

# 离子色谱法测定水中溴离子与碘离子

窦艳艳 杨丽莉 胡恩宇 王美飞

(南京市环境监测中心站 江苏 南京 210013)

**摘要:** 采用离子色谱法测定水中溴离子与碘离子,选择 AS19 阴离子交换分离柱、KOH 淋洗液自动发生器、抑制型电导检测。溴离子与碘离子分别在 14.8  $\mu\text{g/L}$  ~ 100  $\text{mg/L}$  与 30.4  $\mu\text{g/L}$  ~ 100  $\text{mg/L}$  范围内线性良好,检出限分别为 3.7  $\mu\text{g/L}$  与 7.6  $\mu\text{g/L}$ 。环境水样平行测定的 RSD 分别为 0.2% ~ 1.5% 与 0.3% ~ 1.6%,两个质量浓度水平的加标回收率分别为 91.8% ~ 105% 与 89.5% ~ 93.4%。

**关键词:** 溴离子; 碘离子; 离子色谱法; 水质

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>5

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)06-0050-03

## Determination of Bromide and Iodide in Water by Ion Chromatography

DOU Yan-yan, YANG Li-li, HU En-yu, WANG Mei-fei

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** An ion chromatography method for determining  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$  in water was studied. The separation of the anions was achieved on an IonPac AS19 Column with KOH as eluent and the detection was performed by a conductivity detection mode. Good linearity were obtained within the concentration range of 14.8  $\mu\text{g/L}$  ~ 100  $\text{mg/L}$  for  $\text{Br}^-$  and 30.4  $\mu\text{g/L}$  ~ 100  $\text{mg/L}$  for  $\text{I}^-$ . The method detection limits of  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$  were 3.7  $\mu\text{g/L}$  and 7.6  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The RSD of the samples were 0.2% ~ 1.5% ( $\text{Br}^-$ ) and 0.3% ~ 1.6% ( $\text{I}^-$ ). The recoveries of  $\text{Br}^-$  in water samples were 91.8% ~ 105%, and the recoveries of  $\text{I}^-$  were 89.5% ~ 93.4%.

**Key words:** Bromide; Iodide; Ion chromatography; Water quality

地表水中溴离子( $\text{Br}^-$ )的来源主要包括土壤溶出、矿物溶解及海水入侵;溴甲烷杀虫剂进入土壤分解成无机溴化物进入地表径流;含铅汽油添加剂二溴甲烷及工业废水排放;苏打生产、煤矿和钾矿开采、农业施用含溴肥料等<sup>[1]</sup>。水体中碘离子( $\text{I}^-$ )的来源主要是沿海地区咸潮带入的含碘化学物,以及一些工业污染。

由于水体中  $\text{Br}^-$  与  $\text{I}^-$  的存在,在自来水生产和消毒过程中会生成溴代和碘代消毒副产物(DBPs),主要包括溴酸盐( $\text{BrO}_3^-$ )、溴代碘代三卤甲烷(THMs)、溴代碘代卤乙酸(HAAs)等。 $\text{BrO}_3^-$  主要来自含  $\text{Br}^-$  原水臭氧工艺,在氯化过程中也有可能产生<sup>[2-3]</sup>。水体中  $\text{Br}^-$  含量与其消毒过程中产生的消毒副产物量有一定的相关性。裴义山等<sup>[4]</sup>发现南方某含溴水库水在臭氧处理时出现了  $\text{BrO}_3^-$  超标情况。卢宁等<sup>[5]</sup>比较了黄浦江和长江原水臭

氧化副产物  $\text{BrO}_3^-$  的生成情况,发现  $\text{Br}^-$  含量较高的长江水臭氧化生成的  $\text{BrO}_3^-$  超过国家标准的风险大。当原水中含 90  $\mu\text{g/L}$   $\text{Br}^-$  时,氯化消毒处理后生成的 THMs 中有 54% 为溴-氯混合型 THMs<sup>[6]</sup>。碘代消毒副产物的形成同样取决于原水  $\text{I}^-$  水平和消毒剂。溴代消毒副产物的生理毒性普遍高于氯代消毒副产物,而碘代同系物则具有更高的毒性<sup>[7]</sup>。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),以及世界卫生组织、美国环境保护局和欧盟对饮用水中 DBPs 的限值中规定  $\text{BrO}_3^-$  为 10  $\mu\text{g/L}$ ,并且规定了 THMs 与 HAAs 的限值,但对

收稿日期: 2012-03-23; 修订日期: 2012-08-03

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金“水环境质量监测技术方法研究课题”资助项目(2009ZX07527-001)

作者简介: 窦艳艳(1983—),女,山东日照人,助理工程师,硕士,从事环境监测工作。

$\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 未提出限值<sup>[8]</sup>。 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 毒性较小,但作为消毒副产物的前体物,测定水中的 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 具有一定的环境意义。

目前 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 的分析常采用催化比色分光光度法<sup>[9]</sup>、极谱法、选择电极法、滴定法、气相色谱法和离子色谱法等。其中催化比色分光光度法显色条件要求苛刻,难以掌握;极谱法灵敏度较低;气相色谱法需衍生处理;离子色谱法可以直接测定,具有较高的灵敏度<sup>[10]</sup>。离子色谱测定 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 的检测器有紫外、电导和安培检测器等<sup>[11-12]</sup>。相关文献还报道了不同的离子色谱分离柱对常见阴离子的监测方法<sup>[13]</sup>。今利用AS19阴离子分离柱和电导检测器,采用离子色谱法测定水中 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ ,灵敏度与准确度良好。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Dionex ICS-1500型离子色谱仪,DS6电导检测器,变色龙Chromleon工作站,美国Dionex公司。

1 000 mg/L  $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 标准溶液,购自环境保护部标准样品研究所;所用试剂均为分析纯;试验用水由美国Millipore超纯水机制备,电阻率在25℃条件下为18.2 M $\Omega$ ·cm。

### 1.2 色谱条件

Dionex IonPac AS19 4 mm×250 mm分离柱和IonPac AG19 4 mm×50 mm保护柱;ASRS 300 4 mm阴离子抑制器;淋洗液瓶内压力用氮气维持在34 kPa;AS40自动进样器,进样体积25  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 样品处理

试验水样经0.22  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。

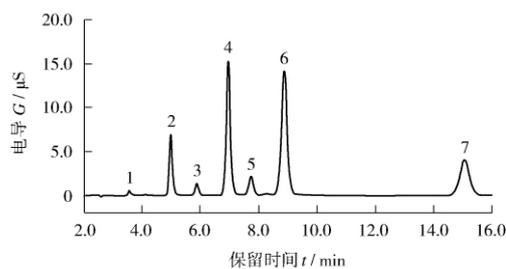
## 2 结果与讨论

### 2.1 分离条件选择

KOH淋洗液浓度18.0 mmol/L,流量1.0 mL/min,在此条件下 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等7种阴离子的出峰顺序和保留时间见图1。在所选用的仪器和色谱条件下,7种阴离子分离度良好,在16 min内出峰完毕。

### 2.2 最低检出限、线性范围与精密度

参照EPA方法,在空白水样中加入估计检出限2~5倍的 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 标准溶液,即空白水样加标10.0  $\mu\text{g/L}$   $\text{Br}^-$ 与50.0  $\mu\text{g/L}$   $\text{I}^-$ ,重复测定8次,计



1— $\text{F}^-$ ; 2— $\text{Cl}^-$ ; 3— $\text{NO}_2^-$ ; 4— $\text{Br}^-$ ; 5— $\text{NO}_3^-$ ; 6— $\text{SO}_4^{2-}$ ; 7— $\text{I}^-$ 。

图1 7种阴离子混合标准溶液色谱峰

Fig. 1 Chromatography peaks of 7 kinds of anions

算测定值的标准偏差 $s$ 。由单侧 $t$ 分布表查得,当置信水平为99%时,自由度 $f=n-1=7$ , $t=2.98$ 。根据公式 $\text{MDL}=s \times t_{(n-1, 0.01)}$ ,计算得到 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 的检出限分别为3.7  $\mu\text{g/L}$ 与7.6  $\mu\text{g/L}$ ,线性范围分别为14.8  $\mu\text{g/L}$ ~100 mg/L与30.4  $\mu\text{g/L}$ ~100 mg/L。 $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 线性方程和保留时间见表1。

对4个实际水样及其加标样品(质量浓度范围 $\text{Br}^-$ 为20.0  $\mu\text{g/L}$ ~20.0 mg/L, $\text{I}^-$ 为5.00 mg/L~20.0 mg/L)连续测定6次, $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 测定值的RSD分别为0.2%~1.5%与0.3%~1.6%。

表1  $\text{Br}^-$ 与 $\text{I}^-$ 的线性方程和保留时间

离子	保留时间 $t/\text{min}$	线性方程	相关系数 $r$
$\text{Br}^-$	7.0	$y=0.1492x-0.0955$	0.9999
$\text{I}^-$	15.1	$y=0.0915x-0.0975$	0.9996

### 2.3 样品分析与回收率

用上述方法分析饮用水、地表水、降水及污水处理厂沉淀池出水, $\text{I}^-$ 均未检出, $\text{Br}^-$ 除在降水和沉淀池出水中未检出外,其余水样中均有检出,结果见表2。对水样做两个质量浓度水平的加标试验,平行测定6次,回收率见表3。

表2 实际水样分析结果  $\mu\text{g/L}$   
Table 2 Analysis results of samples  $\mu\text{g/L}$

样品	$\text{Br}^-$ 测定值	$\text{I}^-$ 测定值
水厂1	16.5±3.5	—
水厂2	20.1±3.0	—
水厂3	18.7±2.8	—
水厂4	18.5±1.6	—
水厂5	19.1±2.7	—
自来水	4.30±0.7	—
湖水	37.2±3.1	—
长江水	21.5±1.4	—

续表

样品	Br <sup>-</sup> 测定值	I <sup>-</sup> 测定值
河水	149 ± 3.7	—
降水	—	—
沉淀池出水	—	—

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Results of spike recoveries

样品	河水 1	河水 2
Br <sup>-</sup> 本底值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	149	21.2
加标 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	91.8	96.0
加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	101	105
I <sup>-</sup> 本底值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	—
加标 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	89.5	93.4
加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	90.8	92.9

### 3 结语

采用离子色谱法测定水中 Br<sup>-</sup> 与 I<sup>-</sup>, IonPac AS19 阴离子交换分析柱可以很好地分离 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 等 7 种阴离子, 方法选择性良好, 灵敏度和准确度高, 适用于饮用水及相关水样检测. 对于饮用水源水消毒后产生溴代碘代污染物的健康风险评估具有一定意义.

#### [参考文献]

- [1] 魏源源, 刘燕, 代瑞华. 饮用水消毒溴代副产物及其健康风险[J]. 化学通报, 2009(12): 1051-1056.
- [2] 黄鑫, 高乃云, 赵建夫, 等. UV/氯联合处理含溴溶液中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

的生成[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2526-2532.

- [3] 张晓健, 陈超, 何文杰. 安全氯化消毒工艺的消毒副产物控制[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 13-16.
- [4] 裴义山, 杨敏, 郭召海, 等. 含溴水源水臭氧处理时 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的产生与控制[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1767-1770.
- [5] 卢宁, 高乃云, 黄鑫, 黄浦江和长江原水臭氧氧化工艺中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(8): 64-68.
- [6] SIDDIQI M S, AMY G L, RICE R G. Bromate ion formation: a critical review[J]. Journal of the American Water Works Association, 1995, 87(10): 58-70.
- [7] 韦霄, 王霞, 郑唯饼, 等. 饮用水碘代消毒副产物的形成及细胞和遗传毒性研究进展[J]. 中华预防医学杂志, 2011, 45(2): 166-170.
- [8] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 20-33.
- [9] 许淑青, 朱文萍. 砷铈催化分光光度法测定土壤中的碘[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 52-53.
- [10] 余小林, 李仁勇, 陈园园, 等. 高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测模拟海水中痕量溴和碘离子[J]. 现代科学仪器, 2010(6): 139-140.
- [11] 陈光, 寇琳娜, 周谔非, 等. 离子色谱-安培检测器测定食品中的碘[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 292-294.
- [12] 李静, 王雨, 梁立娜. 离子色谱法同时分析奶粉中碘离子和硫酸根[J]. 分析实验室, 2010, 29(5): 17-20.
- [13] 丁雪梅, 王红斌, 高路, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 58-60.

### (上接第 49 页)

- [3] MARTINEZ VIDAL J L, ESPADA M C, FRENICH A G, et al. Pesticide trace analysis using solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and tandem mass spectrometric detection in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 867(1-2): 235-245.
- [4] FONTANALS N, GALIA M, MARCE R M, et al. Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1030(1-2): 63-68.
- [5] CAI Y Q, JIANG G B, LIU J F, et al. Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography[J]. Analytica Chimica

Acta, 2003, 494: 149-156.

- [6] WESTBOM R, THORNEBY L, ZORITA S, et al. Development of a solid-phase extraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1033(1): 1-8.
- [7] TOLOSA I, DOUY B, CARVALHO F P. Comparison of performance of graphitized carbon black and poly(styrene-divinylbenzene) cartridges for the determination of pesticides and industrial phosphates in environmental water[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 864(1): 121-136.
- [8] FONT G, MOLTO J, PICO Y. SPE in multi residue pesticide analysis of water[J]. Journal of Chromatography A, 1993, 642: 135-142.