

离子色谱 电感耦合等离子体质谱联用法测定 水中痕量 BrO_3^- 及 Br^-

沈金灿¹ 荆 森² 陈登云³ 沈 阳¹ 王小如^{*1,2} Frank S C Lee²

¹ (厦门大学化学化工学院化学系现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

² (国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061) ³ (安捷伦公司中国地区, 北京 100000)

摘 要 建立了离子色谱 电感耦合等离子体质谱联用技术 (IC-ICP-MS) 用于饮用水中的痕量 BrO_3^- 及 Br^- 的测量。使用 DNEX Carboxpac PA-100 (4 mm $\times$ 250 mm i d) 在流速 1 mL/min 及 5 mmol/L NH_4NO_3 (pH 5.7) 淋洗液下进行 BrO_3^- 和 Br^- 的分离。该方法以 100 μL 进样量对 BrO_3^- 的检出限为 0.0027 $\mu\text{mol/L}$ (0.22 $\mu\text{g/L}$); 对 Br^- 的检出限为 0.0067 $\mu\text{mol/L}$ (0.54 $\mu\text{g/L}$)。对水样的分析结果表明, 所测矿泉水中的 BrO_3^- 浓度大大超出了世界卫生组织最新《饮用水水质准则》中所规定的溴酸盐的指导值, 而所测量的青岛崂山区生活用水则未检出 BrO_3^- 。

关键词 溴, 溴酸盐, 离子色谱, 电感耦合等离子体质谱, 水

1 引 言

随着给水处理技术的发展和人们对饮用水水质的重视, 臭氧消毒技术在饮用水中的应用日益广泛。臭氧消毒虽然不会产生有机卤代副产物, 但当原水中含有溴化物时, 会在臭氧的氧化作用下形成对人体有害的溴酸盐^[1]。研究表明, 当人饮用含 5.0 $\mu\text{g/L}$ 溴酸盐的水时, 其致癌率为 10^{-4} ; 饮用含 0.5 $\mu\text{g/L}$ 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 级的潜在致癌物。在世界卫生组织最新的《饮用水水质准则》中, 确定溴酸盐的指导值为 25 $\mu\text{g/L}$, 美国现行的饮用水水质标准中, 溴酸盐的指标值为 10 $\mu\text{g/L}$ ^[2]。由于溴酸盐对人体的危害性, 对饮用水中痕量溴酸盐的检测分析已成为一个很有意义的研究领域。

离子色谱法 (IC) 作为一种有效的手段, 已经在饮用水中痕量溴酸盐的测定中得到了较多的应用^[3,4]。离子色谱常用的检测手段有电导检测器, 紫外检测器和安培检测器。这些检测方法虽能满足一般测定的要求, 但定性、定量手段单一, 检测灵敏度较低, 且容易受其他离子干扰^[5,6]。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 作为一种高灵敏度的检测手段已在环境分析中得到了广泛的应用, 离子色谱与电感耦合等离子体质谱联用已成为解决复杂基体中超痕量有害离子分析的有效工具。本实验采用离子色谱 电感耦合等离子体质谱联用技术测定不同饮用水中痕量的 BrO_3^- 及 Br^- 。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

1100 型液相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 公司), Nanopure Diamond 型超纯水制备装置 (美国 Barnstead 公司)。淋洗液: 以 NH_4NO_3 配制 5 mmol/L NH_4NO_3 溶液, pH 调到 5.7。 BrO_3^- 及 Br^- 标准溶液: 以 KBr 和 KBrO_3 分别配制 0.01、0.1、1.0 和 10.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 BrO_3^- 及 Br^- 标准溶液。所用试剂均为分析纯以上试剂, 所有溶液均用超纯水配制。

实验所用矿泉水为青岛地区市售的某矿泉水, 饮用水为青岛崂山区生活用水。

2.2 色谱条件

色谱柱: Carboxpac PA-100 色谱柱 (4 mm $\times$ 250 mm i d, 美国戴安公司), 淋洗液: 5 mmol/L NH_4NO_3 溶液, 流速: 1 mL/min, 进样量: 100 μL 。

2004-06-04 收稿; 2004-10-15 接受

2.3 ICP-MS 工作条件

Agilent 7500a 型 ICP-MS 安装有屏蔽炬系统 (shield torch) 及 PFA-100 微量雾化器, 在热焰高灵敏度模式下, 以 $10 \mu\text{g/L}$ 的 Li、Co、Y、Ce 及 Tl 混合标准溶液对仪器条件进行了最优化, 调节仪器的灵敏度到 $Y(89) > 2.5 \times 10^5$ 计数 / ($s \cdot \mu\text{g/L}$), 仪器的氧化物产率为 $\text{CeO}/\text{Ce} < 1\%$ 。

3 结果与讨论

3.1 ICP-MS 的优化

^{79}Br 和 ^{81}Br 是天然存在的两种 Br 同位素, 它们的相对丰度分别为 50.537% 和 49.463%。用 ICP-MS 测定 Br 的时候会受到 Ar 的干扰, 如 $^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$ 干扰 ^{81}Br 的测定, $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$ 干扰 ^{79}Br 的测定, 由于 ^{38}Ar 的相对丰度 (0.063%) 远远低于 ^{40}Ar 的相对丰度 (99.600%), 故 $^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$ 对 ^{81}Br 的干扰远远大于 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$ 对 ^{79}Br 的干扰。实验分别测定了空白溶液中 ^{79}Br 和 ^{81}Br 的不同响应强度, ^{79}Br 的基线强度 (约 1000 计数 / s) 远低于 ^{81}Br 的基线强度 (约 15000 计数 / s), 为了获得比较高的灵敏度, 选择 ^{79}Br 同位素测定 Br。由于 Br 第一电离能比较高 (11.814 eV), 难于电离, 因此要求仪器的灵敏度调节到较高水平, 进而降低方法检出限。因 Y(89) 与待测 Br(79) 质量数相近。同时为了尽可能降低仪器的氧化物 (分子离子) 的干扰, 实验在高灵敏度条件下保证氧化物干扰指标小于 1%。

3.2 BrO_3^- 及 Br^- 的分离与检测

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 是离子色谱中常用的流动相, 但是采用 ICP-MS 检测时, 一般不希望流动相中含有钠盐, 因为钠盐会改变等离子体的电离条件, 且容易在锥口沉积而造成堵塞。将钠盐改成铵盐可以解决这个问题。 NO_3^- 离子是 ICP-MS 检测时最常用的阴离子, 也是离子色谱上常用的流动相, 实验选择 NH_4NO_3 作为流动相。不同浓度淋洗液对 BrO_3^- 及 Br^- 在离子交换柱上的保留和检测有很大的影响。淋洗液浓度增加, BrO_3^- 及 Br^- 保留时间相差变短, 影响分离; 淋洗液浓度降低, BrO_3^- 和 Br^- 的保留时间增加, 它们保留时间的差值变大, 但所需分析时间变长。实验确定 5 mmol/L NH_4NO_3 为淋洗液, 在 1 mL/min 的流速下, 500 s 内 BrO_3^- 和 Br^- 能得到很好的分离。 BrO_3^- 和 Br^- 的色谱分离图如图 1 所示, Br^- 峰比 BrO_3^- 峰宽, 两者的峰宽比值约为 1.2, 但对相同浓度的 BrO_3^- 和 Br^- , 它们的积分面积比值约为 1.1, 即它们的总响应值一致。

3.3 方法的检出限

求空白溶液的数据点的平均值 (扣除 BrO_3^- 和 Br^- 出峰位置的数据点), 得到平均的基线高度 N_{base} , 并求得标准偏差 s , 以 $3s$ 峰高对应的浓度值作为样品的检出限^[7], 测得 BrO_3^- 的检出限为 $0.0027 \mu\text{mol/L}$ ($0.22 \mu\text{g/L}$), Br^- 的检出限为 $0.0067 \mu\text{mol/L}$ ($0.54 \mu\text{g/L}$)。传统离子色谱检测器抑制电导检测器或紫外检测器在不衍生条件下对溴酸盐的检测限一般很难低于 $1.0 \mu\text{g/L}$ ^[5]。而采用 ICP-MS 检测, 灵敏度高, 适合用来分析饮用水中的痕量溴酸盐。

3.4 稳定性实验

取 $1 \mu\text{mol/L}$ 的混合标准样品连续进样 5 次测定, 将所得 BrO_3^- 和 Br^- 峰面积积分, 测得 BrO_3^- 峰面积值为 $(1.26 \pm 0.02) \times 10^6$, RSD 值为 1.6%; 测得 Br^- 峰面积值为 $(1.24 \pm 0.02) \times 10^6$, RSD 值为 1.6%。

3.5 工作曲线的建立及实际样品的测定

将不同浓度的 BrO_3^- 和 Br^- 混合标准进样, 所得的 BrO_3^- 和 Br^- 面积积分值做工作曲线, 它们在 $0.01 \sim 10.0 \mu\text{mol/L}$ 内呈线性增长, BrO_3^- 的线性回归方程为: $y = (1.19x + 0.0825) \times 10^6$, 线性相关系数 $r = 0.9999$; Br^- 的线性回归方程为: $y = (1.12x + 0.153) \times 10^6$, 线性相关系数 $r = 0.9999$ 。

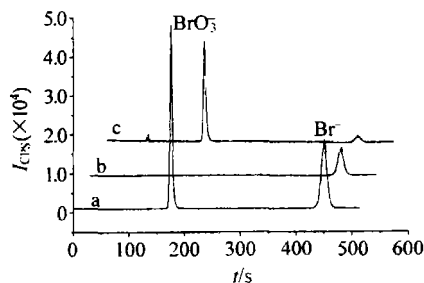


图 1 $1 \mu\text{mol/L}$ BrO_3^- , Br^- 混合标准溶液 (a), 饮用水 (b) 及矿泉水 (c) 的 IC-ICP-MS 色谱图

Fig 1 Chromatograms of $1 \mu\text{mol/L}$ BrO_3^- , Br^- mix standard (a), drinking water (b) and mineral water (c) by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry

矿泉水和饮用水过 0.45 μm 滤膜后进样,平行测定 3 次,测定的结果通过工作曲线计算样品中 Br^- 和 BrO_3^- 的含量,按同样条件进行标准回收实验,结果列于表 1。结果表明,所检测的矿泉水中含有 Br^- 和 BrO_3^- ,其比值为 1.5,且 BrO_3^- 的浓度值 (65.4 $\mu\text{g/L}$) 已经大大超出了世界卫生组织所规定的溴酸盐的指导值 (25 $\mu\text{g/L}$);而饮用水中只检测到微量的 Br^- ,未检测到 BrO_3^- ,即饮用水中 BrO_3^- 的浓度低于该方法对 BrO_3^- 的检出限 (0.54 $\mu\text{g/L}$),低于世界卫生组织所规定的溴酸盐的指导值。

表 1 样品中 Br^- 和 BrO_3^- 的测定结果

Table 1 The results for the determination of Br^- and BrO_3^- in real samples

样品 Samples	样品量 Sample amount ($\mu\text{mol/L}$)	加入量 Added ($\mu\text{mol/L}$)	测得量 Found ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
矿泉水 Mineral water	Br^- 0.164	0.500	0.517	103	2.1
	BrO_3^- 0.817	1.00	0.981	98	1.7
饮用水 Drinking water	Br^- 0.515	0.500	0.484	97	2.0
	BrO_3^- <D. L.	1.00	1.01	101	<D. L.

D. L. : detection limit

References

1 Haag W R, Holgne J. *Environ Sci Technol*, **1983**, 17: 261~267
2 US EPA. *Determination of Bromate in Drinking Waters by Ion Chromatography Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Washington DC: USEPA, **1997**: Method 321.8
3 Creed J T, Magnuson M L, Pfaff J D, Brockhoff C. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 753: 261~267
4 Nowak M, Seubert A. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 359: 193~204
5 Qi Zhuhua (齐竹华), Qu Feng (屈峰), Liu Kena (刘克纳), Mou Shifen (牟世芬). *Chinese Environmental Chemistry* (环境化学), **1998**, 17(6): 601~605
6 Stalberg O, Sander K, Griend C S. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 977: 265~275
7 Divjak B, Novic M, Goessler W. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 862: 39~47

Determination of Trace BrO_3^- and Br^- in Drinking Water by Ion Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Shen Jincan¹, Jing Miao², Chen Dengyun³, Shen Yang¹, Wang Xiaoru^{*1,2}, Frank S. C. Lee³

¹ (Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

² (First Institute Oceanography, S. O. A, Qingdao 266061)

³ (Agilent Company in China, Beijing 100000)

Abstract With the widely application of disinfection of drinking water utilizing ozone, the impact of bromide formed in the ozonization process on people's health was paid more attention. In this paper a method to determine trace BrO_3^- and Br^- in water by ion chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometric detection was developed. BrO_3^- and Br^- were separated on a Dionex CarboPac PA-100 (4 mm $\times$ 250 mm i.d.) column with 5 mmol/L NH_4NO_3 (pH 5.7) eluent solution at 1 mL/min. The detection limit for BrO_3^- was 0.0027 $\mu\text{mol/L}$, and 0.0067 $\mu\text{mol/L}$ for Br^- . The results show that the concentration of BrO_3^- in mineral water analyzed by the method developed in the present work is much higher than that proposed by the World Health Organization, while no BrO_3^- was detected in drinking water in Laoshan area of Qingdao.

Keywords Bromine, bromate, ion chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry, water
(Received 4 June 2004; accepted 15 October 2004)