

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.06.022

## 离子色谱法测定瓶装水中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐

刘丽菁, 杨 艳, 张文婷

(福建省疾病预防控制中心 福建省人兽共患病研究重点实验室, 福建 福州  
350012)

**摘 要:** 建立了离子色谱法同时测定瓶(桶)装饮用水中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的方法。选用Ionpac AS20阴离子分析柱,在线产生5~55 mmol/L KOH淋洗液,流速1.00 mL/min,柱温30 ℃,抑制器电流137 mA,进样体积500  $\mu$ L,电导检测器检测。应用该方法检测50份市售瓶(桶)装饮用水,结果表明,溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐在0.005~0.500 mg/L范围内线性良好,相关系数均大于0.999 0,测定结果精密度高(RSD<1.0%);溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的方法检出限分别为1.5、1.0、1.5  $\mu$ g/L;定量限分别为5.0、3.3、5.0  $\mu$ g/L;回收率分别为87.0%~101.5%、93.4%~118.0%和90.9%~114.0%。50份瓶(桶)装饮用水中,溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐检出率分别为40.0%、66.0%、14.0%,均未超标。该方法快速、灵敏、准确,适用于瓶(桶)装饮用水中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的同时检测。

**关键词:** 离子色谱; 溴酸盐; 氯酸盐; 高氯酸盐; 瓶(桶)装水

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)06-0134-05

## Ion Chromatography for Detection of Bromate, Chlorate and Perchlorate in Bottled Water

LIU Li-jing, YANG Yan, ZHANG Wen-ting

(Fujian Provincial Key Laboratory of Zoonosis Research, Fujian Provincial Center for Disease Control and Prevention, Fuzhou 350012, China)

**Abstract:** This paper established a method of ion chromatography for simultaneous determination of bromate, chlorate and perchlorate in bottled water. The anion column was Ionpac AS20. 5~55 mmol/L KOH eluent was generated online, the flow rate was 1.00 mL/min, the column temperature was 30 ℃, the electric current of suppressor was 137 mA, and the sample volume was 500  $\mu$ L. The sample was detected by a conductivity detector. The method was applied to detect 50 commercial bottles of drinking water. This method had good linear relation for bromate, chlorate and perchlorate in the range of 0.005~0.500 mg/L. The correlation coefficients were all greater than 0.999 0, and the precision was high (RSD<1.0%). The detection limits of bromate, chlorate and perchlorate were 1.5  $\mu$ g/L, 1.0  $\mu$ g/L and 1.5  $\mu$ g/L, respectively, the quantitative limits were 5.0  $\mu$ g/L, 3.3  $\mu$ g/L and 5.0  $\mu$ g/L, respectively, and the recovery rate were 87.0%~101.5%, 93.4%~118.0% and 90.9%~114.0%, respectively. The detection rates of bromate, chlorate and perchlorate in 50 bottles of drinking water were 40.0%, 66.0% and 14.0%, respectively, none of which exceeded the standard. This method is rapid, simple, sensitive and is suitable

基金项目: 福建省卫生健康中青年骨干人才培养项目(2019-ZQNB-5); 福建省科技创新平台建设项目(2019Y2001)

for simultaneous detection of bromate, chlorate and perchlorate in bottled water.

**Key words:** ion chromatography; bromate; chlorate; perchlorate; bottled water

市场上瓶(桶)装饮用水种类繁多,自2014年12月《食品安全国家标准 包装饮用水》(GB 19298—2014)发布后,瓶(桶)装饮用水根据水源类型、水中矿物质含量和加工工艺通常分为饮用天然矿泉水和包装饮用水两大类。臭氧化作用是瓶(桶)装饮用水常用的杀菌过程,由于臭氧在水中的氧化性极强,能够将水体中自然存在的溴离子氧化成对人体有害的溴酸盐,是瓶(桶)装饮用水主要的污染物,溴酸盐具有潜在的致癌性<sup>[1-2]</sup>;氯酸盐通常是饮用水用二氧化氯消毒残留物,存在于自来水和其他水体中,也可能在瓶(桶)装饮用水中残留,氯酸盐为中等毒性化合物<sup>[1-2]</sup>;高氯酸盐是一类持久性环境污染物<sup>[3]</sup>,极易造成地表水和地下水的污染,从而污染瓶(桶)装饮用水<sup>[4]</sup>,高氯酸盐可干扰人体甲状腺的正常功能,近几年其毒性引起高度关注<sup>[5]</sup>。目前国内现行的《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》(GB 8537—2018)和《食品安全国家标准 包装饮用水》(GB 19298—2014)均规定溴酸盐标准限值为0.01 mg/L;《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定了氯酸盐的标准限值为0.70 mg/L,但没有高氯酸盐的标准限值。2017年世界卫生组织发布的《饮用水水质准则 第四版》第一次修订附录中提出饮用水中高氯酸盐的标准值为0.07 mg/L。目前,溴酸盐和氯酸盐国标及文献报道多采用离子色谱法<sup>[6-7]</sup>测定,高氯酸盐没有国标方法,更没有三种离子同时测定的国标方法。实验室检测高氯酸盐的方法有液相色谱-串联质谱联用法<sup>[8-9]</sup>、离子色谱法<sup>[10]</sup>和离子色谱-串联质谱联用法<sup>[11]</sup>。质谱联用法虽灵敏度高,但价格昂贵,基层实验室难以推广。笔者选用离子色谱法-氢氧根系统,建立了同时测定瓶(桶)装饮用水中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的方法,为加强瓶(桶)装饮用水中三种污染物的监测提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

ICS-5000<sup>+</sup>型离子色谱仪(美国 Thermo); ICS-5000<sup>+</sup>EG 淋洗液自动发生器; AS-AP 自动进样器, AERS500 4 mm 自动再生微膜抑制器; CR-ATC 阴离

子捕获器; ICS-5 电导检测器; CRD 二氧化碳去除装置; 变色龙 Chromeleon7.0 色谱工作站; Milli-Q 纯水系统(美国 Millipore 公司)。

溴酸盐标准储备液(1 000 μg/mL, 中国计量科学研究院)、氯酸盐标准储备液(1 000 μg/mL, 百灵威科技); 高氯酸盐标准储备液(1 000 μg/mL, 安谱实验科技); 溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐混合使用液(10 μg/mL), 由标准储备液逐级稀释得到; 纯水电阻率>18 MΩ·cm。

### 1.2 色谱条件

分离柱: Thermo IonPac AS20 4 mm; 保护柱: Thermo IonPac AG20 4 mm; KOH 淋洗液浓度: 5~55 mmol/L, 梯度淋洗, 抑制器电流 137 mA; 柱温 30 ℃, 电导检测器温度 35 ℃, 流速 1.00 mL/min; 进样体积 500 μL。

### 1.3 标准曲线的绘制

分别吸取溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐混合使用液(10 μg/mL) 0.05、0.10、0.50、1.00、2.50、5.00 mL 于6个100.0 mL 容量瓶中, 加纯水至刻度, 摇匀, 溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐系列标准溶液浓度为0.005、0.010、0.05、0.100、0.250、0.500 mg/L。将标准系列溶液分别进样, 以峰面积为纵坐标、溶液浓度为横坐标绘制标准曲线。

### 1.4 样品分析

水样经0.22 μm 水性滤膜过滤后直接进样; 进样体积500 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 色谱柱和淋洗液系统的选择

溴酸盐和氯酸盐等含氧卤素消毒副产物的分离分析通常选用高容量的 IonPac AS19 阴离子分析柱, 但 AS19 对高氯酸盐的检测灵敏度低<sup>[12]</sup>; IonPac AS16 型色谱柱是美国 EPA 标准方法推荐的检测高氯酸盐色谱柱, 研究发现<sup>[13]</sup>, IonPac AS16 色谱柱存在着以对氯苯磺酸为代表的芳香族磺酸盐的共洗脱问题; IonPac AS20 是以脂肪族碳骨架为基质的色谱柱, 亲水性强、柱容量高, 可减小芳香族磺酸盐与填料间的作用, 提前洗脱芳香化合物, 消除干扰。

本实验选用 IonPac AS20 离子交换柱。由于 IonPac AS20 是属于氢氧根选择性阴离子交换分离柱,因此,本实验选用氢氧根淋洗系统,KOH 淋洗液通过 ICS-5000<sup>®</sup>EG 淋洗液自动发生器在线发生。

2.1.2 淋洗液浓度和流速的选择

通过查阅文献<sup>[12-14]</sup>及实验研究,选用 5~55 mmol/L 的 KOH 淋洗液,梯度淋洗程序:0~5 min,5 mmol/L KOH;5~15 min,5~30 mmol/L KOH;15~30 min,30~55 mmol/L KOH;30.1~32 min,5 mmol/L KOH,抑制器电流 137 mA。在选择淋洗液流速时,发现在以上梯度淋洗程序下,淋洗液流速由 0.80 mL/min 升高至 1.20 mL/min 时,各离子的分离效果均良好,强保留的高氯酸盐出峰时间由 28.2 min 缩短至 22.3 min,但溴酸盐、氯酸盐、高氯酸盐灵敏度有所降低,系统压力也从 1 150 psi(1 psi=6 895 Pa)升高到 1 660 psi。兼顾分析方法灵敏度、分析时间和系统压力等因素,选用 1.00 mL/min 的淋洗液流速进行测定,高氯酸盐保留时间 24.2 min,系统压力 1 450 psi,待测离子灵敏度能达到分析的要求,且溴酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和水中常见阴离子能有效分离,分离度见表 1。溴酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和常见阴离子混合标准溶液色谱图见图 1。

表 1 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>和常见阴离子的保留时间 RT、分离度 R<sub>s</sub>值

项目	F <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
RT/min	5.84	8.35	8.82	9.93	12.36	13.72	15.43	24.86
R <sub>s</sub>	5.51	1.25	3.49	8.42	4.61	5.90	22.2	

Tab.1 Value of RT,R<sub>s</sub> for BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>,ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and common anions

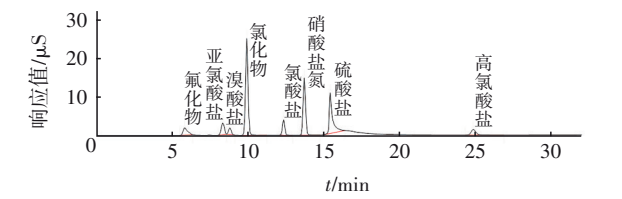


图 1 溴酸盐、氯酸盐、高氯酸盐与常见阴离子混合标准溶液色谱图

Fig.1 IC chromatograms of mixed standard solution of bromate, chlorate and perchlorate and common anions

2.2 方法的线性范围、相关系数和检出限

通过绘制标准曲线考察方法线性,结果表明,溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐在 0.005~0.500 mg/L 浓度范围内,方法具有良好线性,相关系数均大于 0.999 0;根据 3 倍和 10 倍信噪比对应的浓度得出待测物的检出限和定量限,具体结果见表 2。

表 2 溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐测定的线性关系及检出限、定量下限

Tab.2 Linear relationship, detection limits and lower limits for detection of bromate, chlorate and perchlorate

项目	线性范围/(mg·L <sup>-1</sup> )	线性方程	相关系数 r	检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )	定量下限/(μg·L <sup>-1</sup> )
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.005~0.500	y=1.490x-0.011	0.999 8	1.5	5.0
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.005~0.500	y=2.451x-0.011	0.999 9	1.0	3.3
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.005~0.500	y=5.273x-0.031	0.999 8	1.5	5.0

2.3 加标回收和精密度、准确度实验

取一瓶装饮用水水样加低、中、高不同浓度水平的溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐混合标准溶液,考察方法的回收率和精密度,结果见表 3。

表 3 加标回收和精密度实验结果

Tab.3 Results of spiking recovery rate tests and precision tests

项目	本底值/(mg·L <sup>-1</sup> )	加标量/(mg·L <sup>-1</sup> )	测定值范围/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均回收率/%	RSD/%
溴酸盐	0.009 2	0.010	0.017 8~0.018 0	0.017 9	87.0	0.41
		0.10	0.099 5~0.099 9	0.099 7	90.5	0.15
		0.40	0.413 5~0.416 6	0.415 1	101.5	0.25
氯酸盐	<0.001	0.010	0.011 7~0.011 8	0.011 8	118.0	0.41
		0.10	0.093 2~0.093 5	0.093 4	93.4	0.14
		0.40	0.395 2~0.397 9	0.396 3	99.1	0.24
高氯酸盐	<0.001 5	0.010	0.011 3~0.011 5	0.011 4	114.0	0.66
		0.10	0.090 7~0.091 2	0.090 9	90.9	0.19
		0.40	0.374 8~0.377 4	0.375 6	93.9	0.25

由表 3 可见,溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐回收率分别在 87.0%~101.5%、93.4%~118.0% 和 90.9%~114.0% 之间,相对标准偏差(RSD)分别在 0.15%~0.41%、0.14%~0.41% 和 0.19%~0.66% 之间。

## 2.4 实际样品检测

采用建立的方法对市售50份瓶(桶)装饮用水水样进行检测,结果见表4。可见,溴酸盐和氯酸盐残留量分别为0.003 1~0.092 mg/L和0.004 5~0.114 0 mg/L,高氯酸盐残留量为0.003 1~0.006 8 mg/L,均未超标。检出率分别为40.0%、66.0%、14.0%。

表4 样品检测结果

Tab.4 Sample test results

样品数/ 个	污染物	检出数/ 个	浓度范围/ (mg·L <sup>-1</sup> )	检出 率/%
50	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	0.003 1~0.009 2	40.0
50	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	33	0.004 5~0.114 0	66.0
50	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7	0.003 1~0.006 8	14.0

## 3 讨论

臭氧消毒是瓶(桶)装水主要的消毒模式,原水中天然含有的溴化物在臭氧的作用下氧化为溴酸盐是瓶(桶)装水溴酸盐残留的主要原因<sup>[15]</sup>。从监测结果看,溴酸盐检出率较高(40.0%),且最高值达0.009 2 mg/L,接近标准限值(0.01 mg/L),应引起有关部门重视,瓶(桶)装饮用水厂家应尽可能地通过各种水处理装置(特别是精滤设备)将原水中的溴化物去除,同时应对臭氧的投放浓度及其作用时间进行严格控制,以控制溴酸盐的生成。

二氧化氯作为一种新型消毒剂,由于产生的副产物毒性小于氯消毒,消毒效果更好,国内一些公共供水系统正越来越多地使用二氧化氯消毒<sup>[16]</sup>。目前市场上大多使用复合型二氧化氯发生器,其以氯酸钠为原料,由于部分产品原料转化率不高,造成城镇供水中氯酸盐的含量升高,这是以城镇供水为水源的瓶(桶)装水氯酸盐检出率高(达66.0%)的原因。

高氯酸盐对环境和饮用水的污染越来越引起关注<sup>[17]</sup>。由于瓶(桶)装饮用水水源较多来自乡村地下水和地表水,乡村烟花、爆竹厂较多,焰火、炸药等生产过程中使用的氧化剂高氯酸铵在水中迁移并渗透至地表和地下水层,容易造成水体中高氯酸盐的残留,但从本次监测结果看,市售瓶(桶)装饮用水高氯酸盐检出率不高,且浓度值远低于世界卫生组织提出的标准值(0.07 mg/L),但仍需持续监测。

## 4 结语

建立了离子色谱法同时测定瓶(桶)装饮用水中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐的方法;采用高柱容量的IonPac AS20阴离子交换色谱柱和在线产生的氢氧根淋洗液,通过优化色谱条件,有效测定三种污染物,该方法灵敏度高、准确、可靠,为加强瓶(桶)装饮用水中这3种污染物的监测提供了技术支撑。

## 参考文献:

- [1] GRELLIER J, RUSHTON L, BRIGGS D J, *et al.* Assessing the human health impacts of exposure to disinfection by-products—a critical review of concepts and methods[J]. *Environment International*, 2015, 78: 61–81.
- [2] 王珂,陈小岳. 饮用水消毒副产物对健康的危害及其影响因素研究进展[J]. *职业与健康*, 2015, 31(20): 2877–2880.  
WANG Ke, CHEN Xiaoyue. Research progress on side effect of disinfection by-products in drinking water and its influencing factors[J]. *Occupation and Health*, 2015, 31(20): 2877–2880(in Chinese).
- [3] PLEUS R C, COREY L M. Environmental exposure to perchlorate: a review of toxicology and human health [J]. *Toxicology Applied Pharmacology*, 2018, 358: 102–109.
- [4] SIJIMOL M R, MOHAN M, DINEEP D. Perchlorate contamination in bottled and other drinking water sources of Kerala, southwest coast of India[J]. *Energy Ecology and Environment*, 2016, 1(3): 148–156.
- [5] 宋正规,沈坚,张爱芝,等. 高氯酸盐毒性及其检测方法研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(8): 341–347, 351.  
SONG Zhenggui, SHEN Jian, ZHANG Aizhi, *et al.* Research progress in toxicological effects of perchlorate and its detection methods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(8): 341–347, 351 (in Chinese).
- [6] 刘晶,何青青,杨丽莉,等. 大体积进样-浓缩柱在线富集-离子色谱法测定水中痕量及超痕量溴酸盐[J]. *色谱*, 2015, 33(10): 1110–1114.  
LIU Jing, HE Qingqing, YANG Lili, *et al.* Determination of trace and ultra-trace level bromate in water by large volume sample injection with enrichment column for on-line preconcentration coupled with ion chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(10):



- 1110-1114(in Chinese).
- [7] 雷凯,王芳,魏玉霞,等. 大体积直接进样离子色谱法同时测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐[J]. 现代预防医学,2016,43(18):244-246.
- LEI Kai, WANG Fang, WEI Yuxia, *et al.* Simultaneous determination of chlorite, chlorate, and bromate in drinking water by ion chromatography with large volume direct injection[J]. Modern Preventive Medicine, 2016, 43(18):244-246(in Chinese).
- [8] MAVROUDAKIS L, MAVRAKIS E, KOUVARAKIS A, *et al.* Determination of chlorate, perchlorate and bromate anions in water samples by microbore reversed-phase liquid chromatography coupled to sonic-spray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2017, 31(11): 911-918.
- [9] 张文婷,刘丽菁,周浩德,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中高氯酸盐和氯酸盐[J]. 药物分析杂志,2020,40(12):2230-2235.
- ZHANG Wenting, LIU Lijing, ZHOU Haode, *et al.* Determination of perchlorate and chlorate in drinking water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 40(12): 2230-2235 (in Chinese).
- [10] 李婷婷,任兴权,周丽,等. 离子色谱法同时测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. 食品工业, 2020, 41(9):325-328.
- LI Tingting, REN Xingquan, ZHOU Li, *et al.* Determination of bromate and perchlorate in drinking water by ion chromatography method[J]. Food Industry, 2020, 41(9):325-328(in Chinese).
- [11] 孙文闪,周敏,刘志成,等. 同位素稀释离子色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(14):3679-3685.
- SUN Wenshan, ZHOU Min, LIU Xincheng, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in food by isotope dilution ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(14):3679-3685(in Chinese).
- [12] 王会霞. 离子色谱法测定水中亚氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(19): 3250-3252.
- WANG Huixia. Determination of chlorite, chlorate and perchlorate in water by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2015, 25(19): 3250-3252(in Chinese).
- [13] 张萍,史亚利,蔡亚岐,等. 大体积进样离子色谱法测定环境水样中高氯酸根[J]. 分析化学,2006,34(11): 1575-1578.
- ZHANG Ping, SHI Yali, CAI Yaqi, *et al.* Determination of perchlorate in nature water by ion chromatography with large volume injection [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(11): 1575-1578 (in Chinese).
- [14] 黄雨榴,李小倩,方玲,等. 改进离子色谱法测定水样中高氯酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐[J]. 环境科学和技术,2017,40(5):126-130.
- HUANG Yuliu, LI Xiaoqian, FANG Ling, *et al.* An improved ion chromatography method for determination of perchlorate, chlorate and chlorite in water [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(5): 126-130(in Chinese).
- [15] 杨爱静,钱萍,沈菁. 桶装饮用水超标项目在生产工艺中的控制[J]. 粮食与食品工业,2020,27(1):18-22.
- YANG Aijing, QIAN Ping, SHEN Jing. Excessive project control in the production process for barreled drinking water[J]. Cereal & Food Industry, 2020, 27(1): 18-22 (in Chinese).
- [16] 吕佳,岳银玲,张岚. 国内外饮用水消毒技术应用与优化研究进展[J]. 中国公共卫生, 2017, 33(3): 428-432.
- LÜ Jia, YUE Yinling, ZHANG Lan. Overseas and domestic research progress in application and optimization of drinking water disinfection technology [J]. Chinese Journal of Public Health, 2017, 33(3): 428-432(in Chinese).
- [17] CAO F F, JAUNAT J, STURCHIO N, *et al.* Worldwide occurrence and origin of perchlorate ion in waters: a review[J]. Science of the Total Environment, 2019, 661: 737-749.
- 
- 作者简介:**刘丽菁(1965-),女,福建三明人,大学本科,主任技师,中华预防医学会卫生检验专业委员会水质检验学组委员,研究方向为水和涉水产品理化分析,发表水及涉水产品检验相关论文20篇,曾获中国疾病预防控制中心-农村改水技术指导中心颁发的“全国农村饮用水监测十年成绩突出个人”称号。
- E-mail:**4158036@qq.com
- 收稿日期:**2022-01-27
- 修回日期:**2022-03-01

(编辑:孔红春)