

## 柱后反应-离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐

臧道德 童 俊

(上海市供水调度监测中心, 上海 200002)

**摘要** 该文对臭氧处理水过程中可能产生的无机消毒副产物溴酸盐的检测方法进行探讨, 用柱后反应-离子色谱测定溴酸盐的方法, 溴酸盐的定量浓度可以低至  $0.5\mu\text{g/L}$ , 较以前文献[4]所测浓度  $2.0\mu\text{g/L}$  为低, 降低了方法的检测限。该方法具有较好的灵敏度, 准确度和较低检测限, 能满足欧盟水质标准的检测要求。

**关键词** 臭氧 消毒剂 溴酸盐 柱后反应 离子色谱法

Using Ion Chromatography with the Addition of a  
Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis

Zang Daode Tong Jun

(Shanghai Municipal Water Supply Dispatching and Monitoring Center, Shanghai 200002, China)

**Abstract** In this paper, Bromate in water was determined with Ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent. Comparing with other method with no reagent addition, the results obtained showed that this method gives better linearity, stability, detection limit, accuracy and precision and can meet with the requirements of EC.

**Keywords** ozone disinfectant bromate postcolumn reagent ion chromatography

若原水中含有  $\text{Br}^-$ ,  $\text{O}_3$  消毒会将  $\text{Br}^-$  氧化成  $\text{BrO}_3^-$ , WHO 与 USEPA 将  $\text{BrO}_3^-$  列为潜在致癌物, 即使它的浓度在  $\mu\text{g/L}$  数量级。研究表明<sup>[1]</sup>: 当人们终生饮用含  $5.0\mu\text{g/L}$  溴酸盐的水时, 其致癌率为  $10^{-4}$ ; 被国际癌症研究机构定为 2B 级的潜在致癌物。2002 年 7 月, 美国国家环保局 (USEPA) 颁布的新的水质标准, 对以前没有被控制的致癌消毒副产物做了新的规定——饮用水中消毒副产物的最大污染浓度 (MCLs) 分别是:  $\text{BrO}_3^-$ :  $10\mu\text{g/L}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ :  $1000\mu\text{g/L}$ 。澳大利亚水质标准要求:  $\text{ClO}_2^-$ :  $1\text{mg/L}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ :  $0.3\text{mg/L}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ :  $0.02\text{mg/L}$ 。欧盟饮用水水质指令 (98/86/EC) 对饮用水中溴酸盐的限值:  $\text{BrO}_3^-$ :  $10\mu\text{g/L}$ 。我国已对溴酸盐进行过测定<sup>[2]</sup>。其最低检测质量浓度较高为  $2.0\mu\text{g/L}$ , 而目前自来水中的溴酸盐浓度较低, 只有 0 到几个  $\mu\text{g/L}$ 。

## 1 柱后反应-离子色谱法测定溴酸盐

离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐主要有三种

方法, 即: 直接测定法<sup>[3]</sup>、柱后反应 (PCR) 法<sup>[4]</sup>、离子色谱-诱导耦合等离子体质谱连用技术 (IC-MS)。本文主要讨论柱后反应法。

## 2 实 验

## 2.1 仪器与试剂

## 2.1.1 仪器

美国 DIONEX 公司 DX-120 型离子色谱仪, DIONEX IonPac AS9-HC 分离柱、DIONEX IonPac AG9-HC 保护柱、AD20 紫外检测器、PC10 柱后试剂输送单元、混合器、柱后反应加热器及反应圈、 $200\mu\text{L}$  定量管, DIONEX peaknet 5.11 色谱工作站等, 超纯水系统 ( $>18.0\text{M}\Omega$ )。

## 2.1.2 试剂与标准

为减少噪音的影响, 必须用去离子水或蒸馏水配制标准溶液与试剂, 反有试剂均选择优级纯, 标准选择基准试剂或由国家标物中心提供。

2.1.2.1  $\text{BrO}_3^-$  标准储备液 ( $1000\text{mg/L}$ ) 由国家标物中心提供或用以下方法配制: 在纯水中溶解  $0.1180\text{g NaBrO}_3$ , 在容量瓶中溶解定容至  $100\text{mL}$ , 该标准储备液在  $6^\circ\text{C}$  以下可保存 6 个月。

2.1.2.2 试剂水 大于  $18.0\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的高纯水, 不含其他离子, 水中的颗粒粒径小于  $0.45\mu\text{m}$ 。

2.1.2.3 淋洗液 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $9.0\text{mmol/L}$ ) 用优级纯碳酸钠配制, 在纯水中溶解  $1.91\text{g Na}_2\text{CO}_3$ , 稀释至  $2\text{L}$ 。淋洗液在使用之前通入氦气  $10\text{min}$ , 以除去溶解在水中的气体, 防止在平衡体系中产生微气泡而对检测结果产生影响。

2.1.2.4 柱后反应试剂 1. 在  $500\text{mL}$  的容量瓶中加入  $300\text{mL}$  去离子水,  $40\text{mL}$   $70\%\text{HNO}_3$ , 加入  $2.5\text{g KBr}$  使之溶解; 2. 将  $250\text{mg}$  邻二甲氧基联苯胺盐酸盐 (ODA) 溶于  $100\text{mL}$  甲醇中; 3. 将溶液 2 加入到 1 中, 混合, 用去离子水定容至  $500\text{mL}$ 。提前配制, 放置过夜, 直到颜色全部退尽, 用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤, 如果此试剂放置过夜后仍有颜色, 必须抛弃。此试剂在室温下可稳定一个月。

2.1.2.5 乙二胺保护液 将  $2.8\text{mL}$  的乙二胺 (EDA) ( $99\%$ ) 用试剂水稀释到  $25\text{mL}$ , 可稳定一个月。

## 2.2 色谱条件

IC: Dionex DX120

分离柱: Dionex AG9-HC/AS9-HC,  $4\text{mm}$  (AG9-HC 保护柱)。

方法参数	方法指标
色谱柱	Dionex AG9-HC/AS9-HC
淋洗液	$9.0\text{mmol/L Na}_2\text{CO}_3$
淋洗液流速	$1.1\text{mL/min}$
检测器	AD20 紫外检测器
紫外检测器流通池	$10\text{mm}$ 光程
检测波长	$450\text{nm}$
进样体积	$200\mu\text{L}$
柱后反应试剂流速	$0.7\text{mL/min}$
柱后反应环	$500\mu\text{L}$ , 置于加热器中
加热器温度	$60^\circ\text{C}$
检测器光源	钨灯
积分方式	峰面积

## 2.3 系统流程图, 见图 1。

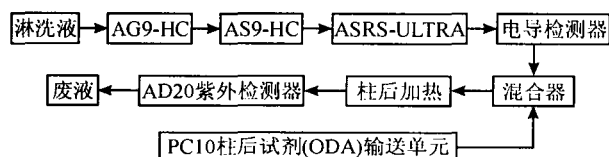


图1 离子色谱测定流程

## 2.3 样品收集与保存

样品存放在用试剂水清洗过的塑料瓶或玻璃瓶

中, 样品是使用  $\text{ClO}_2$  或臭氧消毒的, 消毒后必须通入惰性气体 ( $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$  或  $\text{N}_2$ ) 以驱除  $\text{ClO}_2$  或  $\text{O}_3$ , 在  $1\text{L}$  样品中加入  $1.00\text{mL}$  EDA 保护液, 以防止水样中剩余的次溴酸转化为溴酸盐。此种方式保存的水样在  $4^\circ\text{C}$  下能稳定  $14$  天。通过上述保存, 多数样品可以通过  $0.45\mu\text{m}$  的过滤膜直接进入 IC 系统, 但如果样品中含有大量的  $\text{ClO}_2^-$ , 必须用硫酸亚铁溶液在  $\text{pH}$  为  $5\sim 6$  的条件下先除去  $\text{ClO}_2^-$  [5], 高浓度的  $\text{ClO}_2^-$  将干扰 PCR 法定量测定溴酸盐。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 标准图谱

用 Dionex AG9-HC/AS9-HC 在 2.2 的色谱条件下, 对  $10\mu\text{g/L}$  的  $\text{BrO}_3^-$  标准进行分析, 色谱图, 见图 2(A), 保留时间为  $6\text{min}$ 。

### 3.2 标准曲线的制作

吸取 2.1.2.1 中  $\text{BrO}_3^-$  标准储备液 ( $1000\text{mg/L}$ )  $1\text{mL}$ , 稀释到  $1000\text{mL}$ , 得到  $1.0\text{mg/L}$  的工作液; 吸取  $1.0\text{mg/L}$  工作液  $0.0$ 、 $0.2$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $5.0$ 、 $10.0\text{mL}$ , 稀释到  $100\text{mL}$  得  $0$ 、 $2.0$ 、 $5.0$ 、 $10.0$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$  的标准系列。

### 3.3 线性范围

$\text{BrO}_3^-$  在  $2.0\sim 50\mu\text{g/L}$  低浓度范围内, 相关系数都大于  $0.9999$ , 峰高与浓度呈良好的线性关系。

### 3.4 方法的精密度

分别对浓度为  $10\mu\text{g/L}$ 、 $2.0\mu\text{g/L}$  两个浓度在同条件下测定  $7$  次, 方法的精密度见表 1。

表1 IC测定水中的  $\text{BrO}_3^-$  的精密度

次数	浓度 $10(\mu\text{g/L})$	次数	浓度 $2.0(\mu\text{g/L})$
1	9.83	1	1.56
2	9.13	2	1.83
3	10.18	3	1.76
4	10.62	4	1.93
5	10.61	5	1.94
6	10.46	6	2.03
7	10.28	7	1.86
$X = 10.16, S = 0.53, \text{RSD} = 5.22\%$		$X = 1.84, S = 0.152, \text{RSD} = 8.3\%$	

由表 1 可知, 浓度为  $10\mu\text{g/L}$  和  $2.0\mu\text{g/L}$  的标准溶液, 其标准偏差分别是  $0.53$  和  $0.152$ , 相对标准偏差分别为  $5.22\%$  和  $8.3\%$ 。

### 3.5 准确度

选取某一出厂水, 加入  $2\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$  的标准液, 计算其回收率, 见表 2。

表 2 IC 测定水中的  $\text{BrO}_3^-$  的回收率

样品编号	1 #		1 # + 2μg/L			2 #			2 # + 10μg/L		
测定浓度 μg/L	2.78	2.23	3.84	4.51	4.19	3.13	2.65	2.66	12.88	12.64	13.41
平均值	2.50		4.18			2.81			12.98		
回收率	84%					102%					

由表 2 可知,IC 测定水中的  $\text{BrO}_3^-$  的回收率为 84%~102%。

### 3.6 最低检出质量浓度的确定

配制  $\text{BrO}_3^-$  含量为 2.0 $\mu\text{g/L}$  的标准溶液,重复测定 7 次,测得的结果为 1.56、1.83、1.76、1.93、1.94、2.03、1.86 $\mu\text{g/L}$ ,计算其标准偏差为 0.152 $\mu\text{g/L}$ 。由单侧  $t$  分布表查出,当置信水平为 99% 时,自由度  $f = n - 1 = 6, t = 3.14$ 。根据公式,方法的最低检测质量浓度  $\text{MDL} = s \times t_{(7-1,0.01)} = 0.5\mu\text{g/L}$ 。

### 3.7 水样分析

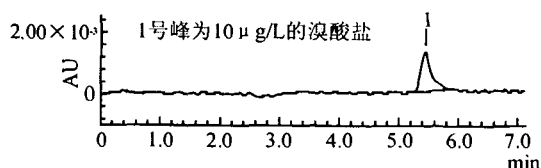
结果见表 3。

表 3 水样分析结果

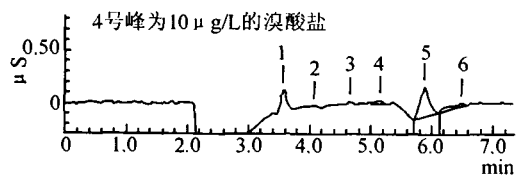
水样	原水	氯消毒水	加臭氧
$\text{BrO}_3^- \mu\text{g/L}$	<0.5	<0.5	2.5

### 3.8 不同检测器对溴酸盐检测的结果

10 $\mu\text{g/L}$   $\text{BrO}_3^-$  用紫外检测器和电导检测器测定的谱图见图 2。



(A)柱后反应紫外检测器测定溴酸盐



(B)电导检测器测定溴酸盐

图 2 两种检测器测定溴酸盐谱图

由电导检测器测得溴酸盐的峰较小,见图 2B,而在 AD20 下使用柱后反应试剂,响应明显增强,见图 2A。可以看出,用-UV-VIS(PCR),大大的降低了检测限。

表 4 为  $\text{BrO}_3^-$  在两个检测器下的数据比较。

表 4 两种检测器的数据比较

项目	线性范围	相关系数	精密度 RSD%	准确度 %	MDL 计算值( $\mu\text{g/L}$ )
-电导检测器[4]	0~2mg/L	0.9994	0.64 (200 $\mu\text{g/L}$ )	91(加标 100 $\mu\text{g/L}$ )	2 $\mu\text{g/L}$ (20 $\mu\text{g/L}$ )
-UV-VIS (PCR)	2.0~50 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.9999	5.22 (10 $\mu\text{g/L}$ )	102(加标 10 $\mu\text{g/L}$ )	0.5 $\mu\text{g/L}$ (2 $\mu\text{g/L}$ )

## 4 讨论

4.1 对于痕量目标离子溴酸盐的测定,必须降低基线噪音;通过安装 ASRS-ULTRA 外加水模式而非淋洗液模式;在样品分析之前,用高纯水以确定系统空白。

4.2 对于多目标离子情况下的溴酸盐的检测,用电导检测器检测,会受到相互干扰,若采用-UV-VIS (PCR)检测,可以排除其他相关离子的干扰,显示更好的分离效果。

4.3 本方法大大降低了方法的检测限,提高了检测的稳定性和工作效率。具有较高的灵敏度和较低检测限,能满足欧盟水质标准要求

## 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 陆洋,林奇.离子色谱法测定水中微量卤化物及卤素含氧酸盐[J].净水技术,2002,21(2)
- 3 USEPA METHOD 300.1, Determination of inorganic anions in drinking water by ION CHROMATOGRAPHY
- 4 USEPA METHOD 317.0, Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ION CHROMATOGRAPHY with addition of a postcolumn reagent for trace Bromate analysis
- 5 DIONEX, Application Note 136, Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products Anions and Bromide in drinking water using ION CHROMATOGRAPHY with addition of a postcolumn reagent for trace Bromate analysis

收稿日期:2005-3-7