

高压离子色谱法测定次氯酸钠中溴酸盐含量

蒋晓晨, 费琪琪

昆山市供排水水质检测中心有限公司, 江苏 苏州

收稿日期: 2023年1月24日; 录用日期: 2023年2月14日; 发布日期: 2023年2月27日

摘要

通过高压离子色谱仪, 采用AS-19-4 μm 耐高压阴离子色谱柱, 以8 mmol的淋洗液浓度进行等度淋洗, 在流速1.0 ml/min、电流87 mA、柱温30 $^{\circ}\text{C}$ 、定量环选取500 μL 的色谱条件下, 使用ADRS-600 (4 mm) 阴离子电解再生抑制器进行检测。检测样品依据GB 19106-2013次氯酸钠中的试液A制备方法进行制备, 通过研究分析后, 稀释500倍后测定。实验结果表明: 次氯酸钠中溴酸盐达到了很好的分离效果, 且检测数据稳定, 重现性良好, 线性相关系数 $r \geq 0.999$, 多次测定相对标准偏差(RSD)在0.64%~2.05%之间, 平均回收率为106%, 检出限为0.0020 mg/L。由此得出, 本实验方法简便高效、灵敏度高、线性良好, 可以用于测定次氯酸钠中溴酸盐含量。

关键词

高压离子色谱法, 次氯酸钠, 等度淋洗, 溴酸盐

Determination of Bromate in Sodium Hypochlorite by High Pressure Ion Chromatography

Xiaochen Jiang, Qiqi Fei

Kunshan Water Supply and Drainage Testing Center Co., Ltd., Suzhou Jiangsu

Received: Jan. 24th, 2023; accepted: Feb. 14th, 2023; published: Feb. 27th, 2023

Abstract

The high-pressure ion chromatograph was carried out on an AS-19-4 μm high pressure-resistant anion column with a concentration of 8 mmol eluent, the flow rate was 1.0 ml/min, the current was 87 mA, the column temperature was 30 $^{\circ}\text{C}$, and the quantitative ring was selected under the conditions of 500 μL . The ADRS-600 (4 mm) anionic electrolytic regeneration inhibitor was used for detection. The test samples were prepared according to the preparation method of test solution A in

sodium hypochlorite according to GB 19106-2013. After the analysis, the bromate in sodium hypochlorite was diluted 500 times and measured. The results showed that the bromate in sodium hypochlorite can achieve a good separation effect, the test data were stable with good reproducibility, and the linear correlation coefficient $r \geq 0.999$. The relative standard deviation (RSD) was between 0.64% and 2.05%, the average recovery was 106%, and the detection limit was 0.0020 mg/L. It is concluded that this method is simple, efficient, sensitive, and linear, and can be used for the determination of bromate content in sodium hypochlorite.

Keywords

High Pressure Ion Chromatography, Sodium Hypochlorite, Isocratic Elution, Bromate

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在给水处理工艺中, 常见的消毒剂主要是液氯、氯胺、次氯酸钠和二氧化氯等, 次氯酸钠因其安全性高、消毒能力强、持续时间长、投加方式简单等备受各大供水企业的青睐[1]。近年来, 省内供水企业正在陆续开展次氯酸钠工艺的改造升级。在使用次氯酸钠的过程中, 逐步发现了次氯酸钠产品携带的溴酸盐过高会影响整体的供水品质[2]。此外, 溴酸钾是一种致癌物质, 过量食用会损害人的中枢神经、血液及肾脏。国际癌症研究机构已将该化合物列为 2B 级潜在致癌物[3]。因此, 为了确保出水水质安全, 方便快捷的溴酸盐含量的检测迫在眉睫。

为此, 各地的政府推出了不少监管标准, 例如 DB32/T 3701-2019《江苏省城市自来水厂关键水质指标控制标准》[4]、DB4403/T 60-2020《深圳市饮用水水质标准》[5]、《苏州市自来水厂出厂水水质指标限值》[6]等。但是, 以上指标的检测方法只适用于生活饮用水中溴酸盐的检测, 并未直接对次氯酸盐中的溴酸盐进行检测。为了弥补这一空缺, 抓好次氯酸钠产品质量的源头控制, 提高检测和监管效率, 本实验参照 GB/T 5750.10-2006 溴酸盐离子色谱法检测饮用水中溴酸盐的方法[7] [8], 摸索出了适用于次氯酸钠中溴酸盐离子色谱法的直接检测方法, 并已成功运用到次氯酸钠日常质量管理中, 可以更加有效地直接对次氯酸钠进行管控, 减少净水产品所带来的危害, 有助于进一步优化制水工艺。

2. 实验

2.1. 实验原理

溶液中的溴酸盐随氢氧根系统淋洗液进入阴离子交换分析系统(由保护柱和分析柱组成), 根据分析柱对各物质的亲和力不同进行分离, 已分离的物质流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸, 而淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水, 由电导检测器测量各种物质组分的电导率, 以保留时间定性, 峰面积或峰高定量[9]。

2.2. 实验仪器与试剂

2.2.1. 仪器

- 1) 实验仪器设备: Thermo Fisher Integriion 高压离子色谱仪和 Chromeleon 色谱工作站。
- 2) ADRS-600 (4 mm)阴离子电解再生抑制器, AS-DV 自动进样器。

- 3) 色谱分析柱: AS-19-4 μm 耐高压阴离子分析柱。
- 4) 色谱保护柱: AG-19-4 μm 耐高压阴离子保护柱。
- 5) 前处理柱: Ag 柱、H 柱。
- 6) Milli-Q 超纯水系统。
- 7) 滤器及滤膜: 0.22 μm 滤膜。

2.2.2. 实验试剂

1) 纯水(去离子超纯水): 含各种待测阴离子应低于仪器的最低检测限, 实验用水为二次去离子水(电阻率 18.5 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

2) 色谱标准物: 溴酸盐标准溶液($\rho = 100 \mu\text{g/mL}$), 直接购买市售有证标准溶液, 按标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温, 并摇匀。

2.3. 实验方法及色谱条件

AS-19-4 μm 耐高压阴离子色谱分析柱, AG-19-4 μm 耐高压阴离子色谱保护柱, ADRS-600 (4 mm) 阴离子电解再生抑制器, 淋洗液: 淋洗液发生器产生的高纯 KOH 溶液, 淋洗过程为等度淋洗, 淋洗液浓度为 8 mmol/L; 流速设置为 1.0 mL/min; 进样量以 500 μL 定量环; 柱温设置为 30 $^{\circ}\text{C}$, 电导池温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 定量方式以峰面积定量。

2.4. 标准溶液的配制

溴酸盐标准使用溶液($\rho(\text{BrO}_3^-) = 1.0 \text{ mg/L}$), 取 1.0 mL 溴酸盐标准溶液(2.2.2. 2))于 50 mL 容量瓶中, 用纯水(2.2.2. 1))定容, 混匀, 4 $^{\circ}\text{C}$ 密封、避光保存。

2.5. 标准曲线的绘制

2.5.1. 配制标准溶液系列

吸取溴酸盐标准使用溶液(2.4)吸取溴酸盐标准使用溶液 0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加纯水至刻度, 混匀。此标准系列溶液中(溴酸盐)的浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列溶液要求现用现配。

2.5.2. 标准溶液系列的测定

分别吸取相应体积的标准系列溶液注入离子色谱仪测定, 记录溴酸盐的峰面积或峰高。以溴酸盐的峰面积或峰高对溴酸盐的浓度绘制标准曲线, 并计算回归方程。校准曲线的相关系数应不小于 0.999, 否则需重新绘制校准曲线。

2.6. 样品的前处理

2.6.1. 样品的采集和保存

按 GB 19106-2013 的规定要求采集和保存样品, 用 500 mL 带磨口塞的棕色瓶采集次氯酸钠样品(应混匀样品), 立即带回实验室, 制备试样溶液 A, 保存于 500 mL 带磨口塞的棕色瓶中。

2.6.2. 样品预处理

试液 A 的制备: 使用移液管准确移取 20 mL 样品于 50 mL 烧杯中称量, 精确至 0.01 g 定容至 500 mL 棕色容量瓶。

检测样品的制备: 准确移取试液 A 1.0 mL 稀释至 500 mL 容量瓶。使用 10 mL 注射器, 吸取检测样品经过 Ag 柱, 再经过 H 柱, 最后过 0.2 μm 滤膜, 收集于 5 mL 样品管, 上机检测分析。

3. 实验结果

3.1. 定量检出限的确定

本实验中采用的是定量检出限, 计算方法参照 GB/T 27417-2017 中规定: 按照信噪比法评估 LOD (检出限), 以 2 倍信噪比确定可靠检出最小浓度, LOQ (定量限) 以 10 倍 LOD 来表示(表 1)。

Table 1. Quantitative detection limit data

表 1. 定量检出限数据

名称	S/N	C	LOD	LOQ
BrO_3^-	28.3	2.0	0.141	1.41

S/N 为工作曲线最低点信噪比, C 为工作曲线最低点的浓度。

计算公式为: $\text{LOD} = 2 \times C / (S/N)$, $\text{LOQ} = 10 \times \text{LOD}$ 。考虑仪器稳定性, 将溴酸盐定量限定为 $2.0 \mu\text{g/L}$; 样品检测限: 一般检测样品不需要浓缩处理, 因此样品检测限与定量检出限一致。

3.2. 检测范围

适用于次氯酸钠中溴酸盐的离子色谱法测定, 检测色谱图详见图 1。

在使用 integrion 高压离子色谱仪及 AS-19-4 μm 分析柱进行溴酸盐的检测, 并且进样量为 $500 \mu\text{L}$ 时, 本方法的最低检测质量浓度为: 溴酸盐 $2.0 \mu\text{g/L}$; 适宜的检测范围[10]为: 溴酸盐 $2.0 \mu\text{g/L} \sim 40.0 \mu\text{g/L}$ 。

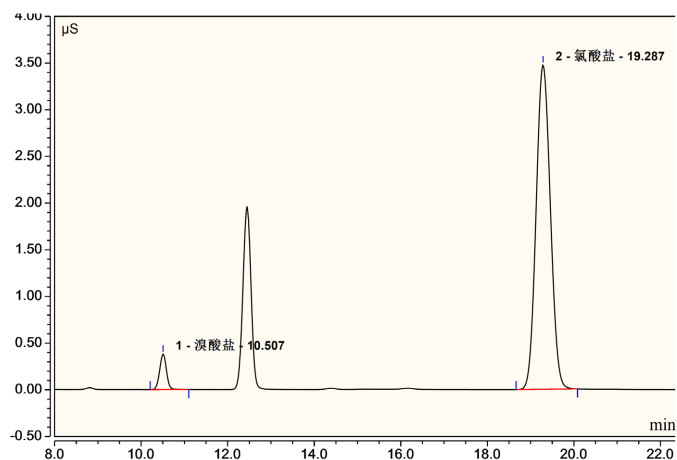


Figure 1. Detection chromatogram

图 1. 检测色谱图

3.3. 溴酸盐的精密度

分别选取含溴酸盐的低、中、高标准溶液, 测定 6 次, 测得其浓度(单位: $\mu\text{g/L}$), 见下表 2。

Table 2. The precision data of bromate

表 2. 溴酸盐精密度数据

检测项目	浓度	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)
BrO_3^-	5	4.8	4.8	4.7	4.7	4.8	4.9	4.8	1.57
	20	19.0	19.2	18.9	18.9	18.9	18.9	19.0	0.64
	36	35.2	34.3	34.1	33.6	33.3	33.5	34.0	2.05

精密度的计算公式为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{11} (x_i - 1834)^2}{11-1}} \quad \text{RSD} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

结果表明: 低浓度的相对标准偏差为 1.57%, 中浓度相对标准偏差为 0.64%, 高浓度相对标准偏差为 2.05%, 结果表明: 重复性良好, 满足精密度的要求[11]。

如图 2 所示, 溴酸盐的浓度于峰面积呈良好线性关系, 浓度(X, g/L)为横坐标, 峰面积(Y, μs)为纵坐标, 线性回归方程为 $Y = -0.00085 + 0.00130 X$, 相关系数为 0.9992。

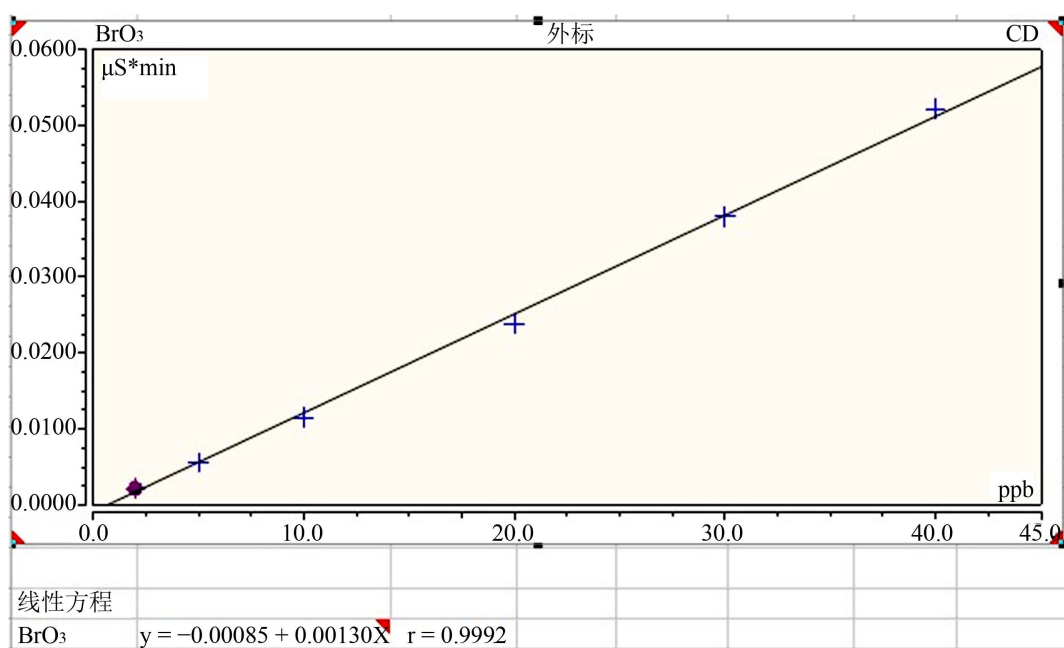


Figure 2. The linear diagram of bromate
图 2. 溴酸盐的线性图

3.4. 溴酸盐的准确度

采用溴酸盐有证标准物质进行检测, 结果均在其证书的不确定度范围内, 见下表 3。

Table 3. The accuracy data of bromate

表 3. 溴酸盐准确度数据

序号	1	2	3	平均值(mg/L)
BrO ₃ ⁻	9.6	9.3	10.2	9.7

有证物质盲样结果为: $9.7 \pm 0.9 \mu\text{g/L}$ ($k = 2$), 符合准确度要求。

3.5. 样品保存条件

通过原液在常温条件下保存测试(见表 4)。实验结果表明: 溴酸盐 7 天后检测浓度明显增加, 不适合作为样品保存。试液 A 通过 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 及常温保存条件对比(见表 5), 实验结果表明: 试液 A 在常温及 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 保存时, 待测样品的溴酸盐无明显变化, 可长期保存分析, 较适合作为样品检测。

Table 4. The influence of the bromate concentration kept in stock solution
表 4. 原液保存下溴酸盐浓度随时间变化的影响

保存时间	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
当天	6.6	6.7	6.7	6.9	6.8	6.8	6.8	1.55
3天	6.5	6.5	6.5	6.6	6.5	6.4	6.5	0.97
7天	11.1	11.4	11.5	11.4	11.3	11.4	11.4	1.21

Table 5. The influence of the bromate peak area over time kept in test solution A at $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ and normal temperature
表 5. $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 与常温下以试液 A 保存下溴酸盐峰面积随时间变化的影响

保存时间	峰面积					
	常温			$0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$		
	1	2	3	1	2	3
0 h	0.0008448	0.0011227	0.0009210	0.0007071	0.0009926	0.0011179
4 h	0.0007369	0.0007400	0.0007432	0.0008051	0.0009227	0.0008598
12 h	0.0007293	0.0009597	0.0007028	0.0011149	0.0010759	0.0008708
24 h	0.0007171	0.0008761	0.0008566	0.0007388	0.0008796	0.0007657
72 h	0.0009539	0.0010632	0.0009237	0.0014374	0.0013137	0.0012037
10 d	0.0008477	0.0007842	0.0008729	0.0010345	0.0013753	0.0016922

3.6. 样品的预处理

通过次氯酸钠试样过不同前处理小柱后进行测定, 分析目标物溴酸盐的影响程度, 通过检测对比发现见图 3, 次氯酸钠中溴酸盐分别单过 H 柱和串联 Ag 柱 H 柱后对溴酸盐的检测稳定性及干扰峰的影响变化, 从对比图谱中可以分析得到, 串联 Ag 柱 H 柱后溴酸盐的检测稳定性及干扰峰的影响变小, 同时降低检测样品中氯化物含量过高对溴酸盐检测峰的影响。

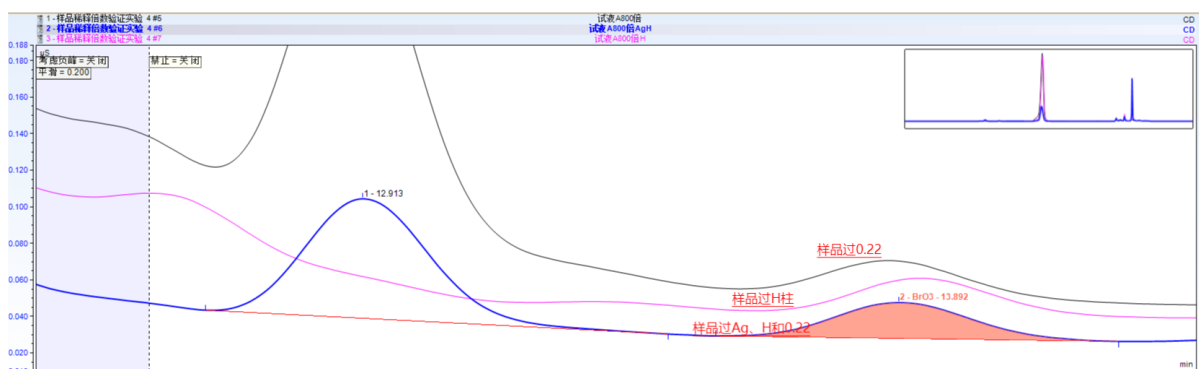


Figure 3. Comparison diagram of pretreatment analysis
图 3. 预处理分析对比图

3.7. 样品测定的干扰

3.7.1. 有机物的影响

使用总有机碳(TOC)进行样品分析, 通过 TOC 分析试液 A 稀释 500 倍后结果, 证明稀释样品中无有

机物(谱图如下: 图 4 为 TOC 拟图)。

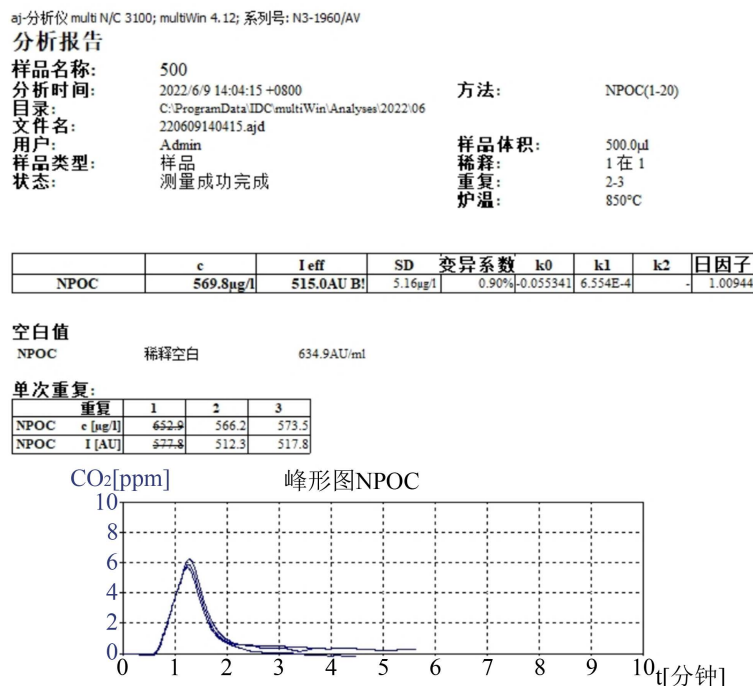


Figure 4. Simulated diagram by TOC
图 4. TOC 拟图

3.7.2. 溴乙酸的影响

溴乙酸对检测样品溴酸盐的影响。通过虚拟柱软件模拟分析被测物质组分发现溴乙酸与溴酸盐在所选分析柱上存在干扰影响, 通过实验对比纯物质溴乙酸与标准物质溴酸盐及被测样品检测分析对比, 我们发现在此方法条件下溴乙酸与被测组分分离度良好, 不存在干扰(见图 5、图 6)。

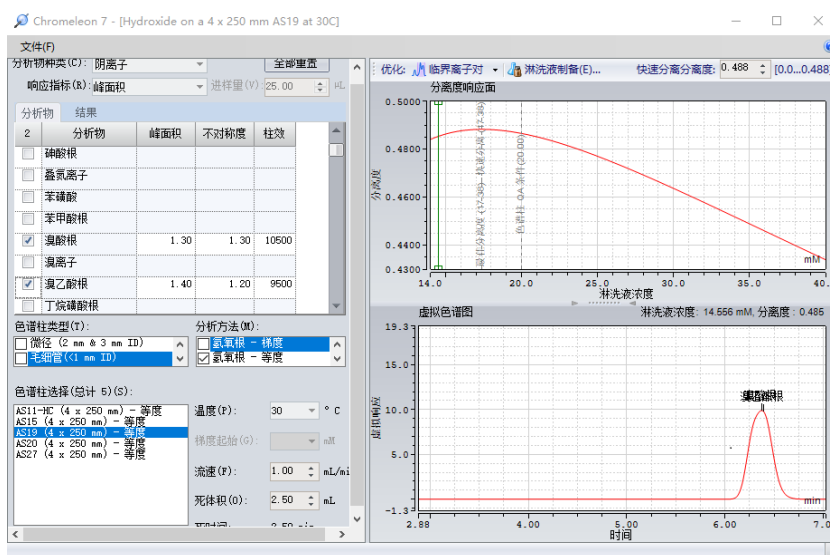


Figure 5. Analysis of substances to be tested by virtual column software simulates
图 5. 虚拟柱软件模拟分析被测物质组分

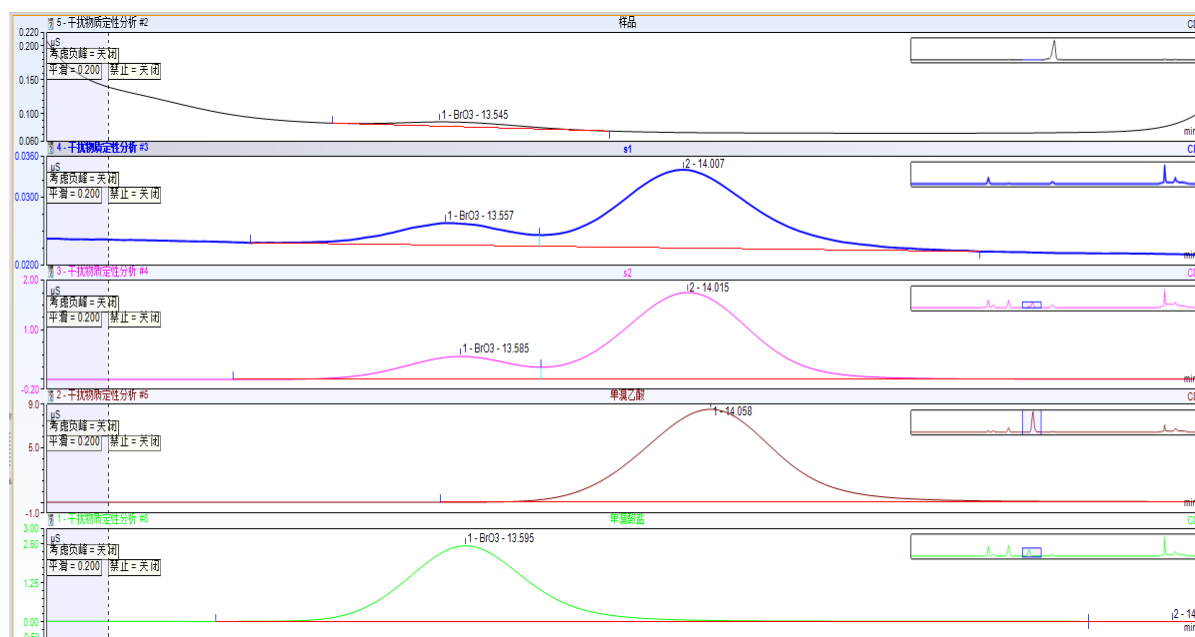


Figure 6. Detection analysis and comparison charts on the pure bromoacetic acid, standard substance bromate and tested sample
图 6. 纯物质溴乙酸与标准物质溴酸盐及被测样品检测分析对比图

3.8. 样品稀释倍数的影响

通过对次氯酸钠样品的不同稀释倍数的测定, 分析不同稀释倍数对目标物的干扰情况以及对仪器的影响, 选取合适的稀释倍数。结果分析表明: ① 1000 倍及 800 倍溴酸盐含量过低, 稀释倍数过高; ② 500 倍及 400 倍下溴酸盐含量位于线性中点比较合适, 考虑分析样品特性选取稀释倍数 500 倍作为检测最后使用倍数, 如样品含量过高可适当提高稀释倍数(见表 6)。

Table 6. Data on the effect of sample dilution ratio on bromate
表 6. 样品稀释倍数对溴酸盐的影响数据

试样溶液稀释	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差%	原液中质量分数
	1	2	3	4	5	6			
1000 倍	3.0	3.1	3.2	3.0	3.0	3.0	3.1	2.74	0.00653
800 倍	3.6	3.7	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7	1.41	0.00623
500 倍	5.4	5.4	5.2	5.4	5.3	5.3	5.3	1.53	0.00558

3.9. 样品的回收率

下表中, 次氯酸样品为试样稀释 500 倍后的溶液进行加标回收测定(单位: mg/L), 见表 7。

Table 7. The data of the recovery for the samples
表 7. 样品回收率数据

检测项目	平行样 1	平行样 2	平均值	RSD (%)	加标后检测量	理论加标量	实际加标量	加标回收率 (%)
BrO_3^-	< 0.0020	< 0.0020	< 0.0020	0.00	0.0116	0.0100	0.0106	106.0

此次对次氯酸钠中溴酸盐加标回收的确认, 溴酸盐的样品浓度回收率为 106.0%, 在相关线性范围内,

满足样品回收的要求。

4. 结论

本文优化了次氯酸钠检测的前处理过程, 将其制备成试液 A 后稀释 500 倍, 接着将待测溶液依次通过 Ag 柱、H 柱和 0.2 μm 滤膜后进高压离子色谱仪进行检测。对次氯酸钠的成分进行除杂和净化, 有效地保护了离子色谱。实验过程中, 采用 AS-19-4 μm 耐高压阴离子色谱柱, 以 8 mmol 的淋洗液浓度进行等度淋洗, 在流速 1.0 mL/min、柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 、500 μL 定量环的色谱条件下, 使用 ADRS-600 (4 mm) 阴离子电解再生抑制器进行检测。实验结果表明: 在使用该前处理和检测方法下, 次氯酸钠中溴酸盐可以达到很好的分离效果, 不受其他杂质的影响, 且检测数据稳定, 检出限低至 0.0020 mg/L, 线性回归方程为 $Y = -0.00085 + 0.00130 X$, 相关系数为 0.9992, 多次测定相对标准偏差(RSD)在 0.64%~2.05%, 重现性良好。最后对样品进行加标回收检测, 平均回收率为 106%。由此得出, 本实验对次氯酸钠的溴酸盐检测方法简便高效、灵敏度高、线性条件良好, 可以用于日常水质检测的使用中, 有利于次氯酸钠工艺的改造升级, 也为次氯酸钠的源头监控提供了新的思路。

参考文献

- [1] 黄山. 次氯酸钠消毒工艺在净水厂中的应用[J]. 科技创新与应用, 2019(24): 119-120+123.
- [2] 庞明利, 徐晨, 孔繁迪, 等. 溴酸盐在食品及饮用水中的危害及检测[J]. 食品安全导刊, 2019(20): 20.
- [3] 崔玉川. 给水厂处理设施设计计算(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [4] 林国峰, 郭杨, 周圣东, 等. DB32/T 3701-2019. 江苏省城市自来水厂关键水质指标控制标准[S]. 南京: 凤凰传媒出版社, 2019.
- [5] 常爱敏, 王丽, 孟凡花, 等. DB4403/T 60-2020. 深圳市饮用水水质标准[S]. 深圳: 深圳市市场监督管理局印发, 2020.
- [6] 林国峰, 郭杨, 周圣东, 等. DB32_T 3701-2019. 苏州市自来水厂出厂水水质指标限值[S]. 苏州: 苏州市水务局印发, 2019.
- [7] 金银龙, 鄂学礼, 陈亚妍, 等. GB/T 5750.10-2006. 溴酸盐离子色谱法检测饮用水中溴酸盐的方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] 邵益生, 何琴, 桂萍, 等. CJ/T 141-2018. 城镇供水水质标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [9] 林玉娜, 罗晓燕, 刘莉治. 离子色谱法同时测定饮用水中 5 种消毒剂副产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009(8): 1812-1813+1890.
- [10] 牟世芬, 朱岩, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 9.
- [11] 张明霞, 杨耀武, 霍江莲, 等. GB/T 27417-2017. 合格评定化学分析方法确认和验证指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.