

文章编号 : 0254 - 5357( 2008 )01 - 0025 - 04

## 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘

黄光明<sup>1</sup>, 窦银萍<sup>2</sup>, 张静梅<sup>1</sup>, 张培新<sup>1</sup>, 高孝礼<sup>1</sup>

( 1. 江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018 ;

2. 南京晓庄学院化学系, 江苏 南京 210017 )

**摘要** : 建立了电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中 B、Br、I 的方法。选定  $\varphi = 2\%$  ( 体积分数 ) 的稀  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  介质消除碘的记忆效应。采用干扰较少的<sup>10</sup>B 和<sup>79</sup>Br 同位素。B、Br、I 在 0 ~ 10 000 ng/mL 呈良好的线性关系。方法的检出限为<sup>10</sup>B 0. 176 ng/mL, <sup>79</sup>Br 0. 876 ng/mL, <sup>127</sup>I 0. 132 ng/mL, 精密度( RSD  $n = 12$  ) 为<sup>10</sup>B 2. 86%, <sup>79</sup>Br 3. 36%, <sup>127</sup>I 2. 69%, <sup>10</sup>B 的阶梯加标回收率为 94. 6% ~ 101. 5%, <sup>79</sup>Br 为 98. 3% ~ 104. 9%, <sup>127</sup>I 为 96. 5% ~ 102. 0%。

**关键词** : 电感耦合等离子体质谱法 ; 硼 ; 溴 ; 碘 ; 地下水

中图分类号 : O657. 63 ; O613. 81 ; O613. 43 ; O613. 44 文献标识码 : B

## Simultaneous Determination of Boron , Bromine and Iodine in Groundwater Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

HUANG Guang-ming<sup>1</sup>, DOU Yin-ping<sup>2</sup>, ZHANG Jing-mei<sup>1</sup>, ZHANG Pei-xin<sup>1</sup>, GAO Xiao-li<sup>1</sup>

( 1. Geological Survey of Jiangsu Province , Nanjing 210018 , China ;

2. Department of Chemistry , Nanjing Xiaozhuang University , Nanjing 210017 , China )

**Abstract** : A method for the determination of boron , bromine and iodine in groundwater samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry ( ICP-MS ) was proposed. Weak ammonia solution (  $\varphi = 2\%$  ) was selected to eliminate the memory effect from iodine. The isotopes of <sup>10</sup>B and <sup>79</sup>Br were chosen as determination isotopes for the less interference from coexistent elements. Linearity of boron , bromine and iodine are in 0 ~ 10 000 ng/mL. The detection limits of the method for <sup>10</sup>B, <sup>79</sup>Br and <sup>127</sup>I are 0. 176 ng/mL, 0. 876 ng/mL and 0. 132 ng/mL respectively. The recoveries of the method are 94. 6% ~ 101. 5% for B, 98. 3% ~ 104. 9% for Br and 96. 5% ~ 102. 0% for I with precision ( RSD  $n = 12$  ) of 2. 86% for B, 3. 36% for Br and 2. 69% for I.

**Key words** : inductively coupled plasma-mass spectrometry ; boron ; bromine ; iodine ; groundwater

电感耦合等离子体质谱法( ICP - MS )是近二三十年来发展最快的无机痕量元素分析方法之一, 它可以实现对水、食品、环境、高纯材料、半导体、化学化工、地质化探、核科学、生物学、医学临床、药物、农业土壤等科学研究中的痕量和超痕量元素进

行高灵敏多元素快速测定<sup>[1]</sup>。

硼是植物生长必需的微量元素, 硼及其化合物以其较强的药理作用用于防腐抗炎<sup>[2]</sup>。溴酸盐是臭氧在消毒过程中与水中的溴化物产生的一类无机消毒副产物, 被认为是动物和人类的致癌物

收稿日期 : 2007-07-03 ; 修订日期 : 2007-08-31

作者简介 : 黄光明( 1966 - ) 男, 江苏兴化人, 高级工程师, 从事分析测试工作。E-mail : jsnjhgm@ 126. com。

质<sup>[3]</sup>。在靠近油田地下水中,所聚集的碘要比远离油田的同一层水中多得多,碘的分析可作为寻找油田可靠标志之一。此外碘还是最早被公认的对人体健康有重要作用的必需微量元素之一。天然矿泉水中的碘含量要比加碘食盐中碘含量稳定,因此,对含碘矿泉水的勘察与开发,具有一定实际意义<sup>[4]</sup>。

目前,用 ICP-MS 法同时测定水质中多元素的报道较多<sup>[5-11]</sup>,也有关于应用等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[12]</sup>和 ICP-MS 法<sup>[13]</sup>测定水质中碘的文献报道,及应用 ICP-AES 法测定海水中及饮用水中的痕量硼<sup>[2,14]</sup>的文献,但没有同时测定的方法。而现行的水中溴、碘、硼的测定方法多参照国标《饮用天然矿泉水检验方法》<sup>[15]</sup>,以分光光度法为主,方法的流程长,引入试剂的种类多,检出限偏高。建立更加高效、快捷、灵敏的分析测试方法有重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X7 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Elemental 公司),其工作参数见表 1。AGX1t-20-P 型艾科普超纯水制备系统(颐洋企业发展有限公司)。

表 1 ICP-MS 仪器的工作条件

Table 1 Instrumental operating parameters of ICP-MS

| 工作参数      | 设定值        | 工作参数     | 设定值                                  |
|-----------|------------|----------|--------------------------------------|
| 功率        | 1250 W     | 停留时间     | 18 s                                 |
| 冷却气(Ar)流量 | 13.0 L/min | 每个质量通道数  | 3                                    |
| 辅助气(Ar)流量 | 0.7 L/min  | 总采集时间    | 30 s                                 |
| 采样深度      | 0.8 mm     | 样品间隔冲洗时间 | 10 s                                 |
| 采样锥(Ni)孔径 | 1.0 mm     | 分析元素 硼   | 同位素 <sup>10</sup> B, <sup>11</sup> B |
| 截取锥(Ni)孔径 | 0.7 mm     | 溴        | <sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br   |
| 测量方式      | 跳峰         | 碘        | <sup>127</sup> I                     |
| 扫描次数      | 40 次       |          |                                      |

1.2 主要试剂

NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(优级纯)、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(优级纯)、KI(分析纯)、KBr(分析纯)均为南京化学试剂厂提供。H<sub>2</sub>O(电阻率>18 MΩ·cm)。

1.3 标准溶液制备

混合标准溶液的制备:准确称取已干燥的 KBr(分析纯)1.4893 g,加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为 ρ(Br)=1 g/L

的标准储备液;准确称取已干燥的 KI(分析纯)1.3081 g,加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为 ρ(I)=1 g/L 的标准储备液;准确称取已干燥的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(优级纯)5.7199 g,加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为 ρ(B)=1 g/L 的标准储备液。准确移取上述 Br、I、B 标准储备液各 10 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀,即为 10 μg/mL 的混合标准溶液。

混合校准标准溶液的制备:用 10 μg/mL 的混合标准工作溶液分别配制成 0、1、5、10、100、1000、10000 ng/mL 的混合校准标准系列,备用。

1.4 水样预处理

浑浊度<1 NTU 的清洁水样直接测定;对有悬浮物或浑浊度为 1~30 NTU 的水样,过 0.45 μm 的膜后才能上机测定;很浑的水样宜澄清过滤后(浑浊度<1 NTU)测定。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的氨水介质对测定结果的影响

文献[16-17]表明,在酸性和中性介质中用 ICP-MS 测定碘存在严重的记忆效应,精密度差;而在稀 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 介质中碘的记忆效应大为减弱。

2.1.1 灵敏度

分别配制 φ(体积分数,下同)为 1%、2%、5%、10% 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,用三通将 100 ng/mL 的混合校准标准溶液与水及不同浓度的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 相连,于质谱仪上依次测定该混合校准标准溶液的信号强度。图 1 结果表明,各元素的信号强度随 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 浓度的增加有增强趋势,可能是在弱碱性介质中各元素的形态相对稳定而提高了灵敏度;但 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 浓度过高会影响雾化器、雾化室和炬管的使用寿命。本法选择 φ=2% 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 介质。

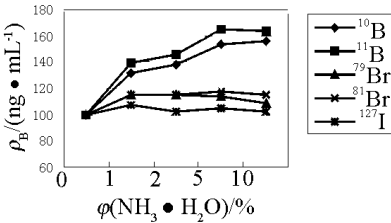


图 1 氨水浓度对元素测定的影响

Fig.1 Effect of ammonia concentration on element determination

2.1.2 记忆效应

在水和  $\varphi=2\%$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  介质中分别测定记忆效应程度。先测定一次  $\rho(\text{I})=100\text{ ng/mL}$  的溶液,然后连续测定空白溶液 10 次。图 2 结果表明,在  $\varphi=2\%$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  介质中 I 的记忆效应大大降低。

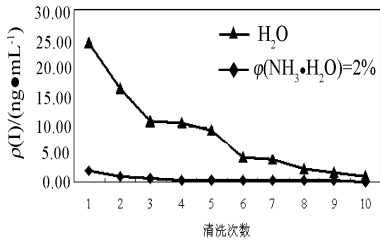


图 2 水和氨水介质中清洗碘的残留量  
Fig.2 Memory effect of iodine in water and ammonia media

2.2 测量元素的同位素选择

除碘外,硼和溴都有两个同位素可以选择。<sup>11</sup>B 和<sup>81</sup>Br 的丰度值分别大于<sup>10</sup>B 和<sup>79</sup>Br,但<sup>11</sup>B 靠近<sup>12</sup>C 的强峰,当分辨率较差时,<sup>11</sup>B 很容易受<sup>12</sup>C 的影响而造成误差,<sup>10</sup>B 的同位素丰度虽低,但可保证结果的可靠性<sup>[18]</sup>。Br 会受到 Ar 的干扰,<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H 干扰<sup>81</sup>Br 的测定,<sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar<sup>1</sup>H 干扰<sup>79</sup>Br 的测定,由于<sup>38</sup>Ar 的相对丰度(0.063%)远低于<sup>40</sup>Ar 的相对丰度(99.600%),故<sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar<sup>1</sup>H 对<sup>79</sup>Br 的干扰远小于<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H 对<sup>81</sup>Br 的干扰。本文同样选择同位素丰度稍低的<sup>79</sup>Br<sup>[19]</sup>。

2.3 校准曲线的线性动态范围

在仪器工作条件下,测定混合校准标准溶液中各元素校准方程的线性动态范围。表 2 结果表明,各元素的含量在 10 000 ng/mL 以下都呈非常好的线性关系。

| 表 2 各元素的线性关系                            |   |                            |          |
|---|---|----------------------------|----------|
| Table 2 Linear relationship of B, Br, I |   |                            |          |
| 元素                                      | $\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 线性方程                       | 相关系数     |
| B                                       | 0 ~ 10 000                                | $y = 0.996334x + 0.014290$ | 0.999852 |
| Br                                      | 0 ~ 10 000                                | $y = 0.985912x + 0.043892$ | 0.999825 |
| I                                       | 0 ~ 10 000                                | $y = 1.011637x - 0.040014$ | 0.999938 |

2.4 检出限和精密度

重复测定 B、Br、I 三种元素流程空白 12 次,计算每种元素的标准偏差  $s$ ,三倍标准偏差  $3s$  除以标准曲线的斜率(以 100 ng/mL 的浓度计算)为各元素的检出限( $L_D, \text{ng/mL}$ ):

$$L_D = \rho \times 3s / (S - B)$$

式中  $\rho$  为各元素标准溶液的浓度; $s$  为流程空白的标准偏差; $S$  为各元素标准溶液的信号强度; $B$  为流程空白的信号强度。结果为<sup>10</sup>B 0.176 ng/mL,<sup>79</sup>Br 0.876 ng/mL,<sup>127</sup>I 0.132 ng/mL。重复测定浓度为 5 ng/mL 的 B、Br、I 三种元素共 12 次,计算测定结果的相对标准偏差(RSD),方法的精密度为<sup>10</sup>B 2.86%,<sup>79</sup>Br 3.36%,<sup>127</sup>I 2.69%。

2.5 回收率

将水样分成 4 份,其中 3 份阶梯加入一定量的标准溶液,分别测定 4 份水样中各个元素的浓度,并计算其加标回收率。由表 3 结果可见,<sup>10</sup>B 的阶梯加标回收率为 94.6% ~ 101.5%,<sup>79</sup>Br 为 98.3% ~ 104.9%,<sup>127</sup>I 为 96.5% ~ 102.0%。

| 表 3 各元素加标回收试验                       |   |     |        |            |
|-------------------------------------|---|-----|--------|------------|
| Table 3 Recovery test of the method |   |     |        |            |
| 同位素                                 | $\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ |     |        | 回收率<br>R/% |
|                                     | 本底值                                       | 加入量 | 测定值    |            |
| <sup>10</sup> B                     | 8.522                                     | 10  | 18.674 | 101.5      |
|                                     | 8.522                                     | 20  | 27.443 | 94.6       |
|                                     | 8.522                                     | 30  | 36.965 | 94.8       |
| <sup>79</sup> Br                    | 8.816                                     | 10  | 18.646 | 98.3       |
|                                     | 8.816                                     | 20  | 29.799 | 104.9      |
|                                     | 8.816                                     | 30  | 39.316 | 101.7      |
| <sup>127</sup> I                    | 10.043                                    | 10  | 19.792 | 97.5       |
|                                     | 10.043                                    | 20  | 29.349 | 96.5       |
|                                     | 10.043                                    | 30  | 40.634 | 102.0      |

3 结语

电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中 B、Br、I 三个元素具有样品处理简单、操作简便、分析周期短、线性范围宽、检出限低等优点,方法简捷可行。

4 参考文献

[1] 徐先顺,张新荣,彭玉秀.电感耦合等离子体质谱在水质分析中的应用[J].中国卫生检验杂志,2006,16(6):763-766.

[2] 刘永明,李桂芝.电感耦合等离子体发射光谱法测定海水及饮用水中的痕量硼[J].分析化学,2004,32(12):1697.

[3] 张立辉,宋伟,陆幽芳,等.离子色谱法测定饮用水中溴酸盐[J].中国卫生检验杂志,2006,16(1):53-54.

[4] 李自立.水中碘的分光光度法测定[J].西安矿业学院学报,1998,18(增刊):105-107.

[5] 刘丽萍,张妮娜,周珊,等.电感耦合等离子体质谱法

- ( ICP - MS )测定饮用水及水源水中 31 种元素[ J ]. 中国卫生检验杂志 2005 ,15( 8 ) 932 - 934.
- [ 6 ] 刘丽萍 ,张妮娜 ,张岚 ,等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中 23 种元素[ J ]. 质谱学报 ,2005 , 26( 1 ) 27 - 31.
- [ 7 ] 梁旭霞 ,李敏 ,杨业 ,等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中 27 种元素[ J ]. 华南预防医学 2005 ,31 ( 5 ) :15 - 19
- [ 8 ] 农晋琦 ,陆坤明 ,朱蓉. ICP - MS 同时测定饮用水中 23 种元素的研究[ J ]. 光谱实验室 ,1999 ,16( 3 ) : 272 - 277.
- [ 9 ] 刘桂华 ,谢建滨. 电感耦合等离子体光谱和质谱法用于饮水中多元素分析的研究[ J ]. 卫生研究 2000 ,29 ( 6 ) 359 - 361.
- [ 10 ] 刘玺祥 ,李东雷 ,梁楠 ,等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中微量元素[ J ]. 中国测试技术 , 2004 ,30( 6 ) 90 - 91.
- [ 11 ] 闵广全 ,邵文军 ,王瑞敏 ,等. 电感耦合等离子体质谱法( ICP - MS )同时测定水中多种元素[ J ]. 检测与分析 2006 ,9( 8 ) 31 - 33.
- [ 12 ] 高玲 ,杨元 ,周荣芬. 端视 ICP - AES 法测定海水中微量碘[ J ]. 中国卫生检验杂志 2006 ,16( 1 ) 59 - 61.
- [ 13 ] 莫曦明 ,梁旭霞 ,陈砚朦 ,等. 电感耦合等离子体质谱法( ICP - MS )测定饮用水中碘元素[ J ]. 中国卫生检验杂志 2006 ,16( 10 ) :1179 - 1180.
- [ 14 ] 郑芳. ICP - AES 法测定水中硼的探讨[ J ]. 福建分析测试 2006 ,15( 2 ) 4 - 7.
- [ 15 ] GB/T 8538—1995 ,饮用天然矿泉水检验方法[ S ].
- [ 16 ] 李冰 ,何红蓼 ,史世云 ,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的痕量溴碘砷的研究. I . 不同介质及不同阴离子对测定信号的影响[ J ]. 岩矿测试 2001 ,20( 3 ) :161 - 166.
- [ 17 ] 张培新 ,黄光明 ,董丽 ,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锆碘[ J ]. 岩矿测试 2005 , 24( 1 ) 36 - 39.
- [ 18 ] 李冰 ,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[ M ]. 北京 :地质出版社 2005 :146.
- [ 19 ] 沈金灿 ,荆森 ,陈登云 ,等. 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用法测定水中痕量  $\text{BrO}_3^-$  及  $\text{Br}^-$  [ J ]. 分析化学 2005 ,33( 7 ) 993 - 995.

## 五大看点—2008 CDYQ 西部科学仪器展精彩不容错过

2008 年 4 月 8 - 10 日 ,由四川省经济委员会、中国仪器仪表学会分析仪器分会、四川省科学技术协会、四川省分析测试学会、四川省测绘学会、四川省无损检测专委会、四川省理化检验专委会联合主办 ,成都风向标科技展览公司、四川省分析测试学会、四川蜀创国际科技交流中心、四川好博展览公司共同承办的“2008CDYQ 第三届中国西部国际科学仪器及实验室装备展览会”将在成都天府博览中心拉开帷幕。“2008CDYQ 西部科学仪器展”是西部地区最具专业性、最具影响力的品牌盛会。此次展览会 ,填补了众多行业人士认为西部地区无上规模仪器专业展会的空白。

**第一大看点 最新科技产品展示。**随着我国大型、支柱产业为节省成本实施东部西移 ,以及成都经济圈迅速崛起 ,本届展会将集中展示国内外上百家仪器供应商 ,覆盖分析测试、生物、医疗分析、实验室仪器及设备、物理测试、环境监测等领域仪器及设备。众多商家将以大面积展台集中展示其最新产品、新技术 ,其中不乏最新前沿科技产品 ,必将吸引了众多买家的强烈关注。

**第二大看点 四大门类专业展区。**四川是个高教科研、航天/军工、电子/工业、食品/生物医药大省 ,共有各类科研开发机构 3000 多个 ,各类专业技术人员 120 多万人 ,目前已形成门类比较齐全、学科比较配套的现代科学技术体系。2008CDYQ 将适应这一条件在本次展会期间分区设置展示 ,分析测试、无损理化检测、测绘测量、高教仪器四大展区 ,形成专区专展 ,这样既能整合共享资源又壮大 2008CDYQ 规模 ,快速促进产业提升和发展 ,为供需双方的合作创造了双赢的互动平台。

**第三大看点 专业学术会议。**“专业学术会议”不仅是展会重点组成项目之一 ,也是面向科学仪器行业的极具国际性、学术性、科技性、先进性的交流活动。此次“专业学术会议”根据国内外科学仪器供需双方面临的问题、需求 ,整合市场、行业涵盖的产品开发、流行趋势、科技应用、现状分析与对策、国内商机对接等方面的产业高端资源 ,策划了

三大主题。第一大主题——专题研讨会 第二大主题——企业订货会 : 选择优秀企业进行新品推广发布 ,准确、集中传达产品的最新动态 ; 第三大主题——联谊酒会 ,在主办单位组织下 ,举行中外企业家洽谈会 ,以实现买卖双方的直接交流 ,促进今后的业务合作。

**第四大看点 简报连接商桥。**四川省以及西部地区科研院所、大专院校、航空/航天/军工、能源/核工业、电力/电子、石油/化工、机械制造、环保/环境监测/水处理、食品/农业、医疗/制药/卫生、电子信息、新材料、生物农业和生物新医药、机电一体化等方面具有较强的科研开发优势。但在参加商贸洽谈 ,展览展示方面 ,还远不够商业化、信息化。2008CDYQ 将连续出版 2008CDYQ 简报 ,及时沟通行业情况、汇总展览进展、传递仪器制造商与用户之间商机 ,做到 CDYQ 筹备、CDYQ 进展、CDYQ 闭幕、CDYQ 又开始 ,都有连续不断的 CDYQ 简报 ,形成传媒商桥。

**第五大看点 仪器行业的节日。**为了更好的为参展商搭建市场信息平台 ,2008CDYQ 重拳出击 ,所有的报名及意向的参展商 ,前期您可以要求以下任何行业的部门、负责人现场参观 ,航空航天、军工兵器、科研院所、大专院校、电力、石化、化工、消防、安防、楼宇、市政建设、冶金、仪器仪表、机械、汽车制造、采矿、煤矿( 矿山 )、供水、水处理、水利、造纸、食品、饮料、纺织、制药、金融等行业。2008CDYQ 将通过政府职能部门、专业学会的大力支持及庞大的用户数据库等其它方式 ,专车邀请到本次展会 ! 为您开拓市场及销售产品又添砖增瓦 ! 为参观商长久的市场宣传 ,您将您此次展出产品的名称、规格、应用参数、应用领域提前提供组委会 ,我们将通过电视、报纸、网站等其他方式的宣传 ,让用户预先了解您的产品 ,加深影响、便于现场采购和洽谈 !

详情敬请登陆 [www.CDYQ.net](http://www.CDYQ.net)