

《地下水质分析方法
第 110 部分：溴和碘含量的测定
电感耦合等离子体质谱法》
(征求意见稿)
编制说明

国家地质实验测试中心

2022 年 12 月 30 日

目 次

| | |
|---|----|
| 第一章 工作简况..... | 1 |
| 第一节 任务来源..... | 1 |
| 第二节 编制过程..... | 1 |
| 第三节 主要编制人员..... | 2 |
| 第四节 参加方法精密度协作试验的单位..... | 3 |
| 第二章 标准编制原则和确定主要内容的依据..... | 4 |
| 第一节 标准编制的主要原则..... | 4 |
| 第二节 确定标准主要内容依据..... | 5 |
| 第三章 试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益..... | 7 |
| 第一节 溴及碘量测定的重要性..... | 7 |
| 第二节 溴及碘元素相关分析方法综述..... | 7 |
| 第三节 样品测定方法的确定..... | 8 |
| 第四节 样品的选择及测定条件实验..... | 9 |
| 第五节 仪器工作条件的选择..... | 14 |
| 第六节 方法检出限..... | 18 |
| 第七节 分析方法质量参数的确定（方法室内精密度确定和准确度协作试验）..... | 19 |
| 第八节 技术经济论证..... | 29 |
| 第四章 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况..... | 30 |
| 第五章 以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因..... | 32 |
| 第六章 与有关法律、行政法规及相关标准的关系..... | 33 |
| 第七章 重大分歧意见的处理经过和依据..... | 34 |
| 第八章 涉及专利的有关说明..... | 35 |
| 第九章 实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议..... | 36 |
| 第十章 其他应予说明的事项..... | 37 |

第一章 工作简况

第一节 任务来源

该标准的任务来源于中国地质调查局地质调查项目：“地质实验测试与质量控制”（项目负责人：许春雪；任务书编号：DD20221838）和“地质实验测试标准化与标准制修订”（项目负责人：安子怡，孙慧中；任务书编号：DD20230546）的工作内容中的标准方法之一：地下水水质分析方法 第 110 部分：溴和碘含量的测定 电感耦合等离子体质谱法（征求意见稿）。项目承担单位：国家地质实验测试中心。

该标准 2024 年列入自然资源部标准制修订工作计划，文件名称及文件号《自然资源部办公厅关于印发 2024 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》（自然资办发〔2024〕36 号），标准计划号：202413021。

第二节 编制过程

本项工作是在 2021 年“生态地球化学样品标准方法研制”基本科研业务费项目工作的基础上，于 2022 年立项地质调查工作项目一个工作内容，根据《地质实验测试与质量控制》课题任务书和实施方案要求，通过方法试验研究最终制定了《地下水分析方法 第 X 部分：溴及碘量的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准方法，本部分为标准方法的编制说明。本项工作在 2023 年继续，于 2023 年立项地质调查三级项目《地质实验测试标准化与标准制修订》中一个工作内容，开展意见征集工作。

按照工作部署，2022 年 6 月完成了方法试验研究工作，包括 6 个

协作试验用样品的采集和制备、均匀性检验、用有证标准物质对结果进行验证、样品的测定条件研究等，编制了标准分析方法草案。

2022年8月选择了地质行业11家有相关测试经验的并且有资质的实验室，发放了协作试验样品，2022年10月至12月对11家实验室提交的实验数据进行统计分析，对部分离群数据进行复检，确定分析方法重复性限与再现性限，于22年12月完成了标准方法文本和标准编制说明征求意见稿。2023年选择20个不同单位广泛征求意见。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表1。

表1 主要编制人员情况

| 序号 | 姓名 | 学历 | 专业 | 职称 | 专业工作年限 | 对制定标准的具体贡献 |
|----|-----|----|----------|-------|--------|---|
| 1 | 于汀汀 | 硕士 | 应用化学 | 工程师 | 10年 | 制定项目设计书，指导方法试验、组织方法精密度协作试验与数据统计分析，标准文本及编制说明修改审查 |
| 2 | 郭琳 | 本科 | 材料化学 | 高级工程师 | 23年 | 参与方法试验以及数据统计工作。 |
| 3 | 张欣 | 硕士 | 地球化学 | 高级工程师 | 14年 | 指导方法试验，组织方法精密度协作试验。 |
| 4 | 马生凤 | 硕士 | 环境矿物学 | 研究员 | 19年 | 方法指导和部分方法实验 |
| 5 | 王蕾 | 本科 | 分析化学 | 高级工程师 | 23年 | 指导方法试验，组织方法精密度协作试验。 |
| 6 | 安子怡 | 硕士 | 分析化学 | 副研究员 | 13年 | 子课题负责人，标准文本及编制说明修改审查 |
| 7 | 孙红宾 | 本科 | 分析化学 | 工程师 | 21年 | 参与部分方法试验 |
| 8 | 朱云 | 博士 | 材料及环境矿物学 | 副研究员 | 13年 | 参与部分方法试验 |

第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 11 家单位，均为地质行业实验室，代表着地质行业的实验室的平均测试水平

- 1) 国土资源部武汉矿产资源监督检测中心（湖北省地质实验测试中心）
- 2) 安徽省地质实验研究所
- 3) 昆明自然资源综合调查中心
- 4) 浙江省地矿科技有限公司
- 5) 江苏省地质调查研究院
- 6) 黑龙江省地质矿产实验测试研究中心
- 7) 青海省地质矿产测试应用中心
- 8) 山东省地质科学研究所
- 9) 河北省地质实验测试中心
- 10) 国家地质实验测试中心
- 11) 福建省地质测试研究中心

第二章 标准编制原则和确定主要内容的依据

第一节 标准编制的主要原则

本标准方法编制的原则是研制的标准方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析技术先进，有助于先进技术方法的推广应用；考虑多元素同时测定，提高工作效率降低使用成本。

地下水中溴含量和碘含量的准确测定对环境健康，保障饮用水安全至关重要。目前，国家标准及行业标准中水质样品测定碘化物的标准方法很多，包括碘-淀粉分光光度法、催化动力学分光光度法、滴定法、离子色谱法等。从方法的原理可以看出，淀粉比色法、滴定法碘的分析结果应该是碘离子 I^- 和碘酸盐 IO_3^- 的和量，催化还原比色法的分析结果应该是碘离子。而分光光度法和滴定法用到有毒化学试剂且步骤繁琐，化学反应复杂。色谱分析时间长，常被用于分离不同形态的碘，不同价态的碘（如碘离子和碘酸盐）与分离柱的亲合力有明显差异，离子色谱法、气相色谱法测定的是 I^- 离子。所以这些方法的结果之间存在差别，建立一个简单快速测定地下水中碘量的方法很有必要。水中含溴化合物的检测方法主要有分光光度法、离子色谱法等。这些方法主要是分别测定溴离子和溴酸盐，且比色法用到有毒化学试剂步骤繁琐，色谱分析时间长。由于溴酸盐对人体有强毒性，溴离子是消毒副产物的前体物质，建立一种高效、快速、简便监测地下水中溴量的方法对保护人民健康具有一定的指导意义。

本标准方法编制的目的是围绕环境及生态监控的需求，针对地下水中溴碘元素的分析需求，在已有的 ICP-MS 仪器配套分析方法研究

的基础上，进一步完善方法并将其标准化，为评估环境中水质和生态监控研究提供先进的标准分析方法。

第二节 确定标准主要内容依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定，我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准：标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循《GB/T 1.1-2020 标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定编写。方法标准还要参照《GB/T 20001.4-2015 标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004/ISO5725-2:1994《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》等国家标准进行编写，尽量做到编写的标准合乎规范。

本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

1、方法检出限是指特定分析方法中，分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 11 个含量为估计方法检出限值的样品，按照方法附录中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，连续测定值的 3 倍标准偏差乘以稀释因数所相当的分析物浓度。

2、方法定量限（测定范围下限）是指特定分析方法中，分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度，也就是说其置信度要比方法检出限更高，就是测定范围的下限。目前采用 11 个含量为估计方

法检出限值的样品，连续测定值的 10 倍标准偏差乘以稀释因数所相当的分析物浓度，作为定量分析下限的估计值。

3、方法测定范围上限一般是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液，按照方法中规定的实验条件，测定元素质量数的强度-浓度校准曲线，测定该实验条件下被测物质的浓度范围，通过线性回归方程一次拟合度检验，本方法线性范围的评价参数为曲线的相关系数 $R^2 \geq 0.9995$ 。测定上限的浓度是一般根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数并参照地下水样品中的溴碘常规含量确定的。

4、精密度和正确度是通过按照 GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义》的要求，邀请了 11 个实验室参加方法准确度协作试验，将 6 个精密度协作试验样品发放到 11 家实验室，要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供 4 个独立分析数据，然后根据 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》来对数据统计，计算出各元素重复性标准差 S_r 和重复性限 r 、再现性标准差 S_R 和再现性限 R 、以及它们和含量水平 m 之间的函数关系式。正确度是依据《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》计算出测量方法的偏倚 δ 。

第三章 试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

第一节 溴及碘量测定的重要性

碘是人体必需的微量元素之一，长期缺碘可引起地方性甲状腺功能低下，摄入量太大又会导致碘中毒。饮用水消毒产生的碘代消毒副产物也有高致毒性，如碘酸盐及一些含碘有机物。随着工业的发展和人类活动的加剧，导致水体污染日益严重，溴的污染问题也愈发突出。研究表明，当人们终身饮用含溴酸盐为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的饮用水时，其致癌率为万分之一。饮用水中溴离子的含量过高，在氯和臭氧消毒过程中会产生较高浓度的溴代消毒副产物，如溴酸盐及含溴有机物，这类副产物对人体有显著的致癌性和遗传毒性。因此地下水中溴及碘量的准确测定对环境健康，保障饮水安全至关重要。

第二节 溴及碘元素相关分析方法综述

表 2 是现有国家标准及行业标准测定环境水中溴碘的方法。目前，国标及行业标准中水质样品测定碘化物的标准方法很多，包括碘-淀粉分光光度法、催化动力学分光光度法、滴定法、离子色谱法等。从方法的原理可以看出，淀粉比色法、滴定法碘的分析结果应该是碘离子 I^- 和碘酸盐 IO_3^- 的和量，催化还原比色法的分析结果应该是碘离子。而分光光度法和滴定法用到有毒化学试剂且步骤繁琐，化学反应复杂。色谱分析时间长，常被用于分离不同形态的碘，不同价态的碘（如碘离子和碘酸盐）与分离柱的亲合力有明显差异，离子色谱法、气相色谱法测定的是 I^- 离子。所以这些方法的结果之间存在差别，

建立一个简单快速测定环境水中碘总量的方法很有必要。水中含溴化物的检测方法主要有分光光度法、离子色谱法等。这些方法主要是分别测定溴离子和溴酸盐，且比色法用到有毒化学试剂步骤繁琐，色谱分析时间长。由于溴酸盐和有机溴化物对人体有强毒性，溴离子是消毒副产物的前体物质，建立一种高效、快速、简便监测环境水中溴总量的方法对保护人民健康具有一定的指导意义。

表 2 部分国家标准及行业标准测定环境水中溴及碘的方法

| 标准方法编号 | 检测方法 | 取样量/进样量 | 下限 ($\mu\text{g/L}$) | 测定离子 |
|---------------------------|----------|-------------------|------------------------|-----------------------------|
| GB 8538-2016(38) 碘化物 | 催化还原比色法 | 10 mL | 1 | I^- |
| | 气相色谱法 | 5 μL | 1 | I^- |
| | 离子色谱法 | 100 μL | 10.25 | I^- |
| | 碘-淀粉比色法 | 10 mL | 50 | $\text{I}^- \text{ IO}_3^-$ |
| GB/T 5750.5-2006(11) 碘化物 | 催化还原比色法 | 10 mL | 1 | I^- |
| | 气相色谱法 | 5 μL | 1 | I^- |
| | 碘-淀粉比色法 | 10 mL | 50 | $\text{I}^- \text{ IO}_3^-$ |
| | 硫代硫酸钠滴定法 | 100 mL | 25 | $\text{I}^- \text{ IO}_3^-$ |
| DZ/T 0064-93(55、56) 碘化物 | 催化还原比色法 | 10 mL | 1 | I^- |
| | 碘-淀粉比色法 | 20 mL | 25 | $\text{I}^- \text{ IO}_3^-$ |
| HJ 778-2015 碘化物 | 离子色谱法 | 250 μL | 8 | I^- |
| GB 8538-2016(49) 溴酸盐 | 离子色谱法 | 500 μL | 5 | BrO_3^- |
| GB/T 5750.10-2006(14) 溴酸盐 | 离子色谱法 | 500 μL | 5 | BrO_3^- |
| DZ/T 0064-93(46、51) 溴化物 | 溴酚红比色法 | 10 mL | 100 | Br^- |
| | 离子色谱法 | 50 μL | 200 | Br^- |

第三节 样品测定方法的确定

水样品分析目前的行业及国家标准分析方法主要还是经过化学手段分离后采用容量法、比色法测定等经典的方法，使用的还是分光

光度计等上世纪发展起来的分析仪器。这些经典的分析方法，尽管分析结果可靠，但分析流程冗长，另外在分析过程中除使用常规的酸碱之外还需使用大量的其它化学试剂，不仅不利于环保，同时这些方法还是单元素测定，分析效率较低。

溴和碘是非常活泼的元素，有-1价、0价、+1价、+5价和+7价等，所以它们容易被氧化还原，也容易挥发，这些价态的化合物含量也不容易准确测定，但电感耦合等离子体质谱法能准确地测定环境水中溴总量及碘总量。电感耦合等离子体质谱技术因具有高灵敏度、测定范围宽、干扰少，用时短、前处理简单、无污染等特点，而成为环境地球化学中检测多个元素的首选技术，是近二三十年来发展最快的无机痕量元素分析方法之一，测定水中溴量和碘量有很好的重复性，也可以用于环境水质样品中溴碘总量的测定。但有些实验室还是采用经典的化学分析方法，主要原因是在于分析方法滞后，缺少相应的标准方法。本标准的建立弥补了这方面的空白。

本标准方法选用淡水样品，样品溶液用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定，建立了一种可快速、方便、准确且适用于环境水样品中溴和碘元素同时测定的标准方法。

第四节 样品的选择及测定条件实验

一般水文地质调查分析溴、碘项目的水样要求采取原样，水样采取后，不加任何保护剂，原样保存于容器中。目前，尚无水中溴碘混合国家标准物质，只有水质溴化物的监控标准溶液和水中碘成分分析标准溶液，不能满足实验需求。考虑到方法试验研究的时间较长，需

使用相对稳定的样品开展研究，本项目拟采用超纯水配制溴碘标准溶液和几个国家一级标准物质（见表 3）作为研究对象，并用建立的方法测定实际地下水样品，用加标回收率及精密度验证方法的适用性。

表 3 方法中使用的标准物质

| 标准值 | Br ($\mu\text{g/L}$) | I ($\mu\text{g/L}$) |
|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| GSB 07-1380-2001 205406 | 705 \pm 0.038 | / |
| GBW09114h | / | 61 \pm 6 |
| GBW09113h | / | 7.7 \pm 1.2 |

1、内标介质的选择

如果样品有不同的介质和基体，其在 ICP-MS 中产生等离子体及原子化等过程的效率有差异，会造成仪器响应强度差异。地下水一般呈中性，比较不同介质的内标对测定的影响。用不同介质的 10 $\mu\text{g/L}$ Re 作内标，分析 18 M Ω 超纯水、Br 和 I 含量 50 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，强度如表 4 所示。可见，氨水介质内标，Br 和 I 的强度最低，硝酸介质内标 Br 和 I 强度与水介质接近，但内标元素强度低。试验中也发现，在不同的仪器状态下，有时内标选择氨水介质，强度高于水介质内标。考虑到方法的灵敏度和样品性质，水介质内标的强度可以满足测定要求，地下水样品多呈中性且实际样品中其他元素及含量有不确定性，可能与氨水介质发生反应，本方法选择水介质内标。

表 4 不同介质内标溶液测定 Br 和 I 的强度

| 内标介质 | 样品 | Br ⁷⁹ /(cps) | Rh ¹⁰³ /(cps) | I ¹²⁷ /(cps) | Re ¹⁸⁷ (IS)/(cps) |
|------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|
| H ₂ O | Blank | 1232.1 | 550533.0 | 15495.9 | 236761.8 |
| | Standard 1 | 18579.1 | 556400.8 | 283079.1 | 237165.8 |
| 5 % HNO ₃ | Blank | 3017.8 | 244709.7 | 19710.1 | 108050.2 |
| | Standard 1 | 19440.7 | 296322.5 | 255350.0 | 131808.4 |
| 5 % NH ₄ OH | Blank | 1291.6 | 554182.1 | 3875.5 | 185538.7 |
| | Standard 1 | 12497.0 | 585025.1 | 82931.2 | 191342.2 |

2、不同元素作内标测定结果

对比了 Rh、Ir 作内标与 Re 作内标的检测结果，测定含 Br 及 I 均 1 $\mu\text{g/L}$ 溶液 11 次，3 倍 SD 计算检出限，10 倍检出限计算定量限，结果见表 5，Re 作内标 Br 的检出限最低，Ir 作内标 I 的检出限最低，本方法确定 Re 作内标，方法检出限能满足地下水监测的要求。

表 5 Ir 和 Rh 作内标检测结果

| 检测结果 | Ir 作内标 | | Rh 作内标 | | Re 作内标 | |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Br | I | Br | I | Br | I |
| SD (N=11) | 0.1159 | 0.0587 | 0.1455 | 0.1015 | 0.0918 | 0.0918 |
| 检出限/($\mu\text{g/L}$) | 0.35 | 0.18 | 0.44 | 0.30 | 0.28 | 0.28 |
| 定量限/($\mu\text{g/L}$) | 1.16 | 0.59 | 1.46 | 1.02 | 0.92 | 0.92 |

3、不同无机形态溴及碘的测定

地下水中的溴及碘主要是溴离子 Br^- 和碘离子 I^- ，可能有少量溴酸根 BrO_3^- 及碘酸根 IO_3^- 存在。用溴离子碘离子母液配制标准曲线标化；配制含 Br 及 I 各 500 $\mu\text{g/L}$ （其中溴离子：溴酸根= 1:1，碘离子：碘酸根=1:1）的溶液测定，计算标准偏差（SD）、平均值（AVE）、精密度（RSD），结果见表 6，可见质谱法可以准确测定水中不同无机形态的溴及碘的总量。

表 6 不同形态溴碘混合溶液检测结果

| 检测结果 | Br | I |
|-------------------------|---------|---------|
| SD (N=11) | 14.1521 | 13.5298 |
| AVE/($\mu\text{g/L}$) | 505.756 | 488.567 |
| RSD (N=11) | 2.80% | 2.77% |

正常地下水中的含卤素有机物多为有机氯化物，有机溴和有机碘含量很低。但有可能存在地下水污染情况，根据电感耦合等离子体质谱仪器的工作原理，理论上 ICP-MS 对有机溴和有机碘也有检测响应。本研究配制含混合有机溴化物 100 $\mu\text{g/L}$ 的溶液，检测结果异常，偏

高了数十倍。推测是由于有机溶剂、有机物溴甲烷、溴苯等均极易挥发，其进样雾化的效率远远大于无机离子，所以本方法目前不适用于含有机污染物的地下水样品，地下水中含溴碘有机物的测定有待进一步研究。

4、样品 pH 对测定结果的影响

用稀硝酸和稀氨水配制不同 pH 的含溴碘各 100 $\mu\text{g/L}$ 溶液，分别平行测定 7 次。结果如图 1 所示，pH 为 11.7 时，内标强度明显增加，准确度和精密度变差，内标强度明显异常，因此本方法测定样品 pH 需在 2~10 之间。

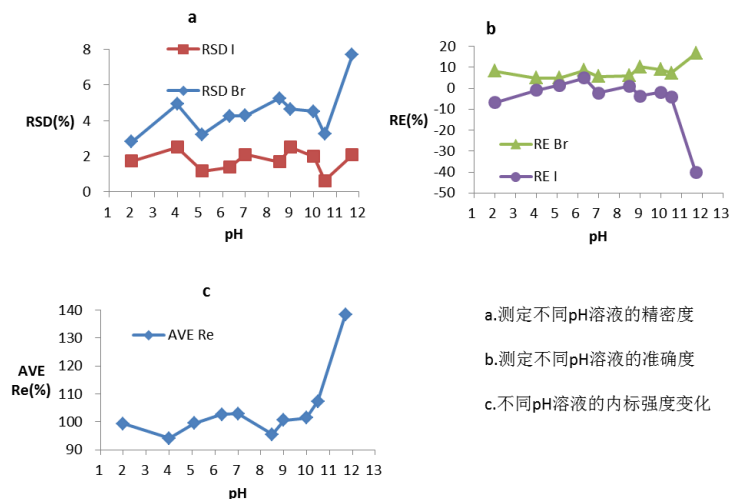


图 1 样品 pH 对测定结果的影响

5、记忆效应实验

先测定含溴及碘各 1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，然后用超纯水清洗不同时间，结果如图 2，可见溴没有明显的记忆效应，清洗 2 min 空白溶液检测结果即低于检出限，清洗 5 分钟后检测结果不再有明显变化；与溴相比，碘有更加明显的记忆效应，清洗 6 分钟空白溶液检测结果才低于检出限，清洗 10 min 后检测结果

才不再有明显变化。地下水中溴碘含量一般较低，大多在 100 $\mu\text{g/L}$ 以下，受污染的地下水可能高于 500 $\mu\text{g/L}$ 。碘含量超过 500 $\mu\text{g/L}$ 时，需清洗 5 min 以上再继续进样。

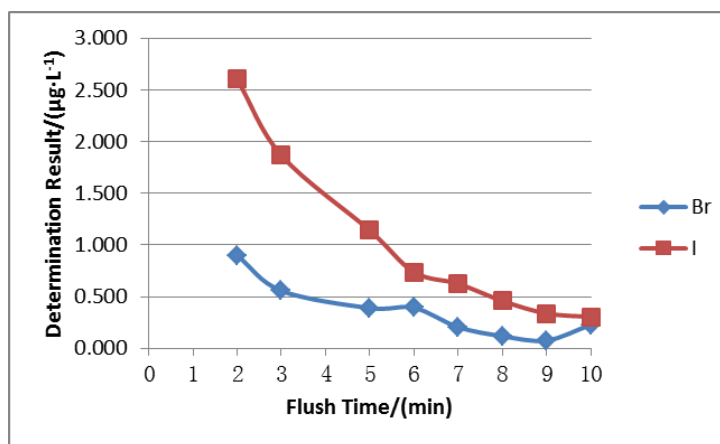


图 2 溴及碘记忆效应与清洗时间的关系

6、标准物质验证方法正确度

测定有证国家标准样品 GSB 07-1380-2001 205406 水质溴化物 (生态环境部标准样品研究所) 和 GBW09114h 水中碘成分分析标准物质 (国家碘缺乏病参照实验室)，结果见表 7，标准物质验证方法正确度符合检测要求。

表 7 有证标物验证方法正确度

| 检测结果 | Br 监控 205406 | I 监控 GBW09114h |
|-------------------------|-----------------|-------------------|
| 测定值/($\mu\text{g/L}$) | 705.726 | 60.0 |
| 推荐值/($\mu\text{g/L}$) | 705 ± 0.038 | 61 ± 6 |

7、地下水实际样品的加标回收及精密度

测定 3 个采集于陕西的地下水样品，将 0.1 mL 标液加入 100mL 样品中混合，加标回收率按公式 $P = (c_2 - c_1) / c_0 \times 100\%$ 计算，其中 c_2 为加标后样品浓度 (单位 $\mu\text{g/L}$)， c_1 为原样品浓度 (单位 $\mu\text{g/L}$)， c_0 为标液浓度 (单位 mg/L)，检测结果及加标回收

率见表 8，加标回收率均在 85%~110%。表明本方法适用实际地下水的溴及碘量测定。

表 8 地下水样品检测结果及加标回收率

| 样品 | 检测元素 | Br | I |
|------|----------------------------|------|-------|
| A015 | 原样品含量/($\mu\text{g/L}$) | 161 | 73.8 |
| | 加标液浓度/(mg/L) | 100 | 100 |
| | 加标样品含量/($\mu\text{g/L}$) | 262 | 163 |
| | 回收率/(%) | 101% | 89.3% |
| A017 | 原样品含量/($\mu\text{g/L}$) | 267 | 7.92 |
| | 加标液浓度/(mg/L) | 50 | 50 |
| | 加标样品含量/($\mu\text{g/L}$) | 322 | 52.4 |
| | 回收率/(%) | 109% | 89.0% |
| A006 | 原样品含量/($\mu\text{g/L}$) | 280 | 132 |
| | 加标液浓度/(mg/L) | 200 | 200 |
| | 加标样品含量/($\mu\text{g/L}$) | 496 | 332 |
| | 回收率/(%) | 109% | 100% |

测定某采集于陕西的地下水实际样品 11 次，精密度如表 9 所示，RSD 符合日常检测要求。

表 9 地下水实际样品的精密度

| 检测结果 | Br | I |
|-------------------------|---------|--------|
| AVE/($\mu\text{g/L}$) | 187.308 | 83.021 |
| SD(N=11) | 2.3026 | 0.7565 |
| RSD(N=11) | 1.23% | 0.91% |

第五节 仪器工作条件的选择

本实验使用的是 NexION 300Q 电感耦合等离子体发射质谱仪（美国 PerkinElmer 公司）。仪器工作参数为：ICP 射频功率 1100 W，冷却气流量 17 L/min，辅助气流量 1.2 L/min，雾化气流量 0.9 L/min，电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件见表 10。

表 10 电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件

| 参数 | 设定值 | 参数 | 设定值 |
|----------|------|----|--------|
| ICP 功率 W | 1100 | 跳峰 | 3 点/质量 |

| 参数 | 设定值 | 参数 | 设定值 |
|-------------|------|------|--------------------------|
| 冷却气流量 L/min | 17.0 | 停留时间 | 50 ms/点 |
| 辅助气流量 L/min | 1.2 | 扫描次数 | 40 次 |
| 雾化气流量 L/min | 0.9 | 测量时间 | 35 秒 |
| 取样锥孔径 mm | 1.0 | 氩气 | 高纯 (氩质量分数 \geq 99.99%) |
| 截取锥孔径 mm | 0.7 | | |

1、RF 功率的选择

固定冷却气流量 17 L/min，辅助气流量 1.2 L/min，雾化气流量 0.9 L/min，设定不同功率值。配制含溴和碘均 50 μ g/L 的标准溶液，测试 ICP 功率对溴碘离子强度的影响，结果如图 3，可见 ICP 功率增加，溴碘强度增加，考虑到仪器合理使用，选择 ICP 功率 1100W。不同型号不同状态的仪器，需结合仪器情况调整。

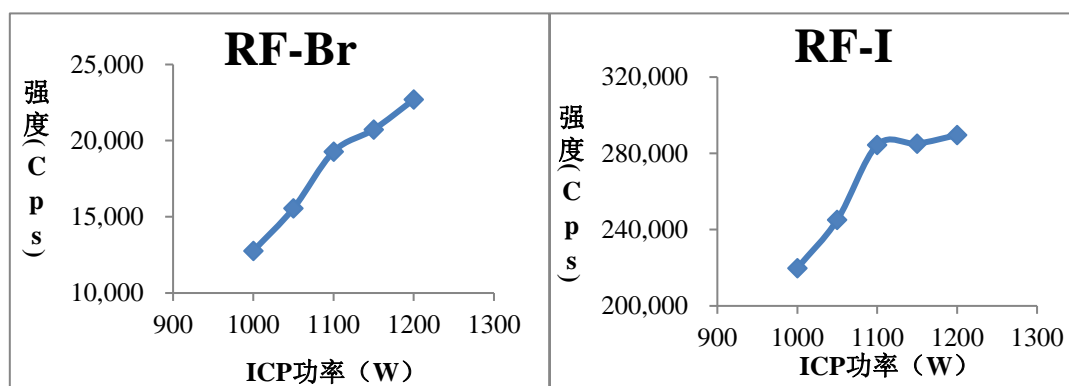


图 3 不同 ICP 功率下 Br 及 I 的强度

2、雾化气选择

固定冷却气流量 17 L/min，辅助气流量 1.2 L/min，功率 1100 W，设定不同雾化气流量值。含溴和碘均 50 μ g/L 的标准溶液，测试雾化器流量对溴碘离子强度的影响，结果如图 4，可见雾化器流量增加，溴碘强度增加，超过 0.9 L/min 后，强度随流量增加而降低，雾化器流量选择 0.9 L/min。不同型号不同状态的仪器，需结

合仪器情况调整。

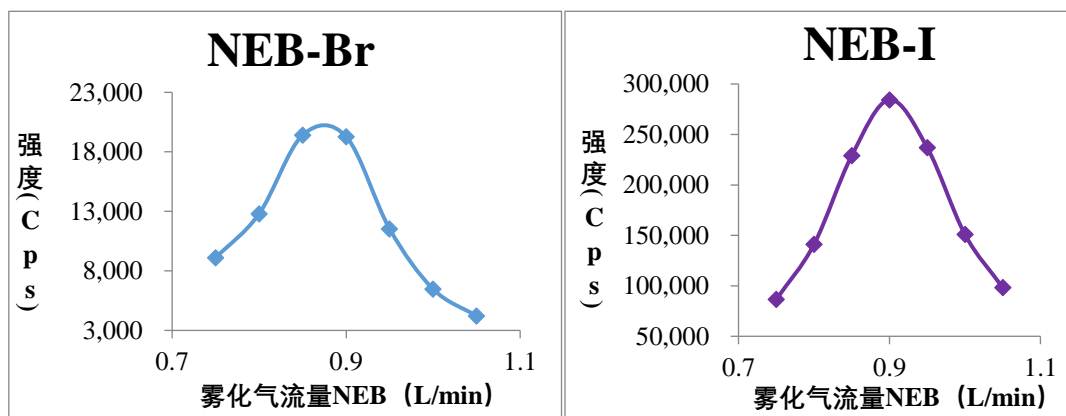


图4 不同雾化器流量下 Br 及 I 的强度

3、K 对 Br 的干扰实验

ICP-MS 分析技术存在着多种干扰，如：氧化物干扰、双电荷干扰、同质异位素干扰、多原子离子干扰、基体干扰等；并且每一个同位素或多或少都存在着多种干扰，只是由于测定的元素含量高，干扰产生的影响很小，可以忽略；当测定元素的含量很低时，即使产生的干扰绝对量很小，当其接近元素含量时，这些干扰就必须进行扣除。干扰系数由公式 $k = c_x / c_g$ 计算，式中， c_x 为钾标准溶液测得的溴的等效浓度， c_g 为钾标准溶液的已知浓度；溴真实浓度 c_f 由式 $c_f = c_z - k \cdot c_g$ 求出，式中 c_z 是溴存在干扰时测得的总浓度。

^{39}K 与 ^{40}Ar 结合形成的 $^{79}\text{ArK}^+$ ，可能对 ^{79}Br 产生多原子离子干扰，用超纯水和钾标准溶液（浓度 1000 mg/L）分别配制含 K 1 mg/L，5 mg/L，10 mg/L，20 mg/L 的溶液，检测结果如表 11 所示。可见 K 1 mg/L 时对 Br 的干扰很小，可以不计；含 K 5 mg/L 时，对 Br 的干扰系数为 0.0002；K 10 mg/L 或 20 mg/L 时，对 Br 的干扰系数约为 0.0007。

表 11 样品中 K 对 Br 的干扰实验

| 样品 | $^{39}\text{K}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $^{79}\text{Br}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $^{187}\text{Re}/(\text{IS})$ | K 对 Br 干扰系数 |
|---------|---|--|-------------------------------|-------------|
| K 1000 | 1077.396 | 0.238 | 95.5% | 0.00022 |
| K 5000 | 5168.657 | 1.114 | 95.5% | 0.00021 |
| K 10000 | 10676.928 | 7.257 | 93.5% | 0.00068 |
| K 20000 | 19009.297 | 14.575 | 91.7% | 0.00077 |

用超纯水和钾标准溶液（浓度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）及溴标准溶液（浓度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），配制 6 个含有较高浓度钾元素及较低浓度溴元素的混合溶液，配制浓度及检测结果原始数据见表 12。第一个样品，可见含 K 5 mg/L 时，低于 K 含量 500 倍的 Br，可以通过扣干扰计算测定；K 含量更高时，扣干扰后误差略有增大。若 K 浓度过高，会超过 ICP-MS 仪器准确测定上限，且 K 元素属于轻质量元素，在 ICP-MS 测定时干扰多，K 的测定及干扰系数与仪器状态有关，可能每天不同，需结合所用仪器的实际性能，谨慎使用扣干扰测定方法。地下水中 K 含量一般在 5 mg/L 以下，对 Br 的测定影响不大。

表 12 不同浓度 K 对 Br 的扣干扰结果

| 样品 | $^{39}\text{K}/(\mu\text{g}/\text{L})$ | $^{79}\text{Br}/(\mu\text{g}/\text{L})$ | 扣干扰后 $^{79}\text{Br}/(\mu\text{g}/\text{L})$ |
|---|--|---|---|
| K 5 mg/L , Br 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ | 5286.580 | 11.427 | 10.370 |
| K 5 mg/L , Br 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ | 5253.036 | 21.205 | 20.154 |
| K 10 mg/L , Br 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ | 10727.245 | 42.621 | 35.112 |
| K 10 mg/L , Br 80 $\mu\text{g}/\text{L}$ | 10437.743 | 82.861 | 75.554 |
| K 20 mg/L , Br 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ | 17665.772 | 54.662 | 41.060 |
| K 20 mg/L , Br 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ | 17647.744 | 212.935 | 199.346 |

4、线性研究

用溴离子及碘离子标准溶液配制水介质多点曲线，溴碘含量均为 50.0 100 200 300 500 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，选择 Re 作内标，曲线线性如图 5。地下水中溴碘含量一般较低，大多在 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下，受污染的地下水可能高于 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

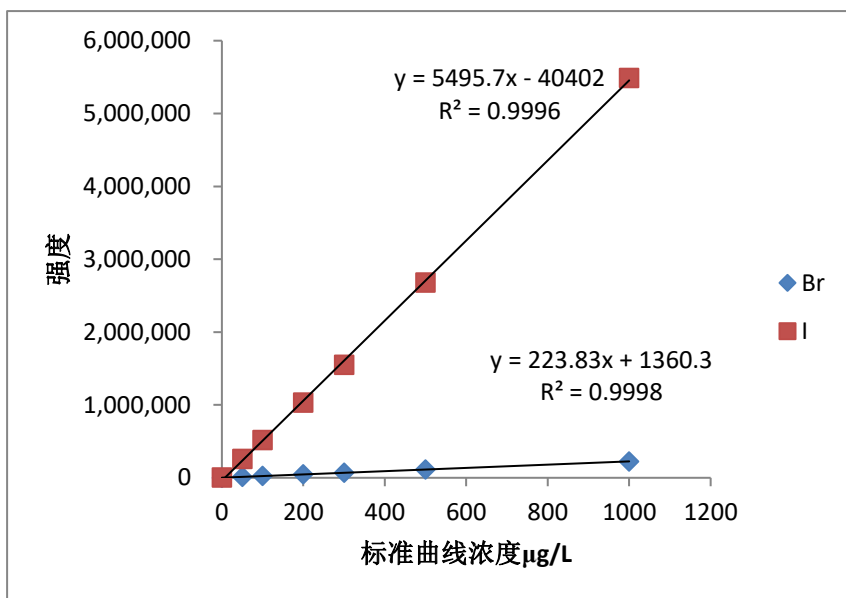


图 5 溴碘的标准曲线线性

第六节 方法检出限

测定含 Br 及 I 均 1 $\mu\text{g/L}$ 溶液 11 次，3 倍标准偏差计算检出限，结果见表 13。

表 13 方法检出限 单位为微克每升 n=11

| 检测编号 | Br | I |
|--------|--------|--------|
| Lim 1 | 1.482 | 1.144 |
| Lim 2 | 1.247 | 0.917 |
| Lim 3 | 1.183 | 1.021 |
| Lim 4 | 1.301 | 1.089 |
| Lim 5 | 1.378 | 0.984 |
| Lim 6 | 1.237 | 0.943 |
| Lim 7 | 1.336 | 0.843 |
| Lim 8 | 1.252 | 0.966 |
| Lim 9 | 1.172 | 0.912 |
| Lim 10 | 1.240 | 0.888 |
| Lim 11 | 1.219 | 0.880 |
| 标准偏差 | 0.0918 | 0.0918 |
| 方法检出限 | 0.28 | 0.28 |

注：方法检出限是用含 Br 及 I 均 1 $\mu\text{g/L}$ 溶液 11 次测定结果的 3 倍标准偏差计算，是表 10 所列仪器条件测定。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/287102151042006161>