

文章编号: 0254-5357(2013)03-0502-04

碰撞反应电感耦合等离子体质谱法直接测定卤水中的溴碘

杨林, 于珊
(青海省柴达木综合地质矿产勘查院, 青海 格尔木 816000)

摘要: 目前使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定环境水样中的溴和碘,方法较为成熟,但应用于高盐卤水中溴碘的检测研究很少见报道。本文针对柴达木盆地盐湖卤水矿化度高、钾含量高的特点,建立了ICP-MS直接测定卤水中溴和碘的方法。采用碰撞反应接口(CRI)模式,以H₂为碰撞气体,降低了检测过程中的多原子离子质谱干扰(例如³⁹K⁴⁰Ar⁺对⁷⁹Br⁺的干扰);选用Rh作内标元素,校正高盐样品引起的基体效应、仪器漂移等非质谱干扰;通过延长快泵冲洗时间消除测定过程中的记忆效应。在优化的实验条件下,盐湖卤水样品稀释200倍后用ICP-MS测定,方法检出限溴为0.036 μg/mL,碘为0.027 μg/mL;方法精密度(RSD, n=12)溴为2.77%,碘为2.19%;加标回收率溴为91.6%~106.1%,碘为94.4%~107.7%。本方法也可应用于钾含量高的岩盐样品中溴和碘的测定。

关键词: 卤水; 溴; 碘; 碰撞反应接口模式; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O641.464; O613.43; O613.44; O657.63 **文献标识码:** B

柴达木盆地内分布着各种大小不同的地表卤水湖、半干涸湖和干涸盐湖,卤水资源量丰富,占全国总储量的83%以上。柴达木盆地盐湖卤水具有矿化度高、钾含量高的特点,是生产钾肥的主要原料,除了含有大量的钾、钠、镁外,还含有许多重要的微量元素(如溴、碘)。溴和碘与人体健康密切相关^[1-3],盐湖卤水中碘的分析更可作为寻找油田可靠标志之一。现阶段卤水资源开发利用过程中存在副产品和废弃物资源利用程度低等问题,资源浪费严重。卤水的综合开发利用以及生产、生活的需要,对卤水中溴和碘的测定提出了更高的要求。

针对溴、碘的分析目前有比较成熟的方法,如滴定分析法^[4-5]、分光光度法^[6-9]、极谱法^[10-11]、离子色谱法^[12-13]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[14-16]等。滴定分析法和分光光度法中的比色法检出限高,不能满足微量溴、碘的测定;催化光度法、极谱法作业流程长,操作繁琐,不适应大批样品的测试;离子色谱法存在操作难度大、使用成本高等问题;ICP-MS具有灵敏度高、检出限低、准确性好、精密度高、线性范围宽等优点。文献[14-16]应用ICP-MS同时测定水中的溴和碘,取得了满意的结果;但对于基体复杂的样品(如卤水),ICP-MS法

存在同量异位素重叠和多原子离子等质谱干扰,特别是多原子离子的干扰在实际测定中较为严重,如³⁹K⁴⁰Ar⁺对⁷⁹Br⁺的干扰。目前消除质谱干扰的技术有冷等离子体技术、屏蔽炬技术、高分辨率技术及碰撞反应技术。根据不同制造商研发的仪器,碰撞反应技术又分为动态反应池技术(DRC)、碰撞池技术(CCT)、八极杆反应系统技术(ORS)和碰撞反应接口技术(CRI)等^[17-18]。本文针对柴达木盆地基体复杂特别是钾含量高的盐湖卤水样品(其中溴的含量一般在 $n \times 10 \sim n \times 100$ mg/L之间,钾的含量在 xx mg/L~ xx g/L之间),采用ICP-MS仪器的碰撞反应接口(CRI)模式,通入碰撞气体H₂,在接口锥孔的通道内,与等离子体发生反应使³⁹K⁴⁰Ar⁺等多原子离子不能形成从而消除多原子质谱干扰,通过在线加入内标元素Rh校正基体影响,取得了很好的溴碘测量结果,并且达到快速测定的目的,具有很好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Bruker 820-MS型电感耦合等离子体质谱仪(德国布鲁克公司),使用调谐液Be、Th、In(浓度5 μg/L)

对仪器条件进行最优化。仪器工作条件见表 1。
氙气(纯度为 99.99%)。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Instrument conditions of ICP-MS

工作条件	参数	工作条件	参数
射频功率	1.4 kW	蠕动泵转速	3 r/min
等离子气流速	18 L/min	扫描模式	跳峰
辅助气流速	1.80 L/min	每峰点数	1
雾化气流速	0.94 L/min	一次读数的重复扫描数	20
护套气流速	0.16 L/min	驻留时间	10 ms
采样深度	7.0 mm	CRI 气体(H ₂)流速	65 mL/min

1.2 材料及试剂

超纯水:电阻率 18.2 MΩ·cm。
质谱调谐液:Be、Th、In,浓度均为 5 μg/L。
内标溶液:Rh(浓度为 10 μg/L)。
溴化钠、碘化钠:分析纯。

1.3 溴碘标准系列的制备

溴、碘标准储备液:准确称取已干燥的 1.2877 g 溴化钠(分析纯),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。用同样的方法称取 1.1812 g 干燥的碘化钠(分析纯)制备 ρ(I)=1 g/L 的标准储备液。
溴、碘混合标准系列:准确移取上述溴、碘标准储备液各 10 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀,即为 10 μg/mL 混合标准溶液。用 10 μg/mL 混合标准溶液分别稀释成 0、1、5、10、100、500 ng/mL 的混合标准系列,备用。

1.4 卤水预处理

卤水样品用去离子水稀释 200 倍后,静置待测。

2 结果与讨论

2.1 测量元素的同位素选择

对于溴的测定有⁷⁹Br、⁸¹Br 两个同位素可以选择,Br 受 Ar 的干扰明显,⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H⁺ 干扰⁸¹Br⁺ 的测定,⁴⁰Ar³⁸Ar¹H⁺ 干扰⁷⁹Br⁺ 的测定,同时卤水中高含量 K 与 Ar 生成大量³⁹K⁴⁰Ar⁺ 干扰⁷⁹Br⁺ 的测定,Br 的两

个同位素都不能直接用于测定。实验发现利用碰撞反应接口(CRI)模式使用单一的 H₂ 能很好地消除多原子离子对⁷⁹Br⁺ 的干扰。而针对碘的测定只有¹²⁷I 可选择,卤水中干扰¹²⁷I⁺ 的同位素如¹²⁶Te(¹²⁶Te¹H⁺)、¹¹¹Cd(¹¹¹Cd¹⁶O⁺)、⁸⁷Rb(⁸⁷Rb⁴⁰Ar⁺)、⁸⁷Sr(⁸⁷Sr⁴⁰Ar⁺)等含量都很低,对其测量的影响可忽略。

2.2 干扰及消除

为探讨³⁹K⁴⁰Ar⁺ 多原子离子对⁷⁹Br⁺ 干扰的大小及消除办法,本实验以柴达木盆地内盐湖卤水中 K⁺ 含量为参考,配制了分别为 0、1、5、10、50、150 mg/L 的 K⁺ 溶液,其中溴的含量均为 10 μg/L,分别在普通模式和碰撞反应接口(CRI)模式下进行分析,结果见表 2。普通模式下 Br 的测定值随着卤水中 K⁺ 含量的升高而大幅度增加,显然,高钾含量的卤水对⁷⁹Br 测量的影响是显著的。在碰撞反应接口(CRI)模式下,引入碰撞气体 H₂(流速 65 mL/min),与等离子体发生反应 Ar⁺ + H₂→ArH⁺ + H,ArH⁺ + H₂→Ar + H₃⁺,使³⁹K⁴⁰Ar⁺ 等多原子离子不能形成从而消除多原子质谱干扰,Br 的测定值与标准值比较吻合。实验说明碰撞反应接口(CRI)模式能很好地校正 K⁺ 带来的影响。

同时,从表 2 可以看出碰撞反应接口(CRI)模式下 Br 的测定值随着 K⁺ 含量的增加而减少,可能是基体盐含量增加引起的。高盐溶液对进样系统、雾化系统的堵塞,大量化学物质在采样锥、截取锥口的堆积,以及空间电荷效应影响测定结果的准确性。Br 和 I 的测定都受到基体效应的影响,内标是校正基体效应的有效方法。本实验在线加入 10 μg/L 的 Rh 水溶液作内标,取得了很好的补偿效果。

2.3 记忆效应的消除

根据文献[15]介绍,I⁻ 在硝酸介质中容易生成 HI 或氧化成气态 I₂,存留在雾室内壁和雾室底部废液中,在测样过程中蒸发出来造成严重的记忆效应,I⁻ 在弱酸、水或碱溶液中则无上述现象。柴达木盆地天然卤水大部分呈弱酸或弱碱性,本实验采用延长快速冲洗时间来消除记忆效应对测量结果的影响。

表 2 卤水中 K⁺ 干扰及消除实验

Table 2 K⁺ interference and elimination experiment

元素	标准值 ρ(Br)/(μg·L ⁻¹)	K ⁺ 含量不同时 Br 的测定值 ρ(Br)/(μg·L ⁻¹)					
		K ⁺ 浓度 (0 mg/L)	K ⁺ 浓度 (1 mg/L)	K ⁺ 浓度 (5 mg/L)	K ⁺ 浓度 (10 mg/L)	K ⁺ 浓度 (50 mg/L)	K ⁺ 浓度 (150 mg/L)
⁷⁹ Br(普通模式)	10	9.79	11.8	12.5	13.9	18.7	25.4
⁷⁹ Br(CRI 模式)	10	10.2	10.3	10.1	9.93	9.78	9.29

2.4 方法检出限和精密度

按 10 mL 待测样品各元素组成量,模拟实际样品组成,在 100 mL 容量瓶中分别加入 191 mg 的 KCl、2033 mg 的 NaCl、392 mg 的 MgCl₂、36 mg 的 CaSO₄、217 mg 的 CaCl₂定容至刻度,摇匀。分取 12 份模拟样品溶液稀释 20 倍按上述方法测得其空白值,计算的方法检出限溴为 0.036 μg/mL,碘为 0.027 μg/mL(见表 3)。

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limit of the method for Br and I

元素	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
	测定平均值	标准偏差	
Br	0.033	0.012	0.036
I	0.025	0.009	0.027

在配制上述模拟样品溶液中加入 10 μg/mL 溴碘混合标准溶液 5 mL,再定容至刻度,摇匀。分取

表 5 加标回收试验

Table 5 Spiked recovery test of the method

样品编号	元素	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$								回收率/%
		分次测定值					平均值	加入量	测定值	
样品 1	Br	2.78	2.65	2.84	2.71	2.69	2.73	10.0	12.80	100.7
	I	12.80	13.46	12.26	12.92	12.51	12.79	10.0	22.23	94.4
样品 2	Br	15.33	16.64	14.82	16.36	15.67	15.76	10.0	24.92	91.6
	I	26.81	25.07	25.36	26.27	26.11	25.92	10.0	36.69	107.7
样品 3	Br	6.23	6.28	6.25	6.14	6.09	6.20	10.0	16.81	106.1
	I	21.38	22.14	21.76	22.59	22.51	22.08	10.0	32.67	105.9

3 结语

碰撞反应技术是消除 ICP-MS 测样过程中质谱干扰的重要手段。对于柴达木盆地内矿化度高、基体复杂的盐湖卤水样品中微量元素的测定,该技术具有广泛的应用空间。盐湖卤水中微量元素测定方法的改进更能促进提高其副产品、废弃物资源利用水平,从而减少资源浪费。本方法具有样品处理简单、操作简便、分析速度快的优点,也可应用于钾含量高的岩盐样品中溴碘的测定。

4 参考文献

[1] 曾昭华,丁汉文,多超美,徐卫东,饶琦,周付贵,刘菊鲜,曾雪萍. 江西省鄱阳湖地区地下水化学成分与癌症[J]. 水文地质工程地质,1990,17(2): 37-40.
[2] 符克军,曹光辉,徐艳纲,贺千山. 人体生命元素[M]. 北京:中国医药科技出版社,1995: 218.

12 份稀释 20 倍按方法测定,计算相对标准偏差(RSD, $n=12$),获得方法精密度溴为 2.77%,碘为 2.19%(见表 4)。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision test of the method

元素	测定次数	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$			RSD/%
		平均含量	标准值	标准偏差	
Br	12	5.06	5.00	0.14	2.77
I	12	5.03	5.00	0.11	2.19

2.5 加标回收率

先将 3 个不同地区的卤水分取 10 mL 溶液 5 份,稀释 200 倍后按上述方法测定求得平均值。再各取一份 10 mL 溶液,加入 10 μg/mL 溴碘混合标准溶液 5 mL 稀释 200 倍上机测定,计算加标回收率溴为 91.6%~106.1%,碘为 94.4%~107.7%(见表 5)。

[3] 张立辉,宋伟,陆幽芳,马永建. 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] 郭志英,管峰. 电位滴定法同时测定水体中碘溴氯[J]. 分析试验室,1988,7(8): 56.
[5] 张云,徐刚,江勇,朱仲良. 沉淀滴定计算分析法同时测定溴酸根与碘酸根[J]. 分析化学,2002,30(5): 605-607.
[6] 肖惠祥. 碘-淀粉法比色测定岩矿中微量溴[J]. 岩矿测试,1987,6(1): 39-42.
[7] 李锦昕,邵一立,刘国均. 流动注射-光度法测定地质样品中痕量碘[J]. 岩矿测试,1993,12(1): 11-13.
[8] 石俊仙,姚建贞,何江,张勤. 阳离子交换树脂静态分离-催化分光光度法测定生物样品中痕量碘[J]. 岩矿测试,2006,25(4): 33-36.

- [9] 贺茂勇,肖应凯,马云麒,张艳灵,王秀芳,肖军,魏海珍. 基于与酚红反应-分光光度法测定高碘卤水中溴[J]. 理化检验:化学分册,2009,45(12): 120-121.
- [10] 郑日云,张志龙. 极谱测定地质试样中的痕量溴[J]. 分析试验室,1991,10(6): 9-12.
- [11] 梁保安. 极谱法测定加碘盐中的碘离子和碘酸根离子[J]. 中国井矿盐,2005,36(5): 37-38.
- [12] 方容,余小林,钟展环. 离子色谱法测定岩石土壤中的痕量碘[J]. 地质实验室,1988,4(1): 16-18.
- [13] 钟展环,方容,余小林. 离子色谱在岩石矿物、环境地质研究中的应用[J]. 岩矿测试,1990,9(1): 14-21.
- [14] 李冰,何红蓼,史世云,马新荣,温宏利,吕彩芬. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴砷的研究 I. 不同介质及不同阴离子形态对测定信号的影响[J]. 岩矿测试,2001,20(3): 161-166.
- [15] 马新荣,李冰,韩丽荣. 稀氨水密封溶解-电感耦合等离子体质谱测定土壤沉积物及生物样品中的碘溴[J]. 岩矿测试,2003,22(3): 174-177.
- [16] 黄光明,窦银萍,张静梅,张培新,高孝礼. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. 岩矿测试,2008,27(1): 25-28.
- [17] Kylander M E, Weiss D J, Kober B. Two high resolution terrestrial records of atmospheric Pb deposition from New Brunswick, Canada, and Loch Laxford, Scotland[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 1644-1657.
- [18] Pick D, Leiterer M, Einax J W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95(2): 315-319.

Direct Measurement of Br and I in Brines by Collision Response-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

YANG Lin, YU Shan

(Chaidamu Comprehensive Geology and Mineral Exploration Institute of Qinghai Province,
Golmud 816000, China)

Abstract: Many routine methods to determine Br and I in environmental water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) have been reported. However, there is little information about the determination of Br and I in brine with a high salt content. In view of the high salinity and high potassium content in the salt lake brine of Chaidamu Basin, a new method for the determination of Br and I in brine by ICP-MS is proposed in this paper. The mass spectrum interference was reduced by using collision response interface mode and using H_2 as the collision gas, such as of $^{39}K^{40}Ar^+$ to $^{79}Br^+$. The interferences of the matrix elements and instrument drift were corrected by using Rh as internal standard. The memory effect was eliminated by extending the time of fast pump flushing. The proposed method was applied to directly determine levels of Br and I in salt lake brine samples, which were diluted to 200 times. Detection limit and RSD ($n = 12$) were $0.036 \mu g/mL$ and 2.77% for Br, $0.027 \mu g/mL$ and 2.19% for I. Values of recovery obtained were in the range of $91.6\% - 106.1\%$ for Br and $94.4\% - 107.7\%$ for I. The established method is also suitable for measuring Br and I for high potassium rock salt samples.

Key words: brine; Br; I; collision response interface mode; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry