

应用 HPLC-ICP-MS 与离子色谱 测定包装饮用水中溴酸盐的对比研究

黄先亮, 吴彦蕾, 李 红, 屠大伟

(重庆市食品药品检验所, 重庆市食品安全工程技术中心,
国家农副加工产品及调味品质量监督检验中心, 重庆 401121)

摘要:建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)测定包装饮用水中溴酸盐的方法。比较了 HPLC-ICP-MS 法与离子色谱法测定溴酸盐的检出限、准确度和精密度,并用这两种方法同时分析了 20 份实际水样品中溴酸盐的浓度。结果表明: HPLC-ICP-MS 法在 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数 R 为 0.999 9,检出限为 0.048 $\mu\text{g/L}$,回收率为 96.8%~104.9%;离子色谱法在 10.0~200.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数 R 为 0.999 2,检出限为 2.0 $\mu\text{g/L}$,回收率为 85.6%~101.3%。两种方法测定结果的一致性较好,且准确度和精密度均符合方法学要求。但比较而言, HPLC-ICP-MS 法的检出限更低、灵敏度更高、准确度和精密度更好、分析速度更快,更适用于包装饮用水中低浓度溴酸盐的常规检测。

关键词:高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS);离子色谱(IC);包装饮用水;溴酸盐

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)04-0380-05

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2015.0009

Comparing Study of BrO_3^- in Packing Drinking Water by HPLC-ICP-MS and Ion Chromatography

HUANG Xian-liang, WU Yan-lei, LI Hong, TU Da-wei

(Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing Engineering
Research Center of Food Safety, China National Quality Supervision & Inspection Center
for Processed Agricultural Products and Condiments, Chongqing 401121, China)

Abstract: The method for determination BrO_3^- in packing drinking water by high performance liquid chromatography coupling with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) was developed. The detection limit, accuracy and precision of HPLC-ICP-MS and ion chromatography were compared. And the two methods were employed to determine BrO_3^- in 20 packing drinking water samples. The HPLC-ICP-MS shows good linearity within 1.0-50.0 $\mu\text{g/L}$ with the correlation coefficient (R) 0.999 9. The limit of detection is 0.048 $\mu\text{g/L}$ and the recovery is 96.8%-104.9%. The ion chro-

收稿日期: 2014-06-24; 修回日期: 2014-09-04

基金项目: 2014 重庆市食品安全地方标准资助

作者简介: 黄先亮(1984—),男(汉族),重庆人,工程师,从事食品元素分析。E-mail: h-x-l3000@163.com

通信作者: 屠大伟(1977—),男(汉族),内蒙古人,高级工程师,从事食品安全分析。E-mail: weidatufu@163.com

网络出版时间: 2015-01-30; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150130.1534.009.html>

matography shows good linearity within 10.0-200.0 $\mu\text{g/L}$ with the correlation coefficient (R) 0.999 2 as well. The limit of detection is 2.0 $\mu\text{g/L}$ and the recovery is 85.6%-101.3%. The two methods show good accuracy, precision and consistency. Moreover, in comparison to ion chromatography, the HPLC-ICP-MS was found to be more sensitive, selective and rapid, especially suitable for the routine analysis of low concentration bromate in packing drinking water.

Key words: high performance liquid chromatography coupling with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS); ion chromatography (IC); packing drinking water; bromate

近年来,包装饮用水的生产在我国发展迅速,已成为一个容量巨大、增长快速的行业^[1]。臭氧消毒方式已被广泛应用于包装饮用水水质处理中。与传统的氯气消毒方式相比,臭氧消毒方式减少了卤代烃副产物的生成,但会使水体中的溴离子在一定条件下与臭氧发生化学反应生成溴酸盐(BrO_3^-),而溴酸盐在国际上被认定为 2B 级潜在致癌物^[2]。目前我国各项饮用水水质标准中规定,使用臭氧消毒的水中溴酸盐含量不得超过 0.01 mg/L ^[3]。

GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》中规定,测定水中溴酸盐含量采用离子色谱法(IC)^[4]。但是,离子色谱检测器的灵敏度和选择性具有局限性,并且水质样品中存在氯离子等基体物质的干扰,这使得测定低浓度溴酸盐时具有一定难度^[5-8]。

高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)是当前的研究热点,该方法一方面利用高效液相色谱仪良好的分离能力,一方面利用 ICP-MS 作为检测器能获得良好的检出限和灵敏度^[9-10]。本工作拟建立 HPLC-ICP-MS 测定包装饮用水中溴酸盐的方法,同时应用此方法与离子色谱法分别测定不同包装饮用水样品中溴酸盐的含量,并对两种方法的测定结果进行比较分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Ultimate 3000 高效液相色谱仪(配有变色龙 6.8 软件),Xseries II 电感耦合等离子体质谱仪(配有 PlasmaLab 2.6 软件),ICS-3000 离子色谱仪(配有变色龙 6.8 软件和 ASRS300 4-mm 型抑制器);均为美国 Thermo-Fisher 公

司产品;Milli-Q 超纯水仪:美国 Millipore 公司产品。

1.2 主要材料与试剂

BrO_3^- 标准溶液(1 000 mg/L):由中国计量科学研究院提供;硝酸铵(优级纯):成都科龙化工试剂厂产品;氢氧化钾(Dionex EGC III KOH):美国 Thermo Scientific 公司产品;实验用水:均为符合 GB/T 6682—2008 的实验室一级用水。

1.3 标准溶液的配制

BrO_3^- 储备液(1 000 $\mu\text{g/L}$)的配制:采用逐级稀释的方式将 1 000 mg/L BrO_3^- 标准溶液稀释至浓度为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 标准储备液。

BrO_3^- 工作液的配制:采用 HPLC-ICP-MS 法将溴酸盐配制成浓度为 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列溶液;采用离子色谱法将溴酸盐配制成浓度为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列溶液。

1.4 样品前处理

将包装饮用水样品摇匀,过 0.22 μm 滤膜,供 HPLC-ICP-MS 及离子色谱分析。

1.5 实验条件

1.5.1 HPLC-ICP-MS 条件 HPLC 工作条件:Dionex IonPac AG19 阴离子保护柱(4 mm $\times$ 50 mm)和 Dionex IonPac AS19 阴离子分析柱(4 mm $\times$ 250 mm),流动相为 50 mmol/L NH_4NO_3 ,流速 1.0 mL/min,进样量 100 μL ;ICP-MS 工作参数列于表 1。

1.5.2 离子色谱工作条件 Dionex IonPac AG19 阴离子保护柱(50 mm $\times$ 4 mm)和 Dionex IonPac AS19 阴离子分析柱(4 mm $\times$ 250 mm),抑制器电流 75 mA,淋洗液为 KOH,流速 1.0 mL/min,进样量 100 μL 。

表 1 ICP-MS 工作参数

Table 1 The operation parameters of ICP-MS

参数	设定值
正向功率/W	1 350
驻留时间/ms	400.0
采样深度/mm	150
冷却气流量/(L/min)	13.0
辅助气流量/(L/min)	0.80
雾化气流量/(L/min)	0.90
采集质量数	^{79}Br

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 条件选择与优化

^{79}Br 和 ^{81}Br 是天然存在的两种 Br 同位素, 相对丰度分别为 50.537% 和 49.463%。采用 ICP-MS 测定 Br 时会受到 Ar 的干扰, 如 $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}$ 干扰 ^{81}Br 的测定, $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ 干扰 ^{79}Br 的测定, 由于 ^{38}Ar 的相对丰度 (0.063%) 远远低于 ^{40}Ar 的相对丰度 (99.600%), 故 $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}$ 对 ^{81}Br 的干扰远远大于 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ 对 ^{79}Br 的干扰。本实验分别测定了空白溶液中 ^{79}Br 和 ^{81}Br 的响应强度, ^{79}Br 的基线强度 (约 460 s^{-1}) 远低于 ^{81}Br 的基线强度 (约 $2\ 100\text{ s}^{-1}$), 基于以上原因, 选择 ^{79}Br 同位素测定 Br 含量。

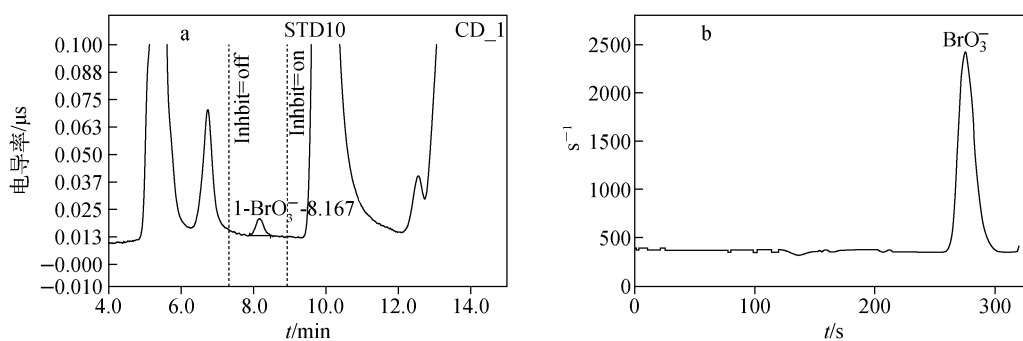
用 $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ Tune B 调谐液对 ICP-MS 仪器条件进行优化。

2.2 分离情况

使用相同的色谱柱, 采用两种方法得到的 BrO_3^- 标准溶液的色谱图示于图 1。通过对比发现: 离子色谱法出峰时间在 8 min 左右, 而且具有很强的干扰, $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 标准溶液只有很小的响应值; HPLC-ICP-MS 法出峰时间较离子色谱法快, 在 260 s 左右, 没有明显的干扰, $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 标准溶液能获得良好的响应值。

2.3 方法的线性范围与检出限

将 1.3 节方法配制的标准系列溶液按照优化的检测条件进样分析, 以峰面积 y 对相应的浓度 x 进行线性回归。HPLC-ICP-MS 法的检出限以试剂空白溶液连续测定 10 次标准偏差的 3 倍所对应的浓度计算, 离子色谱法的检出限以 3 倍信噪比计算。两种方法得到的线性回归方程、相关系数及方法检出限列于表 2。实验结果显示: 采用 HPLC-ICP-MS 法得到的 BrO_3^- 在 $1.0\sim 50.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性, 相关系数 R 为 0.999 9, 检出限为 $0.048\text{ }\mu\text{g/L}$; 而离子色谱法得到的 BrO_3^- 在 $10.0\sim 200.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性, 相关系数 R 为 0.999 2, 检出限为 $2.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

图 1 离子色谱法(a)和 HPLC-ICP-MS 法(b)测定 BrO_3^- 的色谱图^[11]Fig. 1 The spectrograms of BrO_3^- by ion chromatography (a) and HPLC-ICP-MS (b)^[11]表 2 两种方法下, BrO_3^- 的线性方程、相关系数与检出限Table 2 Linear equations and detection limits (LODs) of BrO_3^- by the two methods

方法	线性方程	相关系数 R	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	检出限 LOD/($\mu\text{g/L}$)
HPLC-ICP-MS 法	$y=7740.855995x+22.429300$	0.999 9	$1\sim 50.0$	0.048
离子色谱法	$y=0.0002x+0$	0.999 2	$10\sim 200.0$	2.0

可见,HPLC-ICP-MS 法的检出限明显优于离子色谱法,对于低浓度溴酸盐的检测具有很大的优势。实验中,由于离子色谱法检测能力有限,标准曲线的低点仅能做到10 $\mu\text{g/L}$,分析浓度为标准限值(0.01 mg/L)附近的实际样品,会增大测量不确定度,从而影响结果的准确性;而 HPLC-ICP-MS 法采用质谱型检测器,标准曲线的低点可以做到 1 $\mu\text{g/L}$,甚至更低,在分析浓度为标准限值附近的实际样品时更有优势。

2.4 方法的回收率和精密度

在空白饮用水样品中添加 BrO_3^- 含量分别为 1、10、50 $\mu\text{g/L}$ (HPLC-ICP-MS 法)及 10、50、150 $\mu\text{g/L}$ (离子色谱法)3 个水平的标样,

按本实验方法测定,外标法定量,平行测定 6 次,回收率及相对标准偏差列于表 3。结果显示:HPLC-ICP-MS 法的加标回收率为 96.8%~104.9%,相对标准偏差(RSD)小于 3.0%;离子色谱法的加标回收率为 85.6%~101.3%,相对标准偏差(RSD)小于 3.7%。两种方法的加标回收率和精密度均符合方法学要求,但 HPLC-ICP-MS 法在低浓度检测时更具优势。

2.5 实际样品分析

本实验采用两种方法同时测定了重庆市生产和流通环节各类包装饮用水 20 份,从 3 份样品中检出溴酸盐,其余 17 份样品均未检出,实验结果列于表 4。

表 3 两种方法下,空白饮用水样品中 BrO_3^- 加标回收率及相对标准偏差
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of BrO_3^- in blank samples by the two methods

方法	添加浓度 1		添加浓度 2		添加浓度 3	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
HPLC-ICP-MS 法	104.9(1 $\mu\text{g/L}$)	3.0	96.8(10 $\mu\text{g/L}$)	0.9	97.6(50 $\mu\text{g/L}$)	1.1
离子色谱法	85.6(10 $\mu\text{g/L}$)	3.7	94.7(50 $\mu\text{g/L}$)	2.1	101.3(150 $\mu\text{g/L}$)	0.9

表 4 两种方法下,实际样品的测定结果
Table 4 The determination results of samples by the two methods

样品	溴酸盐含量/($\mu\text{g/L}$)	
	HPLC-ICP-MS 法	离子色谱法
1	26.8	26.4
2	40.2	38.1
3	13.1	13.7

3 结论

通过实验发现,HPLC-ICP-MS 法和离子色谱法对包装饮用水中溴酸盐的测定结果具有较好的一致性,且准确度和精密度均符合方法学要求。但 HPLC-ICP-MS 法在抗干扰方面具有明显优势,而且分析速度更快、检出限更低、灵敏度更高、准确度和精密度更好,更适用于包装饮用水中低浓度溴酸盐的常规检测。

参考文献:

[1] 元伊玲,朱培武,金露燕.我国包装饮用水标准

现状分析及建议[J].大众标准化,2013,(10):54-59.
YUAN Yiling, ZHU Peiwu, JIN Luyan. Analysis and suggestions of packaged drinking water standard present situation in China[J]. Popular Standardization, 2013, (10): 54-59(in Chinese).
[2] KUROKAWA Y, MAEKAWA A, TAKAHASHI M, et al. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromated-a new renal carcinogen[J]. Environmental Health Perspectives, 1990, 87(7): 309-335.
[3] GB/T 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2006.
[4] GB/T 5750.10—2006 生活饮用水标准检测方法:消毒副产物指标[S].北京:中国标准出版社,2006.
[5] JACKSON L K, JOYCE R J, LAIKHTMAN M, et al. Determination of trace level bromate in drinking water by direct injection ion chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1998, 829(1/2):187-192.
[6] 罗海英,郭新东,吴玉奎,等.离子色谱法在饮用水溴酸盐分析中的应用[J].中国测试技术,

- 2008,34(2):100-102.
- LUO Haiying, GUO Xindong, WU Yuluan, et al. Application of ion chromatography to determine bromated in water[J]. China Measurement & Testing Technology, 2008, 34(2): 100-102 (in Chinese).
- [7] 路会丽,武彦文,欧阳杰,等. 饮用水中溴酸盐检测方法的进展[J]. 现代科学仪器,2010,(1):58-61.
- LU Huili, WU Yanwen, OUYANG Jie, et al. Advances on the detection of bromated in drinking water[J]. Modern Scientific Instruments, 2010, (1): 58-61(in Chinese).
- [8] 王洁,谢晓峰,陈英. 离子色谱法测定瓶(桶)装纯净水中痕量溴酸盐和亚硝酸盐的含量[J]. 理化检验:化学分册,2012,48(3):336-338.
- WANG Jie, XIE Xiaofeng, CHEN Ying. IC determination of trace amounts of bromated and nitrite in bottled or barreled purified water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(3): 336-338 (in Chinese).
- [9] ROMARÍS-HORTAS V, BERMEJO-BARRERA P, MOREDA-PINEIRO J, et al. Speciation of the bio-available iodine and bromine forms in edible seaweed by high performance liquid chromatography hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, (745): 24-32.
- [10] AL-ANSI S A, OTHMAN A A, AL-TUFAIL M A. Bromate pollutant in ozonated bottled Zamzam water from Saudi Arabia determined by LC/ICP-MS[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2011, 46(13): 1 529-1 532.

仪器信息网第八届科学仪器网络原创作品大奖赛通知

为促进分析人员的技术交流,提高行业的仪器应用水平,“第八届科学仪器网络原创作品大奖赛”将于2015年7月1日正式拉开帷幕,本届大赛征文类型将涉及行业综述、分析方法开发与应用、新技术发展、仪器维护维修、仪器操作使用经验、实验室管理方法与建设、仪器选型、采购交流、个人从业经历分享等多个方面。大赛设有9个分赛区,分别为:色谱、质谱、光谱及X射线、材料测试、食品检测、药品分析、环境监测、实验室建设与采购、综合类。通过网络分享、在线讨论的形式广泛传播,增进行业人员互相结识与技术学习,营造集思广益、互帮互助的良好氛围。

本次大赛礼品总价值超过10万元,是仪器论坛2015年度最重要的网上活动,仪器信息网将利用优势资源进行全方位宣传,征集原创作品1000篇,吸引百万人次关注,将对行业产生广泛和深远的影响。

活动网址:<http://www.instrument.com.cn/activity/2015yc/>

活动征文时间:2015年7月1日—9月30日

参赛要求:

(1) 原创文章类参赛作品字数不得少于500字,无格式、文体限制,图文并茂尤佳,图片详尽并有力支持文章内容,将在评分中为您赢得附加分奖励;

(2) 将参赛内容以帖子形式发表在相应版面,标题格式采用:【第八届原创】+标题内容;

(3) 本次大赛鼓励原创,不允许照搬、转载。如有转载内容应当注明原出处和原作者,转载内容不得超过作品全部内容的三分之一,否则该作品将被取消比赛资格;作品必须为作者独家发布在仪器论坛上的原创作品,不得将已发表作品重复发表参赛。

详情可微信咨询:仪休哥(wayqsq)

(仪器信息网供稿)