

# 柱切换离子色谱法测定饮用水中的痕量溴酸盐

钟乃飞

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

**关键词：**离子色谱；电导；溴酸盐；饮用水；阀切换

**Key words:** Ion chromatography; conductivity; bromate; drinking water; column-switching

## 引言

目前市面上销售的饮用水部分采用臭氧消毒方式，溴酸盐是采用臭氧对饮用水进行消毒时产生的一种消毒副产物，它是一种潜在的致癌物质<sup>[1]</sup>。有研究表明当人们长期饮用含溴酸盐为5.0或0.5 μg/L的水时，其致癌率分别为 $10^{-4}$ 和 $10^{-5}$ <sup>[2,3]</sup>。因此饮用水中溴酸盐的含量测定越来越受关注。

对饮用水和其他环境水样中溴酸盐含量的测定最主要的分析方法就是离子色谱法，目前大部分采用直接电导检测法、柱后衍生光度检测法以及离子色谱与质谱联用技术<sup>[4,5]</sup>。在直接电导法检测饮用水中溴酸盐方面做了许多工作和努力，但直接电导检测法存在的最主要的问题是饮用水中大量基体离子干扰问题。阀切换技术作为目前应用最广泛的在线去除高浓度基体离子的方法已经很成熟<sup>[6]</sup>。本论文采用柱切换方式，利用现在最为常用的分析卤素含氧酸的IonPac AS19阴离子分析柱，IonPac TAC-ULP1作为预浓缩柱，KOH梯度淋洗。能够定量检出氯离子和硫酸盐浓度250 mg/L的样品中2 μg/L的溴酸盐。

## 测试条件

仪器：ThermoFisher公司ICS 2100系统；

色谱柱：IonPac AS19分析柱（250 × 4 mm）  
（P/N:062885）；

IonPac AG19保护柱（50 × 4 mm）  
（P/N:062887）；

浓缩柱：IonPac TAC-ULP1（23 × 5 mm，P/N  
061400）；

柱温：30 °C；

流速：1.0 mL/min；

定量环：1 mL；

淋洗液源：带有CR-ATC的EGC II KOH；

梯度淋洗液程序：0-11 min, 10 mmol/L KOH；11.2-15 min, 40 mmol/L KOH；15.2-30 min, 10 mmol/L KOH；30.2-33 min, 40 mmol/L KOH；33.2-45 min, 10 mmol/L。

流速：1.00 mL/min。

检测方式：抑制型电导检测器，ASRS 300型

（4 mm）电化学自再生抑制器，电化学自再生抑制模式，电流为99 mA。

## 样品前处理

饮用水样品无需复杂的样品前处理，直接过0.45 μm的滤膜后进系统分析。

图1-图5给出了色谱系统的工作过程，在连接时尽量缩短仪器单元与单元之间的连接管线，以减小死体积改善峰形。图1中样品装载到定量环中因为样品进样量大，待测离子浓度太低。样品随着淋洗液进入色谱分析系统，我们将柱子分离出的前6.0 min的样品都直接通入到废液中去，如图2所示。然后通过程序设置自动切换六通阀，将浓缩柱切换到检测器后面，来浓缩收集6.0 ~ 8.8 min这一段的样品，如图3所示。8.8分钟后，我们切换十通阀，将富集柱从这个分析系统中短路出来，用高浓度的淋洗液冲洗分析柱中的强保留离子，然后用再通过变色龙软件控制淋洗液发生器调节淋洗液浓度到常规分析的浓度平衡柱子，如图4所示。等柱子平衡好之后，最后再次切换六通阀，用淋洗液将富集柱中富集的离子冲到分析柱中进行分析，如图5所示。这样的时间安排，可以保证我们得到含有最低浓度杂质离子的溴酸根离子的浓缩液，能够避免了大浓度的氯离子对溴酸根离子的测定干扰。

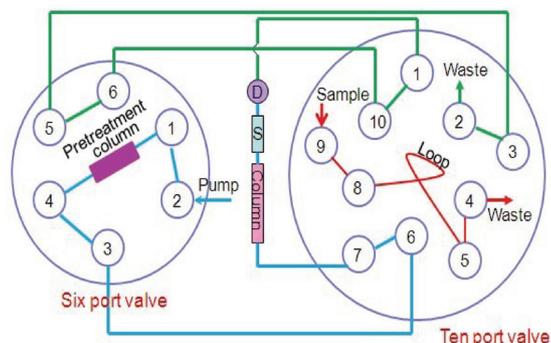


图1 样品装载到定量环

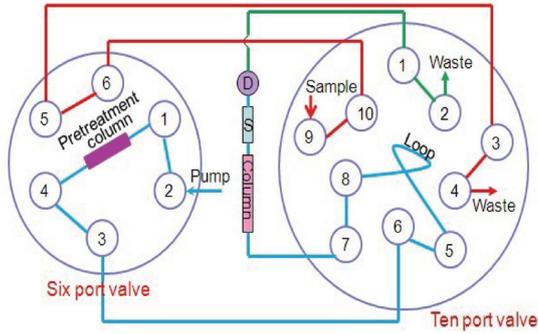


图2. 冲出溴酸盐前面的离子 (0-6.0 min)

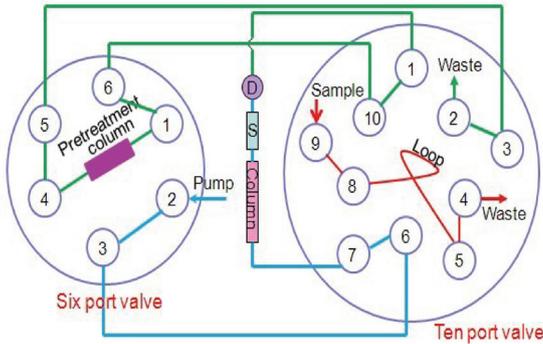


图3 浓缩富集溴酸根离子 (6.0min-8.8min)

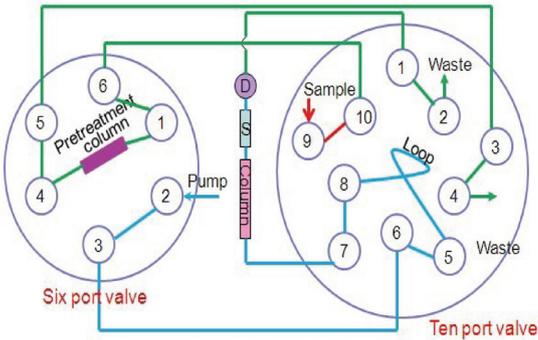


图4 洗掉溴酸根后面的离子并平衡柱子 (8.8-22.0min)

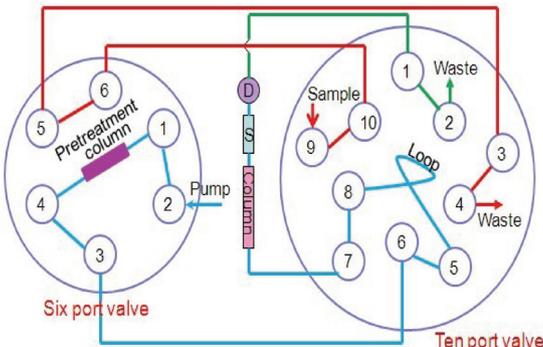


图5 分析浓缩柱中的阴离子 (22.0-end)

## 结果和讨论

### 柱切换时间窗的选择淋洗液梯度条件优化

切换时间窗口的确定是整个实验的关键步骤。它的原则就是在切换时间窗内，应该保证尽量多待测组分富集在浓缩柱上；因为使用的是柱容量较小的浓缩柱，所以应确保尽量少的杂质离子被引入富集柱中。我们确定切换时间窗口的方法如下：（1）将2.0mg/L的溴酸根离子的标准溶液注入系统中，初步确定峰的起止时间，最后确定得出切换时间窗的起始时间为6.0 min；（2）将200mg/L的氯离子基体中含有2.0mg/L的混合溶液注入系统中分析，通过峰面积的大小确定最后切换的时间。以切换时间为横坐标，溴酸根离子的峰面积大小为纵坐标作图，最后确定最佳的切换时间窗为:6.0-8-8min。

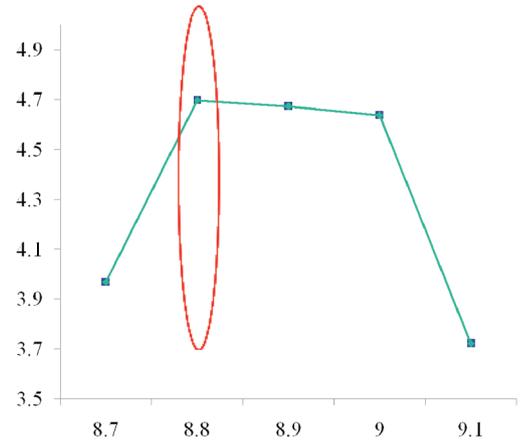


图6 确定最佳的切换时间

高容量的色谱柱分离效果好，可以大体积进样，提高方法的灵敏度。IonPac AS19分析柱是ThermoFisher公司发展的用于检测卤素含酸盐的一种新型的离子交换柱。柱容量大（240 $\mu$ eq/柱），可改善溴酸根离子与氯离子的分离度，对含高浓度氯离子和其它干扰离子的样品非常有利。最后通过调试，简单的一步梯度程序就能很好的将富集柱中的溴酸根离子与其他的干扰离子分离开。从图7中可以看出，如果不进行切换，溴酸根离子就会被包埋在大浓度的氯离子基体中而没办法进行测定；经过切换之后就能很好的去除干扰从而进行分析。

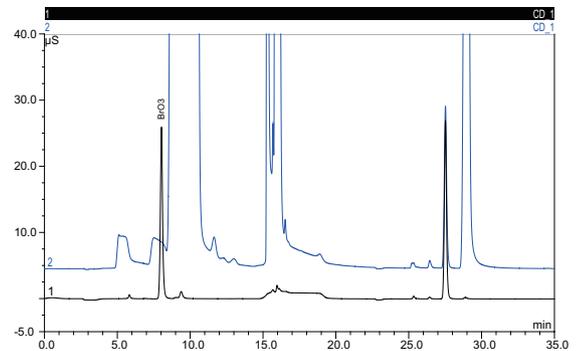


图7 溴酸根标准溶液及饮用水中加标色谱图

1. 溴酸盐标准溶液；2. 样品加标

## 线性、检出限和重现性

浓度范围在0.5-50.0 µg/L,线性关系见表1。配制1.0 µg/L标准溶液进行重现性实验,连续进样7次,溴酸盐的重现性良好。结果表明,溴酸盐的保留时间、峰面积和峰高的RSD分别为:0.084%、1.117%和1.029%。

## 实际样品分析

对从超市购买的6种不同品牌的饮用水样品进行溴酸盐含量的测试,利用相同的条件进行加标回收率实验,结果如表2所示。从表2中可以看出,样品的加标回收率在93.5%-102.4%之间,结果较满意。

表1 线性关系及检出限

组分	线性关系	相关系数 (R <sup>2</sup> )	检出限 (S/N=3)
BrO <sub>3</sub>	Y=0.0022X + 0.0012	0.9999	0.25 µg/L

\* Y为峰面积, X为浓度

表2 样品的测定结果及加标回收率

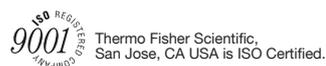
样品	测定结果 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定 (µg/L)	回收率 (%)
饮用水1	1.89	2.0	3.76	93.5
饮用水2	5.94	5.0	11.06	102.4
饮用水3	3.47	5.0	8.27	96.0
饮用水4	1.34	2.0	3.21	93.5
饮用水5	2.19	2.0	4.21	101.0
饮用水6	4.33	5.0	9.16	96.6

## 结论

本方法采用一种新的柱切换的方式,排除了样品中大浓度的氯离子基体的干扰,对样品中的痕量的溴酸根离子进行了系统的分析测定,6种品牌的饮用水中的溴酸根离子含量都没有超过世界卫生组织颁布的《饮用水质量标准》中规定的含量。结果表明,所使用的方法真实可靠,重现性良好,分析方法简单,峰形较好,且能与其他离子峰完全分离。

## 参考文献

- [1] 刘建勇, 牟世芬. 离子色谱法在测定饮用水中痕量溴酸盐标准方法的应用[J], 环境化学, 2002, 21(2): 203-204
- [2]. Kurokawa, Y.; Maekawa, A.; Takahasahi, M. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate—a new renal carcinogen [J]. Environ Health Perspect, 1990, 87:309
- [3]. Michalski, R. Inorganic oxyhalide by-products in drinking water and ion chromatographic determination methods [J]. Polish J Environ Sthudies. 2005, 14:258
- [4]. Huang, Y.; Mou, S.F.; Yan, Y. Determination of bromate in drinking water at the low µg/L level by column switching ion chromatography. [J] J. Liq. Chrom. & Rel. Technol. 1999, 22:2235
- [5] 生活饮用水水质卫生规范[S]. 2001.
- [6] 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): 78-80.



thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海  
上海浦东新金桥路27号6号楼  
邮编: 201206  
电话: 021-68654588  
传真: 021-64457830

北京  
北京东城区安定门东大街28号  
雍和大厦西楼F座7层702-715室  
邮编: 100007  
电话: 010-84193588  
传真: 010-88370548

免费服务热线:  
800 810 5118  
400 650 5118

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC