

离子色谱法测定包装饮用水中痕量亚硝酸盐和溴酸盐的分析方法

陈少芳¹, 莫海英², 欧天成¹, 罗轩¹

摘要: [目的] 建立大体积进样电导检测离子色谱法测定包装饮用水中痕量亚硝酸盐和溴酸盐的分析方法。[方法] 采用 Dionex Ionpac AS19 高容量分析柱, 以不同浓度的氢氧化钾溶液为淋洗液, 进样体积为 500 μL, 测定样品中的亚硝酸盐和溴酸盐含量。[结果] 亚硝酸盐和溴酸盐分别在 0~66 μg/L 和 0~100 μg/L 浓度范围内, 呈现良好的线性关系, 两者的相关系数分别为 0.999 7 和 0.999 8, 检出限分别为 0.13 μg/L 和 0.24 μg/L; 亚硝酸盐和溴酸盐在 3 种浓度测定的回收率分别为 88.2%~106.1% 和 91.1%~100.4%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.4%~4.5% 和 0.5%~4.4%。[结论] 该方法操作简单、环保、准确度和精密度好, 可应用于包装饮用水中痕量亚硝酸盐和溴酸盐的测定。

关键词: 亚硝酸盐; 溴酸盐; 痕量; 离子色谱法; 包装饮用水

Determinations of Trace Nitrite and Bromate in Packaged Drinking Water by Ion Chromatography
CHEN Shao-fang¹, MO Hai-ying², OU Tian-cheng¹, LUO Xuan¹ (1. Physicochemical Laboratory, Zhaoqing Center for Disease Control and Prevention, Zhaoqing, Guangdong 526060, China; 2. Health Laboratory, Huaiji Center for Disease Control and Prevention, Zhaoqing, Guangdong 526400, China). Address correspondence to CHEN Shao-fang, E-mail: gncdcchensf@163.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish an ion chromatography with large volume direct injection to determine trace nitrite and bromate in packaged drinking water. [Methods] The injection sample volume was set at 500 μL. The chromatographic separation was performed on Dionex Ionpac AS19 column with different concentrations of potassium hydroxide solution as eluent to determine trace nitrite and bromate in packaged drinking water. [Results] Regarding nitrite and bromate, good linear relationships were shown in the range of 0~66 μg/L and 0~100 μg/L respectively, and the correlation coefficients (*r*) were 0.999 7 and 0.999 8 respectively. The limits of detection were 0.13 μg/L and 0.24 μg/L respectively. The recovery rates for nitrite and bromate were tested at three different concentrations ranging from 88.2% to 106.1% and from 91.1% to 100.4% respectively, and the relative standard derivations were 1.4%~4.5% and 0.5%~4.4% respectively. [Conclusion] This method is simple, environmental-friendly, and highly efficient and accurate, and could be applied to the determinations of trace nitrite and bromate in packaged drinking water.

Key Words: nitrite; bromate; trace; ion chromatography; packaged drinking water

采用臭氧灭菌是国内包装饮用水生产行业的主要灭菌方式, 其目的是杀灭水中的细菌、去除水中的异味和臭味, 保证饮用水的安全。天然饮用水中不含溴酸盐, 当使用臭氧消毒时, 水中的溴化物与臭氧发生氧化反应生成溴酸盐。溴酸盐已被国际癌症研究中心(IARC)证明对实验动物有致癌作用, 并将其列

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.16301

[基金项目] 肇庆市科技创新计划项目(编号: 201504030114)

[作者简介] 陈少芳(1973—), 女, 本科, 学士, 副主任技师; 研究方向: 理化检验; E-mail: gncdcchensf@163.com

[通信作者] 陈少芳, E-mail: gncdcchensf@163.com

[作者单位] 1. 肇庆市疾病预防控制中心理化检验科, 广东 肇庆 526060; 2. 怀集县疾病预防控制中心检验科, 广东 肇庆 526400

为 2B 级潜在致癌物, 人体长期摄入溴酸盐可增加患癌风险, 世界卫生组织曾于 1993 年在《饮用水水质准则》中, 将其的限值定为 0.025 mg/L, 并于 2004 年修改为 0.01 mg/L。目前, 我国 GB 8537—2008《饮用天然矿泉水》、GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》及 GB 19298—2014《食品安全国家标准 包装饮用水》等标准中均规定溴酸盐的标准限值为 0.01 mg/L^[1-3]。亚硝酸盐是衡量水质是否受污染的重要指标之一, GB 8537—2008《饮用天然矿泉水》规定亚硝酸盐的标准限值为 0.1 mg/L^[3], 亚硝酸盐本身并不致癌, 但在人体胃酸等因素作用下易被还原成强致癌物质 N- 亚硝胺, 因此要积极开展饮用水中亚硝酸盐含量的监测工作^[4]。

目前, 对包装饮用水中溴酸盐和亚硝酸盐的测定

依据GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》进行, 分别采用离子色谱法和重氮偶合分光光度法进行。实验表明, 前者由于 BrO_3^- 与 Cl^- 的出峰时间较为相近, 以致 BrO_3^- 与 Cl^- 不能有效分离; 而后者采用分光光度法测定时, 需用到具有一定毒性的盐酸蔡乙二胺作为显色剂, 在测定过程容易受到试剂纯度和环境温度等因素的干扰, 导致测定误差。而且由于两者不能同时测定^[5-8], 也增加了实验人员的工作量。本文采用离子色谱法对包装饮用水中溴酸盐和亚硝酸盐同时进行测定, 避免了两个项目分开测定带来的繁琐, 从而节省实验人员的分析时间, 提高工作效率, 节约试剂的消耗量, 减少有毒有害试剂对环境的污染, 保护实验人员的身体健康。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 ICS-1100离子色谱仪(Thermo, 美国), 配EGC KOH淋洗液自动发生器, RFC30控制器, ASAS-300 4 mm自动再生抑制器, AS-DV50自动进样器, Dionex Ionpac AS19分析柱和Ionpac AG19保护柱, 变色龙7软件系统。0.22 μm水系针筒式微孔滤膜过滤器、Milli-Q Advantage A10超纯水器(Millipore, 美国)。

1.1.2 试剂 实验用水符合一级水标准(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。亚硝酸盐溶液标准物质GBW(E) 080223: 标准值330 mg/L; 溴酸盐溶液标准物质GBW08676: 标准值1 000 mg/L, 均由国家标准物质研究所提供。氢氧化钾淋洗液由自动发生器在线产生。

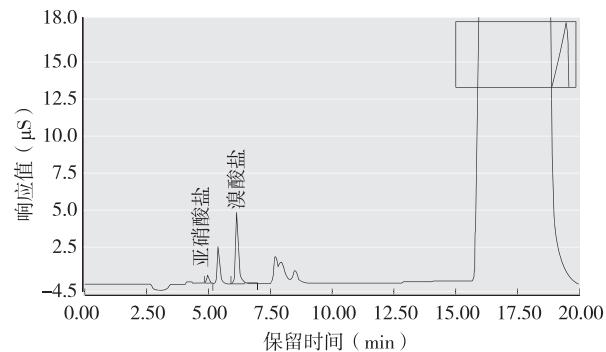
1.2 实验方法

1.2.1 梯度淋洗程序 初始浓度20 mmol/L, 保持8 min, 升至35 mmol/L; 保持7 min, 降至20 mmol/L; 保持5 min, 分析所需时间为20 min。淋洗液流量: 1.0 mL/min。抑制电流: 112 mA。进样体积: 500 μL。柱温: 30℃。

1.2.2 样品前处理 样品经0.22 μm水系针筒式微孔滤膜过滤器过滤后, 由AS-DV50自动进样器直接进样测定。

1.2.3 标准曲线制备 分别将亚硝酸盐和溴酸盐标准溶液用超纯水稀释成0.33 mg/L、1.00 mg/L标准使用液。吸取0.00、0.50、1.00、4.00、8.00、10.00、20.00 mL溴酸盐标准使用液和0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 mL亚硝酸盐标准使用液于100 mL容量瓶中, 加超纯水定容至刻度, 配制成亚硝酸盐浓度为0.00、1.65、3.30、13.20、26.40、33.00、66.00 μg/L和

溴酸盐浓度为0.00、1.00、5.00、10.00、40.00、80.00、100.00 μg/L的混合标准系列。标准色谱图见图1。



[注] 亚硝酸盐: 33.00 μg/L; 溴酸盐: 80.00 μg/L。

图1 亚硝酸盐和溴酸盐标准色谱图

2 结果

2.1 常规离子的干扰

在优化的色谱条件下, 在亚硝酸盐(33 μg/L)和溴酸盐(100 μg/L)的混合标准液中, 加入 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等4种饮用水中常规离子浓度为50 mg/L的混合液, 测定亚硝酸盐和溴酸盐的回收率分别为96.7%和97.5%, 表明这4种阴离子对测定无影响。

2.2 标准曲线与检出限

在仪器工作条件下, 对标准系列进行测定, 以待测物的峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标绘制标准曲线, 按基线噪音的3倍计算本方法的检出限。结果见表1。

表1 保留时间、线性回归方程、相关系数和检测限

待测物	保留时间(min)	线性回归方程	相关系数	检测限(μg/L)
亚硝酸盐	4.974	$\hat{y}=0.00184x-0.00145$	0.9997	0.13
溴酸盐	6.151	$\hat{y}=0.00784x-0.00675$	0.9998	0.24

2.3 加标回收率和精密度

随机抽取6份样品, 分别添加低、中、高3个浓度水平的混合标准液, 进行准确度和精密度试验, 各浓度平行测定6次, 计算加标回收率和相对标准偏差(RSD), 结果见表2和图2。结果表明, 亚硝酸盐的加标回收率为88.2%~106.1%, RSD为1.4%~4.5%; 溴酸盐的加标回收率为91.1%~100.4%, RSD为0.5%~4.4%。

2.5 实际样品的测定

按本方法对50份包装饮用水样品进行检测, 所有样品的亚硝酸盐含量均小于检出限, 除4份样品的溴酸盐含量小于检出限外, 其余样品的溴酸盐含量在1.13~3.79 μg/L之间, 色谱图见图3。

表2 加标回收率与相对标准偏差(RSD)

样品	亚硝酸盐				溴酸盐			
	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
1号样	<0.13	6.6	91.0	1.5	1.13	20.0	100.4	1.7
		16.5	95.2	1.9		60.0	97.0	0.8
		33.0	106.1	2.0		100.0	98.7	0.5
2号样	<0.13	6.6	91.4	1.4	<0.24	20.0	90.0	4.0
		16.5	95.6	2.9		60.0	94.9	2.0
		33.0	100.2	1.6		100.0	99.3	1.3
3号样	<0.13	6.6	89.5	4.2	1.22	20.0	95.6	4.4
		16.5	93.3	2.0		60.0	97.0	3.3
		33.0	97.8	1.8		100.0	99.3	1.8
4号样	<0.13	6.6	91.2	4.5	1.47	20.0	97.4	1.5
		16.5	96.4	1.8		60.0	98.0	3.1
		33.0	98.9	2.1		100.0	98.1	0.9
5号样	<0.13	6.6	90.2	3.0	1.50	20.0	98.7	2.4
		16.5	97.8	1.5		60.0	97.7	1.1
		33.0	95.0	1.9		100.0	99.2	1.4
6号样	<0.13	6.6	88.2	2.2	<0.24	20.0	91.1	1.6
		16.5	100.2	2.0		60.0	99.7	1.2
		33.0	106.1	1.4		100.0	96.0	1.0

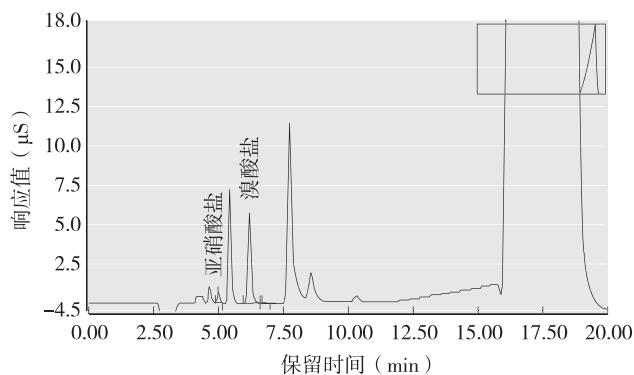


图2 加标样品色谱图

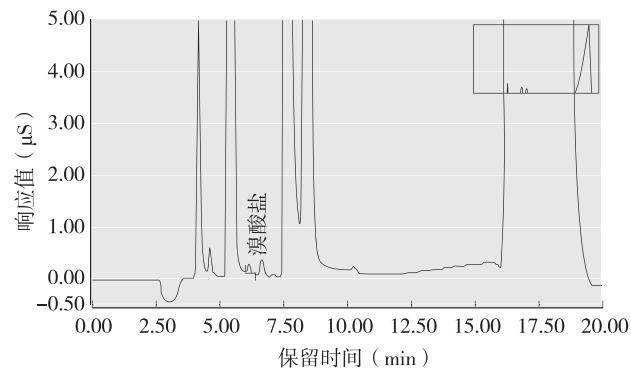


图3 包装饮用水色谱图

3 讨论

包装饮用水中的溴酸盐和亚硝酸盐均为极痕量，在测定两者的含量时，对分析柱的选择除了要求有较高的柱容量外，还需要对溴酸盐和亚硝酸盐具有较高

的灵敏度和较低的检出限。本方法采用的 IonPac AS19 是一款高容量，对氢氧根淋洗液选择性较好，主要用于分析卤素含氧酸和常见无机阴离子的色谱柱，其采用高容量树脂涂层优化色谱柱对溴酸盐的选择性^[5]。测定样品不需要浓缩，通过大体积进样，结合抑制型电导检测器，可满足包装饮用水中溴酸盐和亚硝酸盐痕量测定的要求。

离子色谱测定阴离子常用的淋洗液主要有碳酸根体系和氢氧根体系。本文采用氢氧根淋洗液体系，由于 OH^- 经过抑制器抑制后转变为水，避免了碳酸盐淋洗液体系电离成 H^+ 和 CO_3^{2-} 带来的污染，从而降低了背景电导和方法检出限、提高灵敏度，特别适合大体积进样时弱保留组分的分离及定量^[5]。同时以水电解在线产生高纯氢氧化钾淋洗液，可以减小梯度分析时的基线漂移，达到保留时间重现性好的效果。

包装饮用水的亚硝酸盐和溴酸盐含量较低，而共存离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等比测定组分大得多，因此需要选择合适的淋洗液浓度，使被测组分与共存离子有效分离。为选择最佳的淋洗液浓度，本实验分别采用 8、15、20 mmol/L 作为初始淋洗液浓度，对含有 F^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 BrO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等离子的合成水样进行测定，观察各离子的保留时间和分离度 (Rs)，当 $\text{Rs} > 1.5$ 时，相邻离子基线分离，能准确定量分析。试验表明，当淋洗液浓度为 20 mmol/L 时， NO_2^- 的保留时间为 4.974 min，与相邻离子 F^- 和 Cl^- 的分离度为 1.84 和 2.78； BrO_3^- 的保留时间为 6.151 min，与 Cl^- 的分离度为 8.63，其它阴离子之间的分离度虽然低，但不影响待测组分的色谱峰。此外，分别以 35、40、45 mmol/L 作为梯度程序的最高浓度试验，结果表明，除了对基线的信号响应值有明显的升高外，对待测物的离子色谱峰影响不大，因此选择最低淋洗液浓度。本方法采用 20 mmol/L 和 35 mmol/L 作为初始淋洗浓度和最高淋洗浓度。

本方法建立了离子色谱法对包装饮用水中痕量亚硝酸盐和溴酸盐测定的分析方法，检出限分别为 0.13 $\mu\text{g/L}$ 和 0.24 $\mu\text{g/L}$ 。采用大体积直接进样，Dionex Ionpac AS19 离子色谱柱分离，优化了氢氧化钾淋洗液的梯度洗脱程序，实现样品中亚硝酸盐和溴酸盐的同时测定，避免了两个项目分开测定带来的繁琐，省时，高效，适用于开展包装饮用水中痕量亚硝酸盐和溴酸盐的批量检测。

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

(下转第 1197 页)

- 炎症、肺部结构和肺功能的影响[J]. 中国呼吸与危重症监护杂志, 2014, 13(3): 295-299.
- [13] Hernandez M, Brickey WJ, Alexis NE, et al. Airway cells from atopic asthmatic patients exposed to ozone display an enhanced innate immune gene profile[J]. J Allergy Clin Immunol, 2012, 129(1): 259-261.e2.
- [14] Wu D, Tan W, Zhang Q, et al. Effects of ozone exposure mediated by BEAS-2B cells on T cells activation: a possible link between environment and asthma[J]. Asian Pac J Allergy Immunol, 2014, 32(1): 25-33.
- [15] Hunter DD, Wu Z, Dey RD. Sensory neural responses to ozone exposure during early postnatal development in rat airways[J]. Am J Respir Cell Mol Biol, 2010, 43(6): 750-757.
- [16] Schelegle ES, Walby WF. Vagal afferents contribute to exacerbated airway responses following ozone and allergen challenge[J]. Respir Physiol Neurobiol, 2012, 181(3): 277-285.
- [17] Wu W, Doreswamy V, Diaz-Sanchez D, et al. GSTM1 modulation of IL-8 expression in human bronchial epithelial cells exposed to ozone[J]. Free Radic Biol Med, 2011, 51(2): 522-529.
- [18] Hwang BF, Young LH, Tsai CH, et al. Fine particle, ozone exposure, and asthma/wheezing: effect modification by glutathione S-transferase P1 polymorphisms[J]. PLoS One, 2013, 8(1): e52715.
- [19] Ko FW, Tam W, Wong TW, et al. Effects of air pollution on asthma hospitalization rates in different age groups in Hong Kong[J]. Clin Exp Allergy, 2007, 37(9): 1312-1309.
- [20] Mortimer K, Neugebauer R, Lurmann F, et al. Air pollution and pulmonary function in asthmatic children: effects of prenatal and lifetime exposures[J]. Epidemiology, 2008, 19(4): 550-557.
- [21] Avdalovic MV, Tyler NK, Putney L, et al. Ozone exposure during the early postnatal period alters the timing and pattern of alveolar growth and development in nonhuman primates[J]. Anat Rec, 2012, 295(10): 1707-1716.
- [22] Auten RL, Gilmour MI, Krantz QT, et al. Maternal diesel inhalation increases airway hyperreactivity in ozone-exposed offspring[J]. Am J Respir Cell Mol Biol, 2012, 46(4): 454-460.
- [23] Auten RL, Foster WM. Biochemical effects of ozone on asthma during postnatal development[J]. Biochim Biophys Acta, 2011, 1810(11): 1114-1119.
- [24] Hunter DD, Wu Z, Dey RD. Sensory neural responses to ozone exposure during early postnatal development in rat airways[J]. Am J Respir Cell Mol Biol, 2010, 43(1): 750-757.
- [25] 魏明, 刘佳, 涂玲, 等. 低浓度臭氧暴露对哮喘大鼠支气管肺泡灌洗液炎症因子的影响[J]. 中国工业医学杂志, 2014, 27(3): 200-201.

(收稿日期: 2016-01-06)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 汪源; 校对: 洪琪)

(上接第 1193 页)

参考文献

- [1] 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] 食品安全国家标准 包装饮用水: GB 19298—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [3] 饮用天然矿泉水: GB 8537—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 赵龙爱, 徐厚坤, 厉华明, 等. 饮用水中亚硝酸盐限量要求及测定方法的探讨[J]. 职业与健康, 2010, 26(20): 2315-2317.
- [5] 王洁, 谢晓烽, 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.
- [6] 林玉娜, 卢玉棋, 刘莉治. 离子色谱法测定瓶(桶)装水中痕量亚硝酸盐[J]. 现代预防医学, 2008, 35(5): 933-934.
- [7] 沈霞芬, 孙月奇, 翁利丰. 离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐[J]. 现代科学仪器, 2008(2): 108-109, 113.
- [8] 李舒. 离子色谱法测定饮用水中亚硝酸盐和溴酸盐含量的变化[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(30): 18637-18639.

(收稿日期: 2016-04-07)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 汪源; 校对: 葛宏妍)