

明显高于其他经营场所,提示相关部门应重视食品尤其是灌肠类肉制品中红色2G色素的监管,集贸市场应成为监管重点。

3.3 建议

在用HPLC法检测红色2G色素时发现,其色谱峰的保留时间与我国食品添加剂允许使用品种诱惑红极为接近,在参数设置不当时可能会导致2种色素被错判,极有可能报告为诱惑红假阳性。为此,在加强红色2G色素监管并将其纳入食品中禁用物质监测体系时,有必要首先对现有色素检测方法进行规范化。

参考文献

[1] European Food Safety Authority. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on the food colour Red 2G (E128) based on a

request from the Commission related to the re-evaluation of all permitted food additive [EB/OL]. [2013-03-12]. <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/515.htm>.

- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [3] 李静娜,肖永华,张怡,等. 高效液相色谱法测定肉制品中红色2G色素[J]. 中国食品卫生杂志,2013,25(1):40-43.
- [4] Zalacain A, Ordoudis A, Blazquez I, et al. Screening method for the detection of artificial colours in saffron using derivative UV-Vis spectrometry after precipitation of crocetin [J]. Food Addit Contam, 2005, 22:607-615.
- [5] FENG F, ZHAO Y S, YONG W, et al. Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography, 2011, 879:1813-1818.
- [6] Edwards C N, Combes R D. Studies on the mutagenicity of commercial preparations of the food colour Red 2G after purification or oxidation [J]. Mutat Res, 1983, 117(1):127-134.

实验技术与方法

亚硝酸盐-紫外吸收光谱法测定水中的游离氯

刘向华,石允生

(枣庄市市中区疾病预防控制中心,山东 枣庄 277101)

摘要:目的 研究亚硝酸盐-紫外光谱法测定生活饮用水中游离氯含量的分析方法。方法 向含游离氯的水样管中加入1.0 ml 亚硝酸钠溶液($\rho = 5 \text{ g/L}$)作用30 min,依次加入1.0 ml 氨基磺酸溶液($\rho = 10 \text{ g/L}$)和1.0 ml 盐酸($c = 1.0 \text{ mol/L}$)制备样品溶液,以硝酸盐氮标准溶液制备标准溶液,在220 nm 波长下同时测定样品管和标准管的吸光度值,并以此计算出水样中游离氯的含量。结果 亚硝酸钠将水中的游离氯定量地还原成了硝酸盐,其生成的量与游离氯的含量成正比($r = 0.9998$),并呈等摩尔关系。方法中加入的氨基磺酸消除了过量的亚硝酸盐对测定结果的影响。在室温下,可直接取澄清水样按本法检测水中游离氯的含量。本法灵敏度为:0.05 mg/L, RSD 为1.43% ~ 10.00%,回收率为94.23% ~ 103.20%。结论 本法可用于测定生活饮用水中的游离氯的含量。

关键词:生活饮用水; 游离氯含量; 亚硝酸盐; 硝酸盐; 紫外吸收光谱法

中图分类号:R123.1;R155.5 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)04-0350-05

Nitrite-Ultraviolet absorption spectrometry for the determination of free chlorine in drinking water

LIU Xiang-hua, SHI Yun-sheng

(Zaozhuang Center for Diseases Control and Prevention, Shandong Zaozhuang 277101, China)

Abstract: Objective To establish a method for nitrite-UV spectrometry determination of free chlorine in drinking water.

Methods 1.0 ml sodium nitrite solution ($\rho = 5 \text{ g/L}$) was added into water sample containing free chlorinerole, reacted for 30 min, and added 1.0 ml sulfamic acid solution ($\rho = 10 \text{ g/L}$) and 1.0 ml hydrochloric acid ($C = 1.0 \text{ mol/L}$). Samples were detected for absorbance value at 220 nm wavelength with nitrate nitrogen as standard, and free chlorine content was calculated. **Results** Sodium nitrite was quantitatively oxidized by free chlorine into nitrate which showed an equimolar relationship ($r = 0.9998$). Sulfamic acid eliminated the influence of excessive nitrite. This method could be applied for direct determination of water sample at room temperature. The limit of quantification was 0.05 mg/L with RSD 1.43% ~

10.00%, the recovery was 94.23% ~ 103.20%. **Conclusion** This method could be used for the determination of free chlorine in drinking water.

Key words: Drinking water; free chlorine; nitrite; nitrate; UV absorption spectrum

饮用水中游离氯的含量是生活饮用水重要的安全指标。目前游离氯含量分析方法主要有二乙基对二胺(DPD)可见分光光度法、四甲基联苯胺比色法^[1-4]、反向流动注射-分光光度法^[5]、抗坏血酸紫外褪色分光光度法^[6]、催化过氧化氢(H₂O₂)氧化品红的褪色吸光度法^[7]、催化过氧化氢氧化副玫瑰苯胺的褪色反应法^[8]、硫氰酸汞吸光光度法^[9],这些方法均使用了显色剂和进口或进口分装的DPD,但所用试剂对人体具有致癌风险^[10]。用荧光猝灭法^[11]、HPLC-UV法^[12]和离子色谱法^[13]检测游离氯含量具有灵敏度高的特点,但仪器昂贵,不适于推广。为此作者于2010年5月—2012年12月研究了亚硝酸钠还原水中的游离氯,其生成的硝酸盐与游离氯的含量成定量关系。根据硝酸盐在紫外波长下具有强烈吸收的性质^[14],对水中的游离氯实施定量检验。本法操作简便,所用试剂易得、对人体安全,灵敏度和精密度和准确度可靠,结果满意,现报告如下。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

紫外分光光度计(UV759S,上海精密科学仪器有限公司)。

亚硝酸钠溶液($\rho = 5 \text{ g/L}$)、游离氯标准溶液($\rho = 1\ 000 \text{ }\mu\text{g/ml}$)、硝酸盐氮标准溶液($\rho = 1\ 000 \text{ }\mu\text{g/ml}$)、氨基磺酸($\rho = 10 \text{ g/L}$)、盐酸($c = 1.0 \text{ mol/L}$)。

1.2 方法

1.2.1 样品管的制备

取澄清水样 50 ml 于比色管中 [$V = (50 \pm 0.1) \text{ ml}$], 加入 1.0 ml 亚硝酸钠溶液, 充分混匀, 室温静置 30 min 后, 再依次加入 1.0 ml 氨基磺酸溶液和 1.0 ml 盐酸, 混匀。同时取 50.0 ml 二级实验室用水, 以相同步骤制取试剂空白管。

1.2.2 空白水样管的制备

取水样 50 ml 于比色管中 [$V = (50 \pm 0.1) \text{ ml}$], 依次加入 1.0 ml 氨基磺酸溶液和 1.0 ml 盐酸, 充分混匀后室温静置 30 min。首先估计水样中余氯含量, 若余氯含量 $> 10 \text{ mg/L}$ 时, 则取水样用二级实验室用水稀释, 使其含量 $\leq 10 \text{ mg/L}$ 。若水样浑浊, 应先以定性滤纸过滤, 除去杂质后再制取空白水样管。

1.2.3 标准系列的制备

分别吸取硝酸盐氮标准溶液 0.0、0.25、0.5、

1.0、2.0、5.0、10.0、15.0 ml 于 8 支比色管中 [$V = (50 \pm 0.1) \text{ ml}$], 加二级实验室用水至刻度后加入 1.0 ml 亚硝酸钠溶液, 充分混匀, 室温静置 30 min 后, 再依次加入氨基磺酸溶液和盐酸各 1.0 ml, 混匀。

1.2.4 测定吸光度

在 220 nm 波长下, 以 1 cm 比色杯, 二级实验室用水调零, 测定各管的吸光度值。

1.2.5 绘制标准曲线

以标准系列管测得的吸光度值为纵坐标, 其对应硝酸盐氮含量为横坐标绘制标准曲线。

1.2.6 计算

$$\rho(\text{Cl}_2)/(mg \cdot l^{-1}) = \frac{(A - A_{01} - A_{02}) \times 5.06 \times 1000}{1000}$$

式中: $\rho(\text{Cl}_2)$ 为游离氯含量, mg/L ; A 为样品管在标准曲线上的硝酸盐氮查得量, $\mu\text{g/ml}$; A_{01} 为空白水样管在标准曲线上的硝酸盐氮查得量, $\mu\text{g/ml}$; A_{02} 为试剂空白管在标准曲线上的硝酸盐氮查得量, $\mu\text{g/ml}$; 5.06 为硝酸盐氮换算为余氯的系数。

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸钠还原剂的选择

在向游离氯溶液 ($n = 0.14 \text{ mmol}$) 中加入亚硝酸钠 ($n = 0.28 \text{ mmol}$) 作用 3 min 后, 其混合液不再使淀粉碘化钾试纸变色, 也不再使品红溶液褪色, 也未再检出游离氯 ($n < 0.001 \text{ mmol}$)。而以加入同量的亚硫酸钠、草酸作还原剂后, 仍能检出游离氯 ($n > 0.1 \text{ mmol}$)。表明, 只有亚硝酸钠能够完全还原游离氯, 其反应式为^[15]: $\text{Cl}_2 + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{HCl}$ 。故本法选择亚硝酸钠溶液作为还原剂, 其加入量应大于游离氯的含量。

2.2 游离氯与氧化产物的定量关系

2.2.1 相关性研究

按本法测试已知游离氯(以 Cl_2 计)的系列溶液, 测出的硝酸盐氮的增量与所对应的游离氯浓度的关系见图 1。游离氯与氧化产物(硝酸盐氮)的增量呈正相关 ($r = 0.9998$)。

2.2.2 余氯与生成物的定量关系试验

按本法向已知游离氯含量 ($n = 0.0500 \text{ mmol}$) 的纯水溶液加入亚硝酸钠溶液后, 再按国标法^[14]测出硝酸盐氮的含量为 $(0.0500 \pm 0.0003) \text{ mmol}$ 。其结果与游离氯的量相等 ($t = 0.000, P > 0.05$) (样本均数与总体均数差的 t 检验结果, 没有特殊说明时下同)。表明水中 1 mmol 的游离氯与过量的亚硝

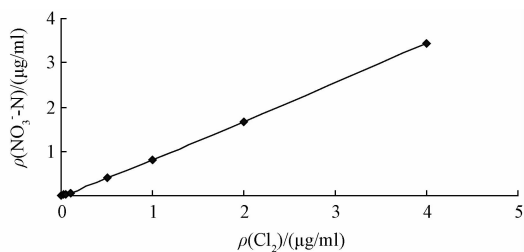


图1 游离氯与生成物的相关性

Figure 1 Correlation of free chlorine and the resultants

酸钠作用后,生成量1 mmol的硝酸盐氮。

2.2.3 余氯对亚硝酸盐的氧化效率试验

向6种已知不同余氯含量的纯水溶液中加入等摩尔量的亚硝酸钠溶液后,测定的氧化效率100.09% ± 0.15%。说明,彼此相互反应完全。

综合本项研究,以生成的硝酸盐氮的增量来计算水样中游离氯的含量是正确的。

2.3 波长的选择

测定硝酸盐氮标准溶液紫外吸收曲线见图2。结果表明,最大吸收波长为220 nm。故本法选择的测定波长为220 nm,以下也均是在该波长下实施的研究。

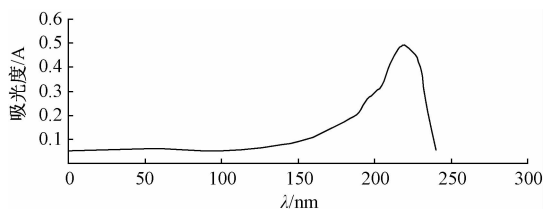


图2 硝酸盐氮标准溶液紫外吸收曲线

Figure 2 The UV absorption spectrum of nitrate standard solution

2.4 干扰因素及消除

2.4.1 化学干扰及消除

2.4.1.1 化学干扰

在已知含余氯($\rho = 5.83 \text{ mg/L}$)的现实水样中,分别加入10.00 ~ 250.00 mg/L的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 后,再按本法测定余氯值。除 NO_3^- 使测定的余氯值偏高(17.22 ~ 29.17 mg/L) ($t = 15.232, P < 0.001$)外,其余阴阳离子不干扰本法的测定。

2.4.1.2 化学干扰的消除

对已知含硝酸盐氮($\rho = 1.20 \text{ mg/L}$)和游离氯($\rho = 2.60 \text{ mg/L}$)含量的水样,重新按本法和“1.2.2”步骤的方法测试了水样中的游离氯含量。前者测试的游离氯值 $\rho = [(2.61 \pm 0.02) \text{ mg/L}]$ 与已知的游离氯值相同($t = 1.118, P > 0.20$),而后者测出的游离氯结果 $[\rho = (8.69 \pm 0.02) \text{ mg/L}]$ 高于已知值($t = 480, P < 0.001$)。故本法设置的空白样

品管,消除了原水样中硝酸盐的本底干扰。

2.4.2 物理干扰及消除

测定了浑浊度分别为0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 NTU的已知游离氯($\rho = 2.00 \text{ mg/L}$)含量的纯水溶液。其实测的游离氯结果,除前2管的游离氯值 $[\rho = (2.02 \pm 0.03) \text{ mg/L}]$ 与已知值相同($t = 1.023, P > 0.20$)外,其余各管的测得值 $[\rho > (4.25 \pm 0.04) \text{ mg/L}]$ 均高于已知值($t = 21.621, P < 0.001$),表明水中的悬浮颗粒物对本法有严重干扰。故设置了对浑浊的水样先以定性滤纸滤除沉淀物的方法。

2.5 环境因素的影响及消除

2.5.1 pH值的影响

在不同pH值下,测试已知余氯($\rho = 5 \text{ } \mu\text{g/ml}$)的游离氯含量,结果见图3。表明,当 $\text{pH} > 5.0$ 时,实测值 $[\rho = (5.03 \pm 0.01) \text{ mg/L}]$ 与已知值相同($t < 1.724, P > 0.10$)。现实中水样的 $\text{pH} > 6.0$,故在测定游离氯含量时,可直接使用本法,无需再调节水样的酸碱度。

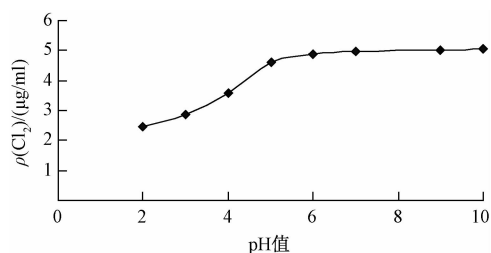


图3 不同pH值下的余氯结果

Figure 3 Residual chlorine results under different pH values

2.5.2 温度对本法测定余氯的影响试验

在不同温度下使用本法测定已知游离氯($\rho = 6.00 \text{ mg/L}$)的溶液,结果见图4。表明,在常温下,可直接使用本法测定水样中的游离氯含量。

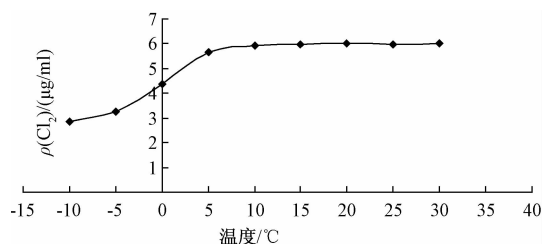


图4 温度对本法测定结果的影响

Figure 4 Effect of temperature on the results of this method

2.5.3 作用时间对结果的影响试验

对已知游离氯($\rho = 5.00 \text{ mg/L}$)的水样,加入反应试剂,在pH值6~8、室温(20 °C)下,静置不同时间后,测定的游离氯结果为:静置时间 $> 1 \text{ min}$ 时:测得值 $[\rho = (5.01 \pm 0.01) \text{ mg/L}]$ 与已知值相同($t =$

1.101, $P > 0.05$)。表明在实际应用中,加入试剂后可以待仪器预热后实施测定。

2.6 加入的试剂的影响

2.6.1 氨基磺酸溶液

6种含量分别为:0.0、0.1、0.2、0.4、0.6、1.0 g/L的氨基磺酸溶液吸光度结果为: 0.005 ± 0.002 ($t < 0.035, P > 0.05$) (两样本均数的 t 检验结果,下“2.6.2”、“2.6.3”、“2.6.4”同此法检验)。表明,氨基磺酸对本法不产生干扰。

2.6.2 亚硝酸钠的消除试验

测定了加入氨基磺酸溶液前的亚硝酸钠 ($\rho = 0.10$ g/L) 盐酸 ($c = 0.02$ mol/L) 溶液吸光度结果为: >2 ,加入后结果为(0.021 ± 0.03)。二者结果明显不同 ($t = 15.234, P < 0.001$)。表明,氨基磺酸消除了亚硝酸盐的干扰。反应方程式^[15]为 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。

2.6.3 盐酸加入顺序对测定结果的影响

以“亚硝酸钠→氨基磺酸→盐酸”顺序制备的混合液的吸光度值(0.024 ± 0.002)低于以“亚硝酸钠→盐酸→氨基磺酸”顺序制备的混合液的吸光值(0.182 ± 0.003) ($t = 14.321, P < 0.001$),其结果见图5。表明,向作用液中最后加入盐酸溶液不仅会促进亚硝酸钠的降解,而且显著降低了试剂空白值。

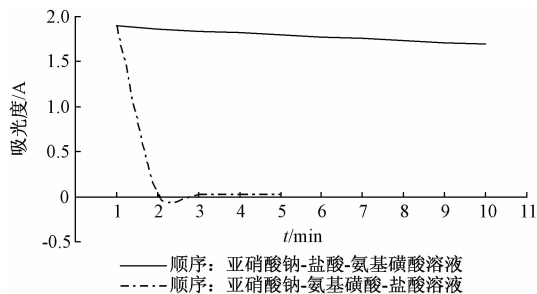


图5 盐酸对亚硝酸钠-氨基磺酸化学反应的影响

Figure 5 Effect of hydrochloric acid on chemical reaction of sodium nitrite-amino sulfonic acid

2.6.4 盐酸浓度对吸光度的影响

0.02 mol/L的盐酸溶液吸光值(0.021 ± 0.002)小于浓度 > 0.04 mol/L的盐酸溶液的吸光度值(0.052 ± 0.003) ($t = 5.142, P < 0.001$)。表明本方法中使用的盐酸溶液浓度应为0.02 mol/L。

2.7 精密度测定

对3份含游离氯不同的水样,按本法测定的RSD为1.43%~10.00%,见表1。表明低浓度的游离氯溶液测定的精密度高。

2.8 回收率测定

向3份样品中分别加游离氯标准溶液,测定回收率为94.23%~103.20%,见表2。表明回收率结果符合检测方法要求^[14]。

表1 精密度测定结果

Table 1 The results of precision test

样品号	测定值/(mg/L)	\bar{x} /(mg/L)	s	RSD/%
1	0.08~0.10	0.10	0.01	10.00
2	2.25~2.54	2.38	0.009	4.20
3	8.21~8.57	8.40	0.12	1.43

表2 回收率测定结果

Table 2 Determination results of sample recovery rate

本底值/(mg/L)	加标量/(mg/L)	测得值/(mg/L)	回收率/%
0.12	0.52	0.61	94.23
	4.02	4.01	96.77
1.35	0.52	1.86	98.08
	4.02	5.50	103.23
5.69	0.52	6.22	101.92
	4.02	9.58	96.77

2.9 灵敏度测定

测定20次空白水溶液的结果为(0.05 ± 0.01) mg/L。

2.10 比较试验

将本法与国家标准方法^[14]作配对试验,测定25份样品,两种方法测定结果相同 ($t = -0.406, P > 0.05$, 配对 t 检验结果)。

3 结论

采用以过量的亚硝酸钠为还原剂,以硝酸盐氮的增量为计算依据的测定水中游离氯含量的方法,操作简便、试验过程安全、灵敏度符合要求、精密度和准确度可靠,完全可用于测定水中的游离氯含量。

参考文献

- [1] 曹连城. DPD光度法测定水中的余氯[J]. 环境工程, 2003, 21(1): 65.
- [2] Karpov O, Ukolov A, Garafutdinov, A. Measurement methods and problems in the reproduction of mass concentrations of total and free chlorine in natural and industrial water media [J]. Measurement Techniques, 2012, 54(11): 1291-1297.
- [3] SHI L S, LI W J, WANG F. Experimental Study of a Closed System in the Chlorine Dioxide-Iodine-Malonic Acid-Sulfuric Acid Oscillation Reaction by UV-vis Spectrophotometric Method [J]. Journal of Solution Chemistry, 2009, 38(5): 571-588.
- [4] Farooq S, Hashmi I, Qazi A, et al. Monitoring of Coliforms and chlorine residual in water distribution network of Rawalpindi, Pakistan [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 140(1): 339-347.
- [5] 王镇浦. 反向流动注射-分光光度法测定水中痕量余氯的研究[J]. 分析实验室, 2000, 19(1): 13-15.
- [6] 李梦耀, 刘小莉, 车红荣. 抗坏血酸紫外褪色分光光度法测水中余氯[J]. 分析实验室, 2006, 25(5): 110-112.
- [7] 张文德. 一种高灵敏度测定水中游离氯的新方法[J]. 分析化学, 1994, 2(11): 1145-1147.
- [8] 刘馨桦. 一种高灵敏度测定水中游离氯的新方法[J]. 广西预防医学, 2001(4): 204-206.

- [9] 白林山,仇近. 硫氰酸汞吸光光度法同时测定水中微量氯离子及余氯[J]. 理化检验:化学分册,2001,37(6):251-252.
- [10] 王延吉. 化工产品手册—有机化工原料[M]. 5版. 北京:化学工业出版社,2008:542-543.
- [11] 高甲友,张智敏,阮云国. 荧光猝灭法测定自来水中痕量余氯[J]. 冶金分析,1997,17(4):23-24.
- [12] 赵普琇. 工业用水中游离氯和总氯测定方法的改进[J]. 化学工程与装备,2009(12):149-150.
- [13] 石允生. 离子色谱法测定饮用水中的余氯[J]. 卫生研究,2012,41(5):858-861.
- [14] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.5—2006 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [15] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 3版. 上海:上海科学技术出版社,1994:1069.

《中华疾病控制杂志》2013年度征稿征订启事

《中华疾病控制杂志》于1997年创刊,是中华预防医学会和安徽医科大学主办,国家卫生部主管的医学学术期刊。本刊为全国预防医学、卫生学类中文核心期刊,国家科学技术部中国科技论文统计源期刊,中国科技核心期刊,中华预防医学会系列杂志优秀期刊和安徽省优秀科技期刊。

《中华疾病控制杂志》刊登内容:急、慢性传染病、慢性非传染性疾病、伤害预防与控制、寄生虫病、地方病、营养缺乏病及临床各科多发病的防治经验和研究成果;环境医学、工业卫生、学校卫生、计划生育、先天性缺陷等方面的研究成果;与疾病控制关系密切的微生物学,消毒、杀虫和灭鼠,卫生统计和社会医学等方面的科研论著,实践经验,新理论,新技术,新方法;有指导意义的述评,专题讲座,以及反映国内外相关学科重要进展的综述。主要栏目:专稿、论著、方法学、综述、短篇论著、经验交流等。

本刊2013年继续由各地邮政局在全国统一征订发行,请有关单位和个人直接到当地邮政局办理。邮发代号26-155,国外发行BM3686。本刊为月刊,每月10日出刊,大16开本,每期96页,每册定价10元,全年120元(含邮寄费),刊号CN34-1304/R,ISSN 1674-3679,国内外公开发行。

本刊同时自办发行,如错过邮局订阅,可直接向本刊编辑部订阅,请从邮局汇款,需开发票者请汇款时说明。

联系人:杨文忠 电话/传真:0551-65161171 网址:www.zhjbkz.cn

E-mail: zhjbkz@126.com 邮编 230032

地址:安徽省合肥市梅山路81号,安徽医科大学《中华疾病控制杂志》编辑部