

【论著】

# 离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐

陆幽芳, 宋 伟\*, 张立辉, 马永建, 陈守建  
(江苏省疾病预防控制中心, 南京 210009)

【摘要】 目的:建立一种简单快速,采用直接大体积进样,电导检测饮用水中痕量溴酸盐的高效离子色谱法(HPIC)。方法:选用 IonPac AS19 型分析柱,10~35 mmol/L 的 KOH 淋洗液梯度淋洗,流速为 1.0 ml/min,进样体积为 500  $\mu$ l,抑制型电导检测器。结果:本法精密度好( $r=0.9998$ ),回收率为 87.2%~136.6%,检出限为 0.68  $\mu$ g/L。结论:该方法操作简单、快速、灵敏度高、重现性好。  
【关键词】 离子色谱法;溴酸盐;饮用水  
【中图分类号】 R123.1 【文献标识码】 A 【文章编号】 1004-8685(2005)11-1298-03

## Determination of bromate in water by ion chromatography

Lu You-fang, Song Wei\*, Zhang Li-hui, Ma Yong-jian, Chen Shou-jian  
(Jiangsu Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 210009, China)

【Abstract】 Objective: To develop a method for the determination of trace bromate in drinking water by high performance ion chromatography (HPIC) with large volume direct injection. Methods: The separation of the bromate was achieved on IonPac AS19 analytical column with 10~35 mmol/L KOH as gradient eluent and flow rate of 1.0 ml/min and injection volume of 500  $\mu$ l and suppressed conductivity detector. Results: This method had good relativity ( $r=0.9998$ ) and good precision ( $RSD<4.0\%$ ). The average recoveries of samples were 87.2%~136.6%, the detection limit of bromate was 0.68  $\mu$ g/L. Conclusion: Its advantages are simple operation, speediness, high sensitivity, good repeatability.  
【Key words】 Ion chromatography; Bromate; Drinking water

为减少和防治水处理中氯消毒产生有害副产物卤代烃,许多水厂和瓶装水、桶装水生产过程中已开始使用臭氧消毒,臭氧有较强的氧化能力,消毒作用快速、彻底,但也带来了一些问题。溴酸盐是公共饮用水体系采用臭氧消毒过程中与其中的溴化物产生的一类无机消毒副产物。研究表明,溴酸盐被认为是动物和人类的致癌物质<sup>[1]</sup>,被国际癌症研究机构(IARC)定为 2B 级的潜在致癌物。当人长期饮用含 5.0  $\mu$ g/L 溴酸盐的水时,其致癌率为  $10^{-4}$ ;饮用含 0.5  $\mu$ g/L 溴酸盐的水时,其致癌率为  $10^{-5}$ <sup>[2]</sup>。溴酸盐在高剂量时具有遗传毒性<sup>[3]</sup>。1993 年,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中的溴酸盐最大容许浓度为 25  $\mu$ g/L,美国国家环保局(EPA)规定为 10  $\mu$ g/L<sup>[2]</sup>。建立适合我国的标准和标准检验方法已受到各方面的重视和关注。根据 2004 年全国生活饮用水标准检验方法科研协作第 23 次会议议定的协作任务,本文报告了对饮用水中溴酸盐的离子色谱测定方法所进行的研究。

### 1 材料与方

#### 1.1 工作原理

它是基于发生在流动相和键合在离子交换树脂基质上的交换基团之间的离子交换过程,特殊的高比表面积、高容量分析柱和梯度淋洗技术,使复杂机体中微量溴酸盐得到有效分

离。电导检测器检测流动相中各组分的电导值而得到其浓度。

#### 1.2 仪器与试剂

Dionex IC S2000 型离子色谱仪,配有 EG40 淋洗液自动发生器;AS40 自动进样器;DS6 型电导检测器;Chromeleon6.50 色谱工作站;IonPac AS19 型分析柱(250 mm  $\times$  4 mm);IonPac AG19 型保护柱(50 mm  $\times$  40 mm);ASRS-ULTRA 阴离子抑制器;Millipore 型超纯水系统。KBrO<sub>3</sub>(工作基准试剂)购自天津市化学试剂研究所,饮用水购自南京当地超市,所用试剂均用电阻率为 18.2 M $\Omega$  的超纯水配制。

#### 1.3 标准溶液

配制 1 000 mg/L 的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 标准储备液,在 4℃ 条件下避光保存。

#### 1.4 色谱条件

淋洗液:淋洗液由 EG40 淋洗液自动发生器在工作中自动产生,梯度淋洗程序见表 1。流速:1.0 ml/min;进样体积:500  $\mu$ l。

表 1 梯度淋洗程序

时间(min)	KOH 浓度(mmol/L)
0.0	10.0
9.3	10.0
30.0	35.0
30.1	10.0

【基金项目】 全国生活饮用水标准检验方法科研项目  
【作者简介】 陆幽芳,女,副主任技师。  
\* 东南大学医学院 2004 届研究生



2 结果与讨论

2.1 色谱条件和保留时间的选择

2.1.1 色谱柱的选择 溴酸盐是饮用水臭氧消毒副产物,水处理用臭氧消毒,可能产生  $\mu\text{g/L}$  级浓度的溴酸盐。因此分析饮用水中的痕量溴酸盐时,需要具有高柱容量的分析柱,而且选用的方法要对溴酸盐有较高的灵敏度、较低的检出限。AS19 柱可以轻松完成饮用水中低  $\mu\text{g/L}$  级浓度溴酸盐的测定,AS19 柱用高容量树脂(350 ueq/column)优化柱子对溴酸盐的选择性。固定相由新型超多接枝阴离子交换缩聚物组成,通过静电作用吸附在大孔聚合物基质的表面。这种聚合物亲水性非常好,因此对  $\text{OH}^-$  淋洗液选择性很好,可以使用较低浓度的淋洗液。不需要样品前处理或预浓缩,结合抑制型电导检测器,大体积进样<sup>[4]</sup>。用 AS19 柱分析溴酸盐符合 U. S. EPA Methods 300.0 等有关国际标准的要求。

2.1.2 淋洗液的选择 AS19 柱的推荐淋洗液发生器是由无需化学试剂的离子色谱(RFIC)淋洗液在线产生系统提供的,通过水电解法产生  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}^+$ ,与树脂中已经结合的  $\text{K}^+$  或  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{KOH}$  或  $\text{HCl}$ ,成为淋洗液,这种方法减少了  $\text{OH}^-$  因空气中  $\text{CO}_2$  干扰使基线不稳、背景改变的情况,没有碳酸盐的污染,克服了碳酸盐的背景电导对检测灵敏度的影响,同时所产生的  $\text{KOH}$  浓度可以通过电流进行控制很容易地进行梯度淋洗。这样,可以减小梯度分析时的基线漂移,得到较好的保留时间重现性,较低的背景电导和检出限<sup>[4]</sup>。

2.1.3 梯度淋洗 梯度淋洗给色谱分离带来很大的方便,但离子色谱电导检测器是一种总体性质的检测器,因此梯度淋洗一般只在含氢氧根离子的淋洗液中采用抑制电导检测时才能实现。采用梯度淋洗技术可以提高分离度、缩短分析时间、降低检测限,它对于复杂混合物,特别是保留强度差异很大的混合物的分离是极为重要的手段。

2.1.4 保留时间 配制 4 种 DBP 阴离子( $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ )浓度为  $100 \mu\text{g/L}$ ,其它离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )浓度为  $1 \text{ mg/L}$ ,各个阴离子的出峰时间见图 1。

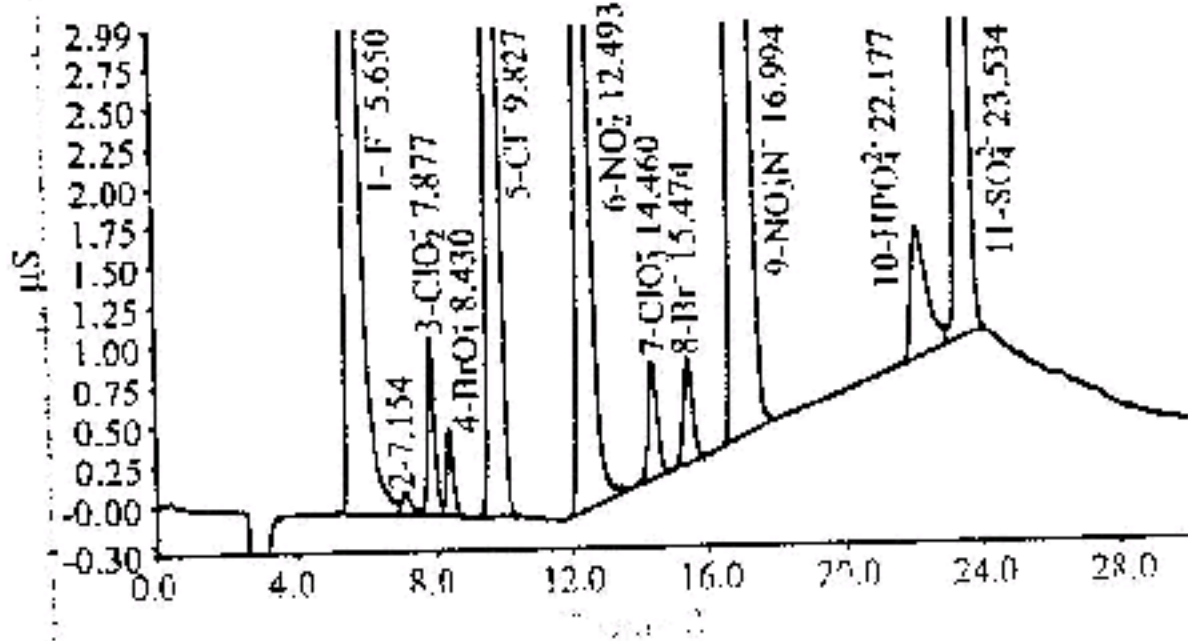


图 1 各个阴离子标准溶液的色谱图

2.2 工作曲线及线性关系

配制了 5 个浓度的溴酸盐标准溶液,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标作图,得到工作曲线。结果见表 2。由表 2 可知,在  $1 \sim 100 \mu\text{g/L}$  范围内具有良好的线性关系。线性方程为  $Y=0.0012X-0.0015$ , $r=0.9998$ 。

表 2 工作曲线

浓度( $\mu\text{g/L}$ )	5	10	25	50	100
面积( $\mu\text{S} \times \text{min}$ )	0.0050	0.0101	0.0272	0.0553	0.1150

2.3 方法的精密度

配制了  $5, 40, 80 \mu\text{g/L}$  3 个浓度的溴酸盐标准溶液,分别平行进样 6 次。结果见表 3。由表 3 可知,3 个浓度的溴酸盐 RSD 分别为 3.8%、1.7%、1.0%。相对标准偏差均小于 10%,随着  $\text{BrO}_3^-$  浓度的逐渐升高,RSD 逐渐变小。精密度达到了分析的要求,本方法重现性好。

表 3 方法精密度

浓度( $\mu\text{g/L}$ )	测定值( $\mu\text{g/L}$ )						RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	
5	5.77	5.40	5.76	5.98	5.54	5.90	3.8
40	42.18	41.54	43.54	42.07	42.29	42.96	1.7
80	85.70	86.61	87.94	86.78	87.99	86.61	1.0

2.4 样品加标回收率

用纯水、自来水、矿泉水 3 个样品,每个样品分别配制  $5, 40, 80 \mu\text{g/L}$  3 个加标溶液,分别平行进样 3 次。结果见表 4。由表 4 可知,平均回收率在 87.2%~136.6% 之间。

表 4 样品加标回收率( $n=3$ )

样品	本底值( $\mu\text{g/L}$ )	加标量( $\mu\text{g/L}$ )	测定值( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)
纯水	未检出	5	6.16	123.1
		40	43.36	108.4
		80	88.69	110.9
自来水	未检出	5	6.83	136.6
		40	42.98	107.4
		80	86.13	107.7
矿泉水	7.44	5	11.80	87.2
	24.50	40	60.44	89.8
	24.50	80	105.31	101.0

2.5 方法检出限

配制了  $5 \mu\text{g/L}$  的标准溶液来计算方法检出限,平行进样 7 次。由方法检出限  $= t_{(0.01,6)} \cdot \text{SD}$  来计算, $t$  为 0.01 概率水平,自由度为 6 的单侧  $t$  值,为 3.143;SD 为批内标准偏差,此法溴酸盐的方法检出限为  $0.68 \mu\text{g/L}$ 。由定量检出限  $= 5\text{RSD} \cdot C$  来计算,RSD 为批内相对标准偏差; $C$  为标准溶液浓度,此法溴酸盐的定量检出限为  $0.94 \mu\text{g/L}$ 。

2.6 离子共存干扰试验

氯离子和亚氯酸盐出峰时间与溴酸盐相近,当它们浓度较大时可能影响溴酸盐的出峰。有文献称,溴酸盐遇到亚氯酸盐时会分解<sup>[5]</sup>。为此,我们做了如下干扰试验:

2.6.1 氯离子的干扰 配制了氯离子浓度分别为  $20, 50, 100 \text{ mg/L}$  及 4 种 DBP 阴离子浓度均为  $100 \mu\text{g/L}$  的 3 个混合标准样品进样测定,在谱图上  $\text{Cl}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  分离良好,不存在干扰。

2.6.2 亚氯酸盐的干扰 配制了亚氯酸盐浓度为  $1.0 \text{ mg/L}$ ,溴酸盐浓度分别为  $5, 10, 25, 50 \mu\text{g/L}$  的 4 个混合标准溶液进行测定,浓度为  $5, 10 \mu\text{g/L}$  的溴酸盐溶液未能检出,其它均能检出,但峰分离不理想,有覆盖现象。然后又配制了亚氯酸盐



浓度分别为 500、250、200、100  $\mu\text{g/L}$ , 溴酸盐浓度分别为 5、10  $\mu\text{g/L}$  的 8 个混合标准溶液进行测定, 发现, 亚氯酸盐浓度为 200  $\mu\text{g/L}$  时, 图谱上与溴酸盐仍不能得到良好分离, 见图 2, 当亚氯酸盐浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  时, 分离良好, 溴酸盐含量没有明显的变化, 说明亚氯酸盐对溴酸盐的影响不大。

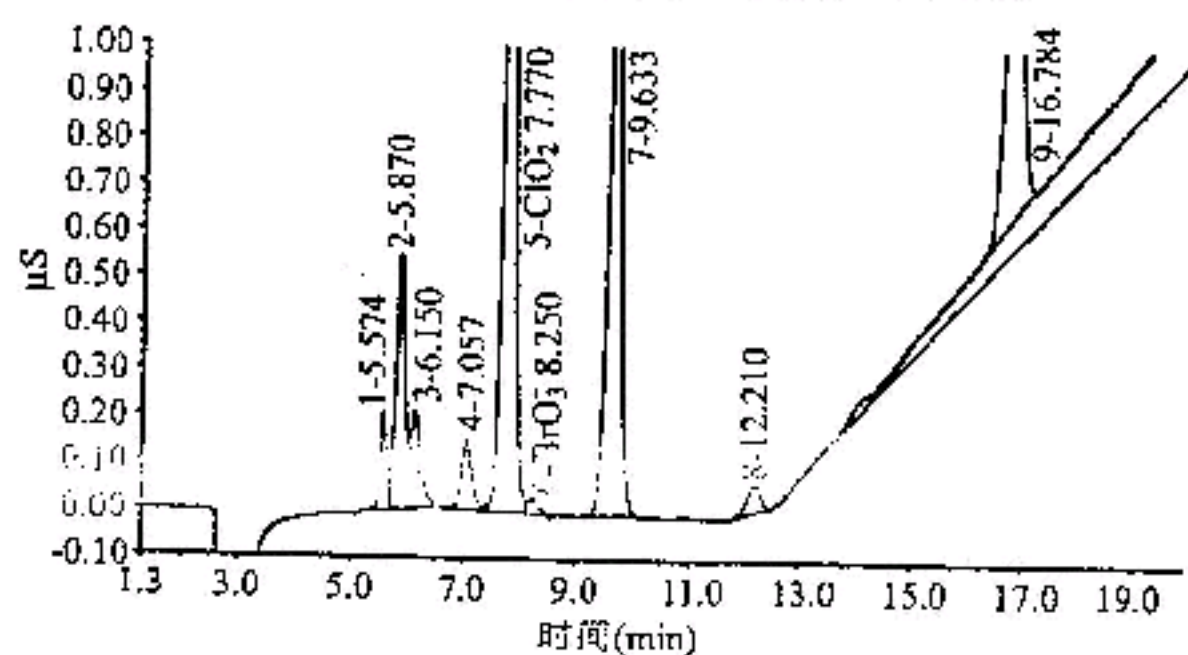


图 2  $\text{ClO}_2^-$  (200  $\mu\text{g/L}$ )、 $\text{BrO}_3^-$  (5  $\mu\text{g/L}$ ) 的混合标准溶液色谱图

### 2.7 样品测定

本次实验对南京本地自来水及从超市购买的 8 种瓶装饮用水共 9 个样品进行平行两次测定。结果见表 5。

表 5 样品检测结果

样品名称	$\text{BrO}_3^-$ ( $\mu\text{g/L}$ )
本地自来水	未检出
矿物质水 1	24.48、24.51
纯净水 2	未检出
纯净水 3	未检出
蒸馏水 4	未检出
矿物质水 5	未检出
饮用天然水 6	未检出
饮用水 7	6.88、6.18
纯净水 8	未检出

从表 5 可知, 矿物质水 1 和饮用水 7 均检出了溴酸盐, 其

含量均未超过 WHO 所规定的最大容许浓度, 但有一定的潜在致癌性。饮用水 7 的色谱图见图 3。

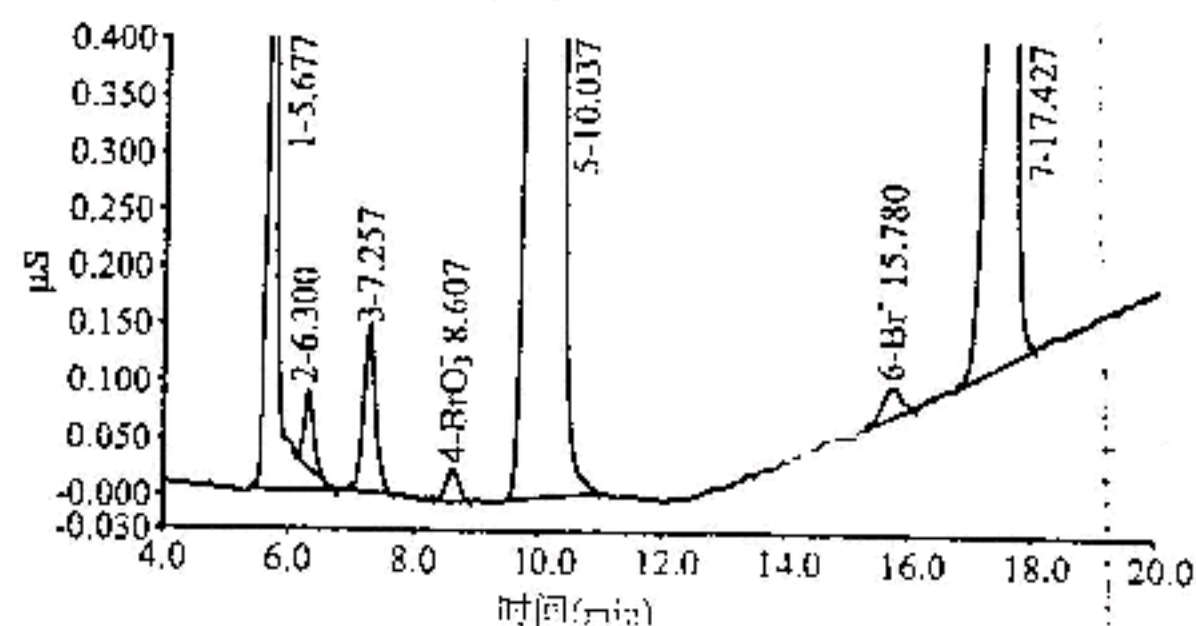


图 3 饮用水 7 色谱图

### 3 小结

本法采用以 KOH 为淋洗液的梯度淋洗离子色谱法, 直接大体积进样分析饮用水中的痕量溴酸盐含量, 具有操作简单、快速、灵敏度高、重现性好等优点, 可应用于饮用水中痕量溴酸盐的检测分析。

### 【参考文献】

- [1] Kurokawa Y, Maekawa A, Takahasahi M. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate—a new renal carcinogen[J]. Environ Health Perspect, 1990, 87:309.
- [2] R Michalski. Inorganic oxyhalide by-products in drinking water and ion chromatographic determination methods[J]. Polish J Environ Studies, 2005, 14(3):258.
- [3] 魏建荣, 王振刚. 饮水中消毒副产物研究进展[J]. 卫生研究, 2004, 33(1):116.
- [4] 刘京生. 新型高容量阴离子交换柱—IonPac AS19[J]. 戴安产品通讯, 2004, 23(4):480-482.
- [5] 曾力. 离子色谱法测定饮用水中无机消毒副产物[J]. 分析测试学报, 2004, 23(2):80.

(收稿日期: 2005-09-12)

## 安捷伦科技在亚洲推出 Agilent TC 和 Agilent HC 反相高效液相色谱柱

优质性价比, 针对环保、食品安全及包括中药在内的药品应用研发

【本刊讯】2005 年 10 月 20 日, 北京全球领先的跨国高科技公司安捷伦科技(NYSE:A)今天宣布正式向中国市场推出 Agilent TC 和 Agilent HC 反相高效液相色谱(HPLC)柱。最新的色谱柱拥有卓越性能、持久耐用等特点, 称心价格, 有助于满足整个亚洲—包括政府和工业设施在内的多种实验室分析和预算需求。

HPLC 用于分离、分析各种化合物, 包括合成和天然产品、药品和毒素。Agilent TC 和 Agilent HC 反相高效液相色谱柱是为了满足广泛的应用范围而研制的, 例如环境分析、食品安全和包括中药在内的药品质量监控。

安捷伦科技公司生命科学与化学分析事业部大中国区总经理牟一萍表示: “安捷伦承诺开发各种分析工具, 协助中国科学家获取最有价值、最可靠的研究成果。无论提供何种样品、基质如何复杂, Agilent TC 和 Agilent HC 反相高效液相色谱柱都可以在相当长的使用时间内提供高分离度和高重现性的分析效果。我们在价格、研发、质量控制测试和生产制造方面的竞争优势使我们有信心满足用户对于高质量产品、优质服务和技术支持方面的严格要求。”

Agilent TC 和 Agilent HC 反相高效液相色谱柱目前有两种类型: 通用碳载量或高碳载量。所有的色谱柱都提供较大的表面积和 pH 范围, 能够对各种极端复杂的样品进行分析。Agilent TC 和 Agilent HC 反相高效液相色谱柱具有持久的性能, 整个使用期间几乎不需要进行任何维护, 可与所有标准高效液相色谱仪配合使用, 且丝毫不影响使用质量及可靠性。