

Oznaczanie bromianów (V) w wodzie przeznaczanej do spożycia metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną

Beata Kostka¹, Małgorzata Bebek¹, Krzysztof Mitko¹



B. Kostka



M. Bebek



K. Mitko

Determination of bromate (V) in drinking water by ion chromatography with conductivity detection. *Prz. Geol.*, 58: 69–73.

A b s t r a c t. The use of ion chromatograph ICS-2500 (Dionex, USA) with suppressed conductivity detection and gradient elution for direct determination of bromate in drinking water in presence of chlorite and chlorate is described. In this method, bromate is separated using Dionex IonPac AS19 separation column along with a Dionex IonPac AG19 guard column and generated KOH eluent. Standard solution with certified bromate content and real samples were used in validation process of the method. The method has been proved to be very useful for routine analysis of drinking water because of low limit of detection (0,002 mg/l), good precision (CV < 10%), correctness (relative error < 15%), satisfactory results of

interlaboratory comparisons (relative error ≤ 12,5%) as well as possibilities of carrying out simultaneous determination of other inorganic oxyhalide disinfection by-products.

Keywords: ion chromatography, disinfection by-products, bromate, drinking water

Wzrost zainteresowania obecnością bromianów (V) w wodzie przeznaczanej do spożycia wynika z zakwalifikowania ich przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) do potencjalnych kancerogenów (grupa 2B) (Barańkiewicz & Nawrocki, 2003). Obecność jonów bromianowych (V) w wodzie do picia wynika przede wszystkim ze stosowania ozonu w procesie dezynfekcji wody zawierającej bromki. Bromiany (V) mogą być również obecne jako zanieczyszczenie w podchlorynie sodu, który jest używany w jednym z etapów dezynfekcji (Thompson i in., 2000). Zarówno środki dezynfekcyjne, jak i uboczne produkty dezynfekcji wody w szkodliwy i długotrwały sposób oddziałują na ludzi (Barańkiewicz & Nawrocki, 2003; Dojlido & Dmitruk, 2005; Richardson i in., 2007).

Obecnie w Polsce dopuszczalne stężenie bromianów (V) w wodzie przeznaczanej do spożycia wynosi 0,010 mg/l (*Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r.*), a zalecaną metodą oznaczania nieorganicznych ubocznych produktów dezynfekcji wód jest chromatografia jonowa. W literaturze opisano wiele metod oznaczania bromianów (V) z wykorzystaniem chromatografii jonowej, opartych m.in. na różnych sposobach detekcji (detekcja konduktometryczna i spektrofotometryczna), także w połączeniu z derywatyzacją za kolumną (Salhi & von Gunten, 1999; Schminke & Seubert, 2000; Delcomyn i in., 2001; de Borba i in., 2005; Zhu i in., 2006; Matsis & Nikolaou, 2008). Coraz szersze zastosowanie znajdują tzw. techniki sprzężone, m.in.: IC-ICP-MS, IC-API-MS, IC-ESI-MS-MS (Yamanaka i in., 1997, Nowak & Seubert, 1998; Seuber i in., 2000; Roehl i in., 2002), które charakteryzują się dobrą wykrywalnością i precyzją oznaczeń, ale niestety są bardzo kosztowne. Każda z zaproponowanych metod wymaga opracowania właściwych dla danego chromato-

grafu warunków pomiarowych, koniecznych do prawidłowego rozdzielania analizowanych substancji oraz określenia ich zawartości, w celu uzyskania wiarygodnych wyników oznaczeń, zwłaszcza w zakresie bardzo małych stężeń.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań związane z praktyczną oceną możliwości wykorzystania chromatografu jonowego ICS-2500 (Dionex) z detekcją konduktometryczną i elucją gradientową (zmiana stężenia eluentu w czasie) do bezpośredniego oznaczania bromianów (V) oraz chloranów (III) (chlorynów) i chloranów (V) (chloranów) w wodzie przeznaczanej do spożycia. Przedmiotem badań były roztwory wzorcowe o certyfikowanej zawartości bromianów (V) i wody wykorzystywane do spożycia (pochodzące głównie z ujęć wody powierzchniowej oraz ze stacji uzdatniania wody), dostarczane do Laboratorium Analiz Wód i Ścieków GIG w 2008 r. w celu wykonania rutynowej analizy chemicznej.

Material i metody

W badaniach wykorzystano chromatograf jonowy ICS-2500 (Dionex, USA) wyposażony m.in. w pompę gradientową GP50 z wbudowanym próżniowym urządzeniem do odgazowywania eluentów, detektor elektrochemiczny ED50A z termostatowaną celą konduktometryczną, supresor ASRS Ultra II, urządzenie do usuwania węglanów CRD, generator eluentu EG50, moduł chromatograficzny LC30, automatyczny podajnik próbek AS50 oraz oprogramowanie sterujące Chromeleon 6.

Do rozdzielania anionów zastosowano kolumnę analityczną IonPac AS19 4 × 250 mm (Dionex, USA), o pojemności wymiennej 240 μval, wraz z kolumną ochronną IonPac AG19 (4 × 50 mm). Jako eluent stosowano wodny roztwór wodorotlenku potasu wytwarzany w trakcie analizy w generatorze eluentu.

Chromatograf w identycznej konfiguracji (z wyjątkiem pojemności pętli wstrzykowej) jest wykorzystywany w Laboratorium Analiz Wód i Ścieków Głównego Instytutu

¹Laboratorium Analiz Wód i Ścieków, Zakład Monitoringu Środowiska, Główny Instytut Górnictwa, pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; b.kostka@gig.katowice.pl, m.bebek@gig.katowice.pl, k.mitko@gig.katowice.pl

Górnictwa do oznaczania podstawowych jonów nieorganicznych w wodzie i ściekach (Kostka i in., 2008a, b).

Roztwory do kalibracji sporządzono przez rozcieńczenie wodą dejonizowaną, uzyskaną w systemie *Simplicity 185* (*Millipore*, USA), dostępnych w handlu roztworów wzorcowych bromianów (V) oraz chloranów (III) i (V) (*Ultra Scientific*, USA) o stężeniach 1 g/l. Wodę dejonizowaną (18,2 MΩ cm) przed użyciem odgazowano poprzez przedmuchiwanie helem.

Roztwory do kalibracji oraz próbki po pobraniu utrwalono poprzez dodanie do nich roztworu etylenodiaminy, tak aby końcowe stężenie wynosiło 50 mg/l. Do czasu przeprowadzenia analizy, próbki do badań przechowywano w naczyniach polietylenowych lub ze szkła w temperaturze 2–6°C. Maksymalny czas przechowywania próbek wynosił 14 dni. Próbki przed analizą przesączono przez celulozowy sącdek membranowy o średnicy porów 0,45 μm (*Millipore*, USA).

W procesie przygotowania próbek wykorzystano układ dwóch kolumniek ochronnych (*OnGuard II Ag i H*, *Dionex*, USA) zawierających grupy funkcyjne

Tab. 1. Warunki analityczne zastosowane do oznaczenia bromianów (V) metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną z supresją

Table 1. Analytical conditions applied for determination of bromate (V) by ion chromatography with suppressed conductivity detection

Parametr <i>Parameter</i>	Wartość <i>Value</i>
Zmiana składu eluentu w czasie <i>Change of eluent composition in time</i>	10 mmol KOH od 0,0 do 10,0 min <i>10 mM KOH from 0,0 to 10,0 min</i> 10–45 mmol KOH od 10,0 do 18,0 min <i>10–45 mM KOH from 10,0 to 18,0 min</i> 45 mmol KOH od 18,0 do 21,5 min <i>45 mM KOH from 18,0 to 21,5 min</i> 45–10 mmol KOH od 21,5 do 22,6 min <i>45–10 mM KOH from 21,5 to 22,6 min</i> 10 mmol KOH od 22,6 do 28,2 min <i>10 mM KOH from 22,6 to 28,2 min</i>
Szybkość przepływu eluentu <i>Flow rate of eluent</i>	1,0 ml/min
Temperatura kolumny <i>Column temperature</i>	30°C
Prąd tłumienia <i>Suppressor current</i>	130 mA
Czas analizy <i>Run time</i>	28,2 min
Pojemność petli wstrzykowej <i>Injection loop size</i>	300 μl*

*Stosowano zmienne objętości nastrzyków od 30 do 240 μl

*Variable injection volumes from 30 to 240 μl were applied

Tab. 2. Wybrane parametry walidacji metody oznaczania bromianów (V)

Table 2. Some validation parameters of the method for determination of bromate (V)

Parametr <i>Parameter</i>	BrO ₃ ⁻			
Granica wykrywalności <i>Limit of detection</i> [mg/l]	0,00085 (matryca — woda wodociągowa) <i>(matrix — tap water)</i>			
Granica oznaczalności <i>Limit of quantification</i> [mg/l]	1) 0,0017 (matryca — woda wodociągowa) <i>(matrix — tap water)</i> 2) 0,0057 (matryca — woda chlorowana o zawartości 0,25 mg/l ClO ₂ ⁻) <i>(matrix — chlorinated water containing 0,25 mg/l ClO₂⁻)</i>			
Zakres roboczy <i>Range</i> [mg/l]	0,002–0,04	0,006–0,08	0,08–0,8	
Równanie funkcji kalibracyjnej <i>Equation of calibration function</i>	$c = 3,627A^2 + 0,033A$	$c = 4,154A^2 + 0,006A$	$c = 0,780A - 0,034$	
Współczynnik korelacji <i>r</i> <i>Correlation coefficient r</i>	0,9998	0,9995	0,9998	
Współczynnik zmienności CV <i>Coefficient of variation CV</i> [%]	Roztwory wzorcowe* <i>Standard solution*</i>	2,43	2,06	1,60
	Próbki rzeczywiste <i>Real samples</i>	<10		
Błąd względny <i>Relative error</i> [%]	<15			

A — pole powierzchni pików, c — stężenie oznaczanego składnika

A — peak area, c — concentration of analysed component

*Współczynnik zmienności odnosi się do procedury kalibracji (PN-ISO 8466-1: 2003; PN-ISO 8466-2: 2004)

*Coefficient of variation for the accepted calibration procedure (PN-ISO 8466-1: 2003; PN-ISO 8466-2: 2004)

w postaci jonów Ag⁺ (do selektywnego usuwania halogenków, poza fluorkami) i H⁺ (do usuwania wprowadzonych jonów srebra, innych metali oraz węglanów). Pojemność wymienna stosowanych kolumniek wynosiła 2,0–2,2 mval/kolumnię.

Wyniki badań

Ustalono na podstawie badań optymalne parametry pomiarowe przedstawiono w tabeli 1. Warunki rozdzielności zostały tak dobrane, aby aniony potencjalnie przeszkadzające nie wpływały na oznaczanie bromianów (V). Rozdzielczość pików bromianów (V) i pików jemu najbliższych, czyli chloranów (III) i chlorków, wynosiła 1,7 dla chloranów (III) i 4,3 dla chlorków (obliczenia wykonano dla roztworu wzorcowego zawierającego po 1 mg/l bromianów (V), chloranów (III) i (V) oraz po 1 mg/l chlorków, fluorków, siarczanów (VI), azotanów (III) i (V). Wartości te spełniają wymaganie normy PN-EN ISO 15061: 2003.

W tabeli 2, oprócz zakresów pomiarowych, zestawiono wartości podstawowych para-

Tab. 3. Wyniki analizy certyfikowanych roztworów wzorcowych (RTC, USA) oraz porównań międzylaboratoryjnych (Aqua-check, 2008–2009)

Table 3. Results of analysis of certified reference standards (RTC, USA) and interlaboratory comparisons (Aqua-check, 2008–2009)

Źródło wyznaczenia poprawności <i>Source of determining correctness</i>	Wartość oczekiwana <i>Expected value</i> [mg/l]	Wartość uzyskana <i>Received value</i> [mg/l]	Współczynnik zmienności CV <i>Coefficient of variation CV</i> [%]	Niepewność rozszerzona <i>Expanded uncertainty</i> [%]	Błąd względny <i>Relative error</i> [%]
Certyfikowany roztwór wzorcowy <i>Certified reference standard</i>	0,8	0,813	0,58	2,8	1,6
	0,2	0,209	1,45	5,7	4,5
	0,08	0,0780	1,50	4,6	2,5
	0,02	0,0202	1,24	3,3	1,0
	0,008	0,0083	1,41	5,0	3,8
	0,004	0,0042	3,15	8,8	5,0
Porównania międzylaboratoryjne <i>Interlaboratory comparisons</i>	0,0105	0,0094	3,98	13,5	10,5 (z-score*: -1,05)
	0,00704	0,00616	3,92	18,7	12,5 (z-score*: -1,25)

*wskaźnik obliczony ze wzoru: $(x - X)/s$, gdzie: x — wynik uczestnika, X — wartość przypisana, s — akceptowalny próg błędu (Aqua-check, 2008–2009)*index calculated from formula: $(x - X)/s$, where: x — participant result, X — assigned value, s — standard deviation for proficiency assessment (Aqua-check, 2008–2009)

metrów analitycznych potwierdzone w procesie walidacji omawianej metody.

W procedurze kalibracyjnej wykorzystano wieloskładnikowe roztwory wzorcowe I, II i III o znanej zawartości oznaczanych składników, odpowiednio: roztwór I — 1 mg/l, roztwór II — 0,1 mg/l, roztwór III — 0,01 mg/l bromianów (V) oraz chloranów (III) i (V). Wykreślono funkcje kalibracyjne, rejestrując po 6 punktów pomiarowych i powtarzając pomiar trzykrotnie dla każdego punktu. Warunki doświadczalne, dla których wykonano pomiary, przedstawiono w tabeli 1.

Granice wykrywalności i oznaczalności (tab. 2) wyznaczono na podstawie 10 równoległych oznaczeń próbek wody wodociągowej wzbogaconych mierzalną zawartością oznaczanego analitu (0,002 mg/l). Wielkość granicy wykrywalności obliczono jako trzykrotną wartość odchylenia standardowego, natomiast wielkość granicy oznaczalności jako sześciokrotną wartość odchylenia standardowego. Ponadto wyznaczono granicę oznaczalności na podstawie analizy próbek wody chlorowanej (tab. 2). W przypadku takich próbek problem stanowi oznaczanie śladowych zawartości bromianów (V), gdyż chlorany (III) występują na poziomie stężeń wielokrotnie przekraczających stężenie bromianów (V) eluowanych w zbliżonym czasie retencji.

Precyzyję w warunkach powtarzalności i odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, wyrażoną za pomocą współczynnika zmienności CV, wyznaczono na podstawie analizy kilkudziesięciu próbek roztworów wzorcowych i kontrolnych oraz wzbogaconych próbek rzeczywistych o różnej matrycy (woda wodociągowa, woda surowa, woda dezynfekowana dwutlenkiem chloru i podchlorynem sodu, woda ozonowana) (tab. 2). Najczęściej przeprowadzono pomiar dla 2 niezależnie przygotowanych próbek analitycznych, dla każdej próbki po 3 razy.

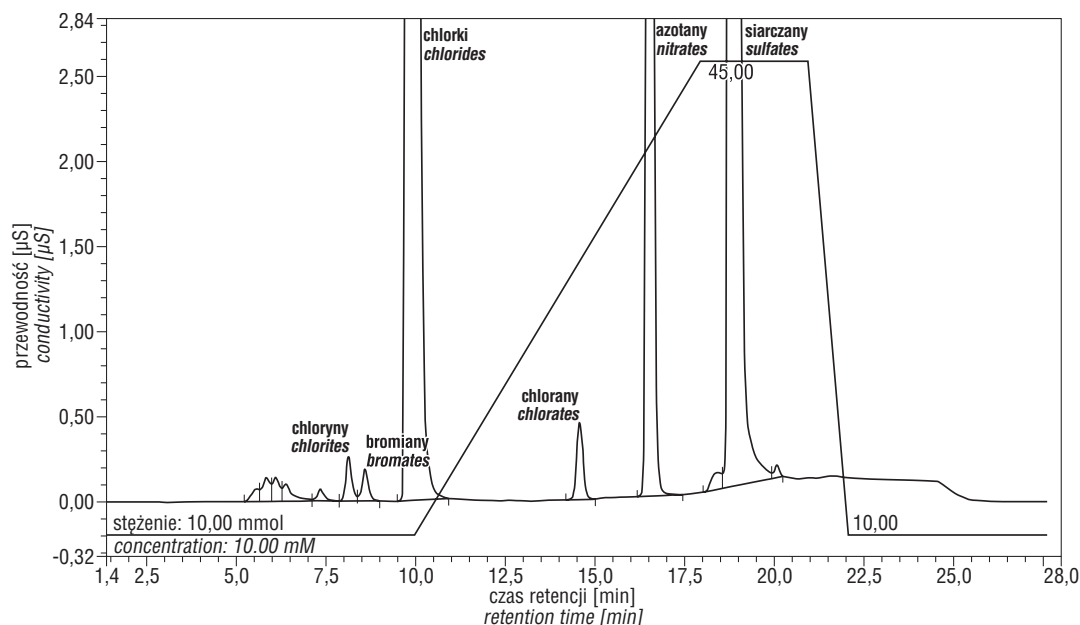
Wartość poprawności wyznaczono w wyniku badań międzylaboratoryjnych (Aqua-check, 2008–2009). Uzyskane wartości średnie obliczono dla 6 równoległych oznaczeń. Otrzymano dobrą zgodność wyników oznaczenia bromianów (V) z wartościami oczekiwanymi (tab. 3). Aby skontrolować uzyskiwane wyniki i zapewnić ich odpowiednią jakość, przeprowadzono analizę próbek certyfikowanych roztworów wzorcowych (o różnych stężeniach analitu). Uzyskane wartości średnie obliczono dla 6 równoległych oznaczeń. Przykładowe wyniki badań przedstawiono również w tabeli 3. Poprawność określona jako błąd względny mieściła się w przedziale 1,0–5,0%, natomiast niepewność rozszerzona w przedziale 2,8–8,8%. Niepewność rozszerzoną obliczono jako iloczyn złożonej niepewności standardowej i współczynnika rozszerzenia $k = 2$. Obliczając złożoną niepewność standardową uwzględniono łączną niepewność wynikającą z błędów systematycznych oraz łączną niepewność pochodzącą z błędów przypadkowego (Sierzputowski, 2008).

Wiarygodność metody udokumentowano, przeprowadzając badania odzysku. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4. Do próbek wód rzeczywistych dodano

Tab. 4. Wyniki badania odzysku bromianów (V) w próbkach rzeczywistych

Table 4. Results of bromate (V) recovery in real samples

Nr próbki <i>Sample no.</i>	Składniki matrycy <i>Matrix components</i> [mg/l]			Próbka nieobciążona <i>Unenriched sample</i>	Dodatek wzorca <i>Standard addition</i>	Odzysk <i>Recovery</i> [%]
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻			
1	20,7	35,4	0,80	<0,002	0,5	99,3
					0,1	99,3
					0,025	96,5
					0,005	85,3
2	9,95	27,7	2,58	<0,002	0,5	98,4
					0,1	95,3
					0,025	99,6
					0,005	89,3
3	6,24	12,7	4,06	<0,002	0,025	108
					0,005	104
4	11,9	35,8	2,56	<0,002	0,025	102
					0,005	109
5	20,4	41,0	0,054	<0,002	0,025	88,4
					0,005	107



Ryc. 1. Chromatogram próbki wody wodociągowej (próbka nr 2, tab. 4) wzbogaconej wzorcem 0,1 mg/l bromianów (V), chloranów (III) i chloranów (V). Rozcieńczenie wstępne: 2-krotne, nastrzyk: 240 µl

Fig. 1. Chromatogram of tap water sample (sample number 2, table 4) spiked with 0,1 mg/l of bromate, chlorite and chlorate. Predilution: two fold, injection: 240 µl

wzorec w zakresie stężenia 0,005–0,5 mg/l bromianów (V). W celu ogólnego przybliżenia matrycy badanych próbek podano stężenia chlorków (Cl^-), siarczanów (VI) (SO_4^{2-}) oraz azotanów (V) (NO_3^-), oznaczonych metodą chromatografii jonowej. Maksymalne stężenia potencjalnych substancji przeszkadzających w badanych próbkach wynosiły: dla Cl^- — 20,7 mg/l, dla SO_4^{2-} — 41,0 mg/l oraz dla NO_3^- — 4,06 mg/l. Stężenie bromków (Br^-) we wszystkich badanych próbkach nie przekraczało wartości 0,1 mg/l. Wartości średnie odzysku bromianów (V) obliczono dla trzech równoległych oznaczeń. Uzyskane wartości odzysku (w zakresie 85,3–109%) potwierdziły wiarygodność zaproponowanej metody (tab. 4).

Na rycinie 1 przedstawiono przykładowy chromatogram próbki wody wodociągowej z dodatkiem wzorców bromianów (V) oraz chloranów (III) i chloranów (V).

W przypadku próbek o podwyższonej zawartości chloranów (III) granica oznaczalności bromianów (V) jest podwyższona (tab. 2). Przeprowadzono badania w celu sprawdzenia możliwości usuwania chloranów (III) z wód przeznaczonych do spożycia za pomocą losowo wybranych układów kolumniek Ag^+ i H^+ . Próbkę wód przeznaczonych do spożycia wzbogacono wzorcem bromianów (V) na dwóch poziomach stężeń (0,0025 mg/l oraz 0,005 mg/l). Wykonano po 6 równoległych oznaczeń, których wyniki zestawiono w tabeli 5. Zaobserwowano róż-

Tab. 5. Wyniki badania odzysku bromianów (V) w próbkach rzeczywistych (woda wodociągowa) po zastosowaniu układu kolumniek Ag^+ i H^+

Table 5. Results of bromate (V) recovery in real samples (tap water) after use of guard columns Ag^+ and H^+

Nr próbki Sample no.	ClO_2^-		BrO_3^-		Odzysk Recovery (%)
	Przed zastosowaniem kolumniek Before use of guard columns	Po zastosowaniu kolumniek After use of guard columns	Przed zastosowaniem kolumniek Before use of guard columns	Po zastosowaniu kolumniek After use of guard columns	
	Stężenie ± odchylenie standardowe Concentration ± standard deviation [mg/l]				
1	0,0020 ± 0,0002	nie wykryto not detected	0,0025 ± 0,0003	0,0024 ± 0,0003	96,0
2	0,054 ± 0,001	0,0068 ± 0,0068	0,0049 ± 0,0004	0,0051 ± 0,0005	102
3	0,104 ± 0,001	0,0547 ± 0,0030	<0,006	0,0048 ± 0,0003	96,0

nicowany efekt redukcji pierwotnej zawartości chloranów (III) — 47–100%. Efektywność usuwania chloranów (III) z próbek wód przeznaczonych do spożycia maleje wraz ze wzrostem ich pierwotnej zawartości. Uzyskane średnie wartości odzysku bromianów (V) (w zakresie 96,0–102%) potwierdziły przydatność zastosowanych kolumnienek w procesie przygotowania próbek przeznaczonych do oznaczania bromianów (V). Wyniki badań związane z efektywnością usuwania innych substancji potencjalnie przeszkadzających (np. chlorków) za pomocą kolumnienek zawierających wymiennicze kationowe z grupami Ag^+ i H^+ przedstawiono w pracy (Kostka i in., 2008a).

Wnioski

Potwierdzone w procesie walidacji wartości podstawowych cech ilościowych proponowanej metody oznaczania bromianów (V) (granica oznaczalności 0,002 mg/l, poprawność, czyli błąd względny, < 15%, precyzja $CV < 10\%$), zadawalające wyniki porównań międzylaboratoryjnych (błąd względny $\leq 12,5\%$), krótki czas analizy (do 30 min), niewielka ilość próbki potrzebna do badań (około 10 ml) potwierdzają jej przydatność w rutynowej analizie wód przeznaczonych do spożycia.

Obecność chloranów (III) w stężeniach kilkakrotnie przekraczających stężenie bromianów (V) powoduje podwyższenie granicy oznaczalności bromianów (V). Kolumnienki zawierające wymiennicze kationowe z grupami Ag^+ i H^+ mogą być wykorzystane (w pewnym zakresie) do usuwania chloranów (III), a także innych substancji przeszkadzających w oznaczaniu bromianów (V).

Zastosowanie toru pomiarowego identycznego jak w analizie podstawowych anionów (z wyjątkiem pojemności pętli wstrzykowej) ułatwia wykorzystanie tego samego chromatografu do obu zadań analitycznych.

Ponadto proponowana metoda umożliwiła jednocześnie oznaczanie, oprócz bromianów (V), także chloranów (III) i (V) (Kostka i in., 2009).

Literatura

- Aquacheck** 2008–2009 — Opis programu badania biegłości 2008–2009. LGC Standards, UK.
- BARAŁKIEWICZ D. & NAWROCKI J. 2003 — Jakość wody. Środki dezynfekcyjne i uboczne produkty dezynfekcji wody, cz. V. *Analityka*, 4: 26–29.
- DE BORBA B.M., ROHRER J.S., POHL C.A. & SAINI C. 2005 — Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide-selective column with ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1085: 23–32.
- DELCOMYN C.A., WEINBERG H.S. & SINGER P.C. 2001 — Use of ion chromatography with post-column reaction for the measurement of tribromide to evaluate bromate levels in drinking water. *J. Chromatogr. A*, 920: 213–219.
- DOJLIDO J. & DMITRUK U. 2005 — Metody oznaczania ubocznych produktów dezynfekcji wody. *Analityka*, 1: 29–32.
- KOSTKA B., BEBEK M. & MITKO K. 2008a — Oznaczanie nieorganicznych jonów w wodach zasolonych techniką chromatografii jonowej. *Works & Studies — Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences (Prace i Studia — Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk)*, 74. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze: 91–107.
- KOSTKA B., BEBEK M. & MITKO K. 2008b — Zastosowanie chromatografii jonowej do oznaczania jonów nieorganicznych w wodach naturalnych o zróżnicowanej mineralizacji. *Przem. Chem.*, 87/5: 489–493.
- KOSTKA B., BEBEK M. & MITKO K. 2009 — Wykorzystanie chromatografii jonowej dla potrzeb rutynowej analizy chloranów (III) i chloranów (V) w wodach przeznaczonych do spożycia. *Ochr. Środ. i Zasobów Nat.*, 38: 140–148.
- MATSIS V.M. & NIKOLAOU E.C. 2008 — Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in bottled water by EPA Method 326.0 for trace bromate analysis. *Desalination*, 224: 231–239.
- NOWAK M. & SEUBERT A. 1998 — Ultra-trace determination of bromate in drinking waters by means of microbore column ion chromatography and on-line coupling with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 359: 193–204.
- PN-EN ISO 15061: 2003** — Jakość wody. Oznaczanie bromianów rozpuszczonych. Metoda chromatografii jonowej.
- PN-ISO 8466-1: 2003** — Jakość wody. Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk. Część 1: Statystyczna ocena liniowej funkcji kalibracji.
- PN-ISO 8466-2: 2004** — Jakość wody. Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk. Część 2: Metoda kalibracji dla nieliniowych funkcji kalibracji drugiego stopnia.
- RICHARDSON S.D., PLEWA M.J., WAGNER E.D., SCHOENY R. & DeMARINI D.M. 2007 — Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Res.*, 636: 178–242.
- ROEHL R., SLINGSBY R., AVDALOVIC N. & JACKSON P.E. 2002 — Applications of ion chromatography with electrospray mass spectrometric detection to the determination of environmental contaminants in water. *J. Chromatogr. A*, 956: 245–254.
- Rozporządzenie** Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U. z 2007, nr 61, poz. 417*.
- SALHI E. & VON GUNTEN U. 1999 — Simultaneous determination of bromide, bromate and nitrite in low $\mu\text{g l}^{-1}$ levels by ion chromatography without sample pretreatment. *Water Res.*, 33: 3239–3244.
- SCHMINKE G. & SEUBERT A. 2000 — Simultaneous determination of inorganic disinfection by-products and the seven standard anions by ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 890: 295–301.
- SEUBER A., SCHMINKE G., NOWAK M., AHRER W. & BUCHBERGER W. 2000 — Comparison of on-line coupling of ion-chromatography with atmospheric pressure ionization mass spectrometry and with inductively coupled plasma mass spectrometry as tools for the ultra-trace analysis of bromate in surface water samples. *J. Chromatogr. A*, 884: 191–199.
- SIERZPUTOWSKI A. 2008 — Niepewność metod pomiarowych. Centrum Edukacji CE2, Lublin.
- THOMPSON K.C., GUINAMANT J.L., INGRAND V., ELWAER A.R., McLEOD C.W., SCHMITZ F., DE SWAEF G. & QUEVAUVILLER P.H. 2000 — Interlaboratory trial to determine the analytical state-of-the-art of bromate determination in drinking water. *J. Environ. Monit.*, 2: 416–419.
- YAMANAKA M., SAKAI T., KUMAGAI H. & INOUE Y. 1997 — Specific determination of bromate and iodate in ozonized water by ion chromatography with postcolumn derivatization and inductively-coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 789: 259–265.
- ZHU B., ZHONG Z. & YAO J. 2006 — Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection. *J. Chromatogr. A*, 1118: 106–110.

Praca wpłynęła do redakcji 10.08.2009 r.
Po recenzji akceptowano do druku 14.12.2009 r.