

# ICP-MS 测定矿泉水中溴酸盐及质量控制

赵彤<sup>①</sup> 王立娜 顾欣荣 李安

(国家粮检中心大连市产品质量监督检验所 辽宁省大连市沙河口区万岁街 68-2 号 116021)

**摘 要** 矿泉水样品经离子交换柱, 以钇(Y)为内标校正体系, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定, 确立了矿泉水中溴酸盐含量的 ICP-MS 快速测定方法。该方法与离子色谱经 50 组样品的对比验证, 结果一致, 与离子色谱方法相比, 更加简便、快速, 灵敏度高, 干扰小。本文同时对质量控制在测定中的应用也做了详细阐述。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱; 矿泉水; 溴酸盐; 质量控制

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)05-1738-04

## 1 引言

目前, 饮用水化学消毒法主要包括液氯消毒、二氧化氯消毒和臭氧消毒, 其中, 臭氧消毒因副产物的危害明显低于液氯消毒副产物的危害, 且成本较低, 正被广泛应用, 尤其是桶装水和瓶装水工业。但用臭氧对矿泉水消毒的过程中, 会将水体中自然存在的溴化物氧化为对人体有害的溴酸盐。在各个厂家大量使用臭氧进行杀菌的过程中, 不可避免产生了溴酸盐这样一种副产物, 而用臭氧消毒饮用水所产生的副产物溴酸盐, 是被国际癌症研究机构定为 2b 级的潜在致癌物。

我国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)溴酸盐的限量小于  $10\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[1]</sup>, 对于矿泉水中溴酸盐的测定主要是离子色谱法, 由于灵敏度较低, 因此需采用大体积进样, 对于含量较低的样品, 定性定量都比较困难, 同时测定耗时较长。若采用离子色谱-电感耦合等离子体-质谱(IC-ICP-MS)联机方法, 同样受到进样体积影响而灵敏度不够。但将矿泉水样品直接经过银离子交换柱(IC-Ag), 去除溴离子后, 直接用电感耦合等离子体质谱法测定滤液中溴的含量, 来计算该样品中溴酸盐含量, 解决了色谱分离灵敏度低的问题, 而且测定一个样品只需耗时 2min, 准确性好。同一台仪器可完成水中多种微量元素及溴离子, 溴酸盐离子等的同时测定, 对水中溴酸盐测定方法是一个很好的补充, 也是电感耦合等离子体质谱法对元素形态分析的一次实际应用。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Aglient 7500a 型 ICP-MS(美国安捷伦公司); IC-Ag 型强酸性阳离子交换柱(北京艾杰尔科技有限公司)。

内标元素混合溶液: 钇(Y)  $10\text{mg}/\text{L}$ (美国安捷伦公司);

水中溴酸根离子标准溶液:  $1000\text{mg}/\text{L}$ , 国家标准物质中心。

<sup>①</sup> 联系人, 电话: (0411) 84603906; E-mail: zhaotong@dlzjs.org

作者简介: 赵彤(1981—), 男, 辽宁省大连市人, 工程师, 主要从事无机元素分析工作。

收稿日期: 2009-12-10; 接受日期: 2010-01-10

水中溴酸根离子标准储备液: 吸取 1.00mL 水中溴酸根离子标准溶液至 100mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 再分取 1.00mL 至 100mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度备用, 此溶液浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ 。

水中溴离子标准溶液: 1000mg/L, 国家标准物质中心。

水中溴离子标准储备液: 吸取 1.00mL 水中溴离子标准溶液至 100mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度备用, 此溶液浓度为 10mg/L。

实验用水为超纯水。

2.2 分析方法

2.2.1 样品溶液制备

矿泉水样品直接经过 Ag 型强酸性阳离子交换柱( IC-Ag) 过滤, 弃去前 2mL 滤液, 收集后滤液 3mL 左右待测。当试样待测液中  $\text{BrO}_3^-$  含量较高或较低时, 可进行适当的稀释和浓缩。注意过滤流速不宜过快, 让离子充分交换, 该离子交换柱可多次使用。

2.2.2 校准曲线绘制

分别吸取 0、0.25、0.50、2.5、5.0、10.0mL 水中溴酸根离子标准储备液至 50mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 配制含溴酸根离子浓度分别为 0、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液。在线内标钇(Y) 等效浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.3 仪器工作参数

见表1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

| 仪器参数                                          | 参考值        | 仪器参数    | 参考值 |
|-----------------------------------------------|------------|---------|-----|
| 等离子体气流速( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )   | 15.0       | 质量数     | 79  |
| 载气/ 辅助气流速( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 0.70/ 0.42 | 重复次数    | 3   |
| RF 功率(W)                                      | 1400       | 积分时间(s) | 1   |

$^{79}\text{Br}$  和  $^{81}\text{Br}$  是天然存在的 2 种 Br 同位素, 它们的相对丰度分别为 50.537% 和 49.463%。用 ICP-MS 测定 Br 的时候会受到 Ar 的干扰, 如  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$  干扰  $^{81}\text{Br}$  的测定,  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  干扰  $^{79}\text{Br}$  的测定, 由于  $^{38}\text{Ar}$  的相对丰度(0.063%) 远远低于  $^{40}\text{Ar}$  的相对丰度(99.600%), 故  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$  对  $^{81}\text{Br}$  的干扰远远大于  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  对  $^{79}\text{Br}$  的干扰。为了获得比较高的灵敏度, 选择  $^{79}\text{Br}$  同位素测定 Br。由于 Br 第一电离能比较高(11.814eV), 难于电离, 因此要求仪器的灵敏度调节到较高水平, 进而降低方法检出限。因  $^{89}\text{Y}$  与待测  $^{79}\text{Br}$  质量数相近<sup>[2]</sup>, 故采用  $^{89}\text{Y}$  做为内标元素。

3 结果与讨论

3.1 分析结果

以下是采用电感耦合等离子体质谱法( ICP-MS) 对市场中 50 组矿泉水中溴酸盐的测定, 结果见表2。每 10 个样品穿插一个质控样品。所测定结果经离子色谱( DIONEX ICS-2500) 验证, 结果准确可靠, 见表 2。但同时应注意, 本方法不适应其他样品如含有机溴化合物中溴酸盐检测。

3.2 质量控制

实验室内部质量控制一般通过分析和应用某种质量控制图来完成, 每一种方法均存在着变异, 都受到时间和空间的影响, 但当某一个结果超出了随机误差的允许范围时, 运用数理统计的方法, 可以判断这个结果是否异常, 在痕量分析中, 目标分析物含量往往很接近检出限, 再加上样品中机

体干扰,增加了误差的可能性,质量控制可以起到监测作用。在一个规范化的实验室,都应该用质量控制图来系统的分析表达质控样品的长期历史纪录,作为日常质控工作的依据。

| 表 2 分析结果 |             |      |             |      |            | (μg/L) |             |
|----------|-------------|------|-------------|------|------------|--------|-------------|
| 序号       | 结果          | 序号   | 结果          | 序号   | 结果         | 序号     | 结果          |
| 1        | 0.32        | 11   | 6.3         | 21   | 0.44       | 31     | 2.0         |
| 2        | 1.3         | 12   | N.D         | 22   | 0.23       | 32     | 0.13        |
| 3        | 4.2         | 13   | 2.2         | 23   | N.D        | 33     | 0.41        |
| 4        | N.D         | 14   | 21* ( 22* ) | 24   | 4.2( 3.9 ) | 34     | 0.78        |
| 5        | 5.5( 5.1 )  | 15   | 0.78        | 25   | 0.25       | 35     | 3.6         |
| 6        | 11*         | 16   | 0.32        | 26   | 0.47       | 36     | 2.7         |
| 7        | 0.24        | 17   | N.D         | 27   | N.D        | 37     | 17* ( 17* ) |
| 8        | 77* ( 76* ) | 18   | 1.7         | 28   | 4.2        | 38     | 1.4         |
| 9        | 0.54        | 19   | 6.2         | 29   | N.D        | 39     | N.D         |
| 10       | N.D         | 20   | 8.9( 8.4 )  | 30   | 0.29       | 40     | 0.52        |
| 质控 1     | 10.0        | 质控 2 | 10.2        | 质控 3 | 10.0       | 质控 4   | 10.1        |
|          |             |      |             |      |            | 质控 5   | 9.9         |

注:其中N.D表示未检出,ICP-MS 检出限为0.10 $\mu\text{g/L}$ ,离子色谱检出限为1.0 $\mu\text{g/L}$ ,\*表示超出标准限量值,( )表示离子色谱检测结果。

分析质量控制图是根据实测内控样品数据绘制的,组分、浓度与被测样品相似,稳定性较好,储存时间足够6个月使用。本实验采用配制10 $\mu\text{g/L}$  BrO $^-_3$ 和100 $\mu\text{g/L}$  Br $^-$ 混合标液作为质控样品,Br $^-$ 主要验证银离子交换柱前处理是否有效。选择了合适的质控样品后,至少需要累计重复实验10—20组数据,这项分析应在短期内进行,见表3。如每天或隔一天测定质控样品一次,而不能一次完成,当质控样分析数据累计到10组以上时,用数理统计的方法剔除异常值后,计算出均值( $\bar{x}$ ),标准偏差( $s$ )和极差( $R$ )等数据。注意标准偏差 $s$ 的值不得大于标准分析方法中规定的相应浓度水平的标准偏差值。

| 表 3 质控样品测定结果 |      |     |     |     |      |      |      |      |      | ( $\mu\text{g/L}$ ) |  |
|--------------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|---------------------|--|
| 测试结果         |      |     |     |     |      |      |      |      |      |                     |  |
| 10.2         | 10.1 | 9.9 | 9.9 | 9.8 | 10.2 | 9.7  | 10.1 | 10.2 | 9.8  |                     |  |
| 10.1         | 10.1 | 9.8 | 9.9 | 9.8 | 10.0 | 10.2 | 10.2 | 10.1 | 10.0 |                     |  |

根据上表计算平均值 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 10.0\mu\text{g/L}$ ,  $s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}} = 0.17\mu\text{g/L}$ ,以测定顺序为横坐标,相应的测定值为纵坐标作图。同时作有关控制线:中心线—总均值估计 $\bar{x}$ ;上下辅助线—按 $\bar{x} \pm s$ 值绘制;上下警告限—按 $\bar{x} \pm 2s$ 值绘制;上下控制限—按 $\bar{x} \pm 3s$ 值绘制。同时按照表2质控结果绘制质量控制图如图1所示。

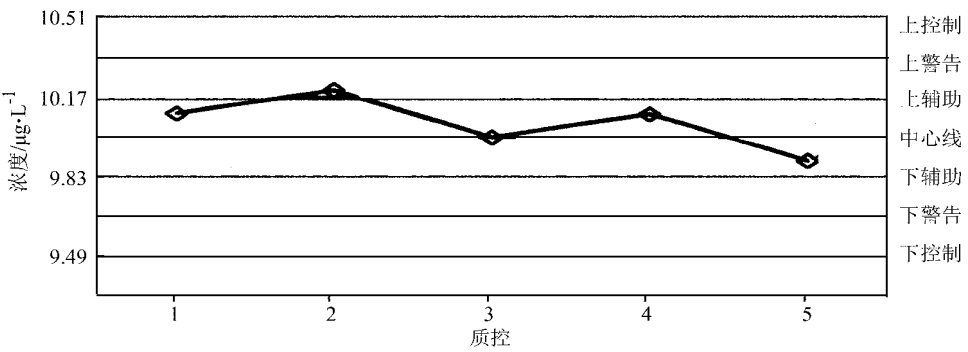


图 1 质量控制图

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.c>

- (1) 如果质控点在上、下警告限之间区域内, 则测定过程处于控制状态, 样品分析结果有效;
- (2) 如果质控点超出上、下警告限, 但仍在上下控制限之间的区域内, 提示分析质量开始变劣, 可能存在失控倾向, 应进行初步检查, 并采取相应校正措施;
- (3) 如果质控点超出上下控制限之外, 表示测定过程失控, 应立即检查原因, 予以纠正。被测样品应重新测定。

当控制样品测定次数累计更多以后, 这些结果可以和原始结果一起重新计算总平均值、标准偏差, 再校正原来的控制图。同时应注意, 落在 $\bar{x} \pm s$ 范围内的点数应占总点数的68%, 若小于50%, 则分布不合适, 此图不可靠。如果遇到7点连续上升或下降时, 或位于中心线同一侧, 虽然在控制范围内, 表示测定有失去控制倾向或失控, 应立即查明原因, 予以纠正。还可根据相邻几次测定值的分布趋势, 对分析质量可能发生的问题进行初步判断<sup>[3]</sup>。

#### 4 结论

由表2测定结果可以看出, 矿泉水样品经Ag型强酸性阳离子交换柱(IC-Ag)过滤, 直接采用ICP-MS测定, 可以得出满意的测定结果, 与离子色谱方法相比, 更加简便、快速, 灵敏度高。通过质控样品的测定, 证明该方法具有较好的准确度和精密度, 10倍浓度的Br<sup>-</sup>, 对检测结果没有影响。

#### 参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水卫生标准[S]. GB5749-2006. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2006. 2—3.  
[2] 沈金灿, 荆淼, 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BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>及Br<sup>-</sup>[J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(7): 993—995.  
[3] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 34—48.

### Determination of Bromate in Mineral Water by ICP-MS and Its Quality Control

ZHAO Tong WANG Li-Na GU Xin-Rong LI An

(Dalian Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Dalian, Liaoning 116021, P. R. China)

**Abstract** Mineral water samples were through the ion exchange column, and yttrium(Y) was employed as internal standard to eliminate the interference of the matrix, a method for determination of bromate in mineral water by ICP-MS was developed. After more than 50 groups of samples testing, it proved to be an accurate, simple, sensitive and less interference method to determine bromate in mineral water. The quality control application is also described in detail in this article.

**Key words** ICP-MS; Mineral Water; Bromate; Quality Control

#### 中国期刊数据库驰名网址

- 1. 《中国数字期刊群CHINAINFO(万方数据WANFANG DATA)》  
<http://www.periodicals.net.cn> <http://www.wanfangdata.com.cn>
- 2. 《中国期刊网(中国知网CNKI)》 <http://www.cnki.net.cn> <http://www.chinajournal.net.cn>
- 3. 《中国科学引文数据库CSCD》 <http://www.sciencechina.ac.cn>