

饮用水中痕量溴酸盐的测定研究

黄晓霞 王春英

(嘉应学院化学与环境学院,广东 梅州 514015)

摘要 选用 IonPac AS19 阴离子分析柱,以 KOH 为淋洗液梯度淋洗,对大体积进样直接测定饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱方法进行了条件优化。结果表明,在优化好的色谱条件(即电流 87 mA、淋洗液流速为 1.00 mL/min、梯度淋洗)下,在 BrO_3^- 为 2.0~100.0 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度范围内,峰面积与浓度呈良好的线性关系($r=0.999\ 6$),测定的精密度高。采用该方法测定市售瓶装水样品中的痕量 BrO_3^- ,样品的平均加标回收率为 95.91%~105.50%。该方法操作简单, BrO_3^- 的分离效果好,可与常见阴离子实现同时分析,且测定精密度高,可作为饮用水中痕量溴酸盐的测定方法。

关键词 离子色谱 溴酸盐 饮用水

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.01.014

Study on the determination of trace bromate in drinking water HUANG Xiaoxia, WANG Chunying. (School of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou Guangdong 514015)

Abstract: To optimize a large volume direct injection ion chromatography method for conductivity detection of bromate in drinking water, the IonPac AS19 column with KOH as gradient eluent was selected and used. The results showed that under the optimal chromatographic conditions (electric current 87 mA, leacheate's flow rate 1.00 mL/min, gradient elution), the correlation coefficient between peak area and bromate concentration was 0.999 6 when the bromate ranged from 2.0 to 100.0 $\mu\text{g/L}$. The method was used for the analysis of trace bromate in commercially available bottled water, with the average recoveries were between 95.91%-105.50%. The method was simple, accurate, sensitive and applicable for the determination of trace bromate in drinking water.

Keywords: ion chromatography; bromate; drinking water

溴酸盐是用臭氧或二氧化氯等消毒剂对饮用水进行消毒时产生的一种副产物,已被国际癌症研究机构列为“2B级”潜在致癌物^[1]。研究表明,当人体终身饮用含溴酸盐量分别为 5.0、0.5 $\mu\text{g/L}$ 的饮用水时,其致癌危险度分别为 10^{-4} 、 10^{-5} ^[2]。许多国家在制定水质标准时已开始关注溴酸盐的含量,同时很多的研究将关注重点转向了饮用水中溴酸盐的检测^[3-6]。离子色谱法用于分析各种样品中的阴离子时具有其他方法无法比拟的优势,如选择性好、灵敏度高、可多离子同时分析等^[7]。美国环境保护署(EPA)已将离子色谱法列为测定溴酸盐的标准方法^[8]。饮用水中溴酸盐的含量通常都较低,为 $\mu\text{g/L}$ 级,测定方法主要有直接进样抑制型电导检测离子色谱法、柱后衍生光度检测离子色谱法和离子色谱—电感耦合等离子体质谱联用法。而柱后衍生光度检测离子色谱法的操作复杂,离子色谱—电感耦合等离子体质谱联用法的设备昂贵,导致这些方法都难以推广^[9]。而对于不同型号的离子色谱仪,因

选用的色谱柱、淋洗液等条件不同,导致溴酸盐的分离和检测效果各异^[10-13]。

本研究采用美国戴安抑制型离子色谱仪,选用 IonPac AS19 型阴离子交换柱,以 KOH 为淋洗液,对离子色谱法测定的主要影响因素进行了讨论,建立了直接大体积进样测定饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱法,它与现有《生活饮用水卫生标准检验方法》(GB/T 5750—2006)和《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538—2008)中要求的色谱条件有不同之处,具有操作简单、检出限低、精密度高等特点,可作为饮用水中痕量溴酸盐的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dionex ICS900 型离子色谱仪(美国戴安公司),配有 RFC30 淋洗液自动发生器;DS5 型电导检测器;Chromeleon7.0 色谱工作站;IonPac AS19 型分析柱($\Phi\ 4\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$);IonPac AG19 型保护柱(Φ

第一作者:黄晓霞,女,1976年生,硕士,高级实验师,研究方向为环境监测和废水处理。

4 mm×50 mm); ASRS-300 4 mm 阴离子抑制器。

KBrO₃(工作基准试剂); 所用试剂均用电阻率为 18.2 MΩ 的超纯水(UPW-20N 型超纯水系统)配制。

1.2 色谱条件及优化

进样体积 500 μL, 运行时间 23 min, 淋洗液浓度梯度见表 1。以保留时间定性, 以峰面积工作曲线定量。

表 1 梯度淋洗程序
Table 1 Gradient eluent process

时间/min	KOH/(mmol·L ⁻¹)
0~10	10.0
10~18	35.0
18~23	10.0

通过改变色谱条件(包括电流量、淋洗液流速、等浓度淋洗和梯度淋洗), 选择 BrO₃⁻ 分析所适合的最佳条件。

1.3 标准溶液的配制

用 KBrO₃ 配置 1 000.0 mg/L 的 BrO₃⁻ 标准储备液, 在 4 ℃ 以下避光保存。使用时用超纯水稀释为 10.0 mg/L 的 BrO₃⁻ 标准工作溶液, 再用超纯水将 BrO₃⁻ 标准工作溶液稀释成 2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、30.0、50.0、75.0、100.0 μg/L 的标准系列溶液。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化结果

2.1.1 电流量的选择

选取 100.0 μg/L 的 BrO₃⁻ 标准溶液, 改变电流大小(87~140 mA), 淋洗液流速选定为 1.00 mL/min, 淋洗结果如表 2 所示。

表 2 不同电流量下的色谱分离结果
Table 2 Chromatographic separation results under different current

电流量/mA	保留时间/min	测定量/(μg·L ⁻¹)	峰面积	峰高
87	9.053	97.603 8	0.120 3	0.573
96	8.707	96.974 2	0.119 6	0.537
104	8.710	99.209 3	0.122 3	0.548
122	8.693	98.862 6	0.121 9	0.548
140	8.700	98.884 2	0.121 9	0.542

由表 2 可以看出, 随着电流量的增加, BrO₃⁻ 的保留时间有所减少。不同电流量下, 保留时间、测定量、峰面积和峰高的相对标准偏差分别为 1.73%、0.98%、0.97%、2.52%。可见, 在淋洗液浓度和流速一定的条件下, 电流量对 BrO₃⁻ 色谱分离的影响不大。

2.1.2 淋洗液流速的选择

淋洗液流速直接决定待测离子的色谱分离效果, 能否将待测离子与共存离子有效分离是准确检

测的关键^[14]。分别选取电流量 87 mA(淋洗液流速在 0.80~1.00 mL/min)和电流量 104 mA(淋洗液流速在 0.80~1.15 mL/min), BrO₃⁻ 标准溶液质量浓度为 100.0 μg/L, 考察淋洗液流速对色谱分离效果的影响, 结果分别见表 3 和表 4 所示。

表 3 电流量为 87 mA 时淋洗液流速的影响
Table 3 Effect of the eluent flow rate under the current of 87 mA

流速/(mL·min ⁻¹)	保留时间/min	峰面积	峰高
0.80	10.773	0.138 9	0.533
0.90	9.637	0.128 3	0.544
1.00	9.053	0.120 3	0.573

表 4 电流量为 104 mA 时淋洗液流速的影响
Table 4 Effect of the eluent flow rate under the current of 104 mA

流速/(mL·min ⁻¹)	保留时间/min	峰面积	峰高
0.80	10.740	0.145 3	0.543
0.90	9.600	0.135 5	0.564
1.00	8.650	0.119 7	0.528
1.10	7.923	0.115 5	0.543
1.15	7.647	0.115 7	0.536

由表 3 和表 4 可见, 随着淋洗液流速的增加, BrO₃⁻ 的保留时间随之减少, 可见通过改变淋洗液流速可以缩短待测离子的保留时间, 提高分析效率, 使之能在较短的时间内获得最佳的分离效果^[15]。淋洗液流速和保留时间之间存在反比关系, 但是流速的增加受分离柱最大操作压力的限制^[16], 所以在实验过程中, 当电流量为 87 mA、淋洗液流速大于 1.00 mL/min 或电流量 104 mA、流速大于 1.20 mL/min 时, 离子色谱仪因为超过所限定的压力上限而停止运行。这也表明了淋洗液流速并非越快越好, 随着流速的增加, 泵的压力会明显升高, 若离子色谱仪长时间在高压下工作, 会缩短泵的使用寿命, 同时造成检测灵敏度下降及分离度降低, 不利于仪器保护。只有选取适当的淋洗液流速, 才能保证实验仪器的正常运作。在流动相固定之后, 应选择最佳分离度和最短分析时间的流速^[17]。综合考虑检测灵敏度、分析时间及分离柱压力等因素, 以下选择电流量为 87 mA、淋洗液流速为 1.00 mL/min 进行测定。

2.1.3 淋洗方式的影响

选用质量浓度分别为 5.0、10.0、25.0、50.0、75.0、100.0 μg/L 的 BrO₃⁻ 标准溶液, 在电流量为 87 mA、淋洗液流速为 1.00 mL/min 的条件下分别进行梯度淋洗和等度(KOH 为 10.0 mmol/L)淋洗实验, 结果如图 1 和图 2 所示。实验得到梯度淋洗和等度淋洗的线性回归方程分别为 $y = 0.001\ 3x - 0.001\ 4$ 、 $y = 0.001\ 2x - 0.002\ 3$ (y 为峰面积、 x 为

BrO_3^- 浓度), r 均为 0.999 4。

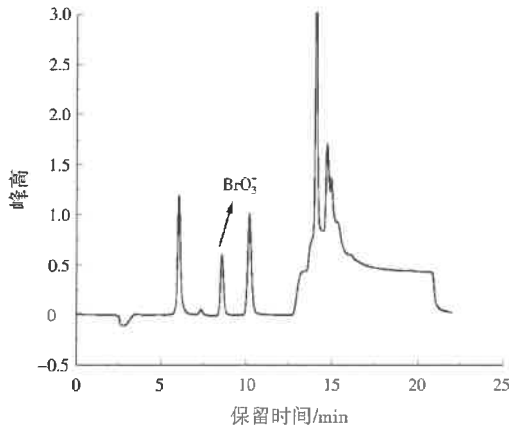


图 1 梯度淋洗程序下 BrO_3^- 的色谱分离结果
 Fig.1 The chromatograms of bromate in the gradient elution program

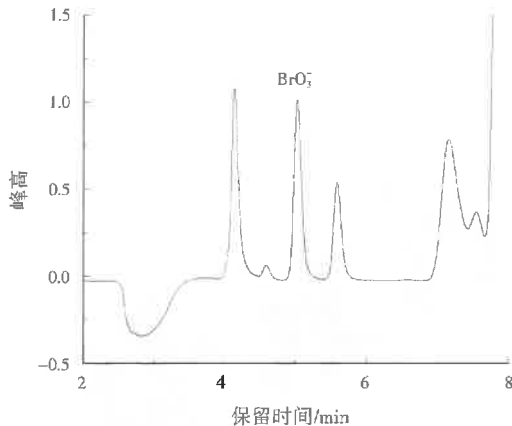


图 2 等度淋洗程序下 BrO_3^- 的色谱分离结果
 Fig.2 The chromatograms of bromate in the eluent of isoconcentration program

对比图 1 和图 2 可知,等度淋洗时 BrO_3^- 的保留时间会相应提前,但与杂质峰的分离效果显然没有梯度淋洗好,若有更多的阴离子(如 F^- 、 ClO_2^- 、 Cl^- 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})需要测定分析,则需选择梯度淋洗程序方可达到样品组分的完全分离。

2.2 线性范围

在已优化好的色谱条件(即电流量 87 mA、淋洗液流速为 1.00 mL/min、梯度淋洗)下,配制一系列浓度(9 个)的 BrO_3^- 标准溶液进行实验。结果表明,在 BrO_3^- 为 2.00~100.0 $\mu\text{g/L}$ 的低质量浓度范围内,峰面积与浓度呈良好的线性关系($r=0.999\ 6$),线性回归方程为 $y=0.001\ 3x-0.001\ 1$ 。

2.3 精密度实验

配制 15.0、30.0 $\mu\text{g/L}$ 的 BrO_3^- 标准溶液,分别平行进样 6 次,测定结果如表 5、表 6 所示。

表 5 15.0 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- 的精密度实验结果

Table 5 The precision experiments of 15.0 $\mu\text{g/L}$ bromate

进样次序	保留时间 /min	测定量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	峰面积	峰高
1	9.273	15.791 0	0.021 5	0.092
2	9.270	15.881 9	0.021 6	0.093
3	9.273	15.923 8	0.021 6	0.093
4	9.267	16.107 0	0.021 9	0.094
5	9.260	16.311 0	0.022 1	0.095
6	9.261	16.209 0	0.022 0	0.094

表 6 30.0 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- 的精密度实验结果

Table 6 The precision experiments of 30.0 $\mu\text{g/L}$ bromate

进样次序	保留时间 /min	测定量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	峰面积	峰高
1	9.300	30.940 4	0.039 1	0.169
2	9.280	29.469 6	0.037 2	0.163
3	9.283	29.508 6	0.037 3	0.163
4	9.287	29.614 1	0.037 4	0.163
5	9.283	29.286 6	0.037 0	0.162
6	9.277	29.382 9	0.037 1	0.163

15.0、30.0 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- 测定的保留时间、测定量、峰面积及峰高的相对标准偏差分别为 0.06%、1.29%、1.38%、1.18%和 0.11%、2.00%、0.21%、1.57%,均不大于 2%,说明该方法测定的精密度较高。

2.4 样品的加标回收率

用市售某品牌山泉水进行加标回收实验(设 2 组平行),在优化的色谱条件下,将待测水样经 0.22 μm 水性滤膜过滤后直接进样,分析样品中 BrO_3^- 的含量,实验结果如表 7 所示。结果表明,测得样品的平均加标回收率为 95.91%~105.50%。

表 7 加标回收率测定结果

Table 7 Results of standard addition recoveries

样品	BrO_3^- /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
1	4.648 6	4.0	8.867 7	105.50
2	4.930 1	5.0	10.026 3	101.90
3	3.275 3	3.0	6.205 8	98.28
4	4.545 5	4.0	8.653 4	102.70
5	4.448 9	4.0	8.285 6	95.91

2.5 实际样品分析

对市售某品牌山泉水生产工艺各阶段的水体进行 BrO_3^- 含量测定,结果见表 8。

由表 8 可见,该品牌山泉水的水源水中未能检测出 BrO_3^- ,而经臭氧处理后的半成品水样与成品水样中均检测出 BrO_3^- ,经过滤的成品水 BrO_3^- 浓度稍有降低。该市售山泉水的 BrO_3^- 浓度偏高,个别样品 BrO_3^- 含量超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)(0.01 mg/L),需对处理工艺条件进行优化。

表8 市售某品牌山泉水的 BrO_3^- 检测结果¹⁾
Table 8 Test results of bromate in commercially available bottled water $\mu\text{g/L}$

批次	水源水	半成品	成品水
1	—	10.400 0	7.586 1
2	—	12.356 4	10.291 0
3	—	11.361 3	9.956 0
4	—	10.986 5	9.681 8
5	—	9.478 5	8.570 1

注: 1) “—”为未检出。

本研究还采用本法对市售7种瓶装矿泉水 BrO_3^- 含量进行了测定,测得的质量浓度分别为2.635 8、3.162 3、2.854 6、8.397 5、4.235 4、5.678 2、3.124 5 $\mu\text{g/L}$,均未超出GB 5749—2006限值。

3 结论

本法采用IonPac AS19阴离子分析柱,以KOH为淋洗液梯度淋洗,对大体积进样直接测定饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱方法进行了条件优化。结果表明,该方法操作简单, BrO_3^- 的分离效果好,可与常见阴离子实现同时分析,且灵敏度高、重现性好,可作为饮用水中痕量溴酸盐的测定方法。

参考文献:

- [1] 刘勇建,牟世芬.离子色谱法在测定饮用水中痕量溴酸盐标准方法中的应用[J].环境化学,2002,23(2):203-204.
- [2] 史亚利,蔡亚岐.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.
- [3] CJ/T 206—2005,城市供水水质标准[S].
- [4] PFAFF J D, HAUTMAN D P. Determination of inorganic anions in water by ion chromatography[R]. Washington, D. C.: USEPA, 1997.
- [5] THOMAS D, ROHRER J. Determination of inorganic oxyhalide disinfection byproduct anions and bromide in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis[R]. Washington, D. C.: USEPA, 2001.
- [6] CREED J T, BROCKHOFF C A, MARTIN T D. Determination of bromate in drinking waters by ion chromatography inductively coupled plasma-mass spectrometry[R]. Washington, D. C.: USEPA, 1997.
- [7] 杨春英,杭义萍,钟新林.离子色谱法同时测定饮用水中5种消毒副产物[J].分析化学,2007,35(11):1647-1650.
- [8] EDGELL K W, LONGBOTTOM J E, PFAFF J D. Determination of inorganic anions in water by ion chromatography: a collaborative study[J]. Journal of AOAC International, 1994, 77(5):1253-1263.
- [9] 刘勇建,牟世芬.离子色谱在饮用水消毒副产物及高氯酸盐分析中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(3):1-7.
- [10] 臧道德,童俊,冯菊丽,等.淋洗液在线发生离子色谱法测定水中的溴酸盐[J].中国给水排水,2006,22(18):83-85.
- [11] 贾丽,刘肖.全新离子色谱柱—抑制型电导法检测饮用水中痕量溴酸盐[J].环境化学,2006,25(6):793-795.

- [12] 应波,李淑敏,岳银玲,等.抑制型电导检测离子色谱法测定饮用水中的痕量溴酸盐[J].色谱,2006,24(3):302-304.
- [13] 刘勇建,刘京生,牟世芬,等.直接进样—离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐[J].环境化学,2003,22(6):615-618.
- [14] 林华影,盛丽娜,李一丹,等.离子色谱法测定生活饮用水中12种无机阴离子[J].中国卫生检验杂志,2009,19(10):2289-2290.
- [15] 张立辉,宋伟,陆幽芳,等.离子色谱法测定饮用水中溴酸盐[J].中国卫生检验杂志,2006,16(1):53-54.
- [16] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [17] 钟志雄,杜达安,郑国泰.离子色谱法同时测定水样氟、氯、溴、硝酸盐氮和硫酸根[J].中国卫生检验杂志,2000,10(1):23-26.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2014-12-08)

(上接第71页)

- [4] 向述荣,林敏.苯酚的生物降解基因组成及其调控机制[J].微生物学杂志,2001,21(3):48-53.
- [5] TSIROGIANNI I, AIVALIOTIS M, KARAS M, et al. Mass spectrometric mapping of the enzymes involved in the phenol degradation of an indigenous soil pseudomonad[J]. Biochimica Biophysica Acta, 2004, 1700(1):117-123.
- [6] 贺强礼,关向杰,黄水娥,等.典型酚类废水的微生物处理研究现状及其进展[J].环境工程,2014,32(3):6-9.
- [7] 关海濱.高效苯酚降解菌的选育及降解性能研究[D].沈阳:沈阳药科大学,2007.
- [8] 杨光,向阳,夏雷.一株苯酚高效降解菌的分离及其分解能力的初步研究[J].氨基酸和生物资源,2003,25(4):3-6.
- [9] 牛世全,胡正嘉.高效降解酚细菌的筛选[J].环境科学与技术,1991,53(2):44-47.
- [10] 史家梁,徐亚同,张圣章.环境微生物学[M].上海:华东师范大学出版社,1993.
- [11] 孙纪全,汤岳琴,刘伟强,等.两株假单胞菌降解酚类化合物的特性[J].中国环境科学,2010,30(12).
- [12] 徐威.微生物学实验[M].北京:中国医药科技出版社,2004.
- [13] 周德庆,徐德强.微生物学实验教程[M].3版.北京:高等教育出版社,2013.
- [14] 任源,吴超飞,韦朝海.苯胺分解菌的驯化筛选研究[J].环境科学研究,1998,11(4):4-6.
- [15] 宋波,邓晓皋.两株苯酚降解菌的初步鉴定及培养特性[J].四川师范学院学报,2002,23(4):375-377.
- [16] 徐玉泉,方宣钧,陈明,等.采用苯酚羟化酶基因特异引物检测苯酚降解菌[J].微生物学报,2001,41(3):298-303.
- [17] 王玉凤.SBR工艺处理高盐含酚废水及活性污泥群落结构研究[D].上海:华东理工大学,2014.
- [18] 王少峰.降解苯酚高效菌的选育及降解动力学研究[D].合肥:安徽大学,2013.
- [19] 葛启隆,王国英,岳秀萍.波茨坦短芽孢杆菌降解苯酚特性及动力学研究[J].生物技术通报,2014(3):117-122.
- [20] HAROLD W, JAMES A N. Characterization of soybean peroxidases for the treatment of aqueous phenols[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1):69-79.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2014-11-21)