

饮品行业溴酸盐、亚硝酸盐、溴化物 IC 检测应用方案

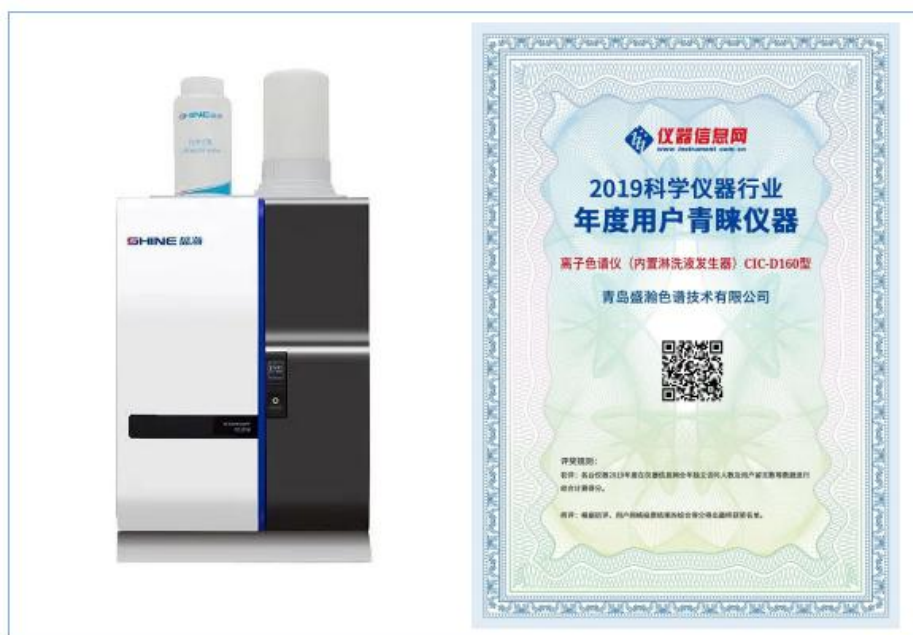
青岛盛瀚色谱技术有限公司

1 背景

长期以来，食品、饮用水等行业对溴酸盐、亚硝酸盐等有毒有害甚至致癌物质的检测一直保持高度的重视。比如，许多饮品生产厂家对产品工艺各环节和成品都要进行亚硝酸盐的质控，瓶装饮用水还需要对溴酸盐、溴化物含量进行检测。

快检设备因价格低廉、携带方便、测试时间短等优势而被大量使用，但随之而来的问题是快检设备灵敏度不高，对 ppb、亚 ppb 级别的上述目标物质检测无能为力，且稳定性表现一般。相比之下，离子色谱对溴酸盐、亚硝酸盐、溴化物等可电解的无机阴离子检测灵敏度优异（亚 ppb 级），稳定性良好且可实现同时检测，几乎不需要前处理操作，整个分析时间保持在 20 分钟以内。因此，饮用水或饮品厂家慢慢将目光转向离子色谱。

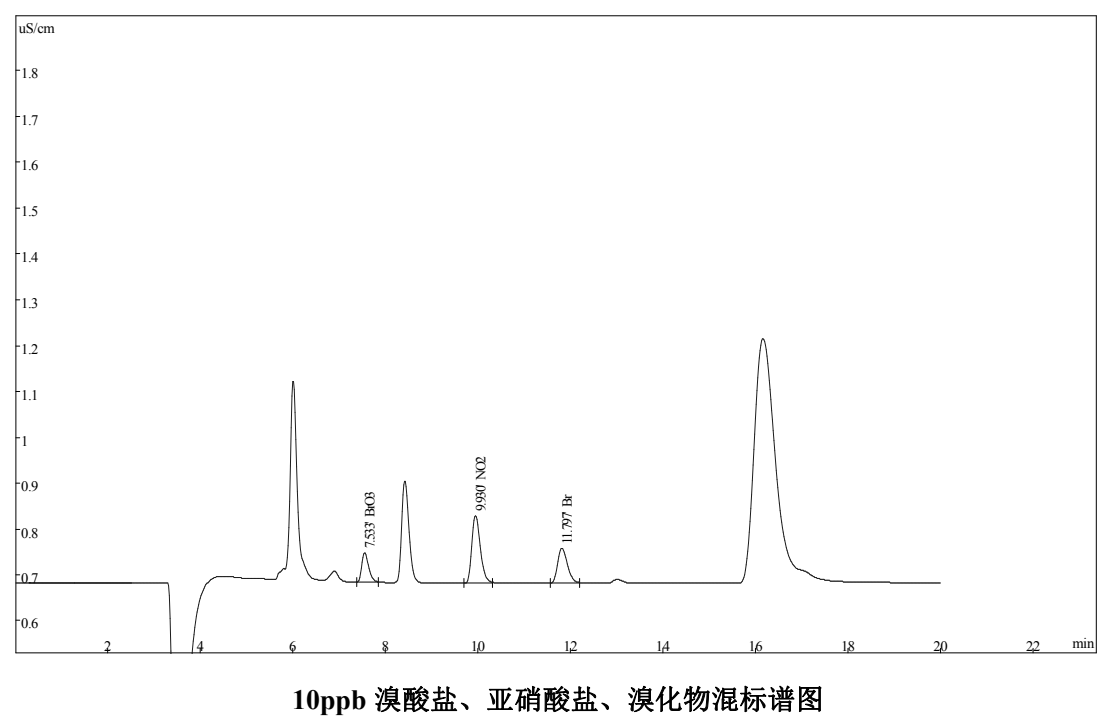
盛瀚 CIC-D160 型离子色谱仪搭配氢氧根体系色谱柱均可实现对亚 ppb 级的溴酸盐、亚硝酸盐、溴离子的有效检定，检测稳定性和可靠性一流。D160 曾入围 2014 “科学仪器优秀新产品”，并于日前斩获 2019 “科学仪器行业年度用户青睐仪器”奖项，备受用户好评。已在娃哈哈、统一、崂山矿泉水等饮品公司及华测、谱尼等第三方检测机构使用。



2 分析条件

仪器 CIC-D160（自动量程）			
仪器	CIC-D160	色谱柱	SH-AP-1
淋洗液	15 mMKOH（EG）	流速	0.7 ml/min
柱温	35℃	柱压	11.3 MPa
抑制电流	50 mA	进样量	200 μL

3 标准谱图



4 噪声与检出限

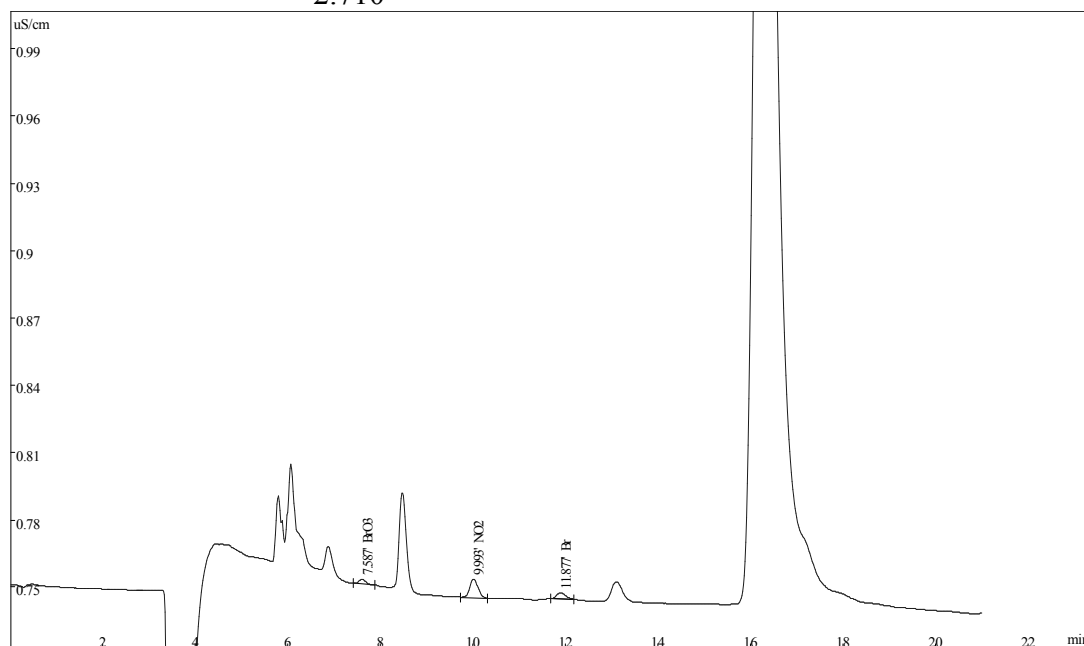
未进样时运行 30 分钟下获得仪器噪声 0.397 nS/cm，最低定量检出浓度为 0.4ppb 混标检出谱图及结果如下所示。各物质的仪器检出限根据公式检出限公式

$$= \frac{3 \times \text{浓度} \times \text{噪声}}{\text{峰高}}$$
 可获得。

溴酸盐检出限 $\frac{3 \times 0.4 \times 0.397}{2.497} = 0.19\text{ppb}$ ；

亚硝酸盐检出限 $\frac{3 \times 0.4 \times 0.397}{7.933} = 0.06\text{ppb}$ ；

$$\text{溴离子检出限} = \frac{3 \times 0.4 \times 0.397}{2.710} = 0.175 \text{ppb}$$



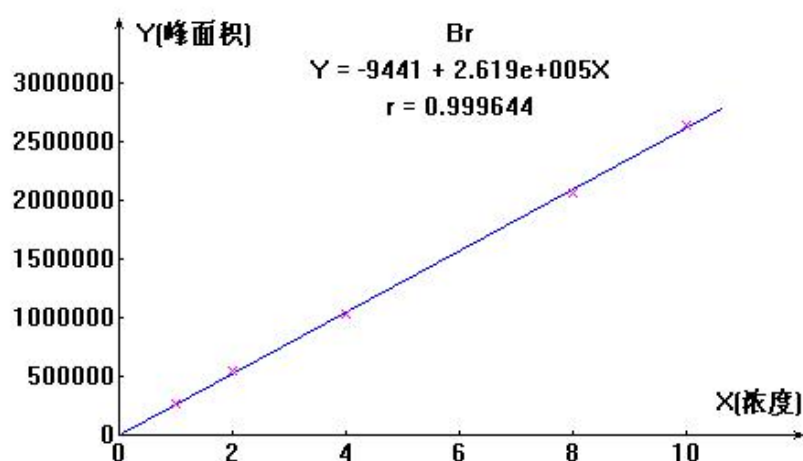
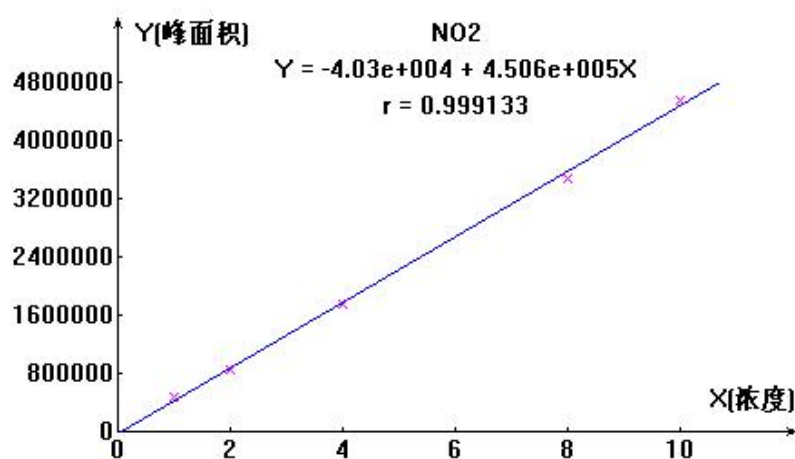
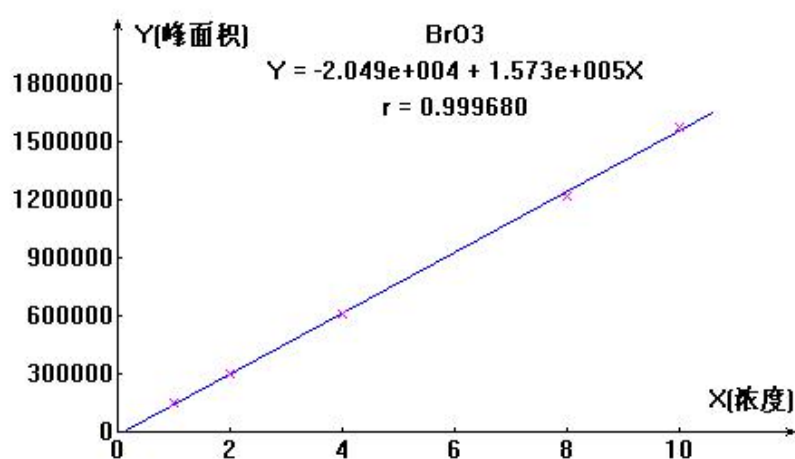
序号	保留时间	名称	浓度	峰面积	峰高	峰分离度
1	7.587	BrO3	0.4	22490	2184	8.31
2	9.993	NO2	0.4	99798	8687	5.79
3	11.877	Br	0.4	36461	2812	0.00

4 标线与稳定性

4.1 标准曲线

分别配制 1ppb、2ppb、4ppb、8ppb、10ppb 的混标溶液 (BrO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^-), 同样条件下进样测试, 以峰面积定量, 得到标准曲线分别如下图所示。

硝酸盐、亚硝酸盐、溴化物的线性相关系数皆在三个 9 以上。



4.2 稳定性测试

1ppb 混标溶液重复五针进样，结果如下，RSD 值均低于 3%。

表 1 1ppb 混标出峰面积重复性结果

样品名称	BrO ₃	NO ₂	Br
1ppb 混标(20200415 10;59;42)	59210	204913	95008
1ppb 混标(20200415 13;00;21)	57591	209047	99261
1ppb 混标(20200415 13;21;37)	57539	210729	99101
1ppb 混标(20200415 13;44;13)	58350	198487	92719
1ppb 混标(20200415 14;06;04)	60490	214438	97603
平均值	58636	207523	96738
标准偏差	1240	6101	2821
相对标准偏差 RSD (%)	2.11	2.94	2.92

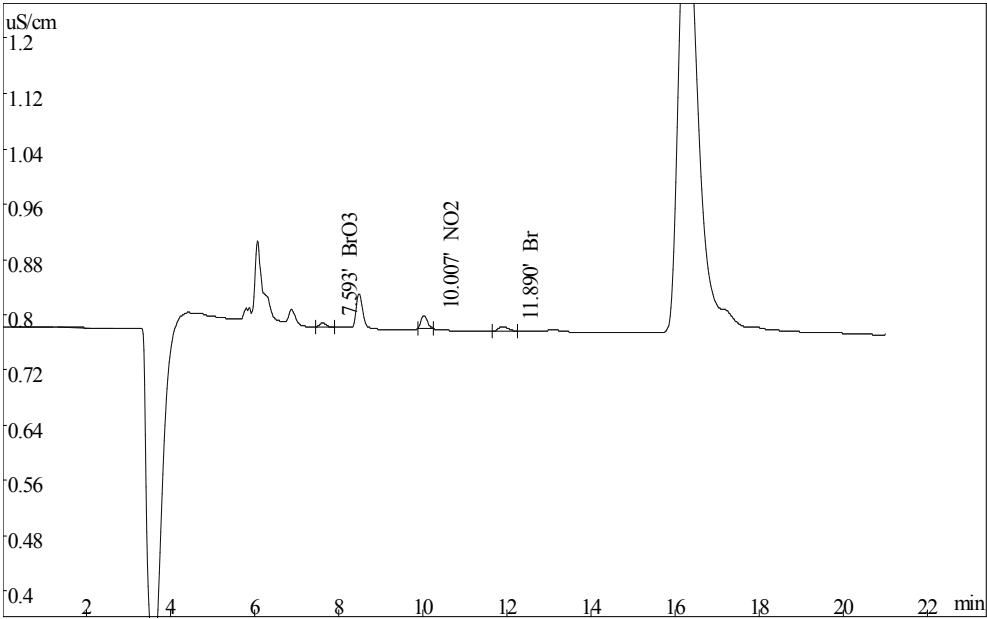
5 精密度

方法：以纯水为空白，加标 1ppb 得到 **a** 溶液；以 **a** 溶液为空白，加标 2ppb，得到 **b** 溶液；以 **b** 溶液为空白，加标 5ppb，得到 **c** 溶液，分别计算 **a**、**b**、**c** 加标回收率。

实验结果如下：

(1) 以超纯水为空白，加标 1ppb 得到 **a** 溶液。计算 **BrO₃⁻**、**NO₂⁻**、**Br⁻**加标回收率分别为：**98.75%**、**103.9%**、**103.4%**（数据如下）。

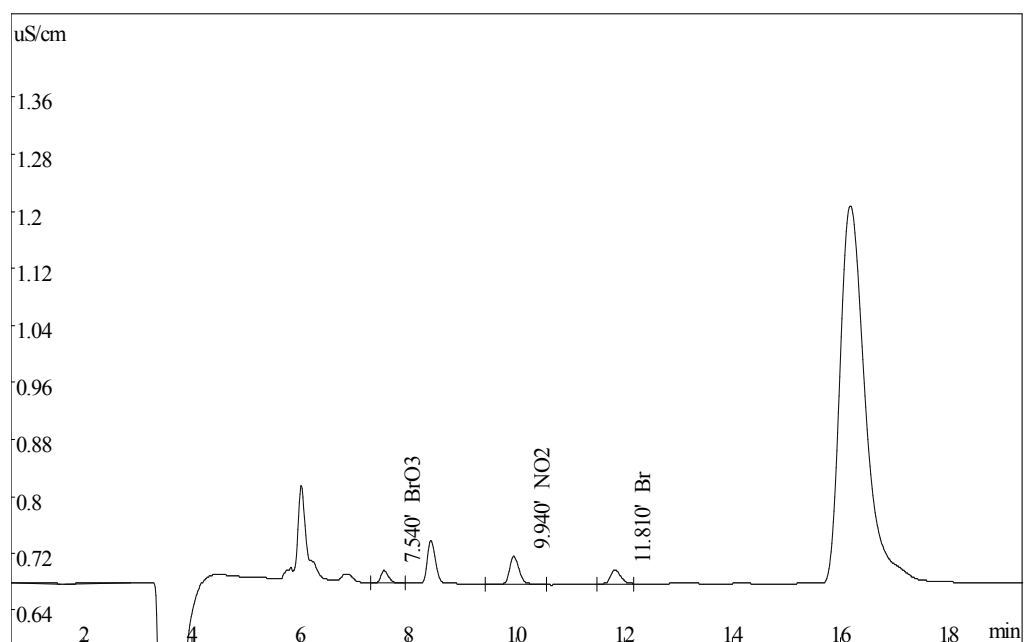
注：空白超纯水中 **BrO₃⁻**、**NO₂⁻**、**Br⁻**均未检出，浓度为 0。



序号	保留时间	名称	浓度	峰面积	峰高	理论塔板数	有效塔板数
1	7.593	BrO3	0.9875	58028	5976	14268	0
2	10.007	NO2	1.039	207997	19466	20467	1191
3	11.890	Br	1.034	97790	6847	16172	2112

(2) 以 **a** 溶液为空白，加标 2ppb，得到 **b** 溶液，计算 BrO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^- 加标回收率分别为：**98.65%、94.00%、104.8%**（数据如下）。

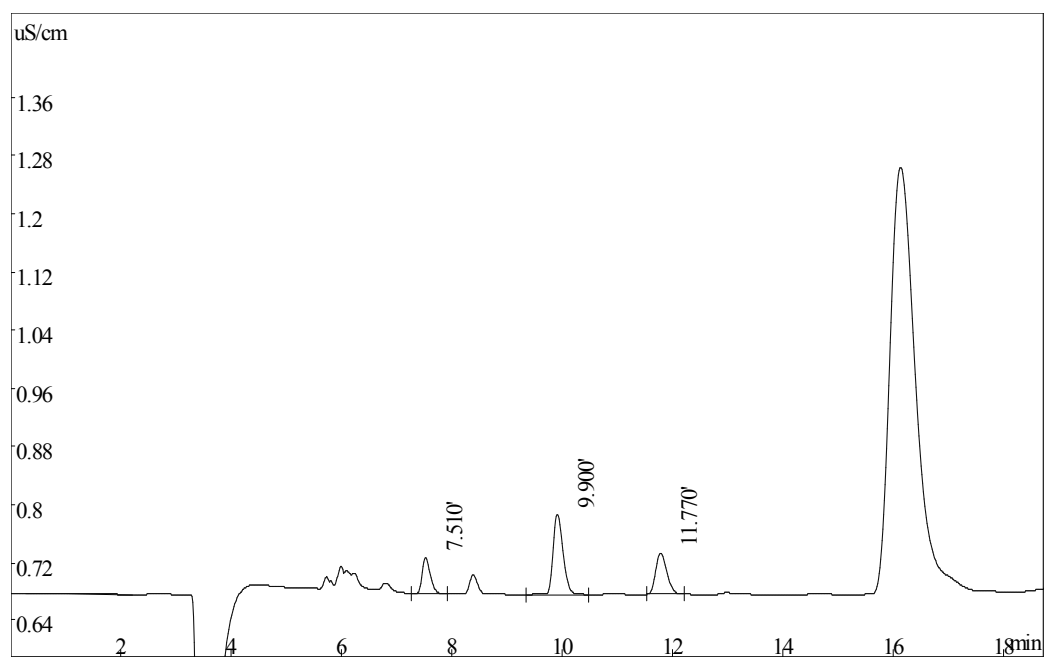
注：按照上述加标方法，空白溶液 **a** 中 BrO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^- 的浓度取 1ppb.



序号	保留时间	名称	浓度	峰面积	峰高	理论塔板数	有效塔板数
1	7.540	BrO3	2.973	179523	17892	13177	0
2	9.940	NO2	2.88	523588	41102	14207	828
3	11.810	Br	3.096	311677	21586	15611	2041

(3) 以 **b** 溶液为空白，加标 5ppb，得到 **c** 溶液。计算 BrO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^- 加标回收率分别为：**96.32%、97.28%、100.2%**（数据如下）。

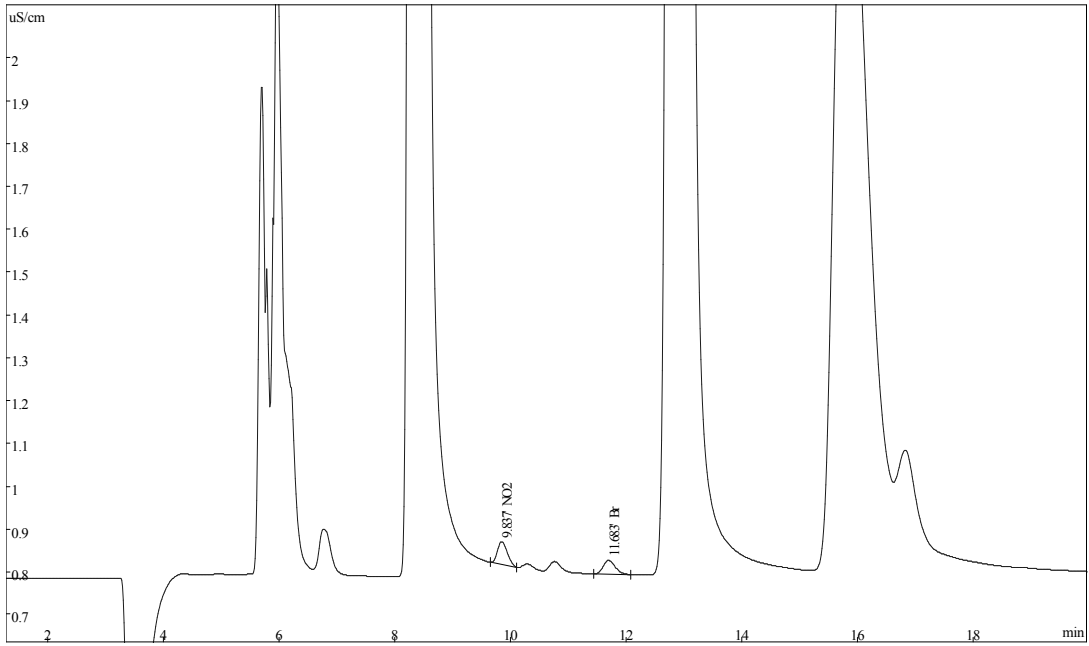
注：按照上述加标方法，空白溶液 **b** 中 BrO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^- 的浓度取 3ppb。



序号	保留时间	名称	浓度	峰面积	峰高	理论塔板数	有效塔板数
1	7.510		7.816	475879	48637	13747	0
2	9.900		7.864	1378025	112345	15201	886
3	11.770		8.012	821403	57830	16023	2099

6 产品测试

使用本公司 IC 进行某品牌产品水的亚硝酸盐检测对比，IC 检测实际谱图及结果如下：



序号	保留时间	名称	浓度	峰面积	峰高	峰分离度
1	7.533	BrO3	0	0	0	
2	9.837	NO2	3.281	592284	52872	5.56
3	11.683	Br	4.338	440430	31971	0.00

7 盲样测试

为考察盛瀚离子色谱的可靠性，某品牌饮品厂用无亚硝酸盐产品水加标制得盲样，然后再由本公司 IC 验证，6 个样品的测试结果如表 2 所示。可以看到检测值与样品中的实际真值最大偏差低于 1.3%，按加标回收率统计其回收率数值也全都接近 100%，仪器性能得到客户认可。

表 2 亚硝酸盐盲样检测结果

样品编号	客户加标/ppb	检测值/ppb	浓度偏差/ppb	相对偏差/%
1	3.5	3.521	0.021	0.6
2	7.5	7.598	0.098	1.3
3	15.0	15.32	0.32	2.1
4	5.0	5.064	0.064	1.28
5	0	0.068	0.068	-
6	10.0	10.08	0.08	0.8

8 结论

对于市场上各种饮品有关溴酸盐、亚硝酸盐、溴化物等 ppb 级目标物质的检测，盛瀚离子色谱不仅能准确检出，而且稳定性、可靠性优异，可协助相关饮品公司加强对上述有毒物质的含量监控。