



ISSN 1001-5914
CN 12-1095/R
CODEN HYJZAR

环境与健康杂志®



HUANJING YU JIANKANG ZAZHI

2011年5月 第28卷 第5期

May 2011 Vol.28 No.5

JOURNAL OF ENVIRONMENT AND HEALTH

中华人民共和国卫生部主管
中华预防医学会 主办
天津市疾病预防控制中心

本刊荣获卫生部首届优秀期刊奖

中文核心期刊

科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)

生物医学核心期刊

中国科学引文数据库收录期刊

美国《化学文摘(光盘版)》(CA on CD) 收录期刊(进入千刊表)

美国《剑桥科学文摘(自然科学)》[CSA(NS)中的10个分文摘] 收录期刊

俄罗斯《文摘杂志》(AJ, VINITI) 收录期刊

英国《Global Health》和《农业与生物科学研究中心文摘》(CABA)

数据库收录期刊

《日本科学技术文献数据库》(JST) 收录期刊

美国《乌利希期刊指南》(Ulrich Pd) 收录期刊

英国《国际农业与生物科学研究中心数据库》(CABI) 收录期刊

《西太平洋地区医学索引》(WPRIM) 收录期刊

荷兰爱思唯尔公司《斯高帕斯数据库》(Scopus) 收录期刊

波兰《哥白尼索引》(IC) 收录期刊

ISSN 1001-5914



05>

9 771001 591002

中华预防医学会系列杂志
SERIAL JOURNAL OF CHINESE PREVENTIVE MEDICINE ASSOCIATION

5

2011

技术与方法

- 室内空气中四氟苯菊酯的气相色谱-电子捕获器测定法 董静静, 张明, 赵桂平, 等 (425)
- 工作场所空气中丙烯酰胺的气相色谱测定法 孔飞, 杨绪廷, 郑秀娥, 等 (427)
- 沸石的载钴改性及对含氟水的除氟效果研究 黄丽玫, 陈红红, 毋福海, 等 (429)
- 水中痕量铜的 SBA-15 修饰碳糊电极溶出伏安测定法 杨振兴 (433)
- 水中四乙基铅的氢化原子吸收测定法 公丕峰 (435)

实践与分析

- 环孢霉素 A 对小鼠精原细胞增殖率影响的体外研究 金玉姬, 潘晓燕, 李质馨, 等 (437)
- 碲化镉量子点在小鼠血液和肝脏中的代谢特征 于秋红, 刘裕婷, 韩莹, 等 (438)
- 陇南铅锌矿周边地区所产茶叶的金属元素分布调查 周晶, 侯言东, 聂融 (440)
- 北京市某高校室内环境调查 邓高峰, 王志勇, 李增和, 等 (441)
- 北京市东郊空气中真菌与花粉的调查 郝廷, 鲍亚丽, 乔秉善 (444)
- 2010 年天津市居民生活饮用水放射性水平调查 张继勉, 王效杰, 薛顶峰, 等 (446)
- 3 种 B 族维生素的高效液相色谱测定法 刘红英 (448)

卫生标准

- 火葬殡仪馆卫生防护距离标准研究 张伟, 肖成龙, 窦燕生, 等 (450)

监督监测

- 海西州农村牧区寄宿制学校生活饮用水卫生学调查 姜占元 (386)
- 南昌市蔬菜中有机磷农药残留调查 宋迎春, 周鸿, 姜芸 (403)
- 2007—2010 年某市部分医院环境卫生学调查 王秀英, 王福才, 张秋芬 (406)
- 2010 年光泽县公共场所环境卫生监测 王晓斌 (453)
- 天津蓟县游泳池水微生物学监测 王艳玲, 赵志武, 于凤泰, 等 (455)
- 2010 年廊坊市售蔬菜有机磷农药残留状况调查 张丽云, 刘丽, 张勉 (457)

工作交流

- 蒸气相与液相比对化妆品中甲醇蒸出率的影响 张卫国, 郭华, 汪思顺, 等 (454)
- 环境水体中痕量铅的螯合-沉淀-分光光度测定法 傅政, 王治科 (456)
- 饮用水中 4 种消毒副产物的大体积进样离子色谱测定法 崔悦, 张桃英, 屈飞飞, 等 (458)
- 花生中镉的火焰原子吸收测定法样品前处理的改进 刘同英, 许美玲, 张立东, 等 (459)

综述

- 分子生物学中报告基因的主要类型及应用现状 刘广文, 苏旭, 丁建清, 等 (460)
- 极低频电磁场和射频电磁辐射对人体健康影响的研究进展 郭庶, 彭晓武, 刘芸, 等 (463)
- 4-(甲基亚硝胺基)-1-(3-吡啶基)-1-丁酮接触生物标志物的研究进展 王家俊, 蒋举兴, 者为, 等 (466)

专业信息

- IARC 新公布 927 种有害因素对人类致癌性评价 刘跟生, 巩泉泉, 曾涛 (449)

读者·作者·编者

- 本刊关于授予论文作者继续医学教育学分的启事 本刊编辑部 (396)

本刊稿约见本卷第 1 期第 93 页

(本期责任编辑: 杜宇欣 英文编审: 白雪涛 责任排版: 邢鑫森)

【工作交流】

饮用水中 4 种消毒副产物的大体积进样离子色谱测定法

崔悦, 张桃英, 屈飞飞, 赵连佳

北京市海淀区疾病预防控制中心理化检验科, 北京 100094

关键词: 大体积进样; 色谱法; 离子交换; 饮用水; 消毒副产物

中图分类号: O657.7 文献标志码: C 文章编号: 1001-5914(2011)05-0458-02

笔者采用大体积进样, 通过优化离子色谱条件建立饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐、溴化物的同时测定方法。主要仪器为 ICS-1500 型离子色谱仪, AS40 型自动进样器、DS6 型电导检测器、IonPac AS23 阴离子分析柱 (4 mm×250 mm), IonPac AG23 保护柱 (4 mm×50 mm)、ASRS300 型阴离子抑制器、Chromeleon 6.80 色谱工作站均购自美国 Dionex 公司。亚氯酸钠标准品 (纯度为 80%, 美国 Sigma 公司), 氯酸钠标准品 (纯度 99%, 美国 Sigma 公司), 溴酸盐标准储备液 [$\rho(\text{BrO}_3^-)=1\ 000\ \text{mg/L}$]、溴化物标准储备液 [$\rho(\text{Br}^-)=100\ \text{mg/L}$] 均购自国家标准物质研究中心, 碳酸钠、碳酸氢钠 (均为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。淋洗液为 4.5 mmol/L 碳酸钠-0.8 mmol/L 碳酸氢钠; 流量为 1.0 ml/min, 进样量为 250 μl , 分析时间为 20 min, 抑制电流为 25 mA。

经加氯消毒方法处理的水样可直接采样, 加二氧化氯或臭氧消毒的水样在采样时需通氮气或氩气 5 min。水样通过 0.22 μm 滤膜过滤除去浑浊物后直接进样。为防止残留的次氯酸或次溴酸转化为氯酸根或溴酸根, 参照 EPA^[1] 的方法需要在每 L 水样中加入 1 ml 乙二胺保护剂, 4 $^{\circ}\text{C}$ 可稳定保存 14 d。

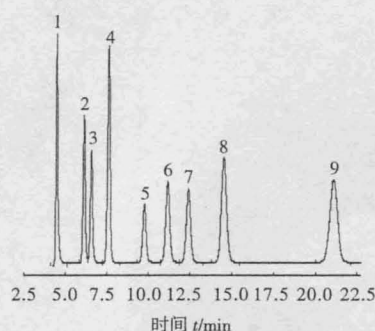
分别准确量取亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐、溴化物标准储备液配成混合标准系列溶液。在设定的色谱工作条件下, 以浓度 (x) 对峰面积 (y) 绘制标准曲线, 以保留时间定性, 峰面积定量。

由于水中亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐、溴化物的浓度比较低, 为了准确测定其浓度必须提高检测灵敏度。本实验考虑到柱容量, 避免增加进样体积后过载^[2], 本实验选用 IonPac AS23 阴离子交换柱^[3], 分别进样 250 和 25 μl , 结果显示, 大体积进样显著提高了灵敏度。因此, 本方法选择采用大体积 (250 μl) 直接进样。

分别选择不同淋洗液配比与流量进行试验, 结果显示, 最佳淋洗液配比为 4.5 mmol/L 碳酸钠-0.8 mmol/L 碳酸氢钠, 流量为 1.0 ml/min。在此条件下, 四种消毒副产物与氟离子、氯离子、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、硫酸盐可完全分离, 且各离子的保留时间与相邻离子基线分离结果良好 (图 1)。

ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内, BrO_3^- 在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内, 所得的回归方程均呈较好的线性关系, $r \geq 0.999\ 6$ 。以 3 倍信噪比计算, 该方法所得 4 种离子的检出限分别为 1.50、0.22、1.80、1.70 $\mu\text{g/L}$ 。向自来水中分别加入高、中、低浓度的混合标准溶液进行加标回收率试验, 连续测定 6 次, 结果见表 1。表 1 可见, 该方法的平均回收率为 91.4%~105.5%, 均 $\text{RSD} < 5\%$ 。

作者简介: 崔悦 (1976-), 女, 主管技师, 从事理化检验工作。



1—氟化物; 2—亚氯酸盐; 3—溴酸盐; 4—氯酸盐; 5—亚硝酸盐;
6—亚氯酸盐; 7—溴化物; 8—硝酸盐; 9—硫酸盐

图 1 各种阴离子的色谱图

表 1 饮用水中 4 种消毒副产物大体积进样离子色谱法的

离子	加标回收率试验结果 (n=6)				
	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\bar{x} \pm s, \mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
ClO_2^-	<1.50	50.0	47.4 \pm 0.62	94.8	1.3
		200.0	190.3 \pm 3.62	95.0	1.9
		400.0	397.8 \pm 9.94	99.4	2.5
BrO_3^-	<0.22	2.0	2.11 \pm 0.02	105.5	1.0
		10.0	4.93 \pm 0.11	98.6	2.2
		50.0	50.20 \pm 1.71	100.4	3.4
ClO_3^-	11.4	50.0	58.6 \pm 0.64	94.4	1.1
		200.0	194.1 \pm 2.14	91.4	1.1
		400.0	407.4 \pm 13.04	99.0	3.2
Br^-	11.7	50.0	58.0 \pm 0.58	92.6	1.0
		200.0	201.8 \pm 2.62	95.0	1.3
		400.0	415.6 \pm 14.55	101.0	3.5

实际水样中消毒副产物的浓度比较低, 而其他共存离子 (尤其是氯离子) 浓度较高, 可能会干扰测定。为了去除氯离子的干扰, 可在进样前将水样通过 On Guard II Ag/H 小柱, 使 Cl^- 与 Ag^+ 反应生成 AgCl 沉淀, 降低了原水样中的氯离子浓度, 提高了待测样品组分的分离度。

采用本法对自来水样和市售瓶装饮用水样品各 2 件, 测定 4 种消毒副产物的浓度。结果显示, 采用二氧化氯消毒方式的自来水水样中, 有 1 件检出 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 Br^- , 浓度分别为 (86.0 \pm 2.87), (11.4 \pm 0.33) 和 (11.7 \pm 0.46) $\mu\text{g/L}$; 而 BrO_3^- 未检出。另 1 件自来水水样中 4 种消毒副产物均未检出。采用臭氧消毒方式的 2 件市售瓶装饮用水水样中, BrO_3^- 、 Br^- 均有检出, 浓度分别为 (1.02 \pm 0.04) 和 (0.98 \pm 0.04), (8.2 \pm 0.29) 和 (13.5 \pm 0.58) $\mu\text{g/L}$; 而

【工作交流】

花生中镉的火焰原子吸收测定法样品前处理的改进

刘同英, 许美玲, 张立东, 武善凤

临沂出入境检验检疫局, 山东 临沂 276034

关键词: 镉; 分光光度法, 原子吸收; 金属, 重

中图分类号: O657 文献标志码: E 文章编号: 1001-5914(2011)05-0459-01

镉对人体具有多种毒性, 由于花生对镉元素强烈的富集特性^[1], 许多国家对花生中镉含量进行 0.1 mg/kg 的限量要求^[2]。选用一种快捷、稳定、准确的检测方法检测花生中镉含量具有重要意义。目前检测食品中镉的国标方法有石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、比色法和原子荧光法, 还有电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)法等非标方法。比色法灵敏度低, 无法满足出口花生对镉的限量要求; ICP-MS 法仪器较贵, 方法难以普及; 原子荧光法所用试剂繁多, 操作繁琐, 且稳定性差。石墨炉法前处理较为简单, 炭化灰化后, 用硝酸溶液溶解定容即可上机检测, 但由于花生样品的基质较为复杂, 背景值较高, 测定的数据重复性较差。笔者根据 GB/T 5009.15—2003 火焰原子吸收光谱法中的碘化钾 4-甲基戊酮-2 法进行适当改进。国标方法为炭化前加 1 ml 磷酸, 灰化时间 8 h, 混合酸(硝酸+高氯酸)比例 3:1, 无标准添加回收, 标准系列最高浓度 0.10 μg/ml, 加碘化钾后的络合反应过程为混匀、静置 5 min, 萃取过程中振摇 2 min、静置 0.5 h; 而本法为炭化前不加磷酸, 灰化时间 12 h, 混合酸(硝酸+高氯酸)比例 4:1, 有标准添加回收, 标准系列最高浓度 0.20 μg/ml, 加碘化钾后的络合反应过程为剧烈振摇 5 min、静置 5 min, 萃取过程中剧烈振摇 5 min(约 200 次以上), 静置分层。

所用仪器为原子吸收分光光度计(AA-6650 型, 日本岛津), ICP-MS 仪(Agilent 7500 ex 型), 石墨炉原子吸收分光光度计(AA-6800, 日本岛津)。硝酸、高氯酸、盐酸和硫酸均为优级纯(1.2 样品处理中所指的酸溶液均为此优级纯酸的水溶液), 碘化钾和 4-甲基戊酮-2 为分析纯, 水为超纯水。

准确称取粉碎混匀的花生样品 10.0 g 于 50 ml 瓷坩埚中, 小火炭化至无烟, 转入马弗炉中(500±25)℃灰化 12 h。放冷后加入少量硝酸-高氯酸混合酸(1+4), 小火加热不使干涸, 反复处理直至残渣中无碳粒。用盐酸(1+1)溶解残渣并反复洗涤坩埚, 全部移入 50 ml 容量瓶中, 定容至刻度。同时做空白和标准添加回收对照。

将上述样液及试剂空白液分别全部置于 125 ml 分液漏斗

中, 各加 10 ml 硫酸(1+1)和 10 ml 水, 混匀。吸取 0.05、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 ml 镉标准使用液(0.2 μg/ml), 相当于最终系列标准溶液浓度为: 0、0.01、0.02、0.06、0.10、0.14、0.20 μg/ml, 分别置于分液漏斗中, 各加盐酸(1+1)至 50 ml, 再加 10 ml 硫酸(1+1)和 10 ml 水, 混匀。于试样溶液、试剂空白及镉标准溶液中各加 10 ml 碘化钾溶液(250 g/L), 混匀, 静置 5 min, 再各加 10 ml 4-甲基戊酮-2(MIBK), 剧烈振摇 5 min, 静置分层, 弃去水相, MIBK 层经脱脂棉滤入具塞试管中。

选用 0.01、0.02、0.06、0.10、0.14、0.20 μg/ml 的标准系列, 相关系数均达到 0.999 以上, 检出限为 0.005 μg/ml。

以标准物质蒜粉(GBW 10022)作为质控样品, 同时以镉阴性样品做 0.05、0.1、0.15 μg/ml 3 个水平的标准添加, 按前述步骤进行测定。蒜粉 6 次测定的结果分别为: 0.065、0.062、0.061、0.059、0.064、0.063 mg/kg, 平均值为 0.062 mg/kg, 和标准值(0.062 mg/kg)完全相符, 相对标准偏差为 3.5%。阴性添加镉的平均回收率分别为 97.6%、98.7%、99.3%, RSD 在 1.3%~3.0%之间。

对一组花生样品进行不同检测方法的比对实验。具体做法是: 称取充分粉碎混匀的花生样品约 0.2 g 到消解罐中, 加优级纯进口硝酸 5 ml, 浸泡过夜, 微波消解至透明, 用超纯水定容至 25 ml, 用 ICP-MS 仪上机进行检测; 另称取 1.0 g 样品于瓷坩埚中, 小火炭化, 450℃灰化, 0.5 mol 硝酸定容至 50 ml, 用石墨炉原子吸收分光光度计上机检测。石墨炉法测定数据偏高, 相对标准偏差达 6.4%~9.8%。4-甲基戊酮-2 火焰分光光度法的结果和 ICP-MS 方法较接近, 6 件样品用前者测定后分别为 0.181、0.142、0.161、0.099、0.232、0.113 mg/kg, 用后者测定分别为 0.175、0.146、0.165、0.102、0.226、0.107 mg/kg, 两者差别不明显。

采用本方法测定花生中镉, 准确度高, 重复性好, 线性和检出限符合要求, 是一种理想的检测方法, 值得推广。

参考文献:

- [1] 李铭红, 李侠, 宋瑞生. 受污农田中农作物对重金属镉的富集特征研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(3): 675-679.
- [2] 李少旦, 刘韧, 李华茜, 等. 不同种类食品中镉含量水平及评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(9): 1690-1691.

(收稿日期: 2010-08-04 修回日期: 2010-12-25)

(本文编辑: 黄丽媛)

作者简介: 刘同英(1966-), 女, 高级兽医师, 从事进出口农产品检测工作。
通讯作者: 许美玲, E-mail: xml_rz@163.com

ClO₂⁻、ClO₃⁻均未检出。笔者建立了饮用水中 4 种消毒副产物的大体积进样离子色谱同时测定法。该方法具有操作简单、快速、准确度和灵敏度均较高, 干扰少的优点, 适用于水中氯化物、氟化物、硝酸盐氮、硫酸盐的同时测定。

参考文献:

- [1] Daniel PH, David JM. US EPA Method 300.1: the determination of

inorganic anions in drinking water by ion chromatography[S]. 1997.

- [2] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 6.
- [3] 龚文杰, 马建明. 淋洗液在线发生离子色谱法检测饮用水中痕量溴酸盐和溴化物研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(7): 1290-1292.

(收稿日期: 2011-01-11 修回日期: 2011-04-25)

(本文编辑: 韩威)