

ICP-MS 法测定海水中溴碘方法的研究

杨 涛^{1,2}, 高剑峰^{1,2}, 赖鸣远^{1,2}, 杨竞红^{1,2}

(1. 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093;

2. 南京大学海洋地球化学研究中心, 南京 210093)

Determination of Bromine and Iodine in Sea Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YANG Tao^{1,2}, GAO Jian-feng^{1,2}, LAI Ming-yuan^{1,2}, YANG Jing-hong^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093, China

2. Center for Marine Geochemistry Research, Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

Abstract: An analytical method for measuring bromine and iodine in sea water and sediment pore waters is reported in this study by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The instrument used here was a High Resolution ICP-MS (Finnigan Element II). We assessed the signal stability of different anion species in different solution mediums, and we found that the most suitable medium for determination of these elements in sea water and sediment pore waters was 0.1% NH₃·H₂O. In addition, we prepared a laboratory sea water standard and obtained its bromine and iodine concentrations. The method gives an analytical precision of 1% and 2% for bromine and iodine measurement, respectively.

Key words: bromine; iodine; solution mediums; signal stability; ICP-MS

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-108-02

溴碘元素与生物有密切关系是海洋生物必需的营养元素, 被列入海水化学要素分析。溴离子分析目前有比较成熟的方法, 比如重度法、滴定法和离子色谱法。但海水中碘含量太低($\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 测试中容易受到高盐度基体的影响, 一些常规方法已经不适用于碘的测试, 故必须找到一种方法有效测量这两种离子。目前, ICP-MS被认为是痕量元素分析的最优方法, 但是在传统的酸性介质环境中碘稳定性极差, 使用碱性介质稳定性较好, 但内标元素强度变化较大。因此寻找溴、碘元素和内标元素都能稳定存在的介质成了海水中溴碘分析的关键。本工作使用了硝酸溶液、水溶液以及不同浓度的氨水溶液作为介质进行了实验, 对不同介质条件下的淋洗时间和信号稳定性进行了比较, 找到了一个适合海水及海洋沉积物孔隙水中溴碘分析的介质环境。

1 分析仪器与试剂

1.1 仪器

实验所用的仪器为南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室Finnigan Element II HR-ICP-MS质谱仪。

1.2 主要试剂和器皿

溴标准 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Br}$): 用KBr溶解于水中配置; 碘标准 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}$): 用KI溶解于水中配置 HNO_3 , 二级纯化; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 分析纯; 实验室用水采用Milli-Q装置纯化的去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。

1.3 样品与标准配置

人工海水: 称取23.353 g NaCl、10.831 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.135 g CaCl_2 、0.633 g KCl、0.129 g KBr、1.479 mL H_2SO_4 、2.197 g NaOH以及碘标准1 mL定容至1 L, 配置成人工海水作为实验室海水标准。上述固体试剂均使用分析纯, 纯度>99.99%。

标准配置: 使用溴标准和碘标准配置成4个不同浓度的溶液作为标准曲线工作溶液, 碘浓度分别为0.5、1、1.5、 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溴浓度分别为500、1000、1500、 $2000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 所有标准溶液均按相应测试样品介质配置并都含有 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Rh}$ 作为内标。

1.4 样品处理步骤

样品来源于南海北部地区的沉积物孔隙水样品, 将原样用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 取过滤后清液0.1 mL于试管中, 然后向其中加入0.1 mL $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Rh}$ 标准溶液, 分别使用2% HNO_3 、纯水、0.1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.2% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.5% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、5% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将其稀释成5 mL待测。过程空白同样处理, 同时也按上述浓度配置不同的淋洗液备用。

2 结果与讨论

2.1 淋洗时间比较

用不同介质配置溶液, 并使用与介质相同的淋洗液进行测试。

酸性介质条件下, I淋洗时间远远高于其他介质, 在淋洗4 min之后信号才出现缓慢下降趋势, 6.30 min信号低于 50000 s^{-1} , 12 min以后信号才低于 10000 s^{-1} ; 使用中性介质时, 淋洗时间缩短, 四分钟低于 25000 s^{-1} ; 当使用碱性介质时, 时间明显缩短, 1 min以后信号即可低于 25000 s^{-1} , 2 min以后低于 20000 s^{-1} , 氨水浓度越高清洗效果越明显。

I在酸性介质水溶液中的长时间淋洗与蠕动泵进样管的记忆以及雾化室发生的反应有关。在酸性介质条件下, 雾化室内壁残留的雾滴和废液中的碘会循环蒸发汽化生成HI或游离 I_2 进入等离子体, 从而造成严重的记忆效应。但采用中性或者氨水介质时淋洗液会把残留的废液快速清洗出去减少记忆效应。

2.2 介质稳定性比较

使用不同介质进行测试, Br在使用大部分介质时没有明显变化, 信号较平稳, 但在使用5%氨水介质时灵敏度低于其他介质, 且稳定性较差。I在各个不同介质中稳定性相差较大, 酸性介质中不稳定, 中性及氨水介质中较为稳定。内标Rh在酸性介质和中性介质中稳定, 在氨水浓度为0.1%较为稳定, 当氨水浓度高于0.2%之后信号开始出现大范围的波动。

Br的平稳与其自身性质有关。相对于碘来说溴性质比较稳定, 不易被氧化, 在不同介质中的行为差别不大, 所以信号一直较为平稳。I在酸性介质中的信号不稳是由于I被氧化成单质碘所引起, 在中性和氨水介质中不易氧化, 在等离子体中存在形式单一信号较为稳定。内标Rh在氨水介质中容易形成络合物, 浓度越高络合物类型越多, 多种形式Rh的存在对仪器信号产生干扰造成信号的不稳定。

2.3 检出限测试

通过对上述不同介质的淋洗时间和稳定性对比可以看出: 在使用0.1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 介质情况下, 样品进样快, 三个元素信号均较稳定, 清洗时间短, 适合海水样品的分析要求。

对0.1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 介质条件进行检测限测试。用处理的过程空白溶液连续测定10次, 以标准偏差的3倍计算得到溴、碘的检出下限分别为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

自然界中的金属与人类的文明发展与经济活动息息相关,各类金属不断地被开发应用到新的制程暨产品中,受到自然界中的生物地质化学循环(Biogeochemical Cycle, 又称作生态系统的物质循环)作用的过程中,金属会被释放分布到空、水、土等环境区间乃至生物体内,然而往往因使用人之知识不足、管理不当、甚至贪婪恶意等原因,金属会严重到污染环境、危害生态、乃至毒害人类。有效分析经济活动与环境生态中的金属含量与物种,为一重要的调查与研究课题。创建高科技工业园区为全球各国提升生活质量且同时扩张经济活动的主要手段之一,高科技工业活动会使用到金属,因此需有效控管进料、制程、产品、废物、环境中,生命周期中的金属之流布。

本报告以实务经验说明无机质谱仪,主要是二次离子质谱仪(SIMS)和等离子电浆质谱仪(ICP-MS),应用在高科技工业园区金属分析的重要性。包括(1)以 SIMS 分析硅(Si)半导体组件中的杂质及表面污染物,说明整合微量金属分析、与纵深、微区、暨表面分析的重要性。(2)以 ICP-MS 调研工业区周界空气重金属(砷、铍、镉、铬、汞、锰、镍、铅)浓度,比较排放管道中重金属,以说明 ICP-MS 对了解工业区空气重金属污染物分布,和厘清可疑来源的帮助。(3)研发光阻中金属杂质(钠、钾、镁、钙、铜、铁、锰、锂、铝)的分析方法,主要利用新颖之消化前处理技术,将光阻氧化成二氧化碳和水气,再以 ICP-MS 测定高纯度硝酸回收液,回收率介于 90%~110%,侦测极限达 ppt,重复性良好,说明前处理技术的良莠影响 ICP-MS 分析结果甚巨。(4)制备表面修饰有聚丙烯酸的纳米磁性粒子,填充至实验室可再生微管柱中,作为纳米吸附剂,和 ICP-MS 联机,进行在线进化直接测定,以快速分析环境和生物样品中的微量金属(锰、钴、铜、锌、铅)之目的,直接注入 20 μL 的添加溶液,侦测极限为 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (铜为 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),精密密度为 0.9%,线性范围为 1 ~ 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,每 6 分钟可以分析一个样品,说明应用纳米科技可以开拓 ICP-MS 的应用范畴。

上接第 109 页

2.4 方法的精密度和准确度

使用配置的人工海水标准进行精度测试和准确度测试,10次测定的相对标准偏差溴为0.6%,碘为2.2%。

2.5 实际样品测试结果

使用上述方法对海洋沉积物中孔隙水样品进行测试,测试10次结果Br含量为 $(112 \pm 1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, I含量为 $(3.12 \pm 0.06) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, RSD分别为1%和2%。

结果证明,使用0.1% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为介质检测海水中溴碘含量具有记忆效应低、淋洗时间短、稳定性高、检测精度高等优点,可以广泛应用于海水以及海底沉积物孔隙水的检测中去。

参考文献:

- [1] 李冰,何红蓼,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究: 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.
- [2] VANHOE H, ALLEMEERSCH F V, VERSIECK J, et al. Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analyst,1993,118:1 015-1 019.