doi：10.11838/sfsc.1673-6257.20599

微波消解－电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中溴和碘

李永新[1, 2]，任彧仲[1]，孙文军[1, 2]，刘向磊[1, 2*]，文田耀[1, 2]，时志路[1]，王腾飞[1]，岳　涛[1]，陈文华[3]

（1. 河南省地矿局第一地质矿产调查院，河南　洛阳　471023；2. 河南省国土资源厅生态与勘查地球化学应用工程技术中心，河南　洛阳　471023；3. 赛默飞世尔科技，上海　201206）

摘　要：传统上采用碳酸钠和氧化锌混合试剂烧结、热水浸取、交换树脂分离基体干扰、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定土壤和沉积物中溴和碘的分析方法，不仅样品处理流程长、效率低，且易造成分析结果的空白值偏高，影响方法的检出限。在现有的研究基础上，采用微波封闭消解技术、12% 稀氨水浸取、碰撞池技术消除多原子离子质谱干扰、ICP-MS 直接测定土壤和沉积物中的溴和碘，实现了高效、高灵敏度的研究目的。结果表明，该方法对溴和碘的检出限分别为 0.021 和 0.010 mg/kg，精密度（RSD，n=7）分别为 4.34% ~ 10.7% 和 2.42% ~ 6.81%，准确度（RE，n=7）分别为 -1.11% ~ 2.26% 和 -2.80% ~ 2.68%。所得结果明显优于传统方法并且与认定值相符，表明此方法对土壤和沉积物中溴和碘的测定具有适用性和可靠性。

关键词：微波消解；等离子体质谱法；溴；碘；氨水；土壤；沉积物

目前，土壤和沉积物中碘和溴的测定主要有 2 种分析方法。一种是采用碳酸钠和氧化锌混合半熔融、热水提取、强酸性阳离子交换树脂将溶液中 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 分离后，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定[1-5]；该方法需要 700℃高温熔融处理样品，能耗高、效率低，且由于在样品处理过程中加入大量的熔剂，即使采用树脂交换分离阳离子的基体干扰后，碘和溴的方法空白值仍会偏高。另一种是粉末压片 -X 射线荧光光谱法[6-12]，该方法采用在常温下粉末压片处理样品，有效避免了溴和碘在高温下挥发损失的可能性，但是，在地球化学样品中的溴和碘，一般都属于痕量分析元素，X 射线荧光光谱法由于受方法检出限的限制，所以对土壤和沉积物中痕量溴和碘的分析在应用上有一定的局限性。近年来，有研究用激光剥蚀或液氮冷凝吸收热解 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤和沉积物中的溴和碘[13-14]，但这 2 种方法易受实验室仪器配置和操作条件的制约，对大批量的地球化学样品分析不具有推广应用价值。此外，也有文献报道采用碱液四甲基氢氧化铵（TMAH）热水浴或稀氨水密封罐浸提 -ICP-MS 测定溴和碘及微波消解 -ICP-MS 测定土壤和水系沉积物中的碘等分析方法[15-17]，但至今未见稀氨水浸提、微波消解 -ICP-MS 同时测定土壤和沉积物中溴和碘的分析方法的报道。

本文在前人研究的基础上，根据氨水溶液可以溶解阴离子的特点，采用稀氨水微波消解浸提、CCT 碰撞池技术消除溴和碘的多原子离子质谱干扰、ICP-MS 法直接测定土壤和沉积物样品中的溴和碘。该方法显著降低了方法空白值，有效提高了土壤和沉积物中溴和碘的分析工作效率。

1　材料与方法

1.1　供试土壤的来源及种类

供试标准物质分为土壤和水系沉积物两类，其中，土壤 GBW07402 为内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土、GBW07403 为山东掖县焦家黄棕壤、GBW07404 为广西宜山石灰岩风化土、GBW07406 为广东阳春多金属矿区黄色红壤，水系沉积物 GBW07381、GBW07382 和 GBW07384 的采样地区分别为湖北恩施黑色页岩区、湖南郴州多金属矿区和江西资溪花岗岩区[18]。

收稿日期：2020-10-12；**录用日期：**2020-11-28

基金项目：洛阳市硒资源详查项目（洛公交易采购）[2018] 053 号）。

作者简介：李永新（1974-），男，河南焦作人，本科，工程师，主要从事土壤和水质分析及分析方法研究，E-mail：635788659@qq.com。

通讯作者：刘向磊，E-mail：378768348@qq.com。

实际验证样品采集点位于河南省汝阳县小店镇境内，坐标位置为 34° 15′ 55.36″ ~ 34° 18′ 24.45″ N，112° 51′ 79.72″ ~ 112° 57′ 20.30″ E。土壤类型全部为棕壤。根据《农田环境质量监测技术规范》（NY/T 395–2012），按照等距离网格法铺设 100 个采样点，采用双对角线法共采集 100 个样品。样品采集后除去土壤中的石块、石灰结核、动植物残体后，自然风干、细磨至全部通过孔径为 75 μm 的尼龙筛，混匀、四分法弃取、装聚乙烯塑料瓶后备分析用。

1.2　实验方法

1.2.1　主要仪器和设备

ICAP QC 型电感耦合等离子体质谱仪（美国 Thermo Fish Scientific 公司），冷却雾室控制进样温度为 5℃，其工作参数见表 1。CEM Mars6 型高通道密闭微波消解仪（美国 CEM 公司），其工作参数见表 2。

膜过滤器：滤膜孔径为 0.45 μm，可以与一次性塑料注射器连接。

一次性塑料注射器：容量为 10 ~ 20 mL。

表 1　ICP–MS 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
正向功率（W）	1580	测量方式	跳峰
冷却气（Ar）流量（L/min）	13.8	质量通道	3
辅助气（Ar）流量（L/min）	0.83	扫描次数	50
采样深度（mm）	5	驻留时间（ms）	10
采样锥（Ni）孔径（mm）	1.0	冲洗时间（s）	10
截取锥（Ni）孔径（mm）	0.5	测定时间（s）	18

表 2　CEM Mars 6 型高通道密闭微波消解仪工作参数

步骤	温度（℃）	功率（W）	升温时间（min）	恒温时间（min）
1	100	1800	10	10
2	120	1800	5	5
3	160	1800	10	10
4	200	1800	10	20

1.2.2　主要试剂及工作曲线

氨水溶液（10%）：由优级纯氨水用水稀释配制而成。

碘储备溶液（1 g/L）：由优级纯 KI 用水稀释配制而成，KI 在使用前需 105℃烘干后放入干燥器中 4 h。

溴储备液（1 g/L）：由优级纯 KBr 用水稀释配制而成。

碘、溴系列标准混合溶液：由碘和溴标准储备液分别稀释配制成 0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.0 μg/L，介质为 12% 的氨水。

质谱调谐液（1.0 μg/L）：由 Ba、Bi、Ce、Co、Zn、In、U、Li 等元素组成，2%HNO_3+0.5%HCl 介质（Thermo Fish Scientific 公司提供）。

Rh 内标溶液：ρ =10 μg/L，2% 硝酸介质。

实验室超纯水由电阻率 >18 MΩ/cm 的超纯水系统制备（美国 Millipore 公司）。

其他试剂均为优级纯。

1.2.3　样品处理步骤及测试

准确称取 0.1000 g 样品于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 5 mL 12% 氨水溶液，加盖后拧紧，将消解罐按顺序放入微波消解仪中，按微波设定程序完成样品消解，自然冷却 30 min，取出，用水转移至 10 mL 比色管中，稀释至刻度，摇匀，放置 10 min，使用一次性注射器从比色管中取适量上清液，将膜过滤器与注射器连接，推动注射器过滤上清液 5 mL 左右至另一个 10 mL 比色管中，待 ICP–MS 上机测定。按照与样品相同的处理顺序，同时制备样品空白。

在仪器最佳化条件下，采用 CCT 碰撞池模式（KED），以 ^{103}Rh 为内标，ICP–MS 同时测定溴和碘。

2　结果与分析

2.1　氨水的浓度

选用国家土壤标准物质 GBW07407（砖红壤），保持其他样品前处理条件不变，改变氨水浓度，分别用 2%、5%、10%、12%、15%、20% 的 5 mL 氨水按设定微波消解程序消解试样，溴和碘的回收率如图 1 所示。结果表明：用 12% 氨水消解土壤试样，碘和溴的回收率均在 97% 以上。氨水浓度低于 12%，试样中的碘和溴消解不完全，氨水浓度大于 12%，样品溶液中含盐量高，盐的基体效应增加，仪器稳定性差，致使溴和碘的回收率下降。综合考虑，实验选用消解土壤中溴和碘的氨水消解浓度为 12%。

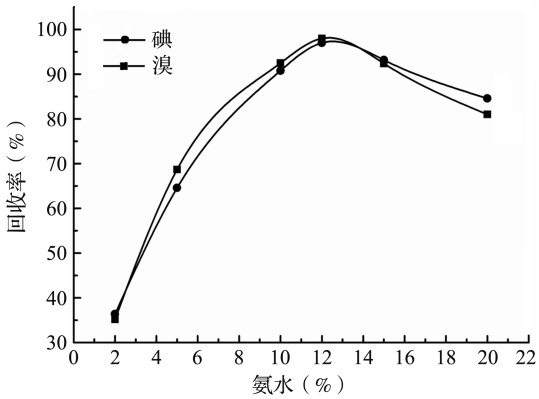

图 1　不同氨水浓度对碘和溴回收率的影响

2.2　微波消解条件的选择

选择国家标准物质 GBW07381（水系沉积物），保持其他条件不变，选择二因素 A（最高消解温度，℃）和 B（最高温度下的消解时间，min）进行正交试验。因素及水平见表 3，试验结果见图 2。

表 3　正交试验因素

水平	最高消解温度 θ（℃）（因素 A）	最高温度下的消解时间 t（min）（因素 B）
1	180	10
2	200	20
3	220	30

图 2 结果表明：微波消解最高温度和消解时间分别为 200 ℃和 20 min 时，溴和碘的回收率都在 97% 以上，降低消解温度、缩短消解时间，使溴和碘溶出不完全；升高消解温度并延长消解时间，并不能使溴和碘的溶出率显著提高，且易造成微波消解罐在高温高压下变形，降低消解罐的密封性，从而使溴和碘挥发损失。另外，采用阶梯升温的消解方法，使样品消解过程反应更平和，不至于样品在瞬间高温高压下反应过于剧烈，飞溅到消解罐壁上而损失。所以，实验采用 4 步阶梯升温的方法，选择微波消解最高温度和消解时间分别为 200℃和 20 min。

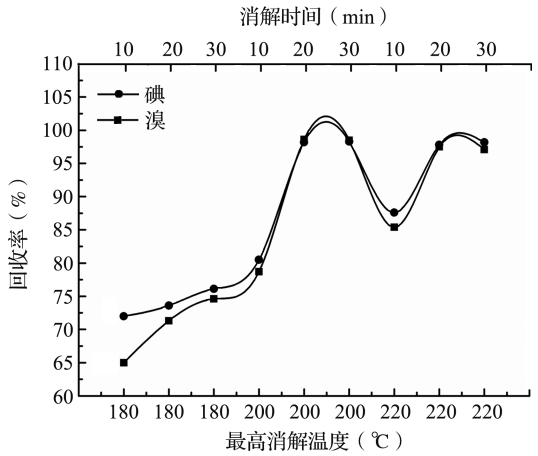

图 2　消解温度和消解时间对溴和碘回收率的影响

2.3　干扰校正和同位素选择

碘只有 ^{127}I 一种同位素，不存在碘的同质异位素干扰问题，碘的多原子离子干扰主要有 $^{12}C+^{115}In$、$^{40}Ar+^{87}Rb$、$^{1}H+^{126}Te$ 等。溴有 ^{79}Br 和 ^{81}Br 2 种同位素，溴的质谱干扰主要来源于 $^{40}Ar+^{39}K$、$^{16}O+^{63}Cu$、$^{14}N+^{65}Cu$、$^{1}H+^{78}Se$ 对 ^{79}Br 及 $^{12}C+^{69}Ga$、$^{1}H+^{80}Se$、$^{16}O+^{1}H+^{64}Zn$、$^{16}O+^{65}Cu$ 对 ^{81}Br 形成的多原子离子干扰。因为每组多原子离子干扰组合都存在质子数 80 以下轻质子，所以，溴和碘的多原子离子干扰基本都可以通过 CCT 碰撞池技术加以消除或降低。因为 ^{40}Ar 是 ICP-MS 的测试气体和保护气体，^{39}K 又在土壤和沉积物基体中大量存在，综合考虑，选择 ^{127}I 和 ^{81}Br 作为碘和溴的测定同位素。

2.4　方法检出限

按拟定的试样处理分析程序，平行分析 7 次样品空白，以检测结果浓度值的 3.143 倍标准偏差作为方法检出限，4 倍检出限为测定下限（表 4），所得各项参数均满足《土地质量地球化学评价规范》（DZ/T 0295-2016）的要求。

表 4　方法检出限和测定下限　（mg/kg）

元素	测定结果							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
碘	0.0062	0.0037	0.0033	0.0038	0.0079	0.0043	0.0076	0.005	0.002	0.006	0.02
溴	0.0162	0.0144	0.0187	0.0173	0.0294	0.0216	0.0058	0.018	0.007	0.021	0.08

2.5　方法精密度和准确度

选用国家标准物质 GBW07402（栗钙土）、GBW07404（石灰岩土壤）、GBW07406（黄棕壤）、GBW07382（水系沉积物）、GBW07384（水系沉积

物）等，按全程序每个试样平行测定 6 次，求其平均值（表 5）。经验证，各项参数的方法精密度和准确度均满足《土地质量地球化学评价规范》（DZ/T 0295–2016）的要求。

表 5　方法准确度和精密度

标准物质编号	碘				溴			
	标准值（mg/kg）	测定值（mg/kg）	RE（%）	RSD（%）	标准值（mg/kg）	测定值（mg/kg）	RE（%）	RSD（%）
GBW07402	1.8 ± 0.2	1.85	2.68	6.81	4.5 ± 0.7	4.52	0.50	10.70
GBW07404	9.4 ± 1.1	9.14	–2.80	6.76	4.0 ± 0.7	4.04	1.10	8.92
GBW07406	19.4 ± 0.9	19.50	0.66	2.42	8.0 ± 0.7	7.91	–1.11	4.96
GBW07382	1.36 ± 0.16	1.38	1.19	6.50	1.6 ± 0.3	1.64	2.26	7.69
GBW07384	2.95 ± 0.36	2.90	–1.54	2.59	3.7 ± 0.5	3.78	2.16	4.34

注：RE 为准确度，RSD 为精密度。

3　结论

本研究建立了微波封闭消解、稀氨水浸提、碰撞池技术消除多原子离子对溴和碘的质谱干扰，ICP–MS 同时测定土壤和沉积物中溴和碘的分析方法。因为稀氨水只能提取试样中的溴和碘等阴离子，而对大部分阳离子、硅酸盐、难溶性硫酸盐等不能消解，致使氨水处理后的样品较浑浊、难以自然澄清，所以微波处理后的试样溶液需采用滤膜过滤后才能满足仪器分析的条件。该方法具有试样基体干扰小、溴和碘的方法检出限低、样品处理流程简单、操作简便快速、污染小、分析结果准确度和精密度高等特点。

使用本方法对土壤实际样品进行验证分析，结果令人满意，表明该方法对土壤和沉积物中溴和碘的测定具有适用性和可靠性。

参考文献：

[1] 安国荣，张启云，陈辉，等. ICP–MS 测定溴、碘、砷和硒在多目标样品中的应用[J]. 光谱实验室，2013，30（6）：3306–3308.

[2] 陈国娟. 阳离子静态交换 – 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）：1130–1133.

[3] 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硒砷的研究 I. 不同介质及不同阴离子形态对测定信号的影响[J]. 岩矿测试，2001，20（3）：161–166.

[4] 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硒砷的研究Ⅱ. 土壤和沉积物标准物质分析[J]. 岩矿测试，2001，20（4）：241–245.

[5] 曹萍，郁萍，邢飞. 溴、碘的半熔法 – 电感耦合等离子质谱（ICP–MS）测定[J]. 吉林地质，2005，24（3）：84–87.

[6] 孙萱，宋金明，温廷宇，等. X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中的 41 种元素及氧化物[J]. 海洋科学，2018，42（4）：79–88.

[7] 段鸿莺，梁国立，苗建民. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定古陶瓷胎釉中 37 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试，2011，30（3）：337–342.

[8] 张勤，李国会，樊守忠，等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素[J]. 分析试验室，2008，27（11）：51–57.

[9] 于波，严志远，杨乐山，等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试，2006，25（1）：74–79.

[10] 徐婷婷，张波，张红，等. X 射线荧光光谱法同曲线测定海洋沉积物和陆地地化样品中的 29 个主次痕量元素[J]. 海洋地质动态，2007，23（2）：31–36.

[11] 张勤，樊守忠，潘宴山，等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试，2004，23（1）：19–24.

[12] 梁国立，邓赛文，吴晓军，等. X 射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试，2003，22（4）：291–296.

[13] 于兆水，张勤. 激光剥蚀 – 电感耦合等离子体质谱法测定微量溴和碘[J]. 理化检验 – 化学分册，2010，46（10）：1193–1195.

[14] 宋萍，温宏利. 液氮冷凝吸收热解 – 电感耦合等离子体质谱法测定岩石土壤沉积物中的溴碘[J]. 岩矿测试，2016，35（4）：384–388.

[15] 赖阳巍. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的总碘[J]. 土壤，2018，50（1）：221–224.

[16] 马新荣，李冰，韩丽荣. 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[J]. 岩矿测试，2003，22（3）：174–178.

[17] 孙霞，谭微，贾双琳，等. 微波消解 –ICP–MS 法测土壤和水系沉积物样品中的碘[J]. 贵州地质，2018，35（3）：257–261.

[18] 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所. 国家一级地球化学标准物质证书集（1982–2019）[S].

Determination of total bromine and iodine in soil and sediment samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion

LI Yong-xin[1, 2], REN Yu-zhong[1], SUN Wen-jun[1, 2], LIU Xiang-lei[1, 2*], WEN Tian-yao[1, 2], SHI Zhi-lu[1], WANG Teng-fei[1], YUE Tao[1], CHEN Wen-hua[3]（1. The First Institute of Geological and Mineral Resources Survey, Henan Province Geological Exploration Bureau, Luoyang Henan 471023; 2. Ecology and Exploration Geochemistry Application Engineering Technology Center of Henan Province, Luoyang Henan 471023; 3. Thermo Fisher Scientific, Shanghai 201206）

Abstract: Traditionally, the use of sodium carbonate and zinc oxide mixed reagent sintering, hot water leaching, exchange resin to separate matrix interference, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed for the determination of bromine and iodine in soil and sediment analysis method. This method not only has a long sample processing procedure and low efficiency, but also tends to lead to high blank value of the analysis results, which affects the detection limit of the method. Based on the existing research, the ICP-MS was used to directly determine the bromine and iodine in soil and sediment by using microwave closed digestion technology, 12% dilute ammonia extraction and collision pool technology to eliminate the interference of polyatomic ion mass spectrometry. It realized efficient and sensitive research purpose. The results showed that the detection limits of this method for bromine and iodine were 0.021 and 0.010 mg/kg, the precision (RSD, n=7) were 4.34% ~ 10.7% and 2.42% ~ 6.81%, and the accuracy (RE, n=7) were −1.11% ~ 2.26% and −2.80% ~ 2.68%, respectively. The results are better than the traditional method and are consistent with the identified value, which indicates that this method is applicable and reliable for the determination of bromine and iodine in soil and sediment.

Key words: microwave closed digestion; plasma mass spectrometry; bromine; iodine; ammonia; soil; sediment