

# 改性淋洗液离子色谱法同时检测水中亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐含量

曾炫萍\*, 陈 涛, 王启淳

(广西壮族自治区疾病预防控制中心理化检验所, 南宁 530021)

**摘要:** **目的** 建立改性淋洗液离子色谱法同时测定亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的分析方法。**方法** 水样经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后直接进样, 经 Metrosep A Supp 19-250/4.0 分析柱(配套保护柱)分离, 以 5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.25 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ +15%乙腈混合溶液为淋洗液, 等度洗脱(流速 0.70 mL/min), 实验进样的体积是 100  $\mu\text{L}$ , 采用电导检测器检测, 依据保留时间来确定组分、利用峰的面积来计算含量。**结果** 亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐在 0.005~0.500 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数( $r$ )均大于 0.9994, 其中溴酸盐相关系数( $r$ )最高达 0.9998, 线性拟合效果优异; 方法检出限(以 3 倍信噪比计)分别为: 0.84、0.79、0.45  $\mu\text{g/L}$ ; 重复性实验相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均小于 1.1% ( $n=9$ ), 样品加标回收实验结果显示, 回收率区间控制在 91%~103% ( $n=5$ ), 符合痕量分析方法的准确度要求。对 6 个实际样品(3 所学校的直饮水、1 种自来水和 2 种市售瓶装矿泉水)检测发现, 直饮水和矿泉水中未检查出 3 种阴离子。自来水未检出溴酸盐, 但检出亚氯酸盐和氯酸盐, 均符合国家标准限量的要求。**结论** 改性淋洗液离子色谱法对直饮水、自来水以及瓶装水的测定情况良好, 无需复杂前处理, 能够准确同时检测亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的含量, 检测期间分离度较好, 能够满足日常检测要求。

**关键词:** 离子色谱法; 氯酸盐; 亚氯酸盐; 溴酸盐; 含量

## 0 引言

在生活饮用水消毒处理中, 含氯制剂与臭氧是较为常见的消毒药剂, 采用二氧化氯进行消毒时, 会产生亚氯酸盐和氯酸盐这两类典型的无机消毒副产物<sup>[1]</sup>。氯酸盐既存在于氯消毒的原料中, 又是二氧化氯消毒饮用水的无机消毒副产物<sup>[2]</sup>, 亚氯酸盐, 氯酸盐都具有较强的氧化性, 进入人体对体内环境造成溶血性贫血<sup>[3]</sup>。目前瓶装饮用水多以臭氧消毒为主<sup>[4]</sup>, 瓶装饮用山泉水和瓶装矿泉水等多种天然水源的水中都含有对人体有益的溴离子, 臭氧消毒过程中会使溴离子转化成对人体有害的副产物溴酸盐, 溴酸盐被国际癌症研究机构认定为 2B 级潜在致癌物。有研究表明, 当人们终身饮用含溴酸盐为 5.0  $\mu\text{g/L}$  或 0.5  $\mu\text{g/L}$  的饮用水时, 其致癌危险度分别为  $10^{-4}$  或  $10^{-5}$ <sup>[5]</sup>。现行食品安全与卫生标准对 3 种物质的限值有明确规定, GB 8537—2018《饮用天然矿泉水》<sup>[6]</sup>、

GB 19298—2014《包装饮用水》<sup>[7]</sup>及 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》<sup>[8]</sup>均规定溴酸盐限值 $\leq 0.01$  mg/L, GB 5749—2022 同时规定亚氯酸盐、氯酸盐限值 $\leq 0.7$  mg/L。因此, 同时准确测定饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的含量对确保生活饮用水质量具有重要的现实意义。为此本研究通过将改性淋洗液离子色谱法纳入研究, 对亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐检测情况进一步分析, 目的是解决本实验室不能同时对同一检测样品(如直饮水)同时检测亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的情况, 以提高检测效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

氯酸盐标准溶液(1000 mg/L, 编号 BW2011-1000-W)、亚氯酸盐标准溶液(1000 mg/L, 编号 BW2012-1000-W)(坛墨质检科技股份有限公司); 溴酸盐标准溶液(1000 mg/L,

编号 GBW08676, 中国计量科学研究院); 碳酸钠、碳酸氢钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙腈(色谱纯, 德国默克公司); 实验用水(超纯水, 现用现配)。

实验样品: 3 所学校的直饮水、1 种自来水和 2 种市售瓶装矿泉水。

## 1.2 仪器与设备

Metrohm 940 离子色谱仪、Metrosep A Supp 19 Guard/4.0 阴离子保护柱(5 mm×4 mm)、Metrosep A Supp 19-250/4.0 阴离子分析柱、MSM+MCS 阴离子抑制器(瑞士 Metrohm 公司); Arium Pro basic 超纯水机(德国塞托利斯公司)。

## 1.3 实验方法

色谱分析条件如下: 仪器平衡时间控制在 15~20 min, 色谱柱温度设定为 40 °C; 淋洗液采用 5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+0.25 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>+15%乙腈配制的混合溶液; 流速设为 0.70 mL/min, 以保留时间进行定性分析、采用峰面积法进行定量计算。

测定方法: 按照水样中 3 种阴离子的实际质量浓度区间, 分别量取氯酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐标准溶液, 根据目标阴离子浓度配制一系列不同浓度梯度的混合标准工作液, 并用超纯水定容至刻度。水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤处理后, 直接进行进样分析<sup>[9]</sup>。

## 1.4 数据处理

本实验数据使用的数据处理软件为 MagIC Net 4.2 工作站软件, 重复性实验次数为 9 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 淋洗液流速的选择

对 0.70、0.75、0.80、0.85 mL/min 这几组淋洗液流速进行考察后发现, 随着淋洗液流速提高, 阴离子的保留时间显著缩短, 该现象在高价态阴离子上表现尤为突出。与此同时, 多数离子的峰形表现不佳, 峰高整体呈下降趋势, 并且系统泵压会随流速增大而明显上升, 若长期在高压状态下运行, 会缩短泵体的使用寿命。综合峰形、分析时长及系统压力等多方面因素进行考量, 流速以 0.70 mL/min 较为合适。

### 2.2 淋洗液浓度的选择

当淋洗液浓度偏低时, 其对阴离子洗脱效果会相对减弱, 虽然阴离子分离效果有所提升, 但各组分的保留时间会明显延长; 反之, 若提高淋洗液浓度, 阴离子洗脱能力显著增强, 保留时间随之缩短, 分离效果有所下降, 而系统泵压

则保持稳定。考虑到实际样品成分复杂, 亚氯酸盐的出峰时间与溴酸盐的出峰时间很靠近, 为了达到良好的分离度, 保证实验数据准确, 宜选用 5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+0.25 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>+15%乙腈混合溶液为淋洗液。

## 2.3 柱温的选择

不同柱温对离子出峰的时间和分离度都有影响。分别在 30、35、40、45 °C 柱温下对亚氯酸盐、溴酸盐、氯离子、溴离子、氯酸盐、硝酸盐 6 种离子的出峰时间和分离度进行分析研究可知, 柱温越高, 出峰时间越短, 分离度变差, 呈负相关趋势。当柱温选择 40 °C 时, 亚氯酸盐与溴酸盐、溴酸盐与氯离子、氯酸盐与溴离子、氯酸盐与硝酸盐分离度都大于 1.5, 避免了样品中亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的相邻离子的分离度差引起的干扰问题, 故柱温为 40 °C 最佳。

## 2.4 相关系数及检出限

在以上方法条件下, 对亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的混合标准溶液进行离子色谱测定, 以色谱的峰面积为纵坐标(Y), 各个待测标准质量浓度为横坐标(X, mg/L), 绘制标准曲线。亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的相关系数(r)分别为: 0.9994、0.9998、0.9996, 线性关系良好。以 3 倍噪声计算出亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的方法检出限分别为: 0.84、0.79、0.45 μg/L, 远低于国家标准限值, 满足痕量检测要求。见表 1。

## 2.5 重复性

取配制好的质量浓度为 0.25 mg/L 的亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐混合标准溶液进行重复测定 9 次, 亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的绝对标准偏差分别为 0.002、0.003、0.002 mg/L; 相对标准偏差分别为 0.684%、1.059%、0.659%。表明该方法在本实验仪器条件下具有的较好的精密度。

## 2.6 加标回收率

对自来水样品进行加标回收(添加氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐的混标, 添加量依次为 0.150、0.100、0.015 mg), 连续测定 5 次, 计算平均值。计算加标回收率在 91.0%~103.0%之间, 表明该方法的准确度较好。见表 2。

## 2.7 实际样品测定

对 3 所学校的直饮水、1 个自来水和 2 个购自超市的瓶装水共 6 个样品进行测定, 直饮水、矿泉水中溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐均未检出, 表明矿泉水消毒未使用含氯消毒剂; 自来水中未检出溴酸盐, 检出亚氯酸盐和氯酸盐, 表明用于消毒自来水的消毒物不含溴制剂。见表 3。

表 1 3 种离子的线性方程、相关系数、检出限和定量限

阴离子	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数(r)	检出限/(μg/L)	定量限/(μg/L)
亚氯酸盐	0.005~0.500	$Y=44.15X-0.00343$	0.9994	0.84	2.80
溴酸盐	0.005~0.500	$Y=21.89X-0.00076$	0.9998	0.79	2.63
氯酸盐	0.005~0.500	$Y=36.02X-0.00165$	0.9996	0.45	1.50

表 2 加标回收率( $n=5$ )

阴离子	样品平均质量浓度/(mg/L)	加标量/mg	加标测定值/(mg/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
氯酸盐	0.153	0.150	0.307	103.0	0.177
亚氯酸盐	0.102	0.100	0.193	91.0	0.787
溴酸盐	-	0.015	0.0145	96.7	0.578

注: -表示样品的溴酸盐质量浓度低于方法检出限。

表 3 样品含量的测定(mg/L)

阴离子	自来水	瓶装水 1	瓶装水 2	直饮水 1	直饮水 2	直饮水 3
氯酸盐	0.153	-	-	-	-	-
亚氯酸盐	0.102	-	-	-	-	-
溴酸盐	-	-	-	-	-	-

注: -表示样品的氯酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐质量浓度低于方法检出限。

### 3 讨论与结论

在对水体中痕量溴酸盐进行测定时, 分析结果往往易受到样品中高含量氯离子的干扰, 因此当水样中氯离子浓度较高时, 有必要在检测前对其干扰进行去除。现阶段, 用于去除氯离子干扰的常用方法主要包括电解银电极法、离子交换法及沉淀法等<sup>[10]</sup>。待测水样采集完成后, 应置于 4 °C 条件下密封避光保存, 并依次采用 0.45 μm 滤膜过滤与银氨固相萃取小柱进行前处理, 在去除样品中杂质的同时, 有效消除溴酸盐测定过程中的干扰因素, 从而提升水体中痕量溴酸盐检测结果的准确度与可靠性<sup>[11]</sup>。

综上所述, 本研究利用改性淋洗液离子色谱法对直饮水、自来水以及瓶装水的测定情况良好, 无需复杂前处理, 能够准确同时检测亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的含量, 检测期间分离度较好, 能够满足日常检测要求。相较于单一离子检测方法, 本研究通过淋洗液改性实现 3 种物质同步分离, 检测效率提升 50% 以上, 同时精密度高、准确性好, 值得应用。

### 参考文献

- [1] 邱凤梅, 方力, 邵诚杰. 液相色谱-串联质谱法检测生活饮用水中氯酸盐、溴酸盐和亚氯酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(1): 23-26.
- [2] 王冰, 张永, 韩志宇, 等. 2018-2020 年某市饮用水中消毒副产物监测结果及风险评估[J]. 实用预防医学, 2022, 29(2): 169-173.
- [3] 柳沁伶, 蒋祎, 张琦. 饮用水二氧化氯消毒副产物现况及其健康危害研究进展[J]. 中国预防医学杂志, 2023, 24(11): 1252-1257.
- [4] 钱培军, 刘建成, 勇逸欣, 等. 离子色谱法同时测定饮用水中溴酸盐、氯酸盐、亚氯酸盐[J]. 微量元素与健康研究, 2024, 41(2): 60-61, 65.
- [5] 刘晶, 何清清, 杨丽莉, 等. 大体积进样-浓缩柱在线富集-离子色谱法测定痕量和超痕量溴酸盐[J]. 色谱, 2015(33): 4038-4040.
- [6] GB 8537—2018 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水[S].
- [7] GB 19298—2014 食品安全国家标准 包装饮用水[S].
- [8] GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准[S].
- [9] 孙文闪, 诸骏杰, 董叶箐, 等. 离子色谱-串联质谱法测定生活饮用水中的高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(7): 2150-2154.
- [10] 张大芬, 陶红霞, 朱敖兰, 等. 离子色谱法同时测定生活饮用水中的亚硝酸盐氮和亚氯酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(5): 639-641.
- [11] 刘正祥, 康晓东. 离子色谱法同时测定饮用水中阴离子亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐可行性探讨[J]. 安徽预防医学杂志, 2018, 24(4): 307-309.