

离子色谱检测瓶装水中痕量溴酸盐

路会丽^{1,2} 武彦文² 陈舜琮² 高德江²

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2.北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

摘要 目的: 摸索国产仪器对于瓶装水中溴酸盐的测定方法以及国产仪器对于瓶装水中痕量溴酸盐检测的贡献; 方法: 采用青岛盛瀚 CIC-200 型离子色谱仪, 选用 Shodex IC SI-52 4E 型分析柱, 进样体积为 300 μ l; 采用吉大·小天鹅溴酸盐快速检测仪器, 对样品浓缩后进行检测; 结果: 溴酸盐浓度在 10~100 μ g/L 范围内具有良好的线性关系 ($r=0.9996$), $RSD<4\%$, 样品加标回收率为 78%~97%。对从超市购买的瓶装水样品进行测定均符合国家标准所规定的最高允许浓度 (10 μ g/L), 并且与快检仪器结果吻合。结论: 国产仪器价格低廉, 操作简单, 分析快速, 虽然灵敏度达不到国外仪器的灵敏度, 但是对于瓶装水中溴酸盐的检测具有一定作用。

关键词 溴酸盐; 瓶装水; 离子色谱仪; 快速检测仪器

目前, 在饮用水的生产中广泛采用臭氧消毒技术, 臭氧消毒虽然不会产生有机卤代副产物, 但当水中含有溴化物时, 会在臭氧的氧化作用下形成对人体具有潜在的致癌作用的溴酸盐。据研究表明, 当人们终身饮用含溴酸盐为 5.0 μ g/L 或 0.5 μ g/L 的饮用水时, 其致癌危险度分别为 10^{-4} 和 10^{-5} [1]。美国国家环保局 (USEPA) 和欧盟 (EU) 则要求用臭氧处理的饮用水中的溴酸盐浓度必须低于 10 μ g/L [2], 我国现行的《生活饮用水卫生标准》亦规定溴酸盐限值为 10 μ g/L。目前, 新《饮用天然矿泉水》国家标准即将出台, 新标准中溴酸盐限值初定为 10 μ g/L。

但是, 在国家标准所提供的方法以及目前国内外研究所采用的研究方法中均使用的是国外离子色谱仪, 如美国戴安, 瑞士万通等。虽然国外仪器具有较高的灵敏度和精确度, 但是价格也相当昂贵。笔者采用价格低廉的青岛盛瀚 CIC-200 型离子色谱仪以及 Shodex IC SI-52 4E 型分析柱, 以常规的 Na_2CO_3 溶液作为淋洗液, 大体积进样直接测得瓶装水中溴酸盐的含量, 通过优化检测条件, 实现了对溴酸盐的检测。同时使用吉大溴酸盐快检仪器对水中溴酸盐进行了快速检测。该方法操作简便, 运行成本低, 结果令人满意, 具有很好的实用价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验仪器

CIC-200 型离子色谱仪 (青岛盛瀚色谱技术有限公司), 配有抑制性电导检测器 (国产), SHZ-8 系列色谱柱恒温箱 (国产) 和 HW-2000 色谱工作站 (国产), KNAUER 高压双柱塞串联往复平流泵 (德国)。

GDYS-104SI 溴酸盐快速检测仪 (长春吉大·小天鹅); 分析天平 (万分之一); 微波炉 (海尔集团); KQ5200 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); Millipore 纯水仪。

1.1.2 试验试剂

溴酸盐标准储备溶液: 用 KBrO_3 (SIGMA-ALDRICH 公司, $>99.8\%$) 配制成 1 000 mg/L 的溶液, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下避光保存。

Na_2CO_3 (上海山浦化工有限公司, $>99.96\%$), 在配制溶液时均使用超纯水 (18.2 M Ω/cm), 溴酸盐试剂 (一、二、三)。

1.1.3 试验样品

在北京市超市中随机购买不同品牌不同批次的瓶装水。

1.2 试验方法

1.2.1 方法原理^[3]

水样中待测的阴离子随碳酸盐淋洗液进入离子交换系统中 (由保护柱和分析柱组成), 根据分离柱对不同离子的亲和力不同进行分离, 已分离的阴离子经抑制器抑制后转化成具有高

电导率的强酸，而淋洗液则转化成弱电导率的水，由电导检测器测量各种离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

1.2.2 色谱条件的选择

饮用水中常含有较高浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等，经臭氧消毒后可能会产生痕量溴酸盐($\mu\text{g/L}$ 级)，因此在分析瓶装水中的溴酸盐时，既需要选用柱容量较高的分析柱，同时需要方法对溴酸盐有较高的灵敏度和较低检出限^[2]。分离柱的长度决定理论塔板数(即柱效)，也决定柱子的交换容量。当试样中被测离子的浓度远小于其他离子的浓度时，应选用长离子柱容量^[4]。Shodex IC SI-52 4E型分析柱的柱填料为化学键合季胺基的聚合凝胶的阴离子交换剂，可以很好的分离卤氧酸根。故试验选用Shodex IC SI-52 4E作为分析柱。

由于瓶装水中溴酸盐含量低，所以本文采取大体积进样以提高其检出限，进样量为 $300\ \mu\text{l}$ 。

1.2.3 色谱条件

Shodex IC SI-52 4E型分析柱($50\ \text{mm}\times 4.0\ \text{mm}$)；Shodex IC SI-90G型保护柱($10\ \text{mm}\times 4.6\ \text{mm}$)； $3.6\ \text{mM}\ \text{Na}_2\text{CO}_3$ 淋洗液，流速为 $0.8\ \text{mL/min}$ ；进样量为 $300\ \mu\text{l}$ ，柱温为 $45\ ^\circ\text{C}$ 。

1.2.3 样品处理

离子色谱仪：样品过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的水系微孔滤膜后直接进样，进样体积为 $300\ \mu\text{l}$ 。

快检仪器：样品经过微波炉加热浓缩5倍后，过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的水系微孔滤膜作为待测液，分别依次加入溴酸盐试剂(一)、试剂(二)、试剂(三)，进行显色反应。

2 结果与讨论

2.1 色谱图

在最优化的色谱条件下，瓶装水中溴酸盐和多种共存离子能得到较好的分离结果。 BrO_3^- 的保留时间为 $9.5\ \text{min}$ ，其标准品及样品的色谱图分别见图1、图2。

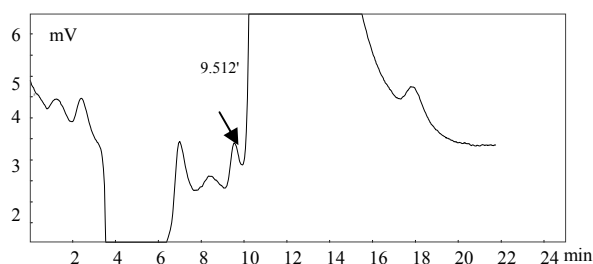


图1 溴酸盐标液色谱图

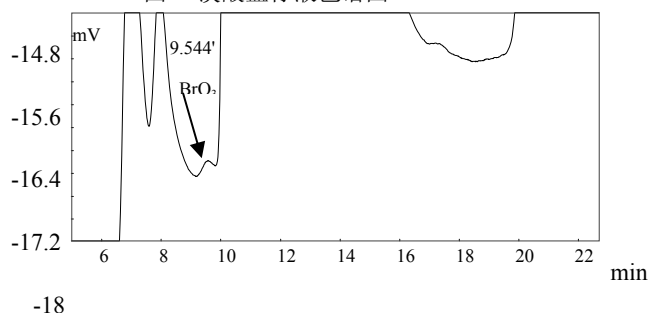


图2 溴酸盐样品色谱图

2.2 线性范围和精密度

参考新《饮用天然矿泉水》规定的饮用水中溴酸盐的浓度应 $<10\ \mu\text{g/L}$ 以及仪器的灵敏度，本文选配 $10\sim 100\ \mu\text{g/L}$ 浓度范围内的溴酸盐标准溶液，用标准曲线法定量。在实验选定的色谱条件下，溴酸盐的浓度与峰面积具有良好的线性关系， $Y=-1412+462.1X$ ，线性相关系数 $r=0.9996$ ，见图3。

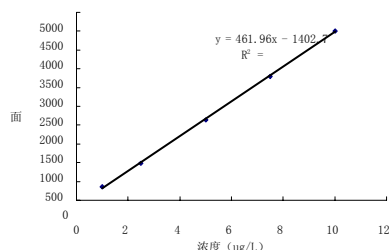


图3 工作曲线

随机抽取一个样品, 分别平行进样6次。结果表明样品中溴酸盐含量的相对标准偏差(RSD)为3.6%, 精密度达到了分析的要求。

2.3 加标回收率

为了验证检测结果的准确性以及排除基体干扰的影响, 对某品牌瓶装矿泉水样品进行了高中低三个浓度的加标回收试验(10PPb, 50 PPb, 100 PPb), 回收率在70.96%~97%。见表1。

表1 样品加标回收率

本底值	加入量	测定值	回收率/%
9.534	10ppb	16.63	70.96%
10.72	50ppb	53.55	85.66%
10.72	100ppb	107.4	96.68%

2.4 样品测定

采用国产离子色谱仪和快检仪器对北京市超市购买的16种瓶装矿泉水进行了测定。测定结果见表2。从表中可以看出, 在北京市超市中随机购买不同品牌不同批次的瓶装水均无超标情况(<10 ug/L), 国产离子色谱仪与国产快检仪器的结果吻合。

表2 实际样品检测结果

样品	测定值 (mg/L)		样品	测定值 (mg/L)	
	离子色谱	快检仪器		离子色谱	快检仪器
纯净水1	未检出	0.004	矿泉水4	0.009	0.009
纯净水2	未检出	0.001	矿泉水5	0.009	0.009
纯净水3	未检出	0.005	矿泉水6	未检出	0.006
纯净水4	未检出	0.008	矿泉水7	未检出	0.004
纯净水5	未检出	0.003	矿泉水8	未检出	0.008
矿泉水1	未检出	0.006	矿泉水9	未检出	0.006
矿泉水2	未检出	0.003	矿泉水10	未检出	0.001
矿泉水3	未检出	0.004	矿泉水11	未检出	0.003

3. 结论

采用国产离子色谱仪, 通过加大进样量, 可实现对水中溴酸盐的测定, 且在检测精密度和加标回收等方面达到了相关要求; 而快检仪器操作简便, 运行成本低。虽然国产仪器达不到国外仪器的精密度和检出限, 但是能够检测出瓶装水中溴酸盐含量是否超标, 对于溴酸盐的检测工作具有一定作用, 具有很好的实用价值。

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[J]. 环境化学, 2002, 21(2): 203-204.
- [2] 史亚利, 蔡亚岐, 刘京生等. 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐[J]. 分析化学研究报告, 2005, 33(8): 1077-1079.
- [3] 岳银玲, 李淑敏, 应波等. 超市中瓶装矿泉水溴酸盐含量的调查. 中国卫生检验杂志[J], 2006, 16(6): 677-678.
- [4] 丁明玉, 田松柏. 离子色谱原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001, 157-591.