

文章编号: 0254- 5357(2003)03- 0174- 05

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

# 稀氨水密封溶解- 电感耦合等离子体质谱测定 土壤沉积物及生物样品中的碘溴

马新荣, 李冰, 韩丽荣  
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 介绍了一个适合于电感耦合等离子体质谱直接测定土壤、沉积物和生物样品中碘、溴的快速简单的样品前处理方法。样品在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 10\%$  的水溶液中, 于  $190^\circ\text{C}$  下密封分解 18 h, 溶液适当稀释后放置澄清, 用电感耦合等离子体质谱法直接测定溶液中的碘、溴。选用  $^{126}\text{Te}$  作为内标, 补偿基体效应和仪器漂移对分析结果的影响。碘、溴的方法检出限( $10\sigma$ ,  $DF = 100$ ) 分别为  $0.01 \mu\text{g/g}$  和  $0.04 \mu\text{g/g}$ 。用土壤、水系沉积物以及头发等标准物质验证了方法的准确度及精密度, 绝大多数样品分析结果在标准值的允许误差范围内。对国家一级标准物质 10 次测定的 RSD 为  $2.0\% \sim 8.6\%$ 。但方法分析岩石样品结果偏低, 不适用于岩石样品的分析。

**关键词:** 密封溶样; 电感耦合等离子体质谱; 碘; 溴; 土壤; 沉积物; 生物样品; 氨水

**中图分类号:** O657.63; O613.44; O613.43

**文献标识码:** A

目前所报道的一些溴、碘的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 测定方法大多是生物样品, 地质样品中溴、碘的 ICP-MS 分析报道较少。李冰等人<sup>[1,2]</sup> 采用碳酸钠和氧化锌熔剂半熔法处理样品, 热水提取以阴离子形式存在的溴、碘, 阳离子交换树脂分离大量阳离子后用 ICP-MS 直接测定土壤、沉积物、岩石等地质样品中碘和溴。该方法具有样品处理比较简单, 采用碱性介质使溴、碘的信号稳定, 记忆效应小, 易于清洗, 可采用低稀释倍数用 ICP-MS 直接测定大量化探等地质样品中痕量碘和溴的特点。但该方法由于加入大量的熔剂就必须用阳离子交换分离, 存在着全流程空白较高的问题, 对方法检出限有一定影响, 而且该方法不适用于生物样品中碘的分析, 因为可能存在的有机碘化合物的挥发问题, 使分析结果显著偏低。文献<sup>[3~8]</sup> 报道了有关 ICP-MS 测定奶粉等生物样品中碘的方法。这些文

献中大多采用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、KOH 或四甲基氢氧化铵(TMAH) 等碱性溶液稀释或浸泡生物样品后直接测定其中碘, 取得了较好的结果。采用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  代替  $\text{HNO}_3$  稀释生物样品, 可以克服碘信号的不规则增加现象<sup>[3]</sup>。将测定溶液调节为碱性范围, 能有效避免 HI 的挥发损失以及进样系统的记忆效应<sup>[6,7]</sup>。Gunther 等人<sup>[8]</sup> 采用 TMAH 萃取法 ICP-MS 测定了奶粉等食物样品中碘, 并与  $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$  微波全消解法的结果进行了对比, 二者的标准物质测定结果无显著性差别。

本工作实验了  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分解土壤和沉积物等地质样品, 用 ICP-MS 法直接测定碘、溴的可行性。根据  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液可以溶解阴离子的特点, 采用密封低温溶解, 增强了地质样品分解的效率并避免了碘、溴的挥发损失, 且空白显著降低。由于采用稀  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  介质也大大减低了 ICP-MS 测定过程

收稿日期: 2003-01-29; 修订日期: 2003-05-29

基金项目: 国土资源部地质大调查项目(2000020190120)

作者简介: 马新荣(1980- ), 女, 北京市人, 技术员, 分析化学专业。

的记忆效应。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

采用 PQ-ExCell ICP-MS 仪器 (TJA Solutions, USA)。仪器工作参数见表 1。DGF 25003C 台式电热鼓风干燥箱(重庆华茂仪器有限公司)。

表 1 仪器主要工作参数

Table 1 Instrumental operating conditions

工作参数 parameter	设定值 value
功率 RF power	1 350 W
冷却气流量 cool gas flow rate (Ar)	13.0 L/min
辅助气流量 auxiliary gas flow rate (Ar)	0.70 L/min
雾化气流量 nebuliser gas flow rate (Ar)	0.98 L/min
采样锥孔径 sampler orifice (Ni)	1.0 mm
截取锥孔径 skimmer orifice (Ni)	0.7 mm
测量方式 acquisition mode	跳峰 peak jumping
扫描次数 number of sweep	50
停留时间 dwell time	10 ms
每个质量通道数 channels per mass	3
总采集时间 acquisition duration	10 s
样品间隔冲洗时间 washing time between runs	60 s (full speed)
分析元素 analyte	同位素 isotope
碘 iodine	127
溴 bromine	79

### 1.2 标准溶液的配制

碘储备液( $1 \text{ g/L } \text{I}^-$ ):用优级纯 KI(在  $105^\circ\text{C}$  烘 4 h 后放入干燥器)配制水溶液。

溴储备液( $1 \text{ g/L } \text{Br}^-$ ):用 KBr 配制水溶液。

标准溶液用  $1 \text{ g/L}$  的储备液稀释。加入  $5 \text{ mL}$   $\varphi = 10\%$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液与样品同过程处理。

### 1.3 主要试剂与器皿

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液:  $\varphi = 10\%$  (全文同) 由优级纯  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配制。

实验所用水是经 Milli-Q 装置纯化的去离子高纯水( $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ )。

聚四氟乙烯坩埚( $10 \text{ mL}$ )用  $4.8 \text{ mol/L } \text{HNO}_3$  煮沸,然后用去离子高纯水充分洗净,  $150^\circ\text{C}$  烘干 1 h, 备用。Te 内标  $20 \mu\text{g/L}$ , 测定时通过蠕动泵三通在

线加入。

### 1.4 样品处理步骤

称取  $0.100 \text{ g}$  样品于  $10 \text{ mL}$  聚四氟乙烯坩埚中, 加入  $5 \text{ mL}$   $10\% \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液, 盖上盖然后放入不锈钢钢套内, 拧紧钢套盖。将钢套放入烘箱, 在  $190^\circ\text{C}$  加热 18 h, 取出冷却。用水冲入  $10 \text{ mL}$  比色管中, 并稀释至刻度, 摆匀, 放置澄清。澄清后的溶液直接在 ICP-MS 上测定。空白同样处理。生物样品处理后, 溶液呈深色, 如有飘浮物, 可干过滤后再测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的溶样温度及时间实验

对土壤标准物质 GBW 07407 进行了溶样温度的实验。结果表明, 碘、溴的分析信号随温度的上升而上升, 到达  $190^\circ\text{C}$  时分析信号较强, 虽未出现平台, 但考虑到聚四氟乙烯坩埚会因温度过高而变形, 所以溶解温度确定为  $190^\circ\text{C}$ , 碘、溴的回收率均大于  $95\%$ , 结果见图 1。实验了不同溶解时间对碘、溴的影响, 结果表明, 碘、溴在  $190^\circ\text{C}$  溶解 18 h 信号最强, 样品回收率大于  $95\%$ , 结果见图 2。本实验确定加热溶解时间为 18 h。

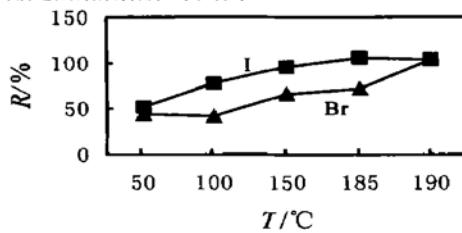


图 1 不同溶解温度对碘和溴回收率的影响

Fig. 1 Effect of decomposition temperature on iodine and bromine recovery

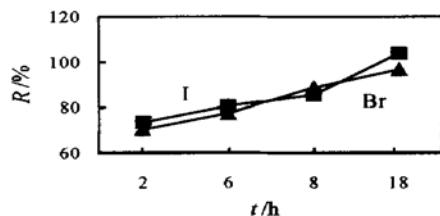


图 2 不同溶解时间对溴和碘回收率的影响

Fig. 2 Effect of decomposition time on bromine and iodine recovery

### 2.2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度实验

分别用水、 $2\% \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $10\% \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液对土壤标准物质 GBW 07407 在  $190^\circ\text{C}$  密封溶解 18 h, 图 3 的结果表明, 用  $2\% \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液或  $10\%$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液浸取样品中的碘结果较好, 10%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  对溴的回收率更好一些。用不稀释的浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浸取样品, 背景值较高, 分析信号无明显提高, 而且用浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  处理后, 最终溶液的含盐量高, 需用树脂交换溶液中的阳离子, 使分析程序复杂。所以本实验选用 10% 的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

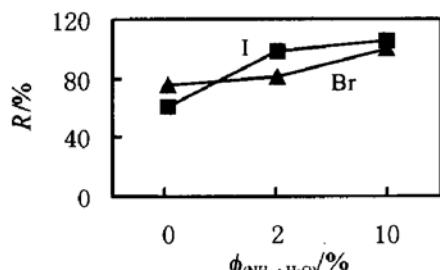


图3 不同  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓度对碘和溴回收率的影响

Fig. 3 Recovery of iodine and bromine in different concentration of  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 2.3 内标元素

在文献[2]中实验了在线加入 Rh Re In Cs 作为内标, 结果表明在不同的样品溶液中这几种内标的强度变化很大, 导致分析结果的准确性及重现性较差。本法选用 $^{126}\text{Te}$ 作为内标,  $^{126}\text{Te}$ 在 Te 的同位素中相对丰度较高, 而且不会对 $^{127}\text{I}$ 产生质谱干扰。

由于 $^{126}\text{Te}$ 受溶液酸碱度的影响较大, 所以碘、溴的标准溶液必须和样品的介质匹配。

### 2.4 方法检出限

用样品处理的过程空白溶液连续测定 10 次, 以标准偏差( $\sigma$ )的 10 倍以及稀释倍数为 100 计算碘、溴的检出限分别为 0.01  $\mu\text{g/g}$  和 0.04  $\mu\text{g/g}$ 。文献[2]半熔法处理样品时需加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$  混合熔剂以及阳离子树脂, 处理程序比本法复杂, 所以全流程空白较高, 使方法检出限受到影响 (Br 0.15  $\mu\text{g/g}$ , I 0.028  $\mu\text{g/g}$ )。本方法样品处理的过程中只加入 5 mL 10%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液, 而且处理程序简单, 方法检出限优于半熔法。

### 2.5 方法的精密度

不同批次处理同一样品的不同次测定的方法精密度见表 2, 10 次测定的 RSD 为 2.0% ~ 8.6%。

### 2.6 土壤和水系沉积物标准物质分析结果对照

用建立的方法分析了土壤 GBW 07401~GBW 07408(GSS 1~8), 水系沉积物 GBW 07309~GBW 07312(GSD 9~12), 结果见表 2。从碘的分析结果对照看, 土壤、水系沉积物标准物质的结果均在标准值的允许误差范围内,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分解法和半熔法的结果无显著性差异。溴的部分分析结果低于参考值和半熔法结果。

表2 土壤和水系沉积物标准物质分析精密度和准确度<sup>①</sup>  
Table 2 Accuracy and precision of iodine and bromine in standard reference materials

样品 sample	$w(\text{I})/10^{-6}$			RSD/ %	$w(\text{Br})/10^{-6}$			RSD/ %
	标准值	半熔法	本法		标准值	半熔法	本法	
GBW 07401	$1.9 \pm 0.4$	$1.95 \pm 0.31$	$2.01 \pm 0.10$	6.5	$2.9 \pm 0.5$	$3.2 \pm 0.31$	$2.92 \pm 0.10$	4.6
GBW 07402	$1.8 \pm 0.2$	$1.56 \pm 0.30$	$1.55 \pm 0.10$	8.0	$4.5 \pm 0.6$	$4.3 \pm 0.26$	$4.72 \pm 0.10$	3.3
GBW 07403	$1.3 \pm 0.4$	$1.29 \pm 0.13$	$1.33 \pm 0.06$	4.2	$4.3 \pm 0.7$	$4.88 \pm 0.40$	$4.44 \pm 0.00$	2.0
GBW 07404	$9.4 \pm 1.2$	$9.14 \pm 1.22$	$9.37 \pm 0.40$	4.5	$4.0 \pm 1.1$	$3.91 \pm 0.36$	$3.85 \pm 0.00$	2.2
GBW 07405	$3.8 \pm 0.8$	$4.43 \pm 0.51$	$3.60 \pm 0.20$	4.7	(1.8)	$1.89 \pm 0.54$	1.00	
GBW 07406	$19.4 \pm 1.0$	$20.9 \pm 1.98$	$21.0 \pm 0.90$	4.4	(7.2)	$8.89 \pm 0.80$	8.96	
GBW 07407	$19.3 \pm 2.0$	$19.4 \pm 1.92$	$18.2 \pm 1.1$	6.1	$5.2 \pm 1.2$	$5.06 \pm 0.38$	$5.15 \pm 0.10$	3.5
GBW 07408	$1.6 \pm 0.5$	$1.96 \pm 0.29$	$1.57 \pm 0.04$	2.5	(2.6)	$2.3 \pm 0.33$	1.57	
GBW 07309	(0.61)	0.66	$0.52 \pm 0.04$	8.6	(1.5)	1.79	0.76	
GBW 07310	$1.6 \pm 0.4$	1.87	$1.64 \pm 0.10$	6.8	(2.4)	2.54	1.56	
GBW 07311	$2.0 \pm 0.3$	2.29	$2.12 \pm 0.10$	5.0	(2.3)	2.53	1.56	
GBW 07312	$1.8 \pm 0.3$	1.98	$1.66 \pm 0.10$	6.2	(1.7)	1.89	0.97	

① GBW 07401~GBW 07312 I 的本法测定值为  $\text{Mean} \pm \sigma$ ,  $n = 10$ ; Br 的本法测定值 GBW 07401~GBW 07404 及 GBW 07407 为  $\text{Mean} \pm \sigma$ ,  $n = 10$ , 其余为 1 次测定结果; ( ) 的数据为参考值, RSD 为相对标准偏差。

### 2.7 生物样品分析

采用本法对人发标准物质(GBW 09101)中的

碘进行了分析对照, 同时分析了新研制的茶叶和海带标准物质(定值中), 分析结果见表 3。在测定人

发样品时,观测到样品中Te内标的信号和标准不一致,经检查,发现该人发标准中Te的含量较高,所以在测定时未采用内标。从表3对照结果可以看出,本法碘的分析结果与半熔法差别很大。可能是因为半熔法在高温下焙烧样品,使样品中有机碘化合物部分挥发,造成损失。

表3 未知土壤和生物样品用不同方法分析的结果比较

Table 3 Comparison of analytical results for iodine in unknown soil, tea and kelp samples by different methods

w(I)/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

样品 sample	ICP-MS		INAA <sup>①</sup>	FUP-IC <sup>②</sup>
	本法 <sup>③</sup>	半熔法		
土壤-10	3.37±0.01	3.30±0.30	3.54±0.12	3.12±0.08
土壤-11	1.60±0.01	1.50±0.06	1.62±0.08	1.60±0.08
土壤-12	1.04±0.03	1.20±0.10	0.95±0.03	1.29±0.07
土壤-13	2.29±0.004	2.30±0.30	2.62±0.18	2.25±0.10
土壤-14	0.73±0.008	0.63±0.06	1.18±0.02	0.87±0.03
土壤-15	2.24±0.05	2.30±0.20	1.96±0.03	2.19±0.04
土壤-16	1.18±0.002	1.20±0.10	1.22±0.01	1.21±0.07
人发 GBW 09101	0.83±0.004	0.38	(推荐值: 0.875)	
海带-1	10.0±0.54	7.13±0.60	10.6	7.8
海带-2	86.2±1.85	71.3±4.6	91.2	77.1
茶叶	0.11±0.008	0.048±0.007		

①其他实验室的中子活化测定结果;②其他实验室用半熔法处理样品,离子色谱测定的结果;③本法中土壤样品测定2次,生物样品测定10次。

### 3 结论

稀氨水密封加热溶解-ICP-MS法可直接测定土壤和水系沉积物地质样品以及生物样品中痕量碘、溴。该方法具有样品处理程序简单快速,试剂加入量少(5 mL, 10%的稀NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O),污染小,空白低,分析重现性好的特点。碘、溴的方法检出限分别为0.01  $\mu\text{g}/\text{g}$  和0.04  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。方法经国家一级标准物质验证,测定结果在标准值的允许误差之内。样品10次测定的RSD为<9%。对氨水分解法和半熔法两种样品处理方法进行了比较,二者对照结果表明,对于土壤和水系沉积物地质样品,本法和半熔法之间碘的分析结果无显著性差异,溴的结果部

分低于半熔法,因此本法对样品中溴的处理与测定仍需进一步改进。稀NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O无法将岩石样品中的溴、碘全部溶解,测定结果明显低于参考值,所以本方法不适用于岩石地质样品分析。而对于人发、海带和茶叶等生物样品,半熔法结果明显低于本法。

### 4 参考文献

- [1] 李冰,何红蓼,史世云,等.电感耦合等离子体质谱同时测定地质样品中痕量碘溴砷硒的研究I.不同阴离子形态及不同介质对分析信号的影响[J].岩矿测试.2001, 20(3): 161—166.
- [2] 李冰,史世云,何红蓼,等.电感耦合等离子体质谱同时测定地质样品中痕量碘溴砷硒的研究II.土壤及沉积物标准物质分析[J].岩矿测试.2001, 20(4): 241—245.
- [3] 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(8): 1015—1019.
- [4] Larsen E H, Ludvigsen M B. Determination of Iodine in Food-related Certified Reference Materials Using Wet Ashing and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. J Anal At Spectrom. 1997, 12(6): 435—439.
- [5] Cox R J, Pickford C J. Determination of Iodine-129 in Vegetable Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. J Anal At Spectrom. 1992, 7(4): 635—640.
- [6] Buchert S S A. Direct Determination of Copper and Iodine in Milk and Powder in Alkaline Solution by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Fresenius' J Anal Chem. 1996, 354(3): 323—326.
- [7] Baumann H. Rapid and Sensitive Determination of Iodine in Fresh Milk and Milk Powder by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Fresenius' J Anal Chem. 1990, 338: 809—812.
- [8] Gunther Radlinger, Klaus Q Heumann. Iodine Determination in Food Samples Using Inductively Coupled Plasma Isotope Dilution Mass Spectrometry [J]. Anal Chem. 1998, 70(11): 2221—2224.

# Determination of Total Iodine and Bromine in Soil, Sediment and Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Dilute Ammonia Pressurizing Decomposition

MA Xin-rong, LI Bing<sup>\*</sup>, HAN Li-rong

(National Research Center of Geoanalysis, 100037, Beijing, China)

**Abstract:** A simple sample treatment method for accurate and precise determination of total iodine, bromine in soil, sediment and biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was described. Iodine, bromine in samples was dissolved in screw top PTFE-lined stainless steel bombs using a 10% ammonia solution at 190 °C for 18 hours. Sample solution was then directly determined by ICP-MS. <sup>126</sup>Te was used as the internal standard to compensate for matrix effects and instrument drift. The detection limit of this method, which was based on ten standard deviations of the blank ( $10\sigma$ , DF= 100), was 0.04 μg/g for Br and 0.01 μg/g (dry mass) for I. The accuracy and precision of the method were demonstrated by analyzing different Chinese geological certified reference materials (soils, stream sediments and hair). The concentrations found were in a good agreement with the certified values, indicating that the method is unbiased. The precision was 2.0% ~ 8.6% RSD ( $n=10$ ). For soils and stream sediments, there was no notable difference between the ammonia decomposition method and “sintering” method, but for biological samples, such as, hair, kelps, tea, the results obtained from sintering method were far lower than those from ammonia decomposition method. Compared with “sintering” method, ammonia decomposition method has more advantages such as simpler, lower blank, better detection limit and reproducibility. But this method is unsuitable for rock sample analysis.

**Key words:** pressurizing decomposition; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); iodine; bromine; soil; sediment; biological sample; ammonia

## 2004 年度《理化检验- 化学分册》杂志征订启事

《理化检验- 化学分册》杂志创刊于 1963 年, 系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针, 旨在最大幅度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学、生命科学等。主要栏目有“试验与研究”、“工作简报”、“知识与经验介绍”、“综述”、“专题讲座”、“读者园地”、“动态与信息”等。

《理化检验- 化学分册》为国内理化检验行业权威刊物, 中国期刊方阵中双效期刊。已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库及美国工程信息公司 Ei Page One 数据库收录期刊。

本刊为月刊, 大 16 开本, 每期内页为 64 页, 每月 18 日出版, 由邮局征订向国内外公开发行, 邮发代号: 4- 182, 每册定价: 6.00 元, 全年 12 期共 72.00 元。

欲订阅本刊的单位与个人, 请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续, 切勿贻误。

本刊地址: 上海市邯郸路 99 号, 邮编: 200437, 电话: 021- 65556775- 263, 传真: 021- 65544911, E-mail: pta- ca@ mat-test.com 或 mppnc@ 81890.net, 网址: www.mat-test.com。