

# OZNACZANIE ZAWARTOŚCI BORU W NATURALNYCH WODACH MINERALNYCH I ŹRÓDLANYCH TECHNIKĄ ICP-OES

## DETERMINATION OF BORON CONTENT IN NATURAL MINERAL AND SPRING WATERS BY ICP-OES TECHNIQUE

*Dorota Świącicka, Sławomir Garboś*

Zakład Higieny Komunalnej  
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

**Słowa kluczowe:** bor, technika ICP-OES, naturalna woda mineralna i źródłana, wymagania legislacyjne  
**Key words:** boron, ICP-OES technique, natural mineral and spring waters, legislative requirements

### STRESZCZENIE

Najwyższe dopuszczalne stężenie boru w wodzie przeznaczonej do spożycia oraz naturalnych wodach mineralnych i źródłanych jest zwykle wyznaczone z uwzględnieniem aktualnych kryteriów Światowej Organizacji Zdrowia WHO i wymagań określonych w Dyrektywie nr 98/83/WE – 1 mg/l. W większości krajów Unii Europejskiej, w tym w Polsce najwyższe dopuszczalne stężenie boru w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi 1 mg/l. Natomiast w Słowacji i Holandii najwyższe dopuszczalne stężenia boru w wodzie przeznaczonej do spożycia wynoszą odpowiednio 0,3 mg/l i 0,5 mg/l.

W pracy przedstawiono opracowaną i zwalidowaną metodę oznaczania boru techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, którą zastosowano do oznaczeń tego pierwiastka w 26 naturalnych wodach mineralnych i źródłanych. Oznaczone zawartości boru w szesnastu analizowanych wodach mineralnych i źródłanych zawarte były w zakresie od 0,029 mg/l do 0,552 mg/l, przy czym w dziesięciu analizowanych wodach zawartość boru była niższa niż 0,026 mg/l. Zawartości boru w analizowanych wodach są niższe od najwyższego dopuszczalnego stężenia tego pierwiastka w Polsce określonego w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia i nie stanowią zagrożenia dla zdrowia ludzi.

### ABSTRACT

Maximum admissible level of boron concentration in water intended for human consumption and in natural mineral and spring waters is usually estimated taking into account actual WHO criteria and requirements listed in Directive No 98/83/EC – 1 mg/l. In majority countries of European Union maximum admissible level of boron in water intended for human consumption is 1 mg/l, however in Slovakia and in Netherlands maximum admissible levels of this element are 0.3 mg/l and 0.5 mg/l, respectively.

In this work developed and validated method of determination of boron by inductively coupled plasma emission spectrometry technique was applied for determination of this element in 26 natural mineral and spring waters. Concentrations of boron determined in sixteen mineral and spring waters analyzed were in the range from 0.029 mg/l to 0.552 mg/l while in ten waters analyzed the contents of boron were below 0.026 mg/l. The contents of boron in analyzed waters were below maximum admissible level in Poland presented in the Decree of Minister of Health from 29 March 2007 on the quality of water intended for human consumption and were not dangerous for human health.

### WSTĘP

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych z późniejszymi zmianami [4-5] wymaga oznaczenia boru do celów statystycznych - do czasu ustalenia maksymalnego

limitu dla tego pierwiastka przez Komisję Europejską na podstawie propozycji przedłożonej przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA). Dodatkowo, rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [6] ustala najwyższe dopuszczalne stężenie tego pierwiastka na poziomie 1 mg/l, którego

**Adres do korespondencji:** Dorota Świącicka, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Zakład Higieny Komunalnej, ul. Chocimska 24, 00-791 Warszawa, tel. 022 54 21 391, fax: 022 54 21 287, e-mail: dswiecicka@pzh.gov.pl

przekroczenie może stanowić ryzyko dla zdrowia publicznego.

W krajach Unii Europejskiej najwyższe dopuszczalne stężenia boru w wodzie przeznaczonych do spożycia są zwykle wyznaczone z uwzględnieniem aktualnych kryteriów Światowej Organizacji Zdrowia WHO [2]. Wartość tolerowanego dziennego spożycia (TDI) boru została wyznaczona na poziomie 88 µg/kg masy ciała. Określono ją przy uwzględnieniu wartości NOAEL 8,8 mg/kg masy ciała, ustalonej na podstawie badań toksykologicznych przeprowadzonych na psach, u których w wyniku dwuletniej ekspozycji stwierdzono atrofię jąder (przy zastosowaniu współczynnika niepewności 100 ze względu na różnice wewnątrzgatunkowe i międzygatunkowe). W związku z powyższym, przy założeniu, że udział spożycia boru z wodą stanowi 10% TDI zalecana najwyższa dopuszczalna wartość stężenia boru wg kryteriów WHO została określona na poziomie 0,3 mg/l.

W większości krajów Unii Europejskiej najwyższe dopuszczalne stężenie boru w wodzie przeznaczonych do spożycia wynosi 1 mg/l (w przypadku Danii zalecane jest żeby w sieci wodociągowej zawartość boru była niższa niż 0,3 mg/l). Natomiast w Słowacji i Holandii najwyższe dopuszczalne stężenia boru w wodzie przeznaczonych do spożycia wynoszą odpowiednio 0,3 mg/l i 0,5 mg/l. Wszystkie powyżej podane wartości są zgodne z maksymalnym dopuszczalnym stężeniem określonym w Dyrektywie nr 98/83/WE [1] – 1 mg/l.

Przekroczenie limitu stężenia boru 1 mg/l w naturalnej wodzie mineralnej i źródłanej oraz wodzie przeznaczonych do spożycia może stanowić ryzyko dla zdrowia konsumentów. W związku z tym konieczne jest monitorowanie poziomu stężenia tego pierwiastka w wodzie przeznaczonych do spożycia w sposób określony w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku [6] oraz w naturalnej wodzie mineralnej i źródłanej w sposób określony w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku z późniejszymi zmianami [4-5].

Przestarzała norma PN-C-04563-01:1975 [3] dotycząca spektrofotometrycznego oznaczania boru implikuje trudności metodyczne i problemy z uzyskaniem dobrej poprawności oznaczeń. Z tego względu technika spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej jest techniką preferowaną do wykorzystania przy oznaczaniu zawartości boru w wodzie.

Celem pracy było oznaczenie boru w naturalnych wodach mineralnych i źródłanych (wody butelkowane) dostępnych na rynku krajowym za pomocą opracowanej i zwalidowanej metody oznaczania boru techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES).

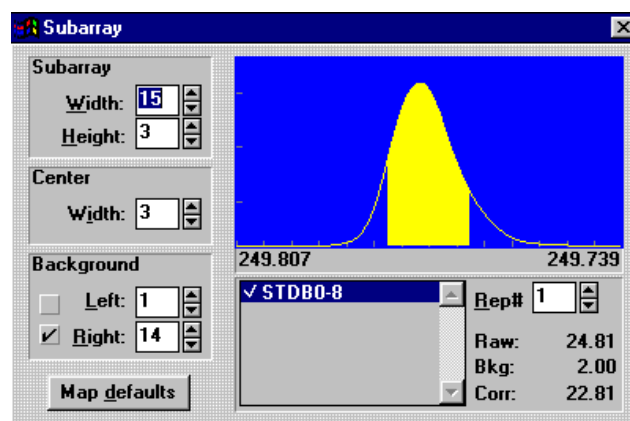
## MATERIAŁ I METODY

Oznaczenia wykonano za pomocą spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej z półprzewodnikowym detektorem ze wstrzykiwaniem ładunku CID (*Charge Injection Device*) - IRIS Advantage Duo ER/S (Thermo Elemental, USA). Charakterystykę układu wprowadzania próbki spektrometru ICP-OES i niektóre parametry aparaturowe

Tabela 1. Charakterystyka układu wprowadzania próbki i parametry aparaturowe stosowane do oznaczeń boru techniką ICP-OES

Characterization of sample introduction system and apparatus parameters applied for boron determination by ICP-OES technique

Parametr	Wartość
Częstotliwość wzbudzenia	27,12 MHz
Moc	1150 W
Rodzaj palnika	kwarcowy palnik Duo o geometrii poziomej
Rodzaj komory mgielnej	cyklonowa
Rodzaj nebulizera	szklany, koncentryczny
Szybkości przepływu argonu:	
▪ plazmowego	15 l/min
▪ pomocniczego	1 l/min
▪ interfejsu optyki	4 l/min
▪ przemywającego optykę	4 l/min
▪ omywającego detektor	80 jedn.
Ciśnienie nebulizera	26 psi
Szybkość pompowania:	
▪ próbki	110 obr./min
▪ ścieków	110 obr./min
Czas integracji linii emisyjnej B 249,773 nm [rząd 135]	25 s
System obserwacji plazmy ICP	radialny
Czas płukania	60 s
Liczba powtórzeń/próbkę	4



Ryc. 1. Profil emisyjny linii B 249,773 nm [rząd 135], sposób ustawienia tła oraz szerokość linii analitycznej do integracji sygnału (stężenie boru = 0,8 mg/l) Emission profile of B 249,773 nm [raw 135] line, the way of background fixing and width of analytical line applied for signal integration (concentration of boron = 0.8 mg/l)

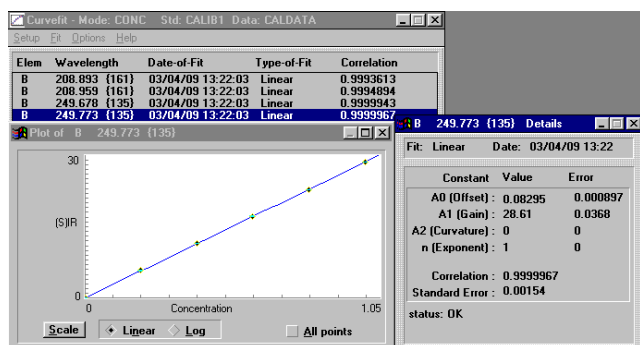
we stosowane w badaniach przedstawiono w tabeli 1. Do oznaczeń zastosowano linię boru 249,773 nm [rząd 135], której profil emisyjny dla stężenia boru 0,8 mg/l przedstawiono na ryc. 1.

Do sporządzenia roztworów kalibracyjnych boru zastosowano roztwór wzorcowy boru (Boron ICP Standard, Merck, Niemcy) o stężeniu 1 g/l i wodę dejonizowaną uzyskaną w systemie Simplicity 185 (Millipore, USA). Dokładność oznaczenia kontrolowano przy użyciu materiału odniesienia CertiPUR ICP Multi-element Standard Solution IV (Merck, Niemcy).

Bor oznaczono w 26 naturalnych wodach mineralnych i źródłanych, które zakupiono w dużych sieciach handlowych na terenie Warszawy.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzono walidację metody oznaczania boru w wodzie. Pełny schemat walidacji i opis parametrów walidacyjnych przedstawiono w poprzedniej pracy *Święcickiej* i wsp. [7] Uzyskano granicę wykrywalności boru – 0,0087 mg/l, która jest dużo niższa od wymaganej w rozporządzeniu Ministra Zdrowia [6] - 0,1 mg/l. Zakres roboczy ustalono uwzględniając wartość limitowaną stężenia boru wg wyżej wymienionego rozporządzenia (1,0 mg/l) oraz stężenia tego pierwiastka najczęściej spotykane w badanych próbkach wody. Uzyskiwaną liniowość funkcji kalibracyjnych boru w obrębie zakresu roboczego określono poprzez wykonanie wielokrotnych kalibracji opartych na 6 roztworach kalibracyjnych o stężeniach: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mg/l. Następnie wyznaczono funkcje kalibracyjne zależności sygnału od stężenia analitu oparte na ważonej regresji liniowej I stopnia ( $y=ax+b$ ). W procesie walidacji uzyskano bardzo dobre współczynniki korelacji w zakresie 0,999947 – 0,999997. Typowy wykres kalibracyjny i jego parametry przedstawiono na ryc. 2.



Ryc. 2. Typowy wykres kalibracyjny boru i parametry uzyskanej kalibracji  
Typical calibration graph for boron and parameters of achieved calibration

Powtarzalność oznacza precyzję w warunkach powtarzalności, tj. w warunkach, w których niezależne wyniki badania takich samych przedmiotów badania otrzymuje się tą samą metodą, w tym samym laboratorium, przez tego samego analytyka, za pomocą tego samego wyposażenia, w krótkich odstępach czasu. Uzyskane precyzje w warunkach powtarzalności na poziomach stężeń boru – 0,02 mg/l, 0,05 mg/l, 0,1 mg/l i 0,9 mg/l wynosiły odpowiednio 4,3%, 1,7%, 0,98% i 0,53%.

Średnie odzyski dla trzech poziomów stężeń boru wynosiły odpowiednio  $105 \pm 1,9\%$  (0,1 mg B/l),  $104 \pm 1,8\%$  (0,5 mg B/l),  $101 \pm 0,48\%$  (0,8 mg B/l). Akceptowalny zakres poprawności metod ilościowego oznaczania B określony jest w rozporządzeniu Ministra Zdrowia [6] na poziomie 10%. Podczas kontroli poprawności oznaczeń przy użyciu materiału odniesienia CertiPUR ICP Multi-element Standard Solution IV (Merck, Niemcy) stwierdzono, że opracowana metoda spełnienia ww. wymagania.

Niepewność wyniku jest parametrem związanym z wynikiem pomiaru i charakteryzuje rozrzut wartości, który można przypisać wartości mierzonej. W celu

Tabela 2. Parametry analityczne charakteryzujące zwalidowaną metodę oznaczania boru w wodzie techniką ICP-OES

Analytical parameters characterized validated method for determination of boron in water by ICP-OES technique

Parametry walidacyjne	Wartości	Wymagane parametry chemiczne przedstawione w Załączniku nr 9 „Charakterystyki metod badań” opublikowane w Rozporządzeniu MZ [5]
Granica wykrywalności $LOD$ ( $3\sigma_{sl,proba}$ kryterium) (mg/l)	0,0087	$\leq 0,1$ mg/l
Współczynniki korelacji wykresów kalibracyjnych uzyskane w trakcie walidacji	0,999947 – 0,999997	-
Powtarzalność (%)	4,3 (0,02 mg/l) 1,7 (0,05 mg/l) 0,98 (0,1 mg/l) 0,53 (0,9 mg/l)	$\leq 10\%$
Średni odzysk (%)	$104 \pm 2,3$	-
Względna niepewność rozszerzona (%)	13,9 (0,02 mg/l) 13,3 (0,05 mg/l) 13,3 (0,1 mg/l) 13,2 (0,9 mg/l)	-
Poprawność (%)	2,1 (0,1 mg/l) -1,7 (0,1 mg/l) -1,5 (0,1 mg/l)	$\leq 10\%$

oszacowania budżetu niepewności określono wszystkie źródła niepewności procedury oznaczania boru. Wyznaczone wartości niepewności rozszerzonej oznaczenia boru w zakresie roboczym zawarte były w zakresie od 13,2% do 13,9%.

Niektóre parametry analityczne charakteryzujące zwalidowaną metodę oznaczania boru techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej przedstawiono w tabeli 2.

Oznaczono stężenia boru w dostępnych na rynku krajowym 26 butelkowanych naturalnych wodach mineralnych i źródłanych (Tab. 3), zakupionych w dużych sieciach handlowych znajdujących się na terenie Warszawy.

Tabela 3. Oznaczone stężenia boru w naturalnych wodach mineralnych i źródłanych  
Boron concentrations determined in natural mineral and spring waters

Nr	Nazwa wody butelkowanej	Oznaczone stężenie B (mg/l)
1	Tesco	<0,026
2	Ostromecko	0,0366
3	Mazowszanka	0,552
4	Piwniczanka	0,396
5	Buskowiec Zdrój	0,391
6	Kinga Pienińska	0,029
7	Żywiec Zdrój	0,038
8	Arctic	0,054
9	Aqua Minerale	0,095
10	Kropla Beskidu	0,095
11	Krynica Górka	0,136
12	Alvin E.Leclerc	<0,026
13	Eco+	<0,026
14	Primavera	<0,026
15	Dobrawa	<0,026
16	Żywiecki Kryształ	0,0666
17	Cisowianka	0,055
18	Staropolanka	0,033
19	Vitalinea Danone	<0,026
20	Vita	<0,026
21	Vittel	0,044
22	Jurajska	0,045
23	Evian	<0,026
24	Naturalna Woda Carrefour	<0,026
25	Nałęczów Zdrój	0,054
26	Ustronianka	<0,026

Na dwadzieścia sześć analizowanych wód w diecieściu wodach mineralnych i źródłanych oznaczone zawartości boru były niższe niż 0,026 mg/l, w trzynastu wodach zawartość boru zawarta była w zakresie stężeń od 0,029 mg/l do 0,136 mg/l, natomiast w trzech analizowanych wodach zawartość B osiągała wartości stężeń z zakresu od 0,391 do 0,552 mg/l.

Zawartość boru w wodzie jest ściśle powiązana z podłożem geologicznym występującym na terenie, na którym znajduje się ujęcie wody. Jednak w przypadku szeregu badanych wód niskie zawartości boru mogą również wynikać ze stosowanego procesu odżelaziania

wody i jej napowietrzania. Nie stwierdzono związku oznaczonych stężeń boru z całkowitą zawartością składników mineralnych badanych wód, która zawierała się w zakresie 88 – 1756 mg/l.

## WNIOSKI

- Opracowana metoda oznaczania boru spełnia wymagania dotyczące maksymalnych dopuszczalnych - granic wykrywalności (0,1 µg/l), precyzji (10%) i poprawności (10%) – określonych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi i wymagania rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych.
- W przypadku analizy 26 wód butelkowanych, oznaczone zawartości boru w 16 zbadanych wodach mineralnych i źródłanych zawarte były w zakresie od 0,029 mg/l do 0,552 mg/l, a w 10 zbadanych wodach zawartość boru była niższa niż 0,026 mg/l.
- Nie stwierdzono związku oznaczonych stężeń boru z całkowitą zawartością składników mineralnych badanych wód, która zawierała się w zakresie 88 – 1756 mg/l.

## PIŚMIENNICTWO

- Council Directive No 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, L 330/32-54.
- Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition, Vol. 1. Recommendations. World Health Organization, Geneva, 2004.
- PN-C-04563-01:1975 Woda i ścieki. Badania zawartości boru. Oznaczanie boru metodą kolorymetryczną z kwasem karminowym.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz. U. nr 120, poz. 1256.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 grudnia 2004 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz. U. Nr 276, poz. 2738.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417.
- Świącicka D., Garboś S.: Aspekty metodyczne i legislacyjne monitoringu zawartości chloranów(III)/(V) w wodzie przeznaczony do spożycia. *Analityka* 2006, 2, 26-32.

Otrzymano: 26.06.2009

Zaakceptowano do druku: 02.10.2009