

微波消解—ICP—MS法测土壤和水系沉积物样品中的碘

孙霞^{1,2}, 谭微^{1,2}, 贾双琳^{1,2}, 杨刚^{1,2}, 周小林^{1,2,3}

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018; 2. 国土资源部贵阳矿产资源监督检测中心, 贵州 贵阳 5500183; 3. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

[摘要]介绍了用微波消解处理土壤和水系沉积物样品,用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)快速高效测试碘的方法。方法的检出限为0.012 μg/g。所选的12个土壤和水系沉积物国家一级标准物质12次测定,除GBW07307a的RSD小于10%外,其余RSD值均小于5%,12次测试的平均值和标准值对数差绝对值均小于0.05。方法加标回收率在98.6%~104.6%之间。

[关键词]微波消解; ICP-MS; 碘; 土壤; 水系沉积物

[中图分类号] O657.63 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2018)03-257-05

1 引言

随着对农用土地、资源、环境等方面问题的日益关注[何邵麟等,2004;刘应忠等,2007;李朝晋等,2013;陶平等,2005],贵州省开始了耕地土壤质量调查的工作。此项工作涉及到的检测分析质量要求很高,所需分析方法要有较低的检出限、较高的准确度和精密度。由于碘元素在人体代谢中有重要作用,且人体碘水平与身处的地质环境密切相关[廖莉萍等,1998]。因此碘元素的测试显得十分有意义,受到重点关注。目前多目标区域地球化学调查评价碘元素的测试方法有催化比色法[叶家瑜等,2014],但催化比色的显色条件十分苛刻,对试剂的新鲜度和温湿度恒定条件有严格的要求,使得实际操作十分困难。而电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)因其灵敏度高、测试快速、干扰少、线性范围宽等显著优点,成为碘元素测试方法研究的重点(Barbosa J T P et al,2013;陈国娟,2014;Hartwig C A et al,2014;Picoloto R S et al,2014 孙霞等,2017)。

在用ICP-MS测试之前,样品需前处理成液体状态。目前应用比较广泛的方法是采用艾斯

卡试剂熔样[陈国娟,2014;李冰等,2001;李冰等,2001],阳离子交换树脂分离大量阳离子后用ICP-MS测试。但此方法处理样品过程因步骤繁多易造成样品污染损失,处理过程有较高要求,且耗时较长,大批量投入生产效率低下,且仪器测试时有较强的记忆效应,需不停用稀氨水清洗。有文献报导[李杰等,2006]稀氨水为介质在Carius管中在温度为150℃保温4h提取地质样品中的碘,也有文献指出用钢罐密封的聚四氟乙烯坩埚内[马新荣等,2001],在190℃保温18h,用稀氨水提取样品中的碘。以上两种以稀氨水为提取介质的前处理方法所得结果与国家标准物质标准值比对后发现测试结果与标准值相符。

微波消解作为一种新的消解手段,它结合了密闭高温高压和微波快速的优点,提高了消解效率和消解质量,且消解带来的污染和损失极少。本文用微波消解为手段,以氨水为介质,溶解土壤和水系沉积物样品中的碘后直接用ICP-MS测试,方法操作过程简单直接,极大地减少试剂和过程中可能带来的污染,且以氨水介质测试,降低了仪器测试的记忆,提高测试速度。

2 实验部分

2.1 试剂与器皿

硝酸(分析纯),氨水(分析纯),所有实验用水均为二次蒸馏水(电导率为 0.30 μs/cm)。

所用的微波消解内罐及盖子先用 10 mL 浓硝酸上机清洗,编辑程序为:压力 30 kg/cm²,温度 180℃,功率 2 000 W,升温时间 200 s,恒温时间 600 s。消解完成后,冲洗干净,再用 5%氨水按照编辑程序(压力 30 kg/cm²,温度 180℃,功率 2 000 W,升温时间 200 s,恒温时间 800 s)消解,消解完成后分别用自来水和二次蒸馏水冲洗三次。15 mL 离心管用 5%氨水浸泡 12 小时,再分别用自来水,二次蒸馏水冲洗三次。

2.2 样品处理方法

称取样品 0.100 0 g 于消解罐中,加入 10%氨水 7 mL,放入密闭套中,放入微波消解仪,按照设置程序消解,消解完全成后,冷却,取出,用二次蒸馏水定容于 15 mL 比色管中。定容后摇匀。然后用离心机使溶液澄清,以 126Te 为内标,用 ICP-MS 测试。

2.3 标准曲线

碘(KI)标准储备液:准确称取经 105℃烘干

2 h 后的 KI(基准试剂)0.130 8 g 加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀备用。此标准储备液 ρ(I)=100 μg/mL。

碘系列标准:由碘标准储备液分别稀释配制 0 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、100 ng/mL 的碘系列标准工作溶液,在配置工作曲线时,加入 5 mL 10%的氨水。

2.4 内标元素

碲标准储备液:准确称取经 105℃烘干 2 h 后的碲高纯试剂 0.100 0 g 于 50 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀备用,ρ(Te)=100 μg/mL。

碲内标溶液:将碲标准逐级稀释为 20 ng/mL,5%氨水介质,在测定过程中在线引入。

2.5 仪器工作参数

(1)微波消解仪

微波消解仪是上海元析仪器有限公司生产的型号为 MWD-700 密闭式智能微波消解仪。微波消解仪的工作条件如表 1。

(2)电感耦合等离子质谱仪

电感耦合等离子体质谱仪采用 Thermo Fisher 公司 Thermo X Series II。仪器工作条件如表 2。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion programs

步骤	压力(kg/cm ²)	温度(℃)	功率(W)	升温时间(s)	恒温时间(s)
1	10	100	3 000	300	60
2	15	120	3 000	120	60
3	20	150	3 000	180	60
4	25	170	3 000	120	60
5	30	190	3 000	600	600

表 2 ICP-MS 仪器工作条件

Table 2 Instrumental operating condition of ICP-MS

项目	参数	项目	参数
采样锥孔径(Ni)	1.0 mm	截取锥孔径(Ni)	0.7 mm
采样深度	110 mm	辅助气流量	0.67 L/min
冷却气流量	13.0 L/min	雾化气流量	0.75 L/min
蠕动泵转速	30 r/min	数据采集模式	跳峰
样品提取速率	0.7 mL/min	扫描次数	100
分析模式	全量模式	驻留时间	10 ms
每个质量通道数	3	碘同位素选择	127

3 结果讨论

3.1 氨水浓度的影响

分别用5%氨水、7%氨水、10%氨水、15%氨水溶解国家一级标准物质,编号分别为(GBW07402、GBW07406、GBW07450、GBW07452),测试结果显示氨水浓度对碘的测试值没有明显的影响(如图1)。考虑到定容体积和仪器测试过程中的记忆效应,选择10%氨水提取样品已足够。

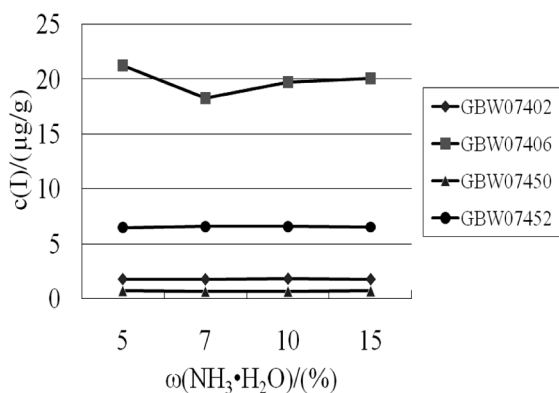


图1 氨水用量的实验

Fig. 1 Experiment of ammonia solution

3.2 微波消解条件探索

为了使消解效果良好而且消解效率高,考虑氨水介质在微波消解过程中的安全性,探索了最高升温温度、最高压力和时间的改变对碘值的影响。发现,最高溶样温度达到190℃,最高压力为30 kg/cm²,消解时间40 min以内就能使碘完全溶解出来。如表3、表4、表5为设置不同的微波消解仪的消解程序。表6为不同条件下编号分别为GBW07402、GBW07406、GBW07450和GBW07452国家标准物质的碘测试值。

3.3 方法检出限

过程空白连续测定12次,算其平均值和标准偏差,以标准偏差10倍计算,再乘以稀释倍数,得出方法检出限为0.012 μg/g。

3.4 方法的准确度和精密度

选择各个含量段的土壤和水系沉积物国家一级标准物质共12个(土壤标准物质分别为

GBW07402、GBW07405、GBW07406、GBW07450、GBW07452;水系沉积物标准物质分别为GBW07302a、GBW07303a、GBW07307a、GBW07310、GBW07318、GBW07361、GBW07366),按照方法溶12个平行样,用仪器测试碘值结果,算得平均值,然后算其相对标准偏差(RSD)和12次平均值和标准值的对数差的绝对值,如表6所示,除GBW07307a的RSD小于10%外,其余RSD值均小于5%,对数差绝对值均小于0.05,结果均在标准物质误差允许范围内。

表3 微波消解程序1参数

Table 3 Parameter I of microwave digestion programs

步骤	压力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	功率 (W)	升温时间 (s)	恒温时间 (s)
1	10	100	3 000	300	60
2	15	120	3 000	120	60
3	20	150	3 000	180	60
4	25	170	3 000	120	60
5	30	190	3 000	600	600

表4 微波消解程序2参数

Table 4 Parameter II of microwave digestion programs

步骤	压力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	功率 (W)	升温时间 (s)	恒温时间 (s)
1	10	100	3 000	300	60
2	15	120	3 000	120	60
3	20	150	3 000	180	60
4	25	180	3 000	180	60
5	30	200	3 000	600	900

表5 微波消解程序3参数

Table 5 Parameter III of microwave digestion programs

步骤	压力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	功率 (W)	升温时间 (s)	恒温时间 (s)
1	10	100	3 000	300	60
2	15	120	3 000	120	60
3	20	150	3 000	180	60
4	25	170	3 000	120	60
5	35	190	3 000	600	600

3.5 加标回收

选择国家标准物质GBW07452(标准值为6.10 μg/g)和GBW07406(标准值为19.4 μg/g)做加标实验,按照本方法称取0.100 0 g各两份。

国家标准物质 GBW07452 加标量分别为 10 μg/g 40 μg/g。溶样后测试结果如表 7, 回收率在 20 μg/g, GBW07406 加标量分别为 20 μg/g 和 98.6%~104.6%之间。

表 6 不同微波消解程序下国家标准物质的值

Table 6 National standard substances value of different microwave digestion program

国家标准物质编号	程序 1 一碘的值 /(μg/g)	程序 2 一碘的值 /(μg/g)	程序 3 一碘的值 /(μg/g)	标准值/(μg/g)
GBW07402	1.82	1.85	1.76	1.80
GBW07406	20.3	18.6	19.8	19.4
GBW07450	0.68	0.74	0.70	0.73
GBW07452	6.51	6.52	6.55	6.10

表 7 标准物质分析和方法精密度实验

Table 7 National standard material analysis and method precision experiment

序号	GBW 07402	GBW 07405	GBW 07406	GBW 07450	GBW 07452	GBW 07302a	GBW 07303a	GBW 07307a	GBW 07310	GBW 07318	GBW 07361	GBW 07366
1	1.88	3.78	17.7	0.78	6.59	0.71	1.63	0.59	1.45	1.71	2.02	1.78
2	1.74	3.70	18.8	0.72	6.44	0.70	1.66	0.48	1.54	1.73	2.01	1.82
3	1.79	3.53	19.8	0.71	6.60	0.74	1.68	0.55	1.55	1.73	2.03	1.86
4	1.79	3.61	20.1	0.72	6.54	0.69	1.65	0.53	1.53	1.66	2.00	1.83
5	1.81	3.60	20.3	0.70	6.58	0.69	1.70	0.50	1.52	1.68	2.01	1.84
6	1.79	3.96	18.0	0.70	6.72	0.73	1.61	0.48	1.54	1.68	2.01	1.82
7	1.78	3.70	18.9	0.70	6.46	0.80	1.65	0.49	1.60	1.70	1.95	1.86
8	1.82	3.61	19.0	0.72	6.71	0.68	1.67	0.48	1.52	1.52	1.97	1.90
9	1.90	3.74	18.7	0.72	6.50	0.69	1.62	0.51	1.51	1.70	2.07	2.02
10	1.85	3.54	19.9	0.68	6.55	0.70	1.68	0.48	1.51	1.72	1.96	1.87
11	1.79	3.52	20.0	0.69	6.12	0.73	1.63	0.49	1.68	1.70	2.01	1.80
12	1.81	3.66	19.6	0.75	6.17	0.68	1.62	0.48	1.52	1.59	1.94	1.91
标准值(μg/g)	1.80	3.80	19.4	0.73	6.10	0.64	1.70	0.54	1.60	1.60	2.00	1.80
平均值(μg/g)	1.81	3.66	19.2	0.72	6.50	0.71	1.65	0.51	1.54	1.68	2.00	1.86
RSD(%)	2.52	3.43	4.46	3.7	2.86	4.80	1.70	8.50	3.63	3.70	1.84	3.46
ΔlogC	0.00	0.02	0.00	0.01	0.03	0.05	0.01	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01

表 8 加标回收实验

Table 8 Recovery experiment of the method

编标准物质号	标准值/μg/g	加标量/μg/g	测定值/μg/g	回收率%
GBW07406	19.4	20	39.2	99.2
		40	61.2	104.6
GBW07452	6.1	10	16.4	103.3
		20	25.8	98.6

4 结论

微波消解-ICP-MS 法测定土壤和水系沉积物中的碘,步骤少,所用试剂种类单一,操作过程简单快捷。微波消解的使用,缩短了溶样时间和速率。

同时方法的精密度和准确度很好,所选的 12 个土壤和水系沉积物国家一级标准物质,除 GBW07307a 的 RSD 小于 10%外,其余 RSD 值均小于 5%,平均值与标准值对数差绝对值均小于 0.05,加标回收率在 98.6%~104.6%之间。为分析测试土壤和水系沉积物中的碘提供了一个很好的方法。

[参考文献]

- Barbosa J T P, Santos C M M., dos Santos Bispo L, et al. Bromine, Chlorine, and Iodine Determination in Soybean and its Products by ICP - MS after Digestion Using Microwave - Induced Combustion[J]. *Food Anal. Methods*, 2013, 6: 1065-1070.
- 陈国娟. 阳离子树脂静态交换—电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中的微量碘[J]. *当代化工*, 2014, 43(6): 1130 - 1131+1133.
- 何邵麟, 龙超林, 刘应忠, 等. 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题[J]. *贵州地质*, 2004, 2(4): 245-250.
- Hartwig C A, Toralles I G, Crizel M G, et al. Determination of Bromine and Iodine in Shrimp and its Parts by ICP-MS after Decomposition using Microwave-Induced Combustion[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6: 7540-7546.
- 李冰, 何红蓼, 史世云, 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]. 2001, 3(20): 161-167.
- 李冰, 史世云, 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砷的研究 II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. *岩矿测试*, 2001, 4(20): 241-247.
- 李杰, 钟立峰, 崔学军, 等. Carius 管溶样—标准加入电感耦合等离子体质谱法测定土壤中碘[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 19-21.
- 李朝晋, 潘自平, 罗明学, 等. 土壤生态质量地球化学综合评价初探—以贵阳市地区多目标区域地球化学调查成果为例[J]. *贵州地质*, 2013, 30(3): 219-222.
- 刘应忠, 胡从亮, 袁义生, 等. 黔西南地区土壤中镉的地球化学分级和污染修复建议[J]. *贵州地质*, 2007, 24(3): 219-222.
- 廖莉萍, 陈蓉. 贵州碘缺乏病与地质环境关系初探[J]. *贵州地质*, 1998, 15(1): 47-56.
- 马新荣, 李冰, 韩丽荣. 稀氨水密封溶解—电感耦合等离子体谱测定土壤沉积物及生物样品中的碘溴. *岩矿测试*, 2001, 22(3): 174-178.
- Picoloto R S, Cruz S, Mello P A., et al. Combining Pyrohydrolysis and ICP-MS for Bromine and Iodine Determination in Airborne Particulate Matter [J]. *Microchemical Journal*, 2014, 116: 225-229.
- 孙霞, 郑松, 岳晓岚, 等. 混酸密闭分解电感耦合等离子体谱法快速测定磷矿中的碘[J]. *贵州地质*, 2017, 34(1): 54-59.
- 陶平, 马荣, 杜昌乾. 遵义地区岩石及土壤环境元素分布和农业地质环境评述[J]. *贵州地质*, 2005, 22(3): 157-164.
- 叶家瑜, 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 第一版. 北京: 地质出版社, 2014.

Determination of Iodine in Soil and Sediment Samples by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

SUN Xia, TAN Wei, JIA Shuang-lin, YANG Gang, ZHOU Xiao-lin

- (1. *Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China*;
 2. *Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China*; 3. *Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China*)

[Abstract] In this paper, a method for accurate and precise determination of total iodine in soil and sediment samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was introduced. The samples were dissolved by microwave digestion. The detection limit of this method is 0.012 $\mu\text{g/g}$. 12 national standard substances had chosen to detect iodine for 12 times. The precision of the 12 national standard substances were all less than 5% except GBW07307a. the absolute value of logarithmic differences between the average value and the truth value were all less than 0.05, the recovery was 98.6% to 104.6%.

[Key words] Microwave digestion; ICP-MS; Iodine; Soil; Sediment