

离子色谱法测定瓶装矿泉水中痕量溴酸盐

孔惠 隗永阁 陈家庆

(北京石油化工学院环境工程系 北京 102617)

摘要 建立测定饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱法,并对北京地区超市瓶装矿泉水进行随机抽样调查。方法 采用 Dionex ICS-1000 型离子色谱, IonPac AS23 阴离子交换柱, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 等度淋洗, 电导检测器, 直接进样, 进样体积为 $500\ \mu\text{L}$ 。结果 离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐的检出限为 $0.2\ \mu\text{g/L}$; 在 $1\sim 100\ \mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系 ($r = 0.9999$); 5 种不同浓度标准溶液的相对标准偏差 (RSD) 均小于 10%; 对北京地区超市 16 种瓶装矿泉水样品中痕量溴酸盐进行了检测, 加标回收率在 98%~106% 之间, 样品检出浓度在 $1.78\sim 14.49\ \mu\text{g/L}$ 之间, 其中有 2 种矿泉水样品溴酸盐含量超过了限值 ($10\ \mu\text{g/L}$)。结论 离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐具有灵敏度高、操作简单、分离效果好、重现性卓越等特点。市售瓶装矿泉水具有一定的致癌危险性, 建议相关部门依据新国标要求加强对市售瓶装矿泉水的监测和管理。

关键词 溴酸盐; 大体积直接进样; 离子色谱; 矿泉水

中图分类号 O657.7

Determination of Trace Level Bromate in Bottled Mineral Water by Ion Chromatography

Kong Hui, Wei Yongge, Chen Jiaqing

(Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract A new method was developed for determination of trace level bromate in drinking water by ion chromatography with large volume direct injection and without pretreatment. The separation of bromate was achieved by IonPac AS23 anion exchange column and a carbonate/bicarbonate buffer solution was selected. The detection limit of bromate was decreased to $0.2\ \mu\text{g/L}$, linear coefficient is 0.9999, RSD of the peak area for the standard solution of five different concentration was below 10%. The method was applied to the detection of bromate in Beijing's bottled drinking water. The recoveries of spiked standard were 98%~106%. The detection values were $1.78\sim 14.49\ \mu\text{g/L}$.

Key words Bromate; Large volume injection; Ion chromatography; Mineral water

国标 (GB 8537-1995) 规定矿泉水中的菌落总数为 50cfu/mL, 为达到这一指标, 目前饮用水消毒主要采用液氯、二氧化氯和臭氧消毒, 其中臭氧消毒因副产物的危害明显低于液氯消毒副产物, 且成本较低, 正被广泛应用于桶装水和瓶装水工业。但在使用臭氧对矿泉水消毒的过程中, 会将水体中自然存在的溴化物氧化为溴酸盐, 且溴酸盐一旦生成就难以通过常规水处理工艺去除^[1]。溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级的潜在致癌物。世界卫生组织 (WHO) 于 2004 年将《饮用水水质准则》中溴酸盐的限值从 $25\ \mu\text{g/L}$ 修订为 $10\ \mu\text{g/L}$ ^[2], 美国环保局 (EPA) 饮水标准中也规定溴酸盐的最高允许浓度为 $10\ \mu\text{g/L}$, 期望值是不检出^[3]。我国《饮用天然矿泉水》标准 (GB 8537-1995) 中对溴酸盐未做限量要求, 2006 年国家标准委下达修订计划, 将《饮用天然矿泉水》标准 (GB 8537-2008) 中溴酸盐的限值

定为 $10\ \mu\text{g/L}$, 并于 2009 年 10 月 1 日起实施, 故建立快速、准确、灵敏的溴酸盐检测方法非常必要。

目前溴酸盐的检测方法主要为离子色谱法, 包括直接进样离子色谱法、柱后衍生离子色谱法及离子色谱-诱导耦合等离子体质谱联用技术。柱后衍生法虽灵敏度高, 但装置及操作比较复杂, 并且有些衍生试剂对人体有害^[4], 衍生条件难以控制; 而联用技术仪器设备昂贵, 难以普及^[5]。

本文采用大容量 IonPac AS23 阴离子分析柱, 以碳酸钠-碳酸氢钠作为淋洗液, 大体积直接进样, 通过优化色谱条件, 建立了可满足测定饮用水中 $\mu\text{g/L}$ 数量级溴酸盐要求的方法, 并应用于北京地区超市瓶装矿泉水样品的测定, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

收稿日期: 2010-05-10

基金项目: 北京市属高等学校人才强教计划, 项目号: PHR200906214

作者简介: 孔惠 (1975 -), 女, 讲师, 硕士, 从事环境监测研究

Dionex ICS-1000 型离子色谱(美国),配有 DS6 型电导检测器和 Chromeleon 6.50 色谱工作站;北京湘顺源 XYC2-5-H 超纯水系统;美国百灵威公司 BrO_3^- 标准贮备液浓度为 1000 mg/L;其它试剂均为优级纯。

1.2 色谱条件

IonPac AG23 阴离子保护柱; IonPac AS23 阴离子分离柱; 4.5mmol/L Na_2CO_3 - 0.8mmol/L NaHCO_3 等度淋洗; AMMS III 阴离子抑制器; 再生液浓度为 100mmol/L 硫酸溶液; 淋洗液流速为 1.0mL/min; 电导检测, 峰面积定量, 电导检测池温度 35℃; 直接进样, 进样体积为 500 μL 。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

饮用水中常含有较高浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等, 经臭氧消毒后可能产生低 $\mu\text{g/L}$ 级的溴酸盐, 因此在分析饮用水中的溴酸盐时, 既需要选用柱容量较高的分析柱, 同时又要求分析方法对溴酸盐有较高的灵敏度和较低的检出限。IonPac AS23(320 μmol) 阴离子交换柱是柱容量较高的色谱柱, 其固定相为全新的接枝型缩聚物, 通过静电作用将此缩聚物富聚到大孔聚合物基体的表面。由于采用了高容量的树脂, 其柱容量达到了 320 μmol , 为溴酸盐和氯离子等弱保留组分的分离提供了保障, 故选用 IonPac AS23 作为分析柱。

2.2 线性范围和检出限

实验在选定的色谱条件下考察了方法的线性范围和检出限。分别配制浓度为 5、10、20、40、80、100 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准溶液并依次进样, 以峰面积计算, 得出线性方程为 $Y=0.0007X-0.0006$, 线性相关系数 $r=0.9999$, 说明该方法在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好线性关系, 溴酸盐的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 精密度

方法的精密度表示实验中各次测定的离散程度, 在选定的色谱条件下, 实验分别对溴酸盐含量为 5、10、20、40 和 80 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液平行进样 6 次, 计算出其相对标准偏差分别为 5.97%、4.21%、4.85%、4.90% 和 7.33%, RSD 均小于 10%, 符合方法学的要求^[6]。

2.4 回收率实验

为验证方法的可靠性及结果的准确性, 对 6 种矿泉水进行了加标回收实验, 加标平均回收率置于 98% ~ 106% 之间, 样品分析结果列于表 1。

表 1 6 种矿泉水样品加标回收率列表

样品编号	本底值 /($\mu\text{g/L}$)	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	测定值 /($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	平均回收率/%
矿泉水1	9.53	10	20.61	110.8	105.8
		10	19.60	100.7	
矿泉水2	8.47	10	18.03	95.6	98.0
		10	18.50	100.3	
矿泉水3	5.29	5	10.10	96.2	102.0
		5	10.68	107.8	
矿泉水4	8.40	10	18.63	102.3	102.1
		10	18.58	101.8	
矿泉水5	14.49	10	24.19	97.0	103.5
		10	25.48	109.9	
矿泉水6	13.12	10	23.90	107.8	106.0
		10	23.52	104	

2.5 实际样品分析

对从北京地区超市中购买的 16 种瓶装矿泉水样品进行了检测, 测定结果在 1.78~14.49 $\mu\text{g/L}$ 之间, 具体情况如表 2 所示。

表 2 实际样品测定值列表

样品编号	测定值/($\mu\text{g/L}$)	水样编号	测定值/($\mu\text{g/L}$)
矿泉水1	9.53	矿泉水9	1.79
矿泉水2	8.47	矿泉水10	5.16
矿泉水3	5.29	矿泉水11	4.78
矿泉水4	8.40	矿泉水12	1.78
矿泉水5	14.49	矿泉水13	1.85
矿泉水6	13.12	矿泉水14	2.39
矿泉水7	3.79	矿泉水15	3.19
矿泉水8	3.47	矿泉水16	2.15

从表 2 可见, 矿泉水 5(图 1) 和矿泉水 6(图 2) 中溴酸盐含量超过 WHO、EPA 及我国《饮用天然矿泉水》修订国标中所规定的最大容许浓度, 具有一定的潜在致癌性。

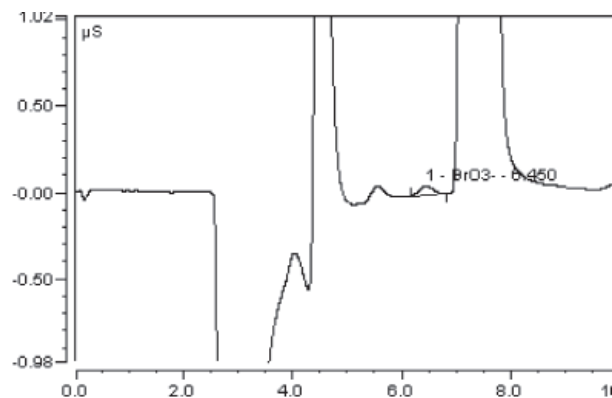


图 1 矿泉水 5 色谱图

(下转第 100 页)

醋中氨基酸含量的分析,发现山西老陈醋氨基酸含量高,并且以丙氨酸、亮氨酸、谷氨酸、缬氨酸、脯氨酸和天冬氨酸为主要种类,是其风味独特的原因之一。通过对不同陈酿年份的山西老陈醋醋中氨基酸含量的分析,发现陈酿年份对山西老陈醋氨基酸含量影响较复杂。

参考文献

- [1] 李丹亚. 镇江香醋生产过程中风味物质和功能因子的变化规律[D]. 江南大学硕士学位论文,2008
- [2] 包启安. 食醋风味探索[J]. 中国调味品[J],1995,(4):1-14
- [3] 黄仲华. 论食醋与健康[J],中国调味品,1998,(3):2-6
- [4] 张林生. 路苹. 曹让. 关于主要谷物的氨基酸组分评价[J]. 氨基酸杂志,1989,(3):30
- [5] 李利军. 吴起荞麦醋与镇江香醋、山西老陈醋比较研究[J],2009,(21):78-79

(上接第 97 页)

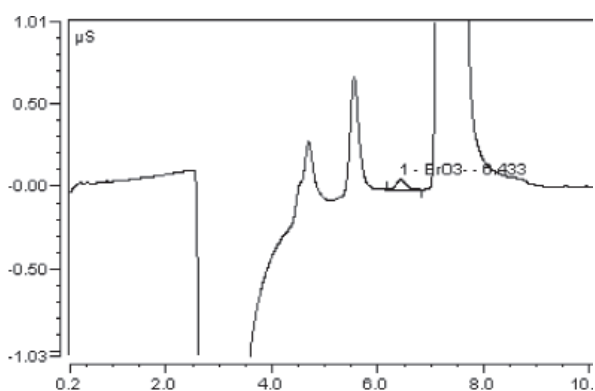


图2 矿泉水6色谱图

3 结论

目前市场上销售的瓶装矿泉水均采用臭氧消毒方式,但瓶装矿泉水中溴酸盐的含量及其对人体健康的影响都一直鲜为消费者所了解。

选用高容量 IonPac AS23 离子色谱柱、抑制型电导法、直接大体积进样测定瓶装水中痕量溴酸盐,具有灵敏度高、操作简单、分离效果好、重现性卓越

等特点,可满足修订后的国标和 EPA 标准。采用本方法对北京地区超市的 16 种瓶装矿泉水进行了随机抽样调查,均检出了溴酸盐,且其中有 2 种矿泉水样品中溴酸盐含量超过 $10 \mu\text{g/L}$,具有一定的致癌危险性。建议相关部门依据新国标要求加强对市售瓶装矿泉水的监测和管理,以保护消费者的身体健康和权益。

参考文献

- [1] Von Gunten U. Ozonation of Drinking Water: Part II. Disinfection and By-product Formation in Presence of Bromide, Iodide or Chlorine[J]. Water Research, 2003, 37:1469-1487
- [2] 岳银玲,李淑敏,应波,等. 超市中瓶装矿泉水溴酸盐含量的调查[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(6):677-678
- [3] EPA. 816-F-02-013[S],2002
- [4] 臧道德,童俊. 柱后反应-离子色谱法测定饮用水的溴酸盐[J]. 净水技术,2005,24(5):66-68
- [5] 路会丽,武彦文,欧阳杰,等. 饮用水中溴酸盐检测方法的研究进展[J]. 现代科学仪器,2010,(6):58-60
- [6] 杭太俊. 药物分析实验与指导[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003