

气相色谱法测定饮用水中的溴酸盐

顾建华, 何鹏妍

(浙江省宁海县疾病预防控制中心, 浙江宁海 315600)

[摘要] 目的:建立简便、快捷、准确的测定饮用水中溴酸盐含量的气相色谱测定法。方法:通过衍生化将水中的溴酸盐转化成溴丁酮,经大口径的 DB-1 毛细管柱分离后用电子捕获检测器(ECD)检测,根据峰面积用标准曲线法定量。结果:溴酸盐含量在 0.0040~0.080 mg/L 范围内线性关系良好。方法的最低检出限为 4.9×10^{-4} mg/L。RSD 为 2.9%~4.9%,加标回收率为 92.1%~100.0%。结论:本法操作简便、快捷,灵敏度高,线性范围宽,精密度和准确度令人满意,适合饮用水中溴酸盐含量的检测。

[关键词] 饮用水;溴酸盐;气相色谱法;大口径毛细管柱

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2009)12-2811-02

Determination of bromate in drinking water by gas chromatography

GU Jian-hua, HE Peng-yan

(Ninghai Center for Disease Control and Prevention, Ninghai 315600, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a convenient, quick and accurate method for the determination of bromate in drinking water by gas chromatography. **Methods:** After bromate was derivatized into bromomethylethylketone, the derivatives was detected with ECD after separated with DB-1 capillary column. Quantification was done through standard curve method. **Results:** Linear range of the method was 0.0040~0.080 mg/L. Detection limit of the method was 4.9×10^{-4} mg/L with RSD of 2.9%~4.9%, and recoveries of 92.1%~100.0%. **Conclusion:** The method is simple, sensitive, precise and accurate. With wide linear range, It is suitable for determination of bromate in drinking water.

[Key words] Drinking water; Bromate; Gas chromatography; Capillary column

溴酸钾在增大面包体积、改善质构方面具有极佳的效果,在烘焙业中曾经被认为是最好的面团调节剂之一,自从 1914 年在美国被初次用于面包烘焙后,在全世界范围内得到广泛应用,由此,溴酸盐被人们大量摄入。

1983~1986 年日本通过研究发现溴酸钾在实验条件下对大鼠有致癌作用,其后多项研究证实了日本的实验结果,表明溴酸钾是一种毒害基因的致病物质,可导致动物的肾脏、甲状腺及其他组织发生癌变,由此引发了一场反对使用溴酸钾的国际运动,许多国家先后禁止了它作为食品添加剂使用^[1]。我国卫生部 2005 年第 9 号公告规定,从 2005 年 7 月 1 日起禁止溴酸钾作为面粉处理剂在小麦中使用。

溴酸盐还是一种消毒副产物,当采用臭氧消毒法对自来水、矿泉水、纯净水等饮用水进行消毒时,臭氧会将水中的 Br^- 氧化成 BrO_3^- 。有研究表明,饮用水中溴酸盐的含量为 $\mu\text{g/L}$ 级都会有一定的致癌作用。当人们长期饮用含溴酸盐为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 或 $0.5 \mu\text{g/L}$ 的饮用水时,其致癌率分别为 10^{-4} 和 10^{-5} ^[2,3]。鉴于溴酸盐的毒性,世界卫生组织(WHO)和有关国家都制定了饮用水中溴酸盐的控制标准。我国制定的《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)、《生活饮用水水质标准》(GB/T 5749-2006)和《饮用天然矿泉水》(GB 8538-2008)规定各类饮用水中溴酸盐的上限为 0.01 mg/L 。

目前,饮用水和其它环境水样中溴酸盐的分析方法主要是离子色谱法^[3~5],高效液相色谱法有零星报道^[6]。就所查

文献尚未发现用气相色谱法检测的报道。鉴于离子色谱仪在我国的基层检测单位和经济落后地区中普及率不高,而气相色谱仪相对比较普及的现状,在相关文献^[7,8]基础上我们研究了气相色谱法测定饮用水中的溴酸盐含量,现报告如下:

1 材料与方法

1.1 原理

在酸性环境中,溴酸盐与亚硝酸钠发生氧化还原反应生成单质溴,单质溴与丁酮加成生成溴丁酮,溴丁酮的浓度与水样中溴酸盐的含量成正比。通过环己烷萃取后经色谱柱分离、电子捕获检测器(ECD)检测溴丁酮的浓度求出水样中溴酸盐的含量。

1.2 主要仪器与试剂

Varian CP3800 气相色谱仪带电子捕获检测器(ECD)、8410 自动进样器和 Star6.2 色谱工作站(美国 Varian 公司),1+3 硫酸(GR),1 g/L 亚硝酸钠(AR),丁酮(AR,重蒸),环己烷(AR,重蒸)。

1.00 mg/ml 溴酸盐(BrO_3^-)标准液,临用时稀释成 $1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

实验用水为超纯水,由 NEX UP1000 超纯水发生器(韩国 HUMAN)制得。

1.3 色谱条件

色谱柱:DB-1 大口径弹性石英毛细管柱(30 m \times 0.53 mm \times 1.0 μm);检测器:ECD;检测器温度:250 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度:200 $^{\circ}\text{C}$;柱箱温度:50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5.5 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min;载气(高纯氮)流量:4.0 ml/min;尾吹气

[作者简介] 顾建华(1965-),男,副主任技师,主要从事卫生理化检验和研究工作。

流量: 26 ml/min; 分流比: 1/30 (初始) 1/3 (0 min) 1/30 (1 min) 关闭 (4 min)。

1.4 标准曲线绘制

在 7 支 50 ml 具塞比色管中分别加入 0、0.10、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 ml 1.00 $\mu\text{g/ml}$ 溴酸盐标准液, 加水至 25 ml, 对应的溴酸盐浓度分别为 0、0.0040、0.010、0.020、0.040、0.060、0.080 mg/L。在各管中分别加入 1+3 硫酸 0.5 ml、丁酮 0.5 ml、1 g/L 亚硝酸钠 0.5 ml, 充分混匀, 5 min 后加入 2.00 ml 环己烷萃取 1 min, 静置 5~10 min 待分层完全后将上层环己烷进样分析, 进样量 1 μl , 根据溴酸盐浓度对应峰面积由色谱工作站自动绘制标准曲线。

1.5 样品测定

取 25.0 ml 水样于 50 ml 具塞比色管中按 2.3“加入 1+3 硫酸 0.5 ml 起同法操作, 进样 1 μl , 由色谱工作站求出水样中溴酸盐的含量。

2 结果与讨论

2.1 图谱

弱极性的 DB-1、Sile CP 8CB 和强极性的 CPWAX 58/FFAP FS 色谱柱均能有效分离溴丁酮, 由于我们所备的后两种色谱柱都是 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 的小口径柱, 在该两种柱上的分析灵敏度有所欠缺, 最后选择了大口径的 DB-1 柱进行分析。在现行的色谱条件下, 溴丁酮分离良好, 保留时间为 6.932 min, 水样中的杂峰不干扰溴丁酮的分离。图 1、图 2、图 3 分别是 0.060 mg/L 溴酸盐标准图谱、自来水样品图谱和自来水样品加标图谱。

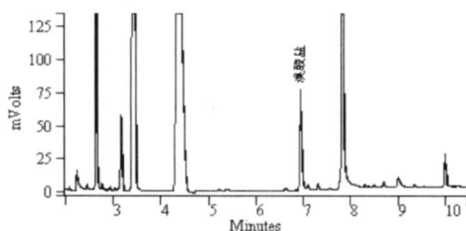


图 1 0.060 mg/L 溴酸盐标准图谱

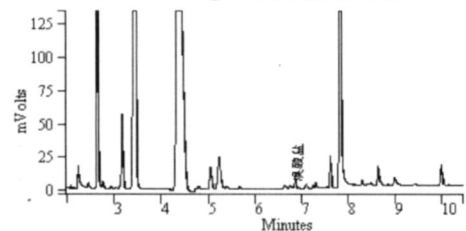


图 2 自来水样品图谱

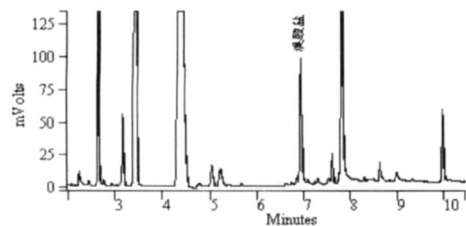


图 3 自来水样品加标图谱

2.2 线性关系和检出限

水样中溴酸盐浓度在 0.0040~0.080 mg/L 范围内线性关系良好, 回归公式为 $y = 2.300 \times 10^6 x - 3.36 \times 10^3$, $r = 0.9994$ 。按仪器噪音的 3 倍计算, 方法的最低检出限为 4.9×10^{-4} mg/L。

2.3 精密度与回收率试验

在自来水合成水样中分别加入 0.010、0.060 mg/L 的 BrO_3^- , 平行测定 6 次, 合成水样和低、高 2 种加标水样测定结果的 RSD 分别为 4.9%、3.7% 和 2.9%。低、高 2 个浓度的加标回收率分别为 100.0% 和 92.1% (表 1)。

表 1 精密度和回收率实验 (n=6)

样品名称	溴酸盐 (mg/L)	RSD (%)	加标值 (mg/L)	回收率 (%)
合成水样	0.0170	4.9	-	-
加标水样 1	0.0270	3.7	0.010	100.0
加标水样 2	0.0723	2.9	0.060	92.1

2.4 实际样品的检测

采集本地自来水 1 份和超市的各种瓶装饮用水 6 份进行检测, 结果表明有 1 份瓶装水超标 (0.0185 mg/L)、1 份瓶装水为 0.0039 mg/L, 其余 5 份均小于 0.0040 mg/L (表 2)。

表 2 样品测定结果

样品名称	溴酸盐 (mg/L)
自来水	<0.0040
纯净水 1	<0.0040
矿物质水	<0.0040
纯净水 2	0.0185
天然水 1	<0.0040
纯净水 3	<0.0040
天然水 2	<0.0040

3 小结

本法采用普及率较高的气相色谱仪测定饮用水中的溴酸盐含量, 在单一的离子色谱法之外开辟了一条新的道路, 丰富了饮用水中溴酸盐的检测方法。方法使用的仪器设备简单, 操作简便、快捷, 灵敏度高, 线性范围宽, 精密度和准确度令人满意, 适合设备配置不多的检测机构尤其是基层检测机构采用。

【参考文献】

- [1] 于长虹. 溴酸钾的安全问题及替代途径 [J]. 中国食品添加剂, 2002, (1): 1-4.
- [2] 刘成, 高乃云. 臭氧化过程溴酸盐的生成和控制 [J]. 城镇供水, 2005, (4): 17-18.
- [3] 史亚利, 蔡亚岐, 牟世芬. 饮用水中痕量溴酸盐分析方法的研究进展 [J]. 分析测试学报, 2007, (26): 282-287.
- [4] GB/T 5750.10-2006. 生活饮用水标准检验方法 溴酸盐 [S].
- [5] GB/T 8538-2008. 饮用天然矿泉水检验方法 溴酸盐 [S].
- [6] Warters 公司北京实验室. HPLC 高灵敏度分析水中的溴酸盐 [J]. 环境化学, 2000, (19): 289-290.
- [7] 顾建华, 徐爱萍, 杨丽红. 气相色谱法测定面包中溴酸钾含量 [J]. 预防医学文献信息, 1998, (2): 16-18.
- [8] 顾建华. 毛细管气相色谱法测定面包中溴酸钾含量 [J]. 中华预防医学杂志, 2007, 41 (1): 58-59.

(收稿日期: 2009-09-16)