

ICS600 与 iCAP Q ICP-MS 联用技术分析饮用水中溴形态

潘炜娟 李仁勇 荆淼
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

前言

溴在自然界中广泛存在，溴主要包含溴离子 (Br^-) 和溴酸根离子 (BrO_3^-) 两种形式。溴离子为无毒害物质，而国际研究表明溴酸钾对实验动物有致癌作用。国际卫生组织将溴酸盐列为 2B 级潜在致癌物质。一般情况下，水中不含溴酸盐，而溴化物却普遍存在。但在生产饮用水过程中，由于用臭氧对水进行消毒，溴化物与臭氧反应，氧化后会生成溴酸盐这种副产物。由于两种溴形态的毒性不同，因而监测饮用水中总溴含量不能充分保证水质安全。根据欧盟饮用水法规 (98/83EC) 及美国环保署 EPA200.8 的规定，饮用水中溴酸盐的限量 (MCL) 不能超过 0.01 mg/L，同时要求最低报告限值 (MRL) 为 0.001 mg/L。我国现行《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006 溴酸盐限量要求 0.01mg/L。本文建立了离子色谱与 iCAP Q ICP-MS 联用快速、准确分析饮用水中溴酸根和溴离子的方法，两种形态检出限量为 0.25、0.23 $\mu\text{g/L}$ 。

实验部分

仪器

- iCAP Q ICPMS (Thermo Scientific)
- ICS-600 离子色谱 (Thermo Scientific)
- 超纯水机 (Thermo Scientific)
- 20-100 μL 、200-1000 μL 微量移液器 (Fisher Scientific)

试剂及标准品

- 硝酸 (Optima Grade, Fisher Scientific)
- 溴酸根：1000 $\mu\text{g/mL}$ (溴酸根离子用去离子水溶解溴酸钾获得)
- 溴离子标准溶液：1000 $\mu\text{g/mL}$ (上海市计量测试研究院)
- 18.2 M Ω 去离子水



仪器配置

采用 Thermo Scientific Dionex ICS600 离子色谱分离，以 Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS 作为高灵敏度元素检测器，检测从 IC 洗脱的溴形态。选用高效能 AG19 阴离子柱实现溴酸根离子和溴离子的快速、高效分离。



仪器参数

表 1. iCAP Q 运行参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF 功率 (W)	1550	Q Cell 气体 (mL/min)	4.2(He)
冷却气 (L/min)	14	KED 电压 (v)	3
辅助气 (L/min)	0.8	驻留时间 (ms)	200
雾化气 (L/min)	1.02	分析质量数	⁷⁹ Br、 ⁸¹ Br

表 2. ICS600 离子色谱运行参数

柱子	Dionex IonPac AG 19 (2×50mm)
洗脱	等度
流动相	1 mmolHNO ₃
流速	0.25 mL/min
进样体积	100 μL
持续时间	200 s

样品和标准溶液制备

从市场上购买不同品牌饮用水，将水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤。

分别取不同量的溴酸根和溴离子标准溶液，用去离子水稀释成 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、40 μg/L 混合标准溶液，作工作曲线。

结果与讨论

色谱分离图：

本方法中溴酸根和溴离子相对保留时间分别为：112 s、162 s，总分离时间约 200 s。图 1 为混合标准溶液色谱分离叠加图（0、0.5、1、2、5、10、20 μg/L 标准溶液），图 2 为实际水样分离谱图。

分析模式选择：

本实验中考察了标准模式（STD）和动能歧视模式（KED）两种分析方式对 ⁷⁹Br、⁸¹Br 质量数测定的不同效果。STD 模式下 ⁸¹Br 受到 ⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H 干扰，背景较高（50000 cps）。而在 KED 模式下（4.2 mL/min He），⁸¹Br 受到的多原子离子干扰能得到有效去除，背景降低（200 cps），测试效果与 ⁷⁹Br 相近。如图 3 所示为 KED 模式下，10 μg/L 溴形态混合标准溶液的分离谱图。

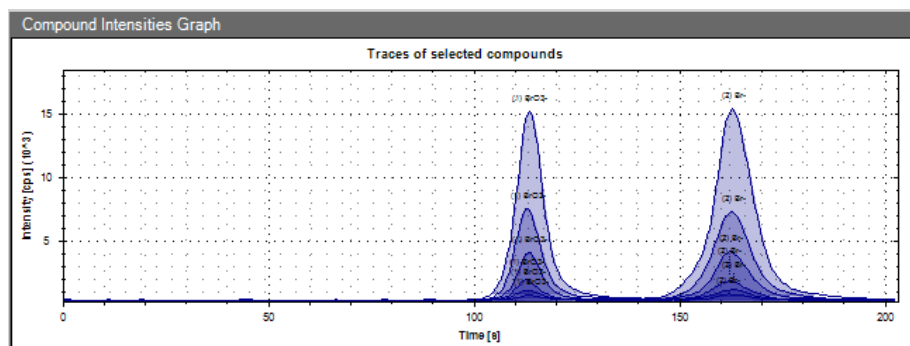


图 1. 溴形态混合标液分离图

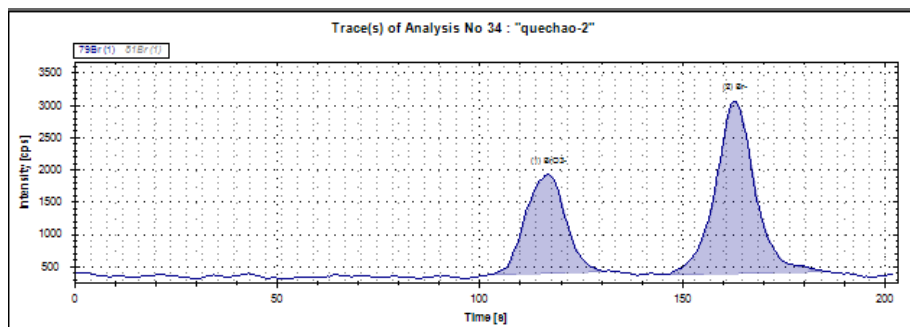


图 2. 5# 水样溴形态分离图

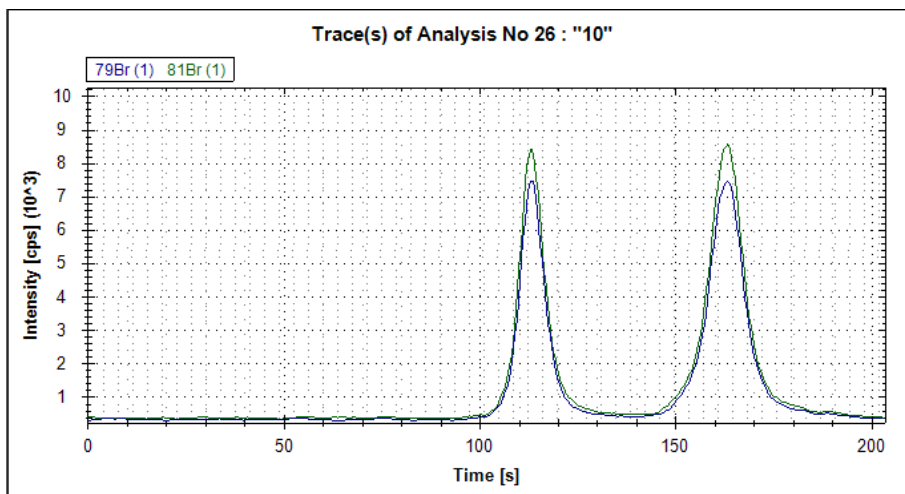


图 3. KED 模式下, 10 $\mu\text{g/L}$ 溴形态混合标准溶液的分选谱图

标准溶液工作曲线:

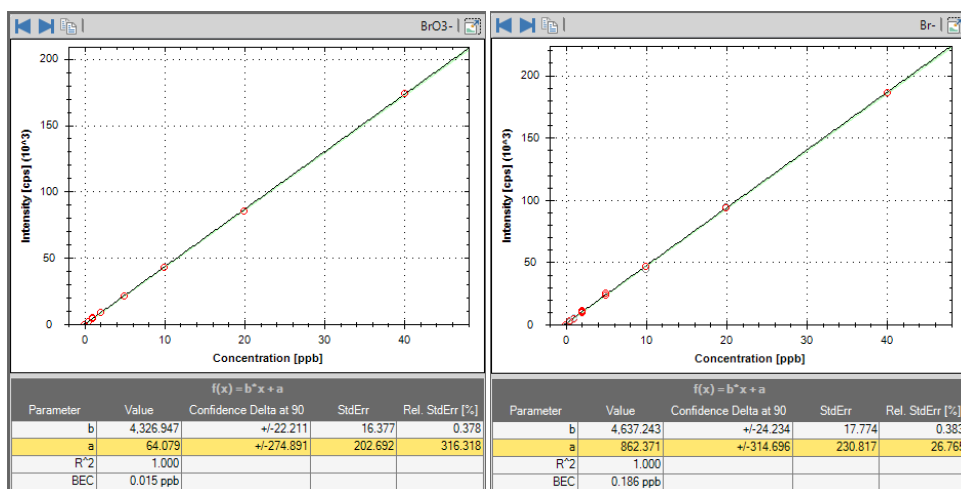
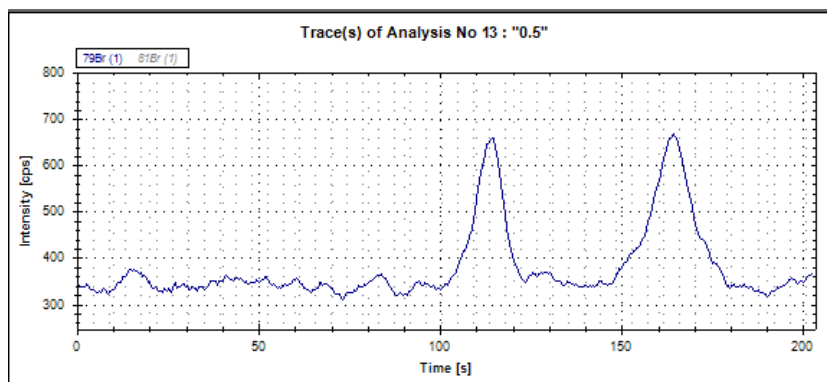


图 4. 溴酸根离子和溴离子工作曲线

测试结果

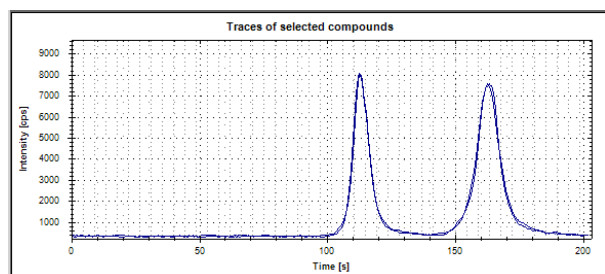
溴酸根离子和溴离子检出限:

逐级稀释混合标准溶液, 如图 5 所示为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液色谱图, 以各形态峰附近基线处三倍信噪比峰高 ($N \cdot 3 = 150 \text{ counts}$) 对应浓度作为检出限, 溶液中溴酸根和溴离子的检出限分别为: 0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.23 $\mu\text{g/L}$ 。



重复性:

将 10 µg/L 标准溶液重复测试 3 次, 结果稳定性较好, 三次测试谱图叠加如图 5 所示, 溴酸根和溴离子的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.1%、0.2%。

**样品测试及加标回收率结果:**

样品名称	BrO ₃ ⁻	Br
某品牌饮用水 1#(µg/L)	0.0860	0.439
某品牌饮用水 2#(µg/L)	3.82	10.7
某品牌饮用水 3#(µg/L)	3.00	39.8
某品牌饮用水 4#(µg/L)	3.18	11.8
某品牌饮用水 5#(µg/L)	3.15	3.67
5# 加标 5 µg/L(µg/L)	8.21	8.71
回收率 (%)	101	101

结论

本方法建立的 IC-ICP-MS 测溴酸根和溴离子的方法, 满足样品量大的实验室对快速、准确、批量水样测试的要求。且实验中溴酸根的检出限量远低于欧盟、美国环保署及国家标准中规定的限量要求。

参考文献

1. Yongjian Liu, Shifen Mou, Determination of bromated and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water with chromatographic methods. Chemosphere 55(2004) 1253-1258.
2. 余小林, 李仁勇, 陈圆圆, 胡兰, 高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测模拟海水中痕量溴和碘离子. 现代科学仪器, No.6 Dec. 2010.
3. 钟新林, 离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸及三氯乙酸赛默飞世尔科技(中国)有限公司, Application Note C_IC-3.

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC