

生活饮用水中溴酸盐的测定

王楠, 罗爽, 庞健, 侯全会

(南充市产品质量监督检验所, 四川 南充 637000)

摘要:溴酸盐是用臭氧对饮用水进行消毒时产生的一种副产物,已被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌物。研究溴酸盐检测方法对控制该污染物具有非常重要的作用。采用 IonPacAS19 4 mm × 250 mm 色谱柱,1.0 mmol/L Na₂CO₃ + 1.0 mmol/L NaHCO₃ 淋洗液,CDD-10AVP 型电导检测器,外标法定量,并采用 F 检验法对方法的重复性和再现性进行评价,结果显示方法重复性和再现性良好,满足分析样品要求。经测试溴酸盐在 0.1 μg/mL ~ 10.0 μg/mL 范围内,线性良好,相关系数 R = 0.9996,平均回收率在 96% ~ 100% 之间。

关键词:离子色谱;生活饮用水;溴酸盐;回收率

中图分类号:R123.1

文献标志码:A

引言

近年来,随着经济的繁荣,人们的需求不仅限于温饱,而是追求绿色健康,特别是对生活饮用水的关注日显突出。随着水处理技术的发展,臭氧消毒技术逐步进入公众视野,被视为目前比较先进和安全的饮用水消毒方法,进而在饮用水处理中被广泛应用^[1-4]。据报道,该方法逐步被检测出溴酸盐,研究表明,溴酸盐对人类有较强的致癌风险。该物质是臭氧在消毒过程中与水中的溴化物产生的一类无机消毒副产物^[5-7],当人长期饮用含 5.0 μg/L 溴酸盐的水时,其致癌率为 10⁻⁴;饮用含 0.5 μg/L 溴酸盐的水时,其致癌率为 10⁻⁵,因此,溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌物^[8]。还有研究显示,溴酸盐在高剂量时具有遗传毒性^[9]。所以,在《饮用水水质准则》中,世界卫生组织于 1993 年将水中溴酸盐的限值定为 0.025 mg/L,并于 2004 年进一步修改为 0.01 mg/L。我国现行的《生活饮用水卫生标准》亦规定溴酸盐限值为 0.01 mg/L^[10]。目前,测定水中溴酸盐含量的方法有离子色谱法^[11-12]、紫外分光光度法^[13]、ICP-MS 法^[14]和柱后衍生法^[15]等。本实验建立了

一种重复性、再现性和回收率较好的检测生活饮用水中溴酸盐的高效离子色谱法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

溴酸钠标准品(谱振优级纯)、乙二胺(分析纯)、超纯水、氢氧化钾。

岛津 CDD-10AVP 型离子色谱仪、带碳酸型抑制器;阴离子抑制器;阴离子色谱柱、保护柱;超声波清洗器;振荡器;离心机;分析天平;0.22 μm 水系样品过滤器。

1.2 样品处理

1.2.1 水样采集与预处理

用玻璃瓶或塑料采样瓶采集水样,对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需通入惰性气体以除去二氧化氯和臭氧等活性气体(加氯消毒的水样除外)。

1.2.2 样品的保存

水样采集后密封,置 4 °C 冰箱保存,需在一周内完成分析。采集水样后加入乙二胺溶液至水样中浓度为 50 mg/L,密封,摇匀可置 4 °C 冰箱保存 28 天。将水样经 0.45 μm 的水性样品滤膜过滤后,直接进行色谱分析。

1.3 实验条件

色谱柱^[16]: IonPacAS19 4 mm × 250 mm; 保护柱: IonPacAG19 4 mm × 50 mm; 流动相^[17]: 1.0 mmol/L Na₂CO₃ + 1.0 mmol/L NaHCO₃; 流速: 0.7 mL/min; 抑制器: 带碳酸型抑制器; 检测器: CDD-10A vp 型电导检测器; 检测池温度: 35 °C; 进样量: 50 μL。

2 结果与讨论

2.1 线性范围

表1 不同浓度的溴酸盐仪器响应值

溴酸盐浓度/(μg/mL)	0	0.1	0.5	1	2	3	4	5	6	10	50	100
峰面积/μV	0	1071	6532	13763	25065	38944	50511	63234	75510	129596	802038	1758819

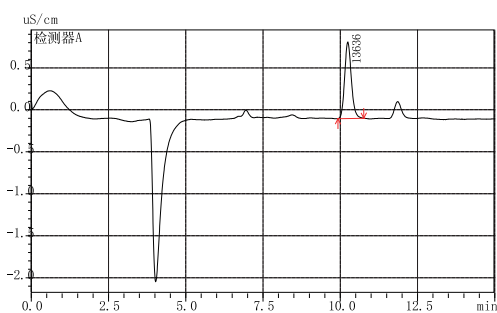


图1 溴酸根(1.0 μg/mL)离子色谱特征图谱

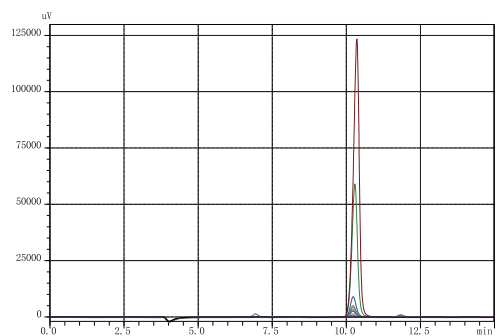


图2 不同浓度的溴酸根离子色谱特征图谱

将溴酸钾标准物质配制成浓度分别为 0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、3.0 μg/mL、4.0 μg/mL、5.0 μg/mL、6.0 μg/mL、10.0 μg/mL、50.0 μg/mL、100.0 μg/mL 的标准溶液, 由低浓度至高浓度测定不同浓度的峰面积。各种浓度的仪器响应值见表1, 离子色谱特征图谱如图1、图2所示, 标准曲线如图3所示。

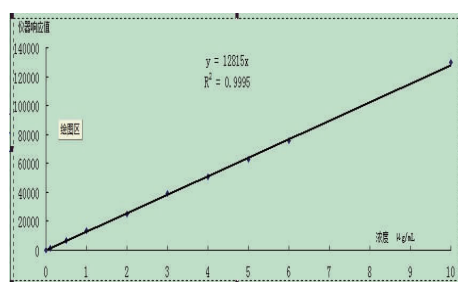


图3 溴酸盐标准曲线(浓度 0 ~ 10.0 μg/mL)

由图3中可知溴酸钾在 0.1 μg/mL ~ 10.0 μg/mL 的浓度范围内, 线性良好, 相关系数为 0.9995, 且检测灵敏度高, 符合检测要求。

2.2 方法准确度

2.2.1 检出限、定量限

对空白水样进行检测, 仪器无信号响应, 表明该水样中不含有溴酸根, 故可视空白为 0。将已经添加 2.0 μg/mL 的溴酸钾标样按标准规定方法进行处理提取 10 份, 再利用确定好的分析条件检测 10 次, 结果见表 2。

表2 样品中添加 2.0 μg/mL 标准溶液后重复检验结果、方差、检出限及定量限

次数	浓度/(μg/mL)	\bar{x}	s^2	s	检出限/(μg/mL)	定量限/(μg/mL)
1	1.97946					
2	2.01268					
3	1.97937					
4	2.00958					
5	2.02076					
6	2.01909	2.015306	0.00129	0.0359	0.1078	0.3595
7	2.00571					
8	2.03857					
9	1.98605					
10	2.10179					

2.2.2 方法重复性

在样品中添加 6.0 μg/mL 的溴酸钾标样, 添加 10

份, 按前述方法处理, 然后测定。计算检测结果的平均值和标准差。计算结果见表 3。

表 3 样品中添加 6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液后重复检验结果及方差

次数	浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	\bar{x}	s^2	s
1	6.03862			
2	6.04756			
3	6.03513			
4	6.01251			
5	6.01728			
6	6.01382	6.008692	0.00126	0.0548
7	6.01058			
8	6.00313			
9	5.98675			
10	5.92154			

采用 F 检验法对样品中添加 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液和 6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液的重复检测结果进行检验,比较两种浓度下检测结果的一致性。计算出两种浓度下检测结果的重复性限,并求出平均重复性限作为方法的重复性限。结果见表 4。

表 4 F 检验结果和重复性限

浓度	s^2	s	重复性限 r	平均重复性限 r	F 值
2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.00129	0.0359	0.1078		
6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.00126	0.0347	0.1064	0.1071	1.0262

由表 4 知,在不同浓度下溴酸钾的检测结果的重复性是一致的,方法重复性满足要求。方法重复性限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.2.3 方法再现性

由两名分析人员各自在样品中添加 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溴酸钾标样,按标准规定方法进行处理提取 10 个样品,再利用确定好的分析条件检测。分别计算检测结果的方差,结果见表 5 和表 6,并计算两种样品浓度比较的 F 值为 1.2385,方法再现性满足要求。计算得到平均再现性

表 7 不同浓度下溴酸盐回收率

添加标准物浓度 $C/(\mu\text{g}/\text{mL})$	添加后测得浓度 $C_1/(\mu\text{g}/\text{mL})$	添加后测得浓度 $C_2/(\mu\text{g}/\text{mL})$	回收率 $P_1/\%$	回收率 $P_2/\%$	平均回收率 $P/\%$
1.0	1.0228	1.0215	96.85	96.72	96.78
2.0	2.0011	2.0047	97.34	97.52	97.43
3.0	3.0306	3.0366	99.21	99.41	99.31
4.0	3.9455	3.9479	97.28	97.34	97.31
5.0	4.9668	4.9598	98.25	98.11	98.18

3 结束语

采用离子色谱方法分析水样中的溴酸盐,溴酸盐浓度在 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~ 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,线性良好,相关系数 $R = 0.9996$,平均回收率在 96% ~ 100% 之间。本方法操作简单、快速、灵敏度高、重现性好,可以满足国家检测要求。

限为 0.07 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

表 5 人员甲的重复检验结果、方差、F 检验结果及再现性限

次数	浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	\bar{x}	s^2	s	再现性限 R
1	4.01031				
2	3.98942				
3	4.02089				
4	3.99380				
5	3.98329				
6	4.06125	4.002768	0.00063	0.0251	0.0754
7	4.01516				
8	3.99210				
9	3.98042				
10	3.98104				

表 6 人员乙的重复检验结果、方差、F 检验结果及再现性限

次数	浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	\bar{x}	s^2	s	再现性限 R
1	4.01802				
2	4.04162				
3	4.00996				
4	4.04249				
5	4.04211				
6	4.05369	4.0027824	0.00051	0.0226	0.0677
7	3.97859				
8	4.01364				
9	4.03617				
10	4.04195				

2.2.4 回收率

对含 BrO_3^- 的水样进行加标回收试验。加入不同浓度水平的 BrO_3^- 标准溶液,每种浓度样品平行处理 2 份,样品检测浓度 $C_{\text{样}} = 0.05429 \mu\text{g}/\text{mL}$,结果见表 7。平均回收率在 96% ~ 100% 之间。

参考文献:

- [1] 伊胜楠,史嘉璐.饮用水中溴酸盐控制方法和去除技术研究进展[J].环境保护科学,2014,40(1):22-27.
- [2] 朱奇.饮用水处理过程中溴酸盐的生产特性及优化控制研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [3] 吴悦,吴纯德.含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响[J].环境科学,2015,36(9):265-266.
- [4] 王华然,王尚.臭氧消毒饮水过程中溴酸盐的生成规

- 律及控制措施的研究[J].中国消毒学杂志,2010,27(5):509-514.
- [5] 魏建荣,王振刚.饮用水中消毒副产物研究进展[J].卫生研究,2004,33(1):116.
- [6] 应波.溴酸盐怎么进了矿泉水[J].抗癌之窗,2009(4):10-11.
- [7] 刘润生,曾燕.饮用水中溴酸盐的去除技术[J].环境科学与技术,2010,33(12):66-70.
- [8] 王执伟,刘冬梅.溴酸盐对水生生物的急性毒性效应[J].环境科学,2016,37(2):756-764.
- [9] 王文生,陈存坤.臭氧消毒水中溴酸盐的形成及其控制[J].农产品加工,2014(24):66-69.
- [10] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S].
- [11] 何珊珊,梁波.离子色谱测定矿泉水中的溴酸盐含量的不确定度评定[J].计量与测试技术,2010,37(7):62-63.
- [12] 李舒.离子色谱法测定饮用水中亚硝酸盐和溴酸盐含量的变化[J].安徽农业科学,2011,39(30):18637-18639.
- [13] 刘贞,崔艳,胡志军,等.紫外分光光度法测定水中微量溴酸盐的含量[J].中国无机分析化学,2012,2(2):14-16.
- [14] 赵彤,王丽娜,顾欣荣,等.ICP-MS测定矿泉水中溴酸盐及质量控制[J].光谱实验室,2010,27(5):1738-1741.
- [15] 于晓丽,解增友,唐崇明.柱后衍生离子色谱法测定矿泉水中痕量溴酸盐[J].食品工业,2012(3):128-129.
- [16] 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,2005,33(8):1077-1080.
- [17] 黄丽,郑惠华.离子色谱法测定矿泉水中溴酸盐[J].中国卫生检验杂志,2005,15(3):327-328.

Measurement of Bromate in Drinking Water

WANG Nan, LUO Shuang, PANG Jian, HOU Quanhui

(Institute of Product Quality Supervision and Inspection in Nanchong, Nanchong 637000, China)

Abstract: Bromate is one of the disinfection by-products produced by the ozonation of drinking water, which is considered as a potential 2B-level carcinogen by International Agency for Research on Cancer. Therefore, the research on measurement methods of bromate is much vital to the control of this pollutant in drinking water. This paper aims to establish a method of ion chromatography for measuring bromate in drinking water. During the experiment, the chromatographic column is Ion-PacAS19 (4 mm × 250 mm), while the eluate combines Na_2CO_3 (1.0 mol/L) with NaHCO_3 (1.0 mmol/L). Conductivity detector is CDD-10AVP and is quantified by external standard measurement. Meanwhile, F-Test Method is used to evaluate the gage repeatability and reproducibility, getting a good feedback in both indicators. After testing, the bromate in drinking water is in the range of 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~ 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ with a good linearity, and the correlation coefficient is 0.9996 with the average recovery rate between 96% ~ 100%.

Key words: ion chromatography; drinking water; bromate; recovery rate