



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

盐湖卤水中溴、碘、铷、铯含量的测定 电 感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

Determination of bromine, iodine, rubidium and cesium content in salt
lake brine-Inductively coupled plasma-mass spectrometry
method(ICP-MS)

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口。

本文件起草单位：中国科学院青海盐湖研究所、青海盐湖工业股份有限公司、五矿盐湖有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、青海省柴达木综合地质矿产勘查院（青海省盐湖地质调查院）、中国地质调查局西宁自然资源综合调查中心、青海省标准化协会、耶拿分析仪器（上海）有限公司。

本文件主要起草人：马修臻、侯昭飞、车识、弓创周、武丽平、米文英、刘伟朝、马喆、包庆山、罗志波、丁灵、张志明、马丹、王懿萱、吴金芳、郑昌盛、安晓英、刘鑫、冶巧萍、杨佳琳。

盐湖卤水中溴、碘、铷、铯含量的测定 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

1 范围

本文件给出了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定盐湖卤水中溴、碘、铷、铯含量的安全提示、试剂或材料、仪器设备, 描述了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定盐湖卤水中溴、碘、铷、铯含量的原理、试验步骤、精密度、加标回收率。

本文件适用于盐湖卤水中溴、碘、铷、铯元素的含量测定, 各元素的方法检出限和定量下限见表1。

表 1 各元素方法检出限及定量限

元素	检出限 (ng/mL)	定量下限 (ng/mL)
溴 (Br)	0.010	0.10
碘 (I)	0.010	0.10
铷 (Rb)	0.002	0.02
铯 (Cs)	0.003	0.03

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中, 注日期的引用文件, 仅该日期对应的版本适用于本文件; 不注日期的引用文件, 其最新版本 (包括所有的修改单) 适用于本文件。

GB/T 6379.2 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

GB/T 30903 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

3 术语和定义

GB/T 30903界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

动态稀释规则 Dynamic dilution rules

根据实测盐湖卤水密度值的预设范围, 以规定稀释倍数对盐湖卤水试样进行稀释的前处理规则。

4 安全提示

本文件中使用的部分试剂具有危害性, 操作时应小心谨慎! 使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题, 使用者有责任采取适当的安全和健康措施, 并保证符合国家有关法规规定的条件。

5 原理

试样溶液由载气 (高纯氩气) 引入雾化系统进行雾化后, 以气溶胶形式进入等离子体中心区, 在高温和惰性气氛中被去溶剂化、汽化解离和电离, 转化成带正电荷的正离子, 经离子采集系统进入质谱仪,

质谱仪根据质荷比进行分离，离子信号由电子倍增器接收，经放大后进行检测。采用内标法进行定量分析。通过测量待测元素与内标元素的质谱信号强度比值，并依据该比值与待测元素浓度建立的校准曲线，计算样品中待测元素的含量。

6 试剂或材料

- 6.1 硝酸溶液 I：2+8，用优级纯试剂配制。
- 6.2 硝酸溶液 II：1+99，用优级纯试剂配制。
- 6.3 硝酸溶液 III：5+95，用优级纯试剂配制。
- 6.4 氨水溶液：5+95，用优级纯试剂配制。
- 6.5 溴（Br）标准溶液：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，有证标准物质。
- 6.6 碘（I）标准溶液：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，有证标准物质。
- 6.7 铷铯（标准溶液：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，有证标准物质。
- 6.8 内标元素溶液（Rh、Y、In、Ge）：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，有证标准物质。
- 6.9 溴标准使用溶液：1 mL 含溴 10 μg 。移取 10.00 mL 溴标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I 稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。
- 6.10 碘标准使用溶液：1 mL 含碘 1 μg 。移取 5.00 mL 碘标准溶液，置于 500 mL 容量瓶中，用超纯水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。
- 6.11 铷铯标准使用溶液：1 mL 含铷铯 1 μg ，移取 5.00 mL 铷铯标准溶液，置于 500 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I 稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。
- 6.12 高纯氩气。
- 6.13 水：电导率（25 $^{\circ}\text{C}$ ）不大于 0.0055 mS/m。

7 仪器设备

- 7.1 玻璃器皿：应在硝酸溶液 I 中浸泡不小于 12 小时，再用水反复冲洗干净。
- 7.2 电感耦合等离子体质谱仪。

8 试验步骤

8.1 样品前处理

用密度计测定盐湖卤水密度，根据测得的密度按表2的规定，准确移取适量盐湖卤水试样，用硝酸溶液 II（测定碘元素时直接用水）稀释相应倍数，摇匀，待测。

表 2 不同密度试样对应的稀释倍数

密度 (g/cm^3)	稀释倍数	动态稀释规则
1.0 ~ 1.1	10 ~ 100	溶液中溶解的总固体量 (TDS) \leq 0.2 %，基于卤水密度及对应的总溶解固体量 (TDS) 的动态稀释规则推荐稀释倍数，范围为 10 ~ 1000。
1.1 ~ 1.2	100 ~ 500	
> 1.2	500 ~ 1000	

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加盐湖卤水试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

8.2 试验溶液要求

试验溶液不应有混浊，宜经0.45 μm的微孔滤膜过滤后，取清液进行测试。

8.3 系列标准溶液的制备

按表3规定的体积，准确移取待测元素标准使用溶液，分别置于6个50 mL的容量瓶中，用硝酸溶液Ⅱ（测定碘元素时直接用水）稀释至刻度，摇匀，制得系列标准溶液。

表 3 系列标准溶液

元素名称	标准溶液	1	2	3	4	5	6
溴	标准溶液体积/mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
	标准溶液浓度/(μg/mL)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
碘	标准溶液体积/mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
	标准溶液浓度/(μg/mL)	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
铷、铯	标准溶液体积/mL	0.00	1.00	2.50	5.00	10.00	20.00
	标准溶液浓度/(μg/mL)	0.00	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40

8.4 仪器开启和调谐

仪器推荐使用条件见附录A。

按照操作流程打开仪器，仪器正常开启后稳定10 min ~ 30 min，其间用调谐溶液调节仪器灵敏度、信噪比（氧化物、正离子）等满足检测要求，可参照GB/T 34826进行。

8.5 干扰消除

应在试验溶液定容前加入内标物或定容后测定时采取在线内标加入法。推荐的待测元素质量数与内标物见附录B，内标元素浓度应与配制的标准曲线溶液的最高点一致。

8.6 试验

8.6.1 选择分析方法、元素推荐质量数、内标物及反应模式，见附录 B。

8.6.2 在推荐的仪器使用条件下，用内标元素校正，以空白试验溶液调零，分别测定系列标准溶液和试验溶液中待测元素的响应强度值。以标准溶液中待测元素的质量浓度（μg/mL）为横坐标，以其与内标元素的响应信号强度比值为纵坐标，绘制校准曲线。再由试验溶液中待测元素与内标元素的响应强度比值，从标准曲线上查出待测元素的质量浓度（μg/mL），试验溶液平行测定 3 次，取平行测定结果的算术平均值为最终测定结果。

8.6.3 盐湖卤水试样测定中间用硝酸溶液Ⅲ清洗系统，若测定溴、碘前后浓度差异较大的样品时，盐湖卤水试样之间用氨水溶液清洗。

8.7 试验数据处理

盐湖卤水中待测元素的质量浓度以 c_i 计，数值以微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）表示，按公式（1）计算：

$$c_i = \rho_i f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_i ——卤水中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_i ——从标准曲线上查出试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

f ——稀释因子，若试样没有经过稀释， $f=1$ 。

9 精密度

按照GB/T 6379.2的规定确定。

同一实验室室内重复性精密度可在同一台仪器相同测定条件下，由同一人测定次数不少于6次的情况下，确定室内标准偏差和室内重复性。统计结果要求相对标准偏差（RSD）不大于5%。

10 加标回收率

准确移取一定体积（ V_0 ）的已测定待测元素质量浓度（ ρ_0 ）的盐湖卤水试样，置于一定体积（ V_1 ）容量瓶中，再准确加入一定体积（ V ）的已知待测元素质量浓度（ ρ ）的标准溶液（加标量一般为盐湖卤水试样中待测元素的质量的0.5倍~2倍），用硝酸溶液Ⅱ（测定碘元素时直接用水）稀释至刻度，摇匀。测定加标后试验溶液中待测元素的质量浓度（ ρ_1 ），计算待测元素的加标回收率。

加标回收率以 A 计，按公式（2）计算：

$$A = \frac{\rho_1 V_1 - \rho_0 V_0}{\rho V} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A ——加标回收率；

ρ_1 ——加标定容后测得试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_1 ——加标后定容容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；

ρ_0 ——盐湖卤水试样中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_0 ——准确移取盐湖卤水试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；

ρ ——待测元素标准溶液的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——准确加入待测元素标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

待测元素的加标回收率一般控制在80%~120%。

附录 A
(资料性)

电感耦合等离子体质谱仪推荐使用条件

本试验采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定分析时，推荐使用条件见表A.1。

表 A.1 推荐使用条件

项目	参数	项目	参数
雾化器	同心雾化器	雾化器气流量 (L/min)	0.71
射频功率 (W)	1400	辅助气流量 (L/min)	1.2
泵速 (r/min)	42	等离子体气流量 (L/min)	12

附录 B
(资料性)

推荐的待测元素质量数和内标物

推荐的待测元素质量数与内标物见表B.1。

表 B.1 推荐的待测元素质量数和内标物

元素	质量数	内标	测定模式
溴	79	Ge、Rh	碰撞模式 (Helium)
碘	127	In、Rh	标准模式 (STD)
铷	85	Y、Rh	标准模式 (STD)
铯	133	In、Rh	标准模式 (STD)

参 考 文 献

- [1] GB/T 34826 四极杆电感耦合等离子体质谱仪性能的测定方法
-