

离子色谱法测定饮用水中溴酸盐含量

陈洁, 吴国权, 郑洪国

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词:溴酸盐(BrO_3^-), 消毒副产物(DBPs), AS19色谱柱, 离子色谱

Keywords:Bromate, Disinfection by-products, IonPac AS19 column, Ion chromatography

引言

消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs)是指用消毒剂对饮用水消毒时, 消毒剂与水中含有的天然有机物反应生成的化合物。随着水处理技术的发展, 人们对水处理中产生的各类消毒副产物的研究也日益关注。氯气, 漂白粉和臭氧在消毒过程会产生少量对人体健康不利的副产物, 如亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐等^[1]。溴酸盐是饮用水中臭氧消毒的副产物, 已被世界卫生组织和美国EPA列为潜在的致癌物^[2]。美国环境保护署(USEPA)和世界卫生组织(WHO)在最新的饮用水法规中规定饮用水中溴酸盐的含量不得超过10 $\mu\text{g/L}$ 。我国《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》建议生活饮用水中溴酸盐的最高含量亦不允许超过10 $\mu\text{g/L}$ 。

本文采用高容量的IonPac AS19阴离子交换色谱柱在30°C的柱温下, 目标物及与常规离子之间分离度良好, 无相互干扰。本方法分析溴酸盐前处理操作简单, 直接进样即可, 方便、快捷、高效; 同时本方法采用氢氧根体系, 完全可以符合国标的测试方法及要求。

1. 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

- Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion-RFIC离子色谱仪
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-DV自动进样器
- Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) software, version 7.3
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS19分析柱, 4 × 250 mm, (P/N 062885)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG19保护柱, 4 × 50 mm, (P/N 062887)
- Thermo Scientific™ Dionex™ ADRS600 (4mm)抑制器, (P/N 088666)

- 超纯水(18.2 MΩ·cm)

- 溴酸盐标准品

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: IonPac AG19(4 × 50 mm)+ IonPac AS19(4 × 250 mm);

淋洗液: KOH梯度洗脱; 洗脱程序见表1;

表1 梯度洗脱条件

| 时间/min | KOH浓度/mM |
|-----------|----------|
| 0~10.0 | 10 |
| 10.1~10.1 | 10~35 |
| 10.1~18.0 | 35 |
| 18.0~23.0 | 10 |

流速: 1.0 mL/min;

柱温: 30°C;

进样量: 500 μL ;

检测: 抑制电导, ADRS600自循环模式。

1.2.2 前处理条件

水样经0.22 μm 滤膜过滤后直接上机测定。

2. 结果与讨论

2.1 线性和稳定性

用超纯水配制2、5、10、50、100 μg/L的系列溴酸盐标准工作溶液，在选定色谱条件下进样分析（标准溶液分离谱图，如图1），以目标物的峰面积(y, μS×min)为纵坐标，标准溶液浓度(x, μg/L)为横坐标，建立标准曲线。溴酸盐线性范围、线性方程和相关系数如表2所示。溴酸盐在2~100 μg/L范围内均具有良好的线性，线性相关系数R > 0.999。选取10.0 μg/L标准工作溶液，连续进样6次，溴酸盐保留时间相对标准偏差RSD < 0.03%，峰面积相对标准偏差RSD < 1.28%，说明仪器方法具有良好的稳定性。

表2 溴酸盐线性方程、线性范围和相关系数

| 目标物 | 线性方程 | 线性范围 (μg/L) | 相关系数 (R) |
|-----|------------------------|-------------|----------|
| 溴酸盐 | $y = 0.0013x - 0.0015$ | 2 ~ 100 | 0.9996 |

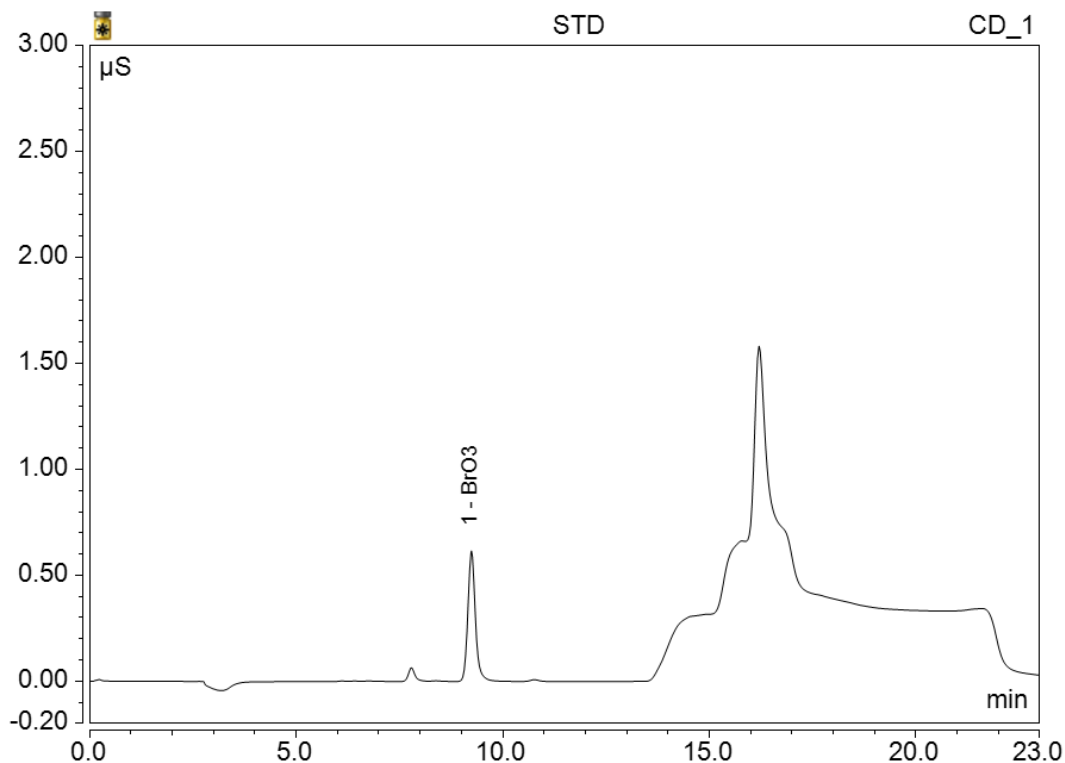


图1 溴酸盐分离谱图

2.2 方法检出限和定量限

分别以3倍信噪比 (S/N=3) 和10倍信噪比(S/N=10)所对应的目标物浓度作为仪器检出限和仪器定量限。根据以下公式计算方法检出限和方法定量限。

$$\text{方法检出限} = (W \times 3) / [(S/N)]$$

式中：W—— 目标物浓度，μg /L；

S/N—— 仪器信噪比；

$$\text{方法定量限} = (W \times 10) / [(S/N)]$$

式中：W—— 目标物浓度，μg /L；

S/N—— 仪器信噪比；

溴酸盐方法检出限和定量限如表3所示。

表3 溴酸盐检出限和定量限

| 目标物 | 仪器检出限 μg/L | 仪器定量限 μg/L | 方法检出限 μg/L | 方法定量限 μg/L |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 溴酸盐 | 0.50 | 1.65 | 0.50 | 1.65 |

2.3 加标回收率和精密度

本方法选择自来水为本底，分别对溴酸盐进行了5 μg/L、10 μg/L及100 μg/L低中高三水平加标测试，每种试样取6个平行样。结果表明，溴酸盐回收率均在97.5%~101.1%之间，证明该方法的准确度较高；检测结果的标准偏差均在1.26%以内，证明该方法稳定性好。其加标图谱如图2所示，详细加标回收率和变异系数（RSD）如表4所示。

表4 溴酸盐加标回收及变异系数

| 溴酸盐 | | | |
|--------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 次数 | 添加浓度 5 μg/L 回收率 (%) | 添加浓度 10 μg/L 回收率 (%) | 添加浓度 100 μg/L 回收率 (%) |
| 1 | 99.6 | 98.8 | 100.9 |
| 2 | 97.7 | 99.2 | 101.1 |
| 3 | 99.8 | 98.9 | 101.1 |
| 4 | 98.8 | 98.2 | 101.1 |
| 5 | 100.6 | 98.9 | 101.0 |
| 6 | 97.5 | 98.5 | 101.0 |
| 均值 | 99.0 | 98.7 | 101.0 |
| RSD(%) | 1.26 | 0.35 | 0.09 |

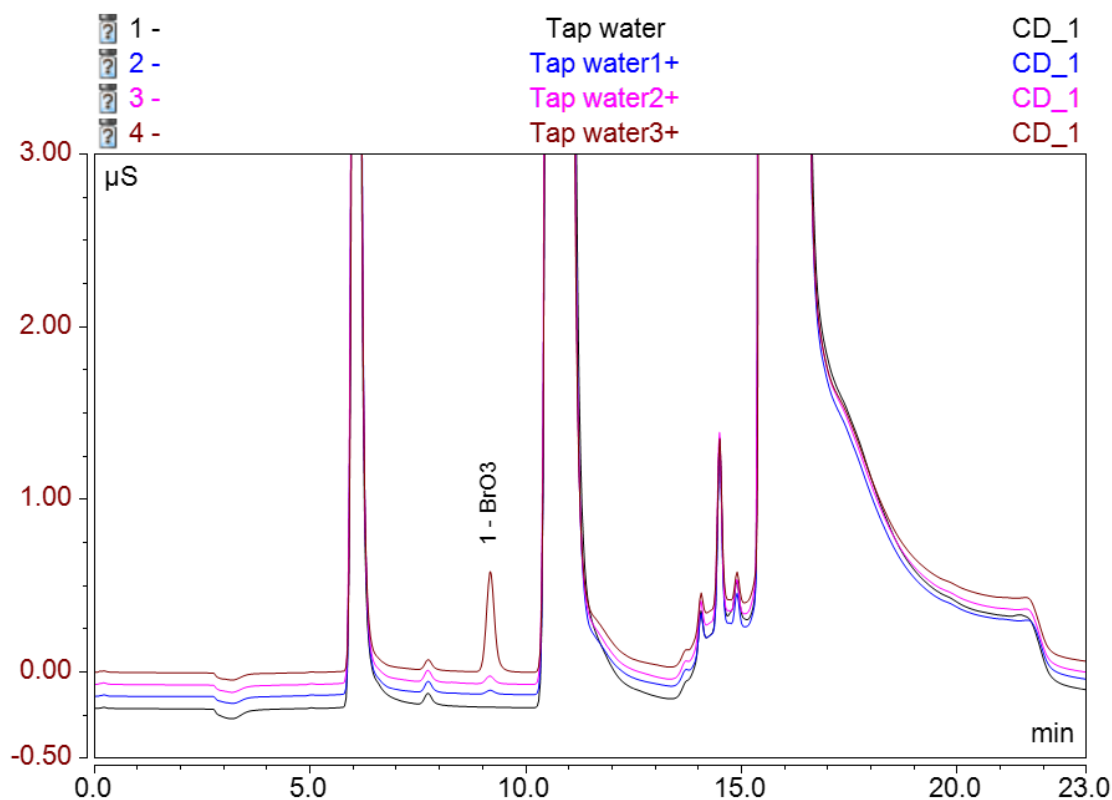


图2 自来水溴酸盐加标谱图

2.4 实际样品测定

在选定方法条件下，测定自来水样中溴酸盐含量，样品结果如表5所示。

表5 自来水样品中溴酸盐含量

| 样品名称 | 目标物含量(µg/L) |
|-------|-------------|
| | 溴酸盐 |
| 广州自来水 | -- |
| 上海自来水 | 4.7603 |

--: 表示未检出。

结论

本文建立了离子色谱检测水质中溴酸盐的方法。本方法溴酸盐附近无其他离子干扰(高浓度氯离子对其无任何干扰)，方法准确度高。兼具宽线性范围、低检出限、高准确度、高方法稳定性、操作简单快捷等优势，完全符合GB/T 5750生活饮用水检验方法中溴酸盐的检测。

参考文献

- [1] 国家市场监督管理总局. GB/T 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [2] 刘莲莲. 水质溴酸盐的测定离子色谱法应用[J]. 绿色科技, 2021, 23(10): 108-109



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific