

# Gas Bench II-IRMS 测定地下水中溴同位素新技术

杨 杰<sup>1,2</sup>, 马 腾<sup>1,2</sup>, 刘 玲<sup>1,2,3</sup>, 刘存富<sup>1,2</sup>, 单慧媚<sup>1,2</sup>, 陈柳竹<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质大学 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学 环境学院, 湖北 武汉 430074; 3. 环境保护部环境规划院, 北京 100012)

**摘要:** 建立了利用 Gas Bench II 联用同位素比值质谱仪(Gas Bench II-IRMS)用于测定地下水中溴稳定同位素的方法。基于溴比氯更容易被重铬酸钾氧化的性质, 将 Br<sup>-</sup> 氧化成 Br<sub>2</sub>, 而氯残留原溶液中, 从而把溴与氯分离开; 再利用 AgNO<sub>3</sub> 将溴以 AgBr 的形式沉淀下来, 然后将 AgBr 转化成 CH<sub>3</sub>Br 进行溴稳定同位素质谱测定。反应中, CH<sub>3</sub>I 用量为 20 μL, AgBr 用量为 0.5 mg。本测试流程需溴 4~10 mg, 质谱测试时间由 1.5 h 缩短为 800 s, 测试精度优于 ±0.1‰(2σ)。该方法可以用于地下水中溴同位素测定, 在水文地质研究中具有广阔的应用前景。

**关键词:** 溴; 同位素; Gas Bench II; 质谱分析; 地下水

中图分类号: P641.3 文献标志码: A 文章编号: 1672-6561(2011)04-0397-05

## Novel Method of Bromine Isotope Measurement in Groundwater by Gas Bench II-IRMS

YANG Jie<sup>1,2</sup>, MA Teng<sup>1,2</sup>, LIU Ling<sup>1,2,3</sup>, LIU Cun-fu<sup>1,2</sup>, SHAN Hui-mei<sup>1,2</sup>, CHEN Liu-zhu<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 3. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China)

**Abstract:** The novel method of bromine stable isotope measurement by Gas Bench II-IRMS was developed. Based on the chemical properties that bromine is easier to be oxidized than chloride by K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Br<sup>-</sup> is oxidized to Br<sub>2</sub> while chloride still leaves in the solution, so bromine could be separated from chloride; bromide is precipitated in the form of AgBr by AgNO<sub>3</sub>, and then AgBr was converted into CH<sub>3</sub>Br for bromine stable isotope mass spectrometry analysis. In the chemical reaction, 20 μL CH<sub>3</sub>I and 0.5 mg AgBr were used. For the whole experiment, 4-10 mg bromine was used, the time of mass spectrometry analysis decreased from 1.5 h to 800 s, and the precision is better than ±0.1‰(2σ). The method could be used to determine bromine isotope in groundwater, and have a wide application in hydrogeology.

**Key words:** bromine; isotope; Gas Bench II; mass spectrometric analysis; groundwater

### 0 引言

自然界中的溴(Br)有两种稳定同位素:<sup>79</sup>Br 和<sup>81</sup>Br。它们的丰度极为相似, 分别为 50.686% 和 49.314%。与其他同位素一样, 由于质量差异, 溴在迁移转化过程(如扩散作用、水岩相互作用和微生物作用等)中会发生同位素分馏<sup>[1-6]</sup>。然而, 溴是地下水中一种相对较为保守的元素, 在各种水化学过程和地质过程中都表现为惰性<sup>[7]</sup>。因此, 溴同位素具

有其他同位素不能提供的有关地下水溶质来源及水文地球化学信息。最近, 溴同位素已经被用于研究油田水、地下卤水以及咸水<sup>[8-14]</sup>, 指示地下水的起源, 探讨咸水成因, 示踪海水或地下咸水入侵等。因此, 稳定溴同位素可用来识别和评价地下水的来源、成因及其形成的水文地球化学与物理过程。

溴同位素在自然界中的分馏程度相对较小, 受测试精度限制, 早期的测试结果并未显示出溴同位素的明显变化<sup>[15]</sup>。近年来, 随着质谱技术的发展,

收稿日期: 2011-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40872157; 40830748); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0773); 中央高校基本科研业务费专项基金项目(CUGL100501); 高等学校学科创新引智计划项目(B08030)

作者简介: 杨 杰(1986-), 女, 湖北天门人, 工学硕士研究生, 从事同位素水文地质和地下水污染与防治研究。E-mail: famabrasi@yahoo.com.cn

溴同位素的测试精度也逐步提高。基于同位素比值质谱仪(IRMS)<sup>[16-17]</sup>的测试精度可达 $\pm 0.06\%$ ，基于多接收杯电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)<sup>[18-20]</sup>的测试精度可以达到 $\pm 0.1\%$ 。目前，中国有关溴稳定同位素测试的报道仅限于刘卫国等 20 世纪 90 年代初期的研究<sup>[21]</sup>，他们用正热电离质谱计(TIMMS)，以测量正离子  $\text{CsBr}^+$  为基础，测定了溴化钾(KBr) 中的稳定溴同位素组成，溴用样量为  $4\sim 32 \mu\text{g}$ ，精度达到 $\pm 0.12\%$ ，但是其分析测试流程较长，每个样品需要 1.5 h。

Gas Bench II-IRMS 具有广阔的应用前景，已被广泛应用于 $^2\text{H}$ 、 $^{18}\text{O}$ <sup>[22]</sup>、 $^{13}\text{C}$ <sup>[23]</sup>、 $^{15}\text{N}$ <sup>[24]</sup>及硫同位素<sup>[25]</sup>的测定，具有分析流程短、测试精度高等优点，但至今还未见有利用 Gas Bench II-IRMS 测试水体中溴同位素比值的报道。笔者首次利用 Gas Bench II-IRMS 建立了溴同位素测试流程，该方法将有利于深入研究溴同位素的分馏机理及其在水文地质研究中的应用。

## 1 实验

### 1.1 实验材料和试剂

溴分离过程所需试剂：溴化钾，氯化钾，重铬酸钾，硫酸，氢氧化钾，锌粉(纯度大于 99.999%)。制备溴化银所需试剂：硝酸，硝酸钾，硝酸银。制备溴甲烷所需试剂和器材：碘甲烷，超纯氦气(纯度大于 99.999%)，安瓿螺纹瓶(8 mL)和螺纹口瓶盖(色谱专用)，聚四氟乙烯/硅胶隔垫。质谱测试所需试剂：超纯溴甲烷参考气，纯度大于 99.5%。

### 1.2 实验设备

#### 1.2.1 溴和氯分离蒸馏装置

自主组装的溴蒸馏装置由以下部分组成：500 mL 三颈圆底烧瓶，500 mL 两颈圆底烧瓶，冷凝器，125 mL 锥形烧瓶，砂芯气扩散管，圆底半球加热装置，分液漏斗，冷却浴锅(图 1)。

#### 1.2.2 Gas-Bench II-IRMS

质谱配置：Gas-Bench II 多用途在线气体制备仪，内装 CP-PoraPlot-Q 色谱柱  $27.5 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$ ；GC Combi PAL 自动进样器；ConFlo IV 万用接口；气体稳定同位素比值质谱仪(MAT 253，美国热电公司生产)；高灵敏度电子轰击离子源；质荷比为 94.96 法拉第杯；10 kV 离子束传入系统。

### 1.3 地下水中溴的分离与提纯

#### 1.3.1 溴和氯的蒸馏分离

天然样品中溴的浓度非常低，尤其相比于氯，不

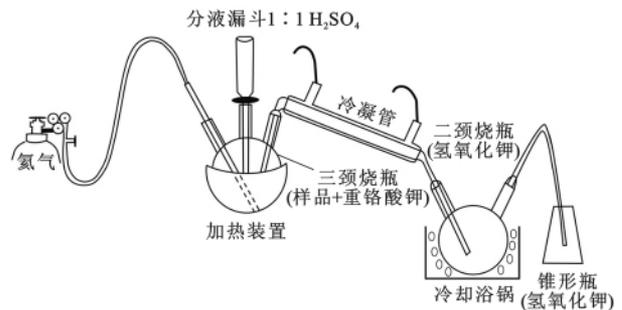


图 1 溴和氯分离蒸馏装置

Fig. 1 Distillation Apparatus for Separation of Bromine from Chloride

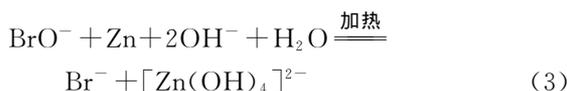
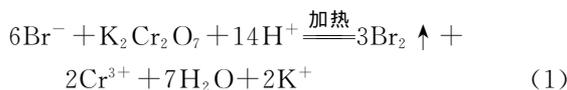
同类型天然水的 Br 与 Cl 质量比值从 0.000 2 到 0.04。因此，溴与氯的分离非常重要。本研究中，溴分离的方法是利用不同卤素具有不同的氧化还原性质， $\text{Br}^-$  比  $\text{Cl}^-$  更易被氧化， $\text{Br}^-$  在加热条件下被酸性  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化成  $\text{Br}_2$  蒸发出来，而  $\text{Cl}^-$  不能被氧化而残留在溶液中。

先将体积小于 100 mL 溴质量为 1~10 mg 的地下水样品<sup>①</sup>用去离子水定容至 100 mL，加入到三颈圆底烧瓶中，再加入 10 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  粉末和直径为 6 mm 的玻璃珠(促使水样均匀沸腾)；接着连接分液漏斗，在分液漏斗中加入 20 mL 硫酸溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}$  体积比为 1:1)，将砂芯气扩散管连接到三颈烧瓶，充入稳定的超纯氦气以促使前面形成的气体流动避免回灌；再将装有 200 mL 1% KOH 溶液的两颈烧瓶放置在装有碎冰的冷却浴锅中，用冷凝器将其与三颈烧瓶相接；冷凝器的冷却端口与冷却水系统相连。然后在 125 mL 锥形烧瓶内装入 100 mL 1% 的 KOH 溶液，利用玻璃弯管将其与两颈烧瓶相连；再连接氦气钢瓶，将砂芯气扩散管连接到三颈烧瓶后，检查整个装置所有连接处，确保装置的密封性；然后将超纯氦气钢瓶阀门打开，充入稳定氦气流，在整个分离期间保持其流量在 200 mL/min 左右，以促使实验过程中产生的气体流动且避免回灌；最后将分液漏斗活塞打开，让硫酸溶液流入烧瓶中；在混合物加入后，往分液漏斗加入 100 mL 去离子水。上述工作准备就绪后，开始加热反应。

缓慢加热烧瓶至溶液沸腾，溴气开始形成并流动，通过冷凝器送到两颈烧瓶中，反应式如(1)。在两颈烧瓶和锥形瓶中， $\text{Br}_2$  与 KOH 溶液反应生成 KBr 和  $\text{KBrO}$ ，反应式如(2)。锥形瓶中的 KOH 溶

① 如果溴浓度较低，则将其置于加热炉上加热，缓慢蒸发浓缩

液用于进一步收集反应产生的 Br<sub>2</sub> 气。当三颈烧瓶中的溶液沸腾 20 min 后,即停止加热。最后将两颈烧瓶和锥形瓶中的 KOH 溶液转移到 500 mL 烧杯中,加入 3 g 锌粉,煮沸 10 min,使溶液中所有 BrO<sup>-</sup> 离子还原为 Br<sup>-</sup>。接着利用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。溴全部以 Br<sup>-</sup> 的形式保存在溶液中,备用。

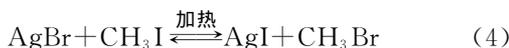


### 1.3.2 溴化银的制备

往蒸馏分离后溶液中加入浓硝酸,将其酸化至然后向溶液中加入 24 g KNO<sub>3</sub> (每 100 mL 溶液中加入 6 g KNO<sub>3</sub>),以增强溶液的离子强度,促使后续 AgBr 小晶体的形成。接着向其中加入 2 mL 0.2 mol/L AgNO<sub>3</sub> 溶液,使溴以 AgBr 的形式沉淀下来。将烧杯放在暗处静置 24 h,使其沉淀完全。再用 0.2 mol/L AgNO<sub>3</sub> 溶液检验 AgBr 沉淀是否完全,如果沉淀不完全,则继续加入足量的 0.2 mol/L AgNO<sub>3</sub> 溶液,直至沉淀完全,待其澄清。利用 5% HNO<sub>3</sub> 冲洗 3 次,然后将样品放入 80 °C 烘箱烘干,放置 24 h,烘干样品存放在暗处,备用。

### 1.3.3 溴甲烷的制备

称取制备的 AgBr 样品,放入 8 mL 安瓿螺纹瓶中,反应将在瓶中进行,反应方程式为



然后向瓶中通入超纯氦气约 1 min,以赶走瓶中空气。停止通气后,迅速加入一定量的 CH<sub>3</sub>I 液体,再迅速拧紧瓶盖。最后将安瓿螺纹瓶置于 80 °C 恒温条件下反应 56 h。每个样品做 3 个平行样(也可酌情添加平行样个数)。56 h 后即刻进行质谱测试。

### 1.4 地下水中溴同位素的质谱测试

制备的 CH<sub>3</sub>Br 通过 Gas Bench II-IRMS 测定,运行过程如图 2。具体步骤及相关参数设定为:首先通过自动进样器引进样品,体积 100 μL,载气氦气压力设定为 12 psi(即 85 kPa),氦气冲洗 6 min;同时,进样的注射器也要用氦气冲洗,以防止样品间的交叉污染;当八通阀转动时,样品由载气氦气携带进入色谱柱,色谱柱恒温箱温度维持在 120 °C,CH<sub>3</sub>I,CH<sub>3</sub>Br 和 CH<sub>3</sub>Cl 在色谱柱中分离;然后引入 3 次 CH<sub>3</sub>Br 参考气(图 3 中的前 3 个峰),每次参考

气持续 3 s,CH<sub>3</sub>Br 从色谱柱中分离后进入质谱,通过质荷比 94,96 法拉第杯接收;整个测试流程持续 800 s;样品分别于 589 s、658 s 左右出峰(图 3)。

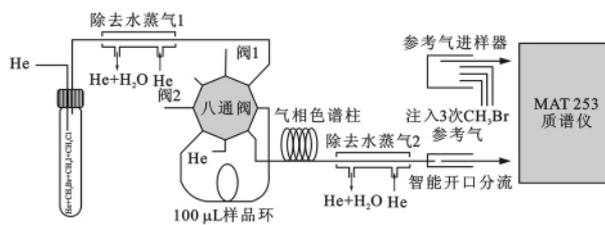
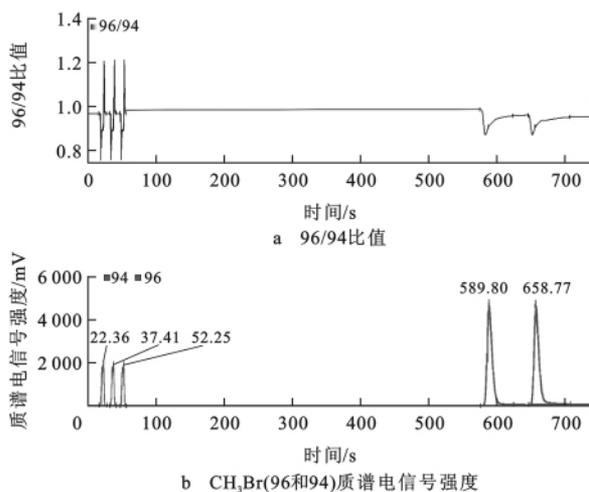


图 2 溴甲烷质谱测试流程

Fig. 2 Flow of Mass Spectrometric Analysis of CH<sub>3</sub>Br



注:前 3 个峰是参考气的峰,后 2 个峰是样品的峰。

图 3 溴甲烷分析质谱图

Fig. 3 Chromatogram of Mass Spectrometric Analysis of CH<sub>3</sub>Br

## 2 结果与讨论

溴同位素组成以样品对同位素参考物质的千分偏差来表示,符号为 δ,表示方法为

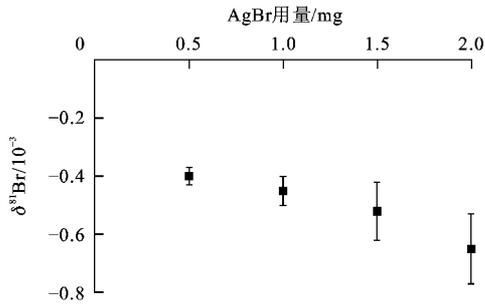
$$\delta^{81}\text{Br}_r = \frac{(N^{81}\text{Br}/N^{79}\text{Br})_s - (N^{81}\text{Br}/N^{79}\text{Br})_r}{(N^{81}\text{Br}/N^{79}\text{Br})_r} \times 100\% \quad (5)$$

式中:变量下标 r 和 s 分别对应样品和同位素参考物质。

本文中溴同位素组成以样品相对于参考气的千分偏差来表示。

### 2.1 确定溴化银(AgBr)用量

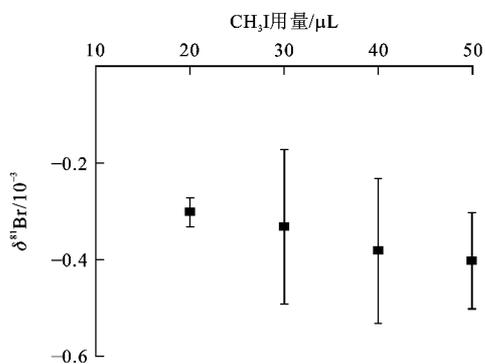
从图 4 中可以看出,随着 AgBr 用量从 0.5 mg 增加到 2.0 mg,δ<sup>81</sup>Br 无显著性差别,只有轻微偏负趋势。当 AgBr 用量为 0.5 mg 时,质谱信号良好,这说明反应产生的 CH<sub>3</sub>Br 量已经足够进行质谱上机测试,图 4 还表明,此时测试精度最佳,故选取

图 4 溴化银用量对  $\delta^{81}\text{Br}$  的影响Fig. 4 Effect of AgBr Content on  $\delta^{81}\text{Br}$ 

AgBr 最佳用量为 0.5 mg。

## 2.2 确定碘甲烷( $\text{CH}_3\text{I}$ )用量

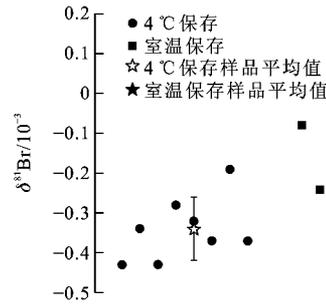
在确定 AgBr 用量为 0.5 mg 的基础上,需确定  $\text{CH}_3\text{I}$  体积。如果所用体积偏少,就会造成反应的不完全,发生同位素分馏,测试结果不真实。而用量太大时,虽然能保证反应进行彻底,但是在进质谱测试时,会加重 Gas Bench II 色谱分离柱的负担,甚至造成  $\text{CH}_3\text{I}$  和  $\text{CH}_3\text{Br}$  的峰分离不彻底;同时  $\text{CH}_3\text{I}$  是剧毒物质,用量过多会造成不必要的环境污染。实验中发现, $\text{CH}_3\text{I}$  用量不同时, $\delta^{81}\text{Br}$  测定值无显著差别,而  $\text{CH}_3\text{I}$  用量为 20  $\mu\text{L}$  时,测试精度最好 ( $\pm 0.03\%$ );  $\text{CH}_3\text{I}$  体积为 40、50  $\mu\text{L}$  时,反应后管中仍有大量  $\text{CH}_3\text{I}$  液体残留, $\text{CH}_3\text{I}$  已远远过量;综合考虑, $\text{CH}_3\text{I}$  体积确定为 20  $\mu\text{L}$ (图 5)。

图 5 碘甲烷体积用量对  $\delta^{81}\text{Br}$  的影响Fig. 5 Effect of  $\text{CH}_3\text{I}$  Volume on  $\delta^{81}\text{Br}$ 

## 2.3 确定溴甲烷( $\text{CH}_3\text{Br}$ )保存条件

由于无法确保每次所制得的  $\text{CH}_3\text{Br}$  能立即进行同位素质谱测试,所以需要确定保存的最佳温度。

实验中置于冰箱 4  $^{\circ}\text{C}$  条件下保存的样品溴同位素组成测定结果正确,而置于室温约 25  $^{\circ}\text{C}$  保存的样品溴同位素组成明显偏正(图 6)。这是由于在室温条件下,反应管中的  $\text{CH}_3\text{Br}$  可能在常温常压下泄露,轻同位素优先逸出,残留在管内的  $\text{CH}_3\text{Br}$  富集重同位素,导致  $\delta^{81}\text{Br}$  偏正。故样品若不能及时上

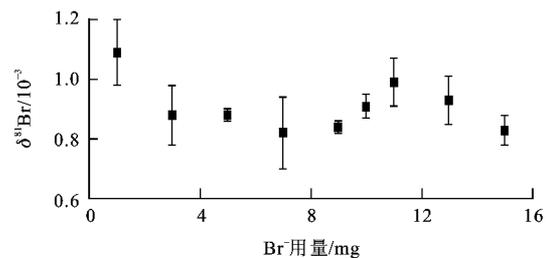
图 6 保存温度条件对  $\delta^{81}\text{Br}$  的影响Fig. 6 Effect of Storage Condition on  $\delta^{81}\text{Br}$ 

机测试,应置于冰箱 4  $^{\circ}\text{C}$  保存。

## 2.4 溴与氯分离蒸馏实验的重现性

通过条件实验,建立溴同位素测试的质谱测试流程,并评价溴与氯分离蒸馏实验流程的重现性。

Br 用量从 1 mg 增大到 15 mg,均能满足质谱测试要求。从图 7 可以看出,Br 用量不同对  $\delta^{81}\text{Br}$  值无显著影响,但当 Br 用量为 4~10 mg 时,测试精度较好,故选取  $\text{Br}^-$  用量为 4~10 mg。图 7 还表明,本实验所建立的蒸馏分离提纯实验重现性很好,能用于海水、卤水、油田水等的测试。

图 7  $\text{Br}^-$  用量对  $\delta^{81}\text{Br}$  测试的影响Fig. 7 Effect of  $\text{Br}^-$  Content on  $\delta^{81}\text{Br}$ 

## 3 结语

在国内首次建立 Gas Bench II-IRMS 测定地下水中溴同位素组成的在线分析方法,先用酸性重铬酸钾溶液将水体中  $\text{Br}^-$  氧化成  $\text{Br}_2$ ,将溴与氯分离;再利用  $\text{AgNO}_3$  将溴以  $\text{AgBr}$  的形式沉淀下来,然后将  $\text{AgBr}$  转化成  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,进行溴稳定同位素质谱测定。反应中  $\text{CH}_3\text{I}$  用量为 20  $\mu\text{L}$ ,AgBr 用量为 0.5 mg,反应生成的  $\text{CH}_3\text{Br}$  需在 4  $^{\circ}\text{C}$  条件下保存。本测试流程所需溴 4~10 mg,质谱测试时间由原来的 1.5 h 缩短为 800 s,测试精度优于  $\pm 0.1\%$  ( $2\sigma$ )。该方法减少样品用量,缩短分析流程所用时间,提高分析准确度并获得较高的检测精度和稳定性,可以用于地下水中溴同位素测定,在水文地质研究中具有广阔的应用前景。

在质谱测试过程中得到中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室刘运德、余婷婷博士研究生的大力帮助,在此表示诚挚的谢意。

#### 参考文献:

- [1] Stewart M A, Spivack A J. The Stable-chlorine Isotope Compositions of Natural and Anthropogenic Materials[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 231-254.
- [2] Stotler R L, Frapè S K, Shouakar-Stash O. An Isotopic Survey of  $\delta^{81}\text{Br}$  and  $\delta^{37}\text{Cl}$  of Dissolved Halides in the Canadian and Fennoscandian Shields[J]. *Chemical Geology*, 2010, 274(1/2): 38-55.
- [3] Eggenkamp H G M, Coleman M L. The Effect of Aqueous Diffusion on the Fractionation of Chlorine and Bromine Stable Isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(12): 3539-3548.
- [4] Canfield D E. Isotope Fractionation by Natural Populations of Sulfate-reducing Bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(7): 1117-1124.
- [5] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, et al. A New Method for Collection of Nitrate from Fresh Water and the Analysis of Nitrogen and Oxygen Isotope Ratios[J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 228(1/2): 22-36.
- [6] Bottinga Y. Calculation of Fractionation Factors for Carbon and Oxygen Isotopic Exchange in the System Calcite-carbon Dioxide-water[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, 72(3): 800-808.
- [7] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [8] 单慧媚, 马腾, 刘存富, 等. 有机溴化物的溴同位素测试技术及其生物地球化学指示意义[J]. *地球科学进展*, 2011, 26(8): 811-821.
- [9] Shouakar-stash O, Frapè S K, Hobbs M Y, et al. Origin and Evolution of Waters from Paleozoic Formations, Southern Ontario, Canada: Additional Evidence from  $\delta^{37}\text{Cl}$  and  $\delta^{81}\text{Br}$  Isotopic Signatures[C]// Bullen T D, Wang Y. 12<sup>th</sup> International Symposium on Water-rock Interaction, Kunming, China. London: Taylor and Francis Limited, 2007: 537-541.
- [10] Shouakar-Stash O, Alexeev S V, Frapè S K, et al. Geochemistry and Stable Isotopic Signatures, Including Chlorine and Bromine Isotopes, of the Deep Groundwaters of the Siberian Platform, Russia[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(3): 589-605.
- [11] Frapè S K, Shouakar-Stash O, Paces T, et al. Geochemical and Isotopic Characteristics of the Waters from Crystalline and Sedimentary Structures of the Bohemian Massif[C]// Bullen T D, Wang Y. 12<sup>th</sup> International Symposium on Water-rock Interaction, Kunming, China. London: Taylor and Francis Limited, 2007: 727-733.
- [12] Stotler R L, Frapè S K, Shouakar-Stash O, et al. Methane-halide Reactions in Shield Waters, Inferred from  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^2\text{H}$  of Methane and  $\delta^{81}\text{Br}$  and  $\delta^{37}\text{Cl}$  of Dissolved Ions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): A619.
- [13] Shouakar-Stash O, Frapè S K, Rostron B J, et al. Variations of the  $\delta^{81}\text{Br}$  and  $\delta^{37}\text{Cl}$  Stable Isotope Signature for Pre-Mississippian Formation Waters of the Williston Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): A589.
- [14] 刘玲, 马腾, 刘存富, 等. 稳定溴同位素( $^{81}\text{Br}$ )测试新技术与其在水文地质中的应用前景[J]. *地质科技情报*, 2010, 29(3): 104-109.
- [15] Cameron A E, Lippert E L. Isotope Composition of Bromine in Nature[J]. *Science*, 1955, 121: 136-137.
- [16] Shouakar-Stash O, Frapè S K, Drimmie R J. Determination of Bromine Stable Isotopes Using Continuous-flow Isotope Ratio Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(13): 4027-4033.
- [17] Eggenkamp H G M, Coleman M L. Rediscovery of Classical Methods and Their Application to the Measurement of Stable Bromine Isotopes in Natural Samples[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167(3/4): 393-402.
- [18] Gelman F, Halicz L. High Precision Determination of Bromine Isotope Ratio by GC-MC-ICPMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 289(2/3): 167-169.
- [19] Cuyckens F, Balcaen L I L, Wolf K D, et al. Use of the Bromine Isotope Ratio in HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS Analysis of a New Drug in Development[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(7): 1717-1729.
- [20] Sylva S P, Ball L, Nelson R K, et al. Compound-specific  $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$  Analysis by Capillary Gas Chromatography/multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21(20): 3301-3305.
- [21] 刘卫国, 肖应凯, 祁海平, 等. 高精度正热电离质谱法测定 Br 同位素[J]. *盐湖研究*, 1993, 1(3): 57-61.
- [22] 孙青, 王晓华, 石丽明, 等. Gas Bench II-IRMS 水平衡氢氧同位素分析方法研究[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(1): 1-4.
- [23] Schouten S, Strous M, Kuypers M M M, et al. Stable Carbon Isotopic Fractionations Associated with Inorganic Carbon Fixation by Anaerobic Ammonium-oxidizing Bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(6): 3785-3788.
- [24] Rohr F, Peter S D, Lox E, et al. On the Mechanism of Sulphur Poisoning and Regeneration of a Commercial Gasoline NO<sub>x</sub>-storage Catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(3): 201-212.
- [25] 马红梅, 李院生, 姜苏, 等. 非质量硫同位素分馏效应研究进展[J]. *地球科学与环境学报*, 2010, 32(2): 176-182.