

高压离子色谱法快速测定饮用水中 溴酸盐和亚硝酸盐

Quickly determination of bromate and nitrite in drinking water by high pressure ion chromatography

陈景周^{1,2}李 樑^{1,2}黄少漫^{1,2}何 霜^{1,2}CHEN Jing-zhou^{1,2} LI Liang^{1,2} HUANG Shao-man^{1,2} HE Shuang^{1,2}

(1. 广州检验检测认证集团有限公司, 广东 广州 510000; 2. 国家加工食品质量检测中心, 广东 广州 510000)

(1. Guangzhou Inspection and Certification Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510000, China;

2. National Centre for Quality Inspection of Processed Food, Guangzhou, Guangdong 510000, China)

摘要:采用 Dionex Integrion 高压离子色谱仪和 Ionpac AS19 高容量分析柱,以自动发生装置在线产生 KOH 作淋洗液,通过抑制型电导检测器进行饮用水样品中溴酸盐和亚硝酸盐含量的测定。结果表明,目标物溴酸盐和亚硝酸盐在 5 min 内实现分离,其检出限分别为 0.46, 0.22 $\mu\text{g/L}$ 。溴酸盐和亚硝酸盐分别在 0~100, 0~50 $\mu\text{g/L}$ 呈良好的线性关系,其加标回收率分别为 98.6%~101.3%, 100.1%~106.0%, 相对标准偏差分别为 1.26%~4.12%, 1.69%~4.27%。该方法简便快速,灵敏准确、环保高效,适用于饮用水中痕量溴酸盐和亚硝酸盐的测定。

关键词:高压离子色谱;快速测定;溴酸盐;亚硝酸盐;饮用水

Abstract: A method of high pressure ion chromatography (HPIC) for quickly determining bromate and nitrite in drinking water was established. The contents of bromate and nitrite in the sample were determined by using Dionex Integrion high-pressure ion chromatograph, IonPac AS19 high-capacity analytical column and inhibition conductivity detector, with the eluent of KOH produced on-line by automatic generation device. The anions of bromate and nitrite could be separated by the method within 5 min with detection limits of 0.46 $\mu\text{g/L}$ and 0.22 $\mu\text{g/L}$ respectively. In the concentration range of 0~100 $\mu\text{g/L}$ for bromate and 0~50 $\mu\text{g/L}$ for nitrite, a good linear relationship was found. By adding standards to the water, the recovery of bromate and

nitrite was 98.6%~101.3% and 100.1%~106.0%, respectively, and the relative standard deviation was 1.26%~4.12% and 1.69%~4.27%. This method was simple, rapid, sensitive, accurate, efficient and environmentally friendly which was suitable to determinate the trace of bromate and nitrite in drinking water.

Keywords: high pressure ion chromatography (HPIC); quickly determination; bromate; nitrite; drinking water

天然饮用水实际上并不含有溴酸盐,但原水经臭氧消毒后,其中的溴化物便转化成溴酸盐,该物质已被归为 2 B 级潜在的致癌物。当人体终身饮用含 5.0, 0.5 $\mu\text{g/L}$ 溴酸盐的饮用水时,引起癌症的危险度分别达 10^{-4} , 10^{-5} ^[1-2]。目前,世界卫生组织和美国环境保护署严格规定饮用水中溴酸盐含量不得超过 0.01 mg/L^[3], GB 8537—2018, GB 19298—2014 及 GB 5749—2006 等也规定溴酸盐的限值为 0.01 mg/L。

亚硝酸盐广泛存在于自然环境中,是判定自然水体是否受污染的关键指标,其本身无致癌性,但会使低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,导致人体组织缺氧^[4];此外,在人体胃酸等因素作用下,亚硝酸盐容易被还原成亚胺,而亚胺具有强致癌性,会对人体造成危害^[5-6]。GB 2762—2017 规定:包装饮用水限量为 0.005 mg/L (以 NO_2^- 计),矿泉水限量为 0.1 mg/L (以 NO_2^- 计)。

目前,分别采用离子色谱法和重氮偶合分光光度法测定饮用水中的溴酸盐和亚硝酸盐含量^[7-9]。饮用水中溴酸盐为痕量,需浓缩处理或大体积进样,而 BrO_3^- 又易受氯离子干扰,常需延长分离时间以提高分离效果;而重氮偶合分光光度法需使用盐酸萘乙二胺试剂作为显色剂,因其具有一定毒性,且测定结果易受试剂、试验环境

作者简介:陈景周,女,广州检验检测认证集团有限公司助理工程师,硕士。

通信作者:何霜(1987—),女,广州检验检测认证集团有限公司高级工程师,硕士。E-mail: scutheshuang@163.com

收稿日期:2020-03-05

等条件影响,测定误差较大。离子色谱法因具有选择性强、检出限低、精密度高、快速简便、可同时测定多组分的特点,被广泛应用于水质中阴离子的分析^[6],但耗时长,难以满足检测行业高通量的需求^[10]。试验拟建立一种高压离子色谱法快速测定饮用水中痕量溴酸盐和亚硝酸盐含量,采用高压、在线发生梯度淋洗方式,缩短分析时间,避免分开测定的繁琐,以提高测定效率,节约成本,减少有毒有害试剂对环境、人员健康的影响,旨在为检测行业提供一种高效绿色的分析技术。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

溴酸盐标准溶液:Lot # 175381-16,1 000 mg/L(标定值),美国 O2si 公司;

亚硝酸盐标准溶液:Lot # 172055-45,1 000 mg/L(标定值),美国 O2si 公司;

超纯水:电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,美国艾科浦国际有限公司;

对氨基苯磺酰胺:分析纯,广州化学试剂厂;

盐酸 N-(1-萘)-乙烯二胺:分析纯,广州化学试剂厂;

0.22 μm 水系针筒式微孔滤膜过滤器:天津市津腾实验设备有限公司。

1.2 仪器与设备

离子色谱仪:Integrion HPIC 型,配有 KOH 在线电导淋洗液发生器、AERS-500 自动再生抑制器、阴离子电导检测器、AS-DV 自动进样器、Ionpac AS19 分析柱(4 mm $\times$ 250 mm)和 Ionpac AG19 保护柱(4 mm $\times$ 50 mm),美国 Thermo 公司;

超纯水器:Milli-Q Advantage A10 型,美国 Millipore 公司;

可见—紫外分光光度计:UV-2450 型,日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件 KOH 淋洗液梯度洗脱:0~6 min,浓度为 18 mmol/L;6~8 min,浓度为 32 mmol/L;8~12 min,浓度为 18 mmol/L。流速 1.8 mL/min;抑制器电流 143 mA;电导池温度 35 $^{\circ}\text{C}$;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;定量环进样体积 500 μL 。

1.3.2 标准曲线配制 分别将溴酸盐和亚硝酸盐标准溶液用超纯水稀释成 10.0 mg/L 标准使用液,分别吸取适量配制成溴酸盐质量浓度为 0.00,5.00,10.00,25.00,50.00,100.00 $\mu\text{g/L}$ 和亚硝酸盐质量浓度为 0.00,1.00,5.00,10.00,25.00,50.00 $\mu\text{g/L}$ 系列混合标准工作液。

1.3.3 样品试验 待仪器平衡基线 30~40 min 后,样品经 0.22 μm 水系针筒式微孔滤膜后直接通过自动进样器进样测定。为使试验方法具有测定痕量目标离子的真实性和实用性,在超纯水中添加一定浓度的 BrO_3^- 和 NO_2^- 作为模拟水样,进行精密度、回收率等方法学验证,同时监测生活中不同批次包装饮用水、矿泉水以及自来水的溴酸盐和亚硝酸盐含量。

1.3.4 数据处理 以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,通过仪器数据分析软件获取样品质量浓度。

2 结果与分析

2.1 分析条件的选择

试验方法采用高容量的 IonPac AS19 色谱柱,常用于卤素含氧酸和无机阴离子的分析测定,其对氢氧根淋洗液具有较高的适用性,柱压可高达 27.58 MPa,且经高容量树脂涂层优化的 AS19 色谱柱对溴酸盐有较高的选择性^[11],因此样品可直接进样测定,不需预先浓缩,同时结合抑制型阴离子电导检测器,满足饮用水中痕量溴酸盐和亚硝酸盐的检测需求。

随着流速的增加,泵压力明显升高,目标离子的保留时间明显缩短,分离效果下降;当增加淋洗液浓度时,目标离子的洗脱能力增强,其保留时间明显缩短,分离度降低。由表 1 可知,3 种分析条件均能实现溴酸盐和亚硝酸盐的分离测定,分离度 >1.5 ,综合分析时间、检测成本等方面考虑,条件 3 中 BrO_3^- 和 NO_2^- 离子在 5 min 内出峰,耗时最短,以此进行方法学验证。

2.2 线性关系与检出限

分别以 BrO_3^- 和 NO_2^- 的质量浓度为横坐标,对应其离子色谱峰峰面积为纵坐标,进行回归方程拟合计算。由表 2 可知, BrO_3^- 和 NO_2^- 在浓度范围内呈良好的线性关系,相关系数 $r \geq 0.999 5$;通过平衡条件进行基线测定,在 2 min 内响应值变化为 0.001 34 $\mu\text{S/min}$,检出限($S/N=3$)均满足痕量分析需求。

表 1 BrO_3^- 和 NO_2^- 的不同分析条件及结果

Table 1 Parameters and results of different analysis conditions of bromate and nitrite

项目	淋洗液浓度/ (mmol $\cdot$ L $^{-1}$)	流速/ (mL $\cdot$ min $^{-1}$)	压力/ MPa	BrO_3^- 保留 时间/min	NO_2^- 保留 时间/min	BrO_3^- 与 Cl^- 分 离度 R_1	Cl^- 与 NO_2^- 分离度 R_2
条件 1	10.0	1.0	13.65	8.29	12.25	4.64	7.22
条件 2	10.0	1.8	22.95	4.14	5.73	2.66	4.08
条件 3	18.0	1.8	22.95	3.08	3.98	2.06	3.10

表 2 BrO₃⁻ 和 NO₂⁻ 线性范围、线性回归方程、相关系数以及检出限

Table 2 The linear range, linear regression equation, correlation coefficient and detection limit of bromate and nitrite

目标离子	线性范围/(μg·L ⁻¹)	线性回归方程	相关系数 <i>r</i>	检出限/(μg·L ⁻¹)
BrO ₃ ⁻	0~100	<i>y</i> =0.000 81 <i>x</i> -0.000 58	0.999 8	0.46
NO ₂ ⁻	0~50	<i>y</i> =0.002 35 <i>x</i> -0.002 58	0.999 5	0.22

2.3 加标回收率和精密度

由表 3 可知,模拟水样中 BrO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的加标回收率分别为 98.6%~101.3%,100.1%~106.0%,相对标准偏差分别为 1.26%~4.12%,1.69%~4.27%,表明该方法的准确度较好。

2.4 干扰试验

由图 1 可知,饮用水中主要含有 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 等阴离子,F⁻ 和 NO₃⁻ 对目标物的测定无干扰,而目标物 BrO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的离子峰之间存有较为接近的 Cl⁻ 离子峰,因饮用水中含有一定量的氯化物,若大体积进样易对溴酸盐和亚硝酸盐的分离测定产生干扰,试验配制 BrO₃⁻ (5.00 μg/L) 和 NO₂⁻ (1.00 μg/L) 低质量浓度混合液,以及 BrO₃⁻ (100 μg/L) 和 NO₂⁻ (50 μg/L) 高质量浓度混合液,分别加入 Cl⁻ 质量浓度为 BrO₃⁻ 的 10,50,100,500 倍进行测定。

由表 4 可知,低质量浓度下,BrO₃⁻ 和 NO₂⁻ 基本不受 Cl⁻ 的干扰;高质量浓度下,当饮用水中 Cl⁻ 质量浓度高于 50.0 mg/L 时,BrO₃⁻ 和 NO₂⁻ 受 Cl⁻ 的干扰严重,分离效果下降,且测定结果的准确性也明显降低。将淋洗液浓度由 18 mmol/L 降至 15 mmol/L,其他条件参数保持不变,对受 Cl⁻ 干扰严重的水样进行再次测定,其结果分别为 99.6,50.3 μg/L,表明当 BrO₃⁻ 和 NO₂⁻ 受 Cl⁻ 干扰时,降低淋洗液浓度可提高分离度,从而提高测定的准确度。

2.5 亚硝酸盐的测定方法比较

由表 5 可知,高压离子色谱法和重氮偶合分光光度

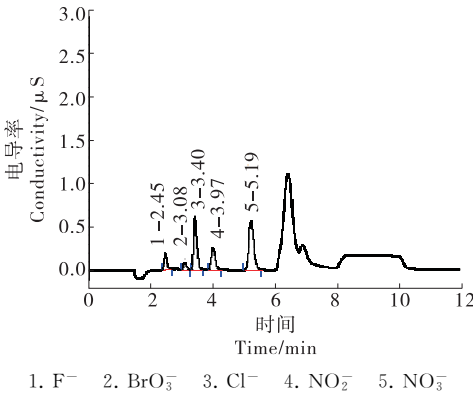


图 1 模拟水样色谱图(条件 3)

Figure 1 The chromatogram of simulated water (By analysis conditions three)

法的相对偏差<10%,但低含量时相对偏差较大。为进一步验证两种方法是否存在显著性差异,选取亚硝酸盐含量较低且相对偏差较大的模拟水样进行 *t* 检验,高压离子色谱法和重氮偶合分光光度法的平均值分别为 12.28, 13.06 μg/L,标准偏差分别为 0.59,0.66,*t*=2.16<*t*_{α,*f*}=2.23(α=0.05,*f*=10),故高压离子色谱法与重氮偶合分光光度法测定结果无显著性差异。

2.6 实际样品的测定

由表 6 可知,饮用水中均有检出溴酸盐,但含量<10 μg/L,亚硝酸盐含量大多低于检出限,其中不合格的占 13%,矿泉水中的溴酸盐和亚硝酸盐含量均符合相关国家标准要求。

表 3 模拟水样溴酸盐和亚硝酸盐加标回收率及精密度

Table 3 Recovery and precision of bromate and nitrite in simulated water (*n*=6)

目标离子	本底值/(μg·L ⁻¹)	加标量/(μg·L ⁻¹)	加标测定值/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
BrO ₃ ⁻	9.41	5.0	14.34	98.6	4.12
		10.0	19.54	101.3	1.87
		25.0	34.36	99.8	1.26
NO ₂ ⁻	11.92	5.0	17.14	104.4	4.27
		10.0	21.93	100.1	1.69
		25.0	38.42	106.0	2.94

表 4 氯离子对高、低质量浓度溴酸盐和亚硝酸盐的干扰试验
Table 4 Interference experiment of chloride ion to bromate and nitrite

倍数	低质量浓度混合液			高质量浓度混合液		
	Cl ⁻ 理论浓 度/(mg·L ⁻¹)	BrO ₃ ⁻ 质量浓 度/(μg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ 质量浓 度/(μg·L ⁻¹)	Cl ⁻ 理论浓度/ (mg·L ⁻¹)	BrO ₃ ⁻ 质量浓 度/(μg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ 质量浓 度/(μg·L ⁻¹)
10	0.05	4.96	1.06	1.00	99.7	50.4
50	0.25	4.94	1.07	5.00	99.8	50.9
100	0.50	4.83	1.01	10.0	99.0	50.1
500	2.50	4.82	1.04	50.0	86.2	42.9

表 5 高压离子色谱法与重氮偶合分光光度法测定亚硝酸盐对比
Table 5 Comparison between HPIC and diazo coupling spectrophotometry
for the determination of nitrite

方法	模拟水样	加标水平 1	加标水平 2	加标水平 3
高压离子色谱法	12.2	17.4	22.3	39.5
重氮偶合分光光度法	13.1	17.2	23.1	38.2
相对偏差/%	6.63	0.89	3.55	3.32

表 6 实际样品含量的测定结果
Table 6 Determination results of actual sample

样品	溴酸盐	亚硝酸盐	样品	溴酸盐	亚硝酸盐	样品	溴酸盐	亚硝酸盐
包装饮用水 1	0.85	<0.22	矿泉水 1	7.42	2.45	自来水 1	0.72	<0.22
包装饮用水 2	0.72	<0.22	矿泉水 2	0.79	<0.22	自来水 2	0.76	28.84
包装饮用水 3	3.64	<0.22	矿泉水 3	3.61	<0.22	自来水 3	0.85	<0.22
包装饮用水 4	6.54	<0.22	矿泉水 4	7.08	<0.22	自来水 4	0.81	<0.22
包装饮用水 5	0.92	23.72	矿泉水 5	0.93	<0.22	自来水 5	0.72	<0.22

3 结论

试验表明,高压离子色谱法快速测定饮用水中痕量溴酸盐和亚硝酸盐,其方法检出限低、回收率高、灵敏准确,绿色无污染;运用高压输液泵技术进行同时测定,可避免溴酸盐和亚硝酸盐分开测定的繁琐,弥补常压离子色谱法耗时长的缺点,满足大批量饮用水中痕量溴酸盐与亚硝酸盐的同时监测,符合检测行业高通量的需求,具有较大的实用价值和现实意义。而试验中高压离子色谱法是否适用于饮用水中常量无机阴离子的同时快速测定,有待进一步研究。

参考文献

[1] MICHAISKI R. Inorganic oxyhalide by products in drinking water and ion chromatographic determination methods [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2005, 14(3): 258.
[2] 杨敏, 谢静, 王红斌, 等. 离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐及常规阴离子含量[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 219-222.
[3] 厉文辉, 高丽红, 李仁勇, 等. 高压离子色谱法快速测定饮用水中三种消毒副产物[J]. 分析化学, 2019, 47(4):

640-641.
[4] 刘晓军, 蔡玉文, 胡强, 等. 食品中亚硝酸盐检测方法研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 239-242.
[5] 廖楠. 离子色谱法测定地表水中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 现代农业科技, 2017, 5(3): 160-161.
[6] 宋小卫, 高立红, 史亚利, 等. 高压离子色谱法快速测定饮用水中 7 种无机阴离子[J]. 色谱, 2016, 34(10): 968-971.
[7] 闫坤朋, 牛成洁, 宋志文, 等. 重氮偶联法测定水中亚硝酸盐氮的改进[J]. 中国环境监测, 2018, 34(3): 118-122.
[8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 8538—2016 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
[9] 李舒. 离子色谱法测定饮用水中的亚硝酸盐和溴酸盐含量的变化[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(30): 18 637-18 639.
[10] ZHU Bing-hui, ZHONG Zhi-xiong, YAO Jing. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1 118(1): 106-110.
[11] 陈少芬, 莫海英, 罗轩, 等. 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[J]. 环境与职业医学, 2016, 33(12): 1 191-1 197.