

重庆市《食品安全地方标准 包装饮用水中溴酸盐的测定 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》编制说明

一、任务来源及简要起草过程

(一)任务来源

根据《重庆市卫生和计划生育委员会办公室关于印发 2014 年度食品安全地方标准制修订计划的通知》（渝卫办疾控发[2014]18 号）的要求由重庆市食品药品检验检测研究院（原重庆市食品药品检验所）承担《食品安全地方标准 包装饮用水中溴酸盐的测定 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》的制定工作。

(二)简要起草过程

本标准的制定工作从 2014 年 5 月份开始，由重庆市食品药品检验检测研究院承担。起草人如下：黄先亮，重庆市食品药品检验检测研究院，工程师；辜世伟，重庆市食品药品检验检测研究院，工程师；周纯洁，重庆市食品药品检验检测研究院，工程师；吴彦蕾，重庆市食品药品检验检测研究院，工程师；李红，重庆市食品药品检验检测研究院，工程师；赵博，重庆市食品药品检验检测研究院，工程师；屠大伟，重庆市食品药品检验检测研究院，高级工程师。

本标准按照食品安全国家标准格式和结构要求进行编写。

起草小组在拟订标准编制工作计划后，即着手查阅相关文献和资料，同时结合本实验室的条件和方法的技术特点，对包装饮用水中溴酸盐的定性、定量方法进行了研究。对方法原理、仪器设备、样品处理、样品分析进行了深入探讨，并对方法学参数进行了仔细确认，建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定包装饮用水中溴酸盐的方法。随后将方法文本送 5 家检测单位验证，方法精密度、准确度均符合要求。起草小组编写了征求意见稿，并广泛征求了食品检验技术机构和相关单位的意见。在上述各项工作的基础上，经过分析整理，于 2015 年 5 月中旬完成《食品安全地方标准 包装饮用水中溴酸盐的测定 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》标准送审稿及编制说明。2015 年 9 月 7 日，该标准通过了重庆市卫生和计划生育委员会组织召开的标准审定会。

二、标准制定的目的和意义

近年来，包装饮用水在我国发展迅速，已成为一个容量巨大、快速增长的行业。臭氧作为消毒剂被广泛应用于包装饮用水处理技术中，与传统的氯气消毒相比，臭氧消毒减少了卤代烃副产物的生成，然而，水体中的溴离子会在一定条件下和臭氧发生化学反应生成溴酸根离子（ BrO_3^- ）。溴酸盐（ BrO_3^- ）在国际上被认定为 2B 级的潜在致癌物，当人们长期饮用含

0.5 $\mu\text{g/L}$ 溴酸盐的饮用水时，致癌率为 0.001%；长期饮用含 5.0 $\mu\text{g/L}$ 溴酸盐的饮用水时，致癌率为 0.01%。美国环保局（EPA）饮水标准中规定，用臭氧处理的饮用水中，溴酸盐的最高允许浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ，期望值是不检出。2004 年世界卫生组织将《饮用水水质标准》中溴酸盐限值从 25 $\mu\text{g/L}$ 修订为 10 $\mu\text{g/L}$ 。欧盟对溴酸盐的限值规定为 0.003 mg/L。GB19298-2014《食品安全国家标准 包装饮用水》规定溴酸盐含量限值为 0.01 mg/L。

国家标准中规定测定水中溴酸盐含量采用离子色谱法，但是由于离子色谱检测器灵敏度和选择性存在一定局限性，0.01 mg/L 时响应不强，检出限为 0.005 mg/L，同时水质中存在氯离子等基体物质的干扰，所以在测定低浓度溴酸盐时具有一定难度。

近年来，形态分析方法的建立与发展，已经成为分析化学研究领域的一大趋势。高效液相色谱串联电感耦合等离子体质谱仪（HPLC-ICP-MS）是当前的研究热点，一方面利用高效液相色谱仪良好的分离能力将不同组分进行分离，另一方面 ICP-MS 作为检测器能获得很好的检出限和灵敏度。

因此，有必要开展《包装饮用水中溴酸盐的测定 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》这一检测方法标准的制定工作，为开展包装饮用水中溴酸盐监测及监管提供新的方法依据。

三、与我国有关法律、法规和标准情况的说明

本标准与现行法律、法规和强制性标准没有冲突。

四、确定各项技术内容（如技术指标、参数、公式、检验方法、检验规则等）的依据

1 标准编制的基本原则

本标准的制定遵循 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》和 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检验》的要求，其主要技术内容是在参考相关文献的基础上经研究、改进和验证后制定的。

2 检验方法确定的依据

2.1 液相色谱条件选择

2.1.1 色谱柱的选择

我们选用 Dionex IonPac AG 19 阴离子保护柱（4 mm \times 50 mm）和 Dionex IonPac AS 19 阴离子分析柱（4 mm \times 250 mm）进行样品分离，可获得理想的色谱图，峰形对称（图 1）。

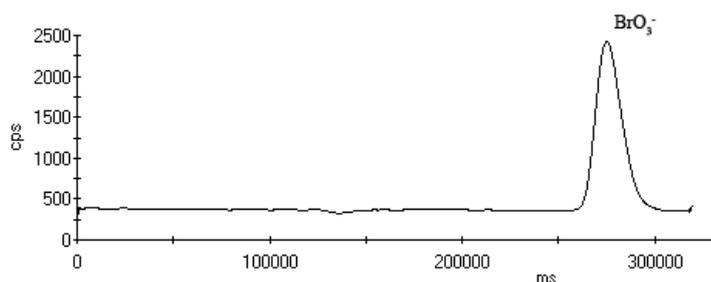


图 1 10 µg/L 溴酸盐标准品色谱图

2.1.2 流动相的选择

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 是离子色谱中测定溴酸盐常用的流动相，但是采用 ICP-MS 检测时，一般不希望流动相中含有钠盐，因为钠盐会改变等离子体的电离条件，且容易在锥口沉积而造成堵塞，将钠盐改成铵盐可以解决这个问题。 NO_3^- 离子是 ICP-MS 检测时最常用的阴离子，也是离子色谱上常用的流动相，实验选 NH_4NO_3 作为流动相。

不同流速、不同浓度流动相对 BrO_3^- 和 Br^- 的分离和检测有较大影响。高流速、高浓度流动相能缩短 BrO_3^- 和 Br^- 的保留时间，但影响分离效果；低流速、低浓度流动相能增加 BrO_3^- 和 Br^- 的保留时间，加大保留时间的差值，从而获得良好的分离效果，但所需分离时间变长。通过对不同流速、不同浓度流动相条件下 BrO_3^- 和 Br^- 分离情况的优化选择，最终确定流动相浓度为 50 mmol/L，流速为 1.0 mL/min。

在上述色谱条件下， BrO_3^- 和 Br^- 的分离情况非常好，分离色谱图见图 2。

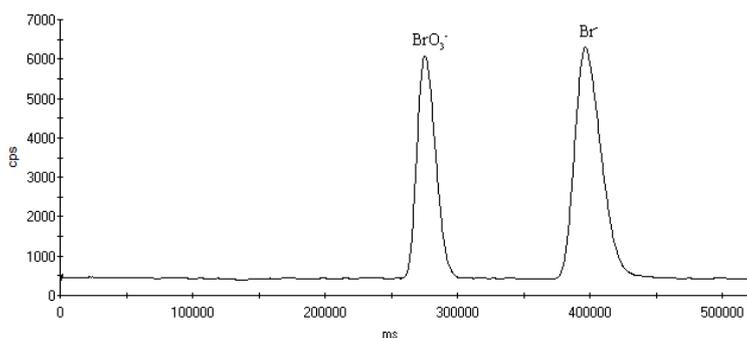


图 2 BrO_3^- 和 Br^- 分离色谱图

2.2 电感耦合等离子体质谱仪条件选择

2.2.1 采集质量数的选择

^{79}Br 和 ^{81}Br 是天然存在的两种 Br 同位素，它们的相对丰度分别为 50.537% 和 49.463%。用 ICP-MS 测定 Br 的时候会受到 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。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 CPS) 远低于 ^{81}Br 的基线强度 (约 2100 CPS)。基于以上两方面原因, 在实验中选择 ^{79}Br 同位素测定 Br。

2.2.2 电感耦合等离子体质谱仪工作参数的选择

本标准方法中采用 Thermo Xseries II 电感耦合等离子体质谱仪, 用 1.0 $\mu\text{g/L}$ Tune B 调谐液将仪器条件进行优化, 工作参数见表 1。

表1 Thermo Xseries II ICP-MS工作参数

参数	参数值
射频功率/Forward Power	1350 W
驻留时间/Dwell Time	400.0 ms
采样深度/Sampling Depth	150 mm
冷却气流速/Cool Gas Flow	13.0 L·min ⁻¹
辅助气流速/Auxiliary Gas Flow	0.80 L·min ⁻¹
雾化气流速/Nebulizer Gas Flow	0.90 L·min ⁻¹
采集质量数/Acquisition Symbol	^{79}Br

注: 此处列出试验用仪器型号仅提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

不同厂家或型号的电感耦合等离子体质谱仪测定参数有一定差异。重庆市疾病预防控制中心作为本方法的验证机构, 使用 Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪, 其工作参数见表 2。

表2 Agilent 7700x ICP-MS工作参数

参数	参数值
射频功率/Forward Power	1550 W
驻留时间/Dwell Time	800.0 ms
采样深度/Sampling Depth	8 mm
冷却气流速/Cool Gas Flow	15.0 L·min ⁻¹
辅助气流速/Auxiliary Gas Flow	1.0 L·min ⁻¹
雾化气流速/Nebulizer Gas Flow	1.0 L·min ⁻¹
采集质量数/Acquisition Symbol	^{79}Br

注: 此处列出试验用仪器型号仅提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

2.3 线性范围、相关系数和方法检出限

在本方法所确定的实验条件下, 按照上述测定条件, 分别将标准工作溶液依次进样测定。以标准溶液中溴酸盐浓度为横坐标(单位为 $\mu\text{g/L}$), 以对应其峰面积为纵坐标(单位为 CPS), 绘制标准曲线, 结果见图 3。溴酸盐在 0.5 $\mu\text{g/L}$ -50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好线性相关性, 线性方程为 $y=3398.716075x+190.106266$, 相关系数 0.9999, 以信噪比(S/N)为 3 确定其方法检出限

为 0.11 $\mu\text{g/L}$ ，以信噪比(S/N)为 10 确定其方法定量限为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 。标准曲线采用 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ ，曲线浓度最低点是方法的定量限，曲线最高点是标准限量值的 5 倍，最高浓度点是最低点的 100 倍，可以很好满足日常检测的需求。

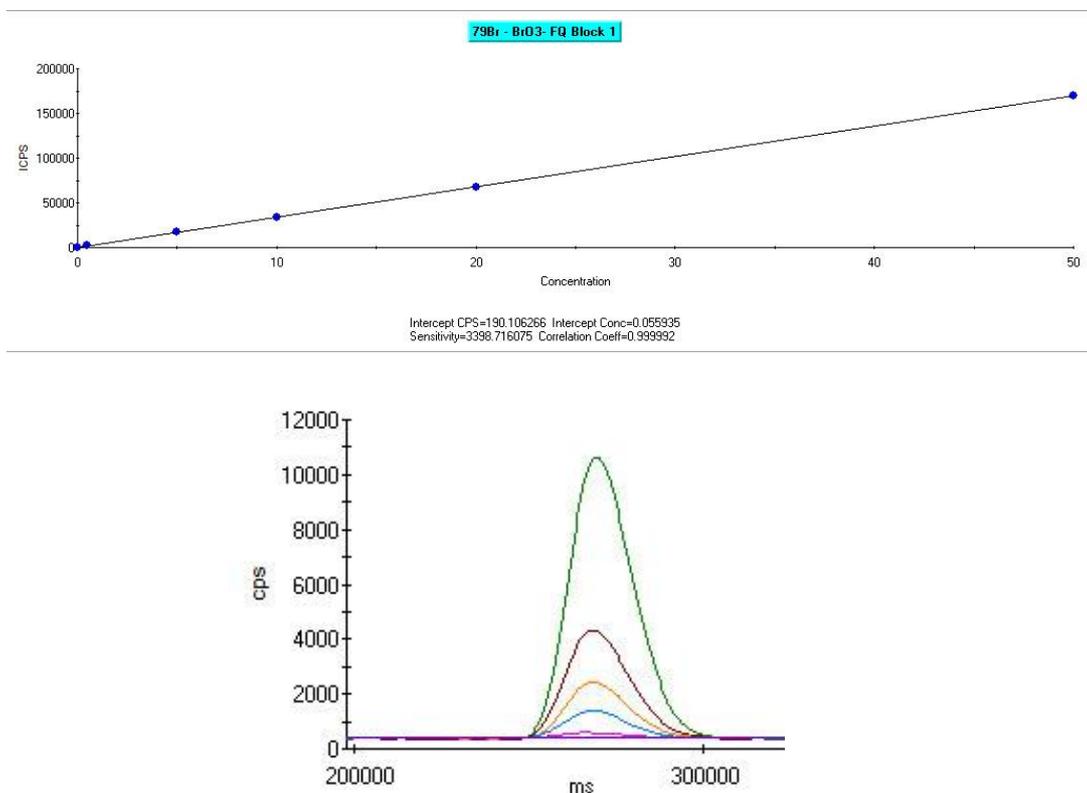


图3 溴酸盐标准溶液不同浓度与其响应值的关系图及相应色谱图

2.4 方法回收率和精密度

分别对阴性空白样品和阳性样品进行加标回收试验。首先，采用在阴性空白样品中添加标准溶液的方法，进行加标回收试验，添加高、中、低三个浓度水平，每一水平测定6次。结果显示，平均回收率在96.8 %-104.9 %之间，相对标准偏差在0.9 %-3.0 %之间，试验数据见表3，阴性空白样品及添加10 $\mu\text{g/L}$ 标准品色谱图分别见图4和图5。

表3 阴性空白样品回收率和精密度试验结果

添加水平 ($\mu\text{g/L}$)	回收率测定值 (%)						平均回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD) (%)
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
1.0	106.8	104.3	106.2	104.6	108.4	99.3	104.9	3.0
10.0	95.5	96.6	97.1	97.5	97.6	96.1	96.8	0.9
50.0	98.5	97.8	98.1	96.2	98.7	96.2	97.6	1.1

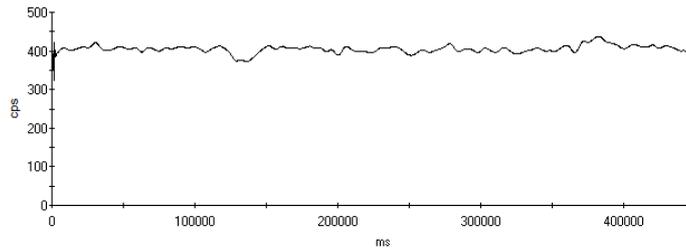


图 4 阴性空白样品色谱图

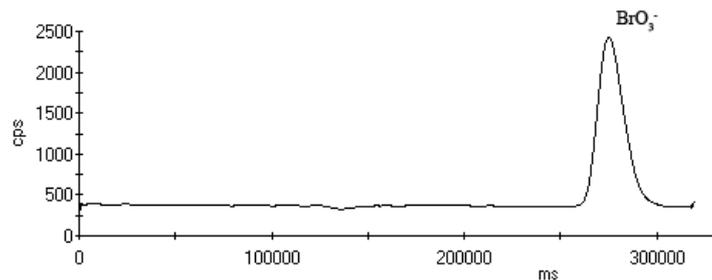


图 5 阴性空白样品添加 10 µg/L 标准品色谱图

另外，我们还对阳性样品进行了两个水平的加标试验，每一水平测定6次，结果显示平均回收率在95.9 %-97.9 %之间，相对标准偏差在1.7 %-2.4 %之间，试验数据见表4。

表 4 阳性样品加标试验结果

本底值 (µg/L)	添加水平 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均回收 率 (%)	相对标准 偏差 (RSD) (%)
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次		
8.6	5.0	13.4	13.7	13.1	13.0	13.8	13.5	97.9	2.4
	10.0	18.0	17.9	18.2	18.2	18.7	18.5	95.9	1.7

以上结果均表明本方法的回收率和精密度较好，符合GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对回收率和精密度的要求。

2.5 离子色谱法与 HPLC-ICP-MS 法测定包装饮用水中溴酸盐的不确定度的对比

应用 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》分别建立了离子色谱法和 HPLC-ICP-MS 法测定包装饮用水中溴酸盐的不确定度模型，从测定程序分析不确定度的三个主要来源，即标准储备液配制过程引入的不确定度（标准物质纯度、电子天平、定容体积、容量瓶和溶液温度）、标准系列溶液配制过程引入的不确定度（容量瓶和移液管的误差）、标准工作曲线引入的不确定度（测定次数、回归直线的标准偏差），由此计算各不确定度分量，得出合成不确定度、扩展不确定度。计算结果显示，包装饮用水中溴酸盐（以溴酸根计）的

浓度为 0.01mg/L，采用离子色谱法的扩展不确定度为 $U=0.0011\text{mg/L}$ ，采用 HPLC-ICP-MS 法的扩展不确定度为 $U=0.00068\text{mg/L}$ ，表明 HPLC-ICP-MS 法在分析浓度为标准限值附近甚至更低的实际样品时更有优势。

2.6 离子色谱法与 HPLC-ICP-MS 法样品实测结果对比

我们收集了重庆市场上的 80 个包装饮用水样品（包括 40 个饮用纯净水样品和 40 个其他饮用水样品），分别用离子色谱法和 HPLC-ICP-MS 法进行了对比分析，有 10 个饮用纯净水样品和 6 个其他饮用水样品检出溴酸盐，其余 64 个样品未检出，实验结果见表 5。

表 5 样品实测结果($\mu\text{g/L}$)

样品	离子色谱	HPLC-ICP-MS	样品	离子色谱	HPLC-ICP-MS
饮用纯净水 1	38.1	40.2	饮用纯净水 9	6.7	7.6
饮用纯净水 2	26.4	26.8	饮用纯净水 10	5.5	6.7
饮用纯净水 3	20.2	20.8	其他饮用水 1	30.0	30.2
饮用纯净水 4	18.4	18.1	其他饮用水 2	22.8	23.1
饮用纯净水 5	16.9	16.5	其他饮用水 3	19.5	19.2
饮用纯净水 6	13.6	14.0	其他饮用水 4	15.3	15.0
饮用纯净水 7	12.6	13.2	其他饮用水 5	14.3	14.7
饮用纯净水 8	13.7	13.1	其他饮用水 6	6.9	6.0

样品实测结果显示，与样品浓度大于 $10\ \mu\text{g/L}$ 时相比，样品浓度小于 $10\ \mu\text{g/L}$ 时两方法测定结果之间差异的均值较大。

2.7 实验室间验证试验

本方法按照有关要求，选择五家检验技术机构进行了实验室间验证试验，五家机构及所使用仪器分别为：重庆市疾病预防控制中心（Agilent 1200 HPLC 串联 Agilent 7700x ICP-MS）、成都市食品药品检验研究院（Thermo Ultimate 3000 HPLC 串联 Thermo Xseries II ICP-MS）、吉林省食品检验所（Thermo Ultimate 3000 HPLC 串联 Thermo Xseries II ICP-MS）、绍兴出入境检验检疫局综合技术服务中心（Agilent 1200 HPLC 串联 Agilent 7700x ICP-MS）和贵阳市疾病预防控制中心（Thermo Ultimate 3000 HPLC 串联 Thermo iCAP Q ICP-MS）。验证采用添加法，即对阴性空白样品分别在 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $10.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $50.0\ \mu\text{g/L}$ 三个浓度水平进行加标回收实验，每一添加水平平行测定两次。实验室间验证结果显示，回收率在 95.5 %-111.5 % 之间，相对标准偏差在 0.8 %-3.5 % 之间，说明不同实验室间使用不同厂家不同型号的仪器测得的结果都较为理想，实验结果符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。五家检验技术机构的验证结果见表 6。

表6 实验室间回收率和精密度结果

添加水平 ($\mu\text{g/L}$)	回收率测定值 (%)										相对标准偏差 (RSD) (%)
	重庆市疾病预防控制中心		成都市食品药品检验研究院		吉林省食品检验所		绍兴出入境检验检疫局综合技术服务中心		贵阳市疾病预防控制中心		
	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次	
1.0	110.9	111.5	106.8	104.3	101.0	100.0	103.4	105.0	105.2	104.1	3.5
10.0	100.9	99.9	95.5	96.6	99.8	99.9	98.7	99.0	99.4	99.8	1.7
50.0	100.3	100.4	98.5	97.8	99.6	99.0	99.7	99.5	99.9	99.2	0.8

五、重大意见分歧的处理结果和依据

本标准在制定过程中没有重大意见分歧。

六、其他应予以说明的事项

无其他需要说明的事项。