓶装水 2 号 | 未检出 |
| 长宁区 | 未检出 | 瓶装水 3 号 | 8.53±0.91 |
| 闵行区 | 未检出 | 瓶装水 4 号 | 6.44±0.72 |
| 金山区 | 未检出 | 瓶装水 5 号 | 未检出 |

3 结论 淋洗液发生器离子色谱测定饮用水中的溴酸盐基本原理为水样中的溴酸盐随氢氧化钾淋洗液进入阴离子交换分离系统,根据分离对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸,而淋洗液则转化成低电导率的水,由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率,以保留时间定性,峰面积或峰高定量^[3]。本研究采用该法对上海市 5 个区及 5 种市售矿泉水进行溴酸盐检测,上海市不同区的自来水均未检出溴酸盐,对 5 种市售瓶装水中 3, 4 号检出 BrO₃⁻ 离子,但含量未超出 WHO 规定的最

大容许浓度,为市民饮水提供了依据,同时,淋洗液发生器离子色谱法的精密度试验、加标回收率试验表明,该法具有较高的准确度和精密度,能够满足饮用水中溴酸盐的检测。

文献报道^[4~6], IonPac AS19 是高容量、亲水性强的阴离子交换柱,能够很好的分离水样中的各种阴离子和溴酸盐,同时,本法选用淋洗液自动发生器 EGC-III,在线产生高纯度 KOH,配合阴离子捕获柱 CR-ATC 而大幅度降低了本底电导(0.6 μ S 左右),梯度淋洗时无基线漂移,水负峰小,此外,研究中还发现,对碳酸盐淋洗液须每次手工配制,避免存在试剂杂质干扰、配制溶液和操作等误差。适当的分析条件既可改善分离效果,又能缩短分析时间,提高仪器的灵敏度^[7]。淋洗液浓度、时间及流速直接决定着能否将测定组分与共存的离子有效分离。在参考范围值内随着淋洗液流速的下降,溴酸根离子的分离度不断提高,但测试时间随之增长^[8]。该实验采用 KOH 梯度淋洗,淋洗液的浓度由电流和流速控制,使梯度混合的精确度提高,通过优化梯度条件选择了最佳的梯度淋洗程序,结果表明可以提高分离度,能有效地缩短分析时间,可达到最佳分离效果。

参考文献:

- [1] 史亚利,蔡亚岐,刘京生,等.大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐[J].分析化学,2005,33(8):1077-1080.
Shi YL, Cai YQ, Liu JS, et al. Determination of bromate in drinking water by ion chromatography with large volume direct injection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(8): 1077-1080.
- [2] 刘海波.自来水中溴酸盐检测方法研究[D].齐齐哈尔:齐齐哈尔大学,2012.
Liu HB. Study on the detection of bromate in drinking water[D]. Qiqihaer: Qiqihaer University, 2012.
- [3] 龚文杰,马建明.淋洗液在线发生离子色谱法检测饮用水中痕量溴酸盐和溴化物研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(7):1290-1292.
Gong WJ, Ma JM. Determination of bromate and bromide residues in drinking water by ion chromatography on line eluent generator[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(7): 1290-1292.
- [4] 杨蕾,侯英,王保兴,等.梯度淋洗/离子色谱法对烟草及烟草制品中7种无机阴离子的快速测定[J].分析测试学报,2010,29(2):165-170.
Yang L, Hou Y, Wang BX, et al. Determination of seven inorganic anions in tobacco and tobacco products using gradient elution/ion chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(2): 165-170.
- [5] 崔悦,张桃英,屈飞飞.饮用水中溴酸盐的离子色谱测定法[J].职业与健康,2011,27(17):1965-1966.
Cui Y, Zhang TY, Qu FF. Determination of bromate in water by ion chromatography[J]. Occupation and Health, 2011, 27(17): 1965-1966.
- [6] 邓芳铁,杨占涛.云南芒市地区常用饮用水水质检测与分析[J].云南民族大学学报(自然科学版),2010,19(4):298-300.
Deng FY, Yang ZT. Testing and analysis of the commonly used drinking-water quality in Mangshi area of Yunnan[J]. Journal of Yunnan University of Nationalities(Natural Sciences Edition), 2010, 19(4): 298-300.
- [7] 陈海兰,叶明立,朱岩.离子色谱-梯度淋洗柱后衍生紫外检测法测定面制品中溴酸盐[J].中国食品学报,2010,10(2):221-225.
Chen HL, Ye ML, Zhu Y. Determination of bromate by gradient ion chromatography-postcolumn derivatization and UV detection[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2010, 10(2): 221-225.
- [8] 楼颖伟,郑建珍.直接进样离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐[J].上海预防医学,2012,24(12):691-693.
Lou YW, Zheng JZ. Determination of bromate in drinking water by direct injection ion chromatography[J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2012, 24(12): 691-693.

收稿日期:2014-09-28
修回日期:2015-03-16