

# 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的总碘<sup>①</sup>

赖阳巍

(国家加工食品质量监督检验中心(福州), 福建省产品质量检验研究院, 福州 350002)

**摘要:** 采用碱液热浸提法处理土壤样品, 通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中碘元素的总量。对前处理的3大参数——碱度、温度和时间进行试验摸索, 得出适用于土壤的最佳浸提条件。测定结果显示, 该方法的线性范围为0~500 μg/L, 线性相关系数0.999 8, 方法检出限0.12 μg/g, 加标回收率为91.0%~104%, RSD均小于5%。综上, 该法是一种能够快速、灵敏、准确地测定土壤样品中碘元素的先进方法。

**关键词:** 总碘; 土壤; 碱液热浸提; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: X53 文献标识码: A

众所周知, 碘是人体必需微量元素之一, 与人类的健康息息相关<sup>[1-5]</sup>, 因此, 生态环境中碘含量的高低会直接影响人类的健康。而土壤生态系统是全球陆地生态系统的重要组成部分, 是联结无机界和有机界的纽带, 是人类生产生活的载体, 一旦土壤受到污染, 会沿食物链进入人体, 危害人体健康<sup>[6-9]</sup>。相关研究也表明<sup>[10-11]</sup>, 通过食物链作用的结果, 不同岩土类型地区生长的作物, 具有不同的碘元素含量, 而且人体血液中碘元素的丰度与地壳中的丰度也有着一致的关系。因此, 快速、准确地分析土壤中碘元素的含量, 从而进一步掌握碘的来源及其在自然环境中的迁移富集规律, 对评价一个地区碘含量水平及人群碘营养水平具有重要的指导意义。

文献、标准中涉及食品中碘元素测定的方法很多, 包括气相色谱法、催化动力学光度法和示波极谱法<sup>[12-17]</sup>等, 但由于土壤种类繁多且基体复杂, 与食品样品相比, 实际测定较为困难, 且相关的报导也较少。ICP-MS方法已广泛地应用于食品<sup>[18]</sup>、环境<sup>[19]</sup>、农业<sup>[20]</sup>等领域, 它具有准确、快速、灵敏等优点, 是目前元素分析最有效、最实用的方法, 且国内已有将其应用于地质样品中碘元素测定的研究<sup>[21-23]</sup>。基于以上文献调研, 本文将采用碱液热浸提-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对土壤中总碘的测定进行研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

碘单元素标准溶液(1 000 μg/ml, 购于国家有色

金属及电子材料分析测试中心); 内标溶液: 碲单元素标准溶液(1 000 μg/ml, 购于国家有色金属及电子材料分析测试中心, 使用前用纯水逐级稀释至2.0 μg/ml); 调谐液(10 μg/L 锂、钇、铈标准溶液); 四甲基氢氧化铵(TMAH)25%水溶液(购于百灵威科技有限公司); 土壤成分分析标准物质(GBW07404和GBW07406, 购于国家标准物质网); 高纯氦气(纯度99.9%); 超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm)。

### 1.2 仪器

Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(购于安捷伦科技有限公司); Sartorius BSA224S 电子分析天平(购于赛多利斯科学仪器有限公司); 电热鼓风干燥箱(DHG-9070A, 购于上海一恒科学仪器有限公司); XK-80A 漩涡快速混匀器(购于姜堰市新康医疗器械有限公司); Avanti J-E 多用途高效离心机(购于美国贝克曼库尔特有限公司); DS-8510DTH 型超声波清洗器(购于上海生析超声仪器有限公司); Milli-Q 超纯水机(购于Milipore公司)。

### 1.3 方法

**1.3.1 样品的前处理** 在前处理条件筛选的基础上, 准确称取0.500 g土壤样品(样品经晾干、除杂、研磨、过筛, 混合至均匀并采用四分法选取, 置于干燥器中保存)于50 ml比色管中, 分别加入4.75 ml超纯水和1.25 ml 25% TMAH水溶液, 加塞, 漩涡混匀后, 于90 °C电热鼓风干燥箱中热浸提3 h, 取出冷却, 并用0.25% TMAH水溶液定容至50 ml, 混匀。

基金项目: 福建省产品质量检验研究院科技项目(KY201726A)资助。

作者简介: 赖阳巍(1988—), 男, 福建南平人, 硕士, 工程师, 主要从事食品、饲料及土壤中的金属元素分析。E-mail: 465889247@qq.com

吸取部分提取液至离心管中,在 10 000 r/min, 10℃ 下低温离心 20 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 24 h 之内上机测试。同时做试剂空白。

**1.3.2 标准溶液配制** 碘标准工作液的配制:准确吸取 1 000 μg/ml 碘单元素标准溶液 1.00 ml, 用 0.25% TMAH 水溶液定容至 100 ml, 得到 10.0 μg/ml 碘标准使用液, 进一步用 0.25% TMAH 水溶液对其进行稀释, 分别得到碘标准工作液浓度为 0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 μg/L。

**1.3.3 ICP-MS 测定** 为了使 Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪的各项指标(仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等)符合测定要求, 试验中以 10 μg/L 锂、钇、铈混合调谐液进行调试, 得出的仪器主要参考条件为: 射频功率 1 550 W; 雾化室温度 2 ℃; 采样深度 8.0 mm(采样锥为镍锥); 载气流速 1.05 L/min, 辅助气流速 1.00 L/min, 等离子体流速 15.0 L/min; 测定元素碘 m/z: 127。

为了减少基体干扰, 从而减少因分析信号漂移而造成的系统误差, 试验中选择碲(<sup>128</sup>Te)作为内标元素, 测定过程中采取三通阀在线加标。

ICP-MS 定量分析过程如下: 仪器稳定后, 分别测定标准溶液、试剂空白溶液以及样品待测液, 根据标准溶液中碘元素 CPS 值与内标元素 CPS 值之比, 绘制标准曲线, 从而可以计算出样品待测液中碘元素含量。基于这些基本数据, 进一步计算出碘元素的检出限、精密度, 并作加标回收率的计算, 用以验证该方法的可行性。

## 2 结果与讨论

本文采用碱性热浸提作为测定土壤中碘元素的提取体系。碱度、温度和提取时间是决定碘元素提取效率的 3 大关键参数, 本文分别对 3 大参数进行试验设计和数据分析, 以得到最适用于土壤基质的提取方法。

### 2.1 最佳提取条件的筛选

**2.1.1 提取液 TMAH 浓度的选择** TMAH 是测定碘元素最常用的碱性提取剂, 但提取液中不同的 TMAH 浓度适用于不同的样品, 尤其是因为土壤基底更复杂, 不能照搬文献中食品的提取体系, 故本文对提取液的 TMAH 浓度进行了探究: 在土壤成分分析标准物质(GBW07406)中分别加入 0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0 ml TMAH 25% 水溶液(用超纯水将提取液总体积控制为 6.0 ml), 其余步骤保持一致, 每个批次平行测定 3 组。最终结果显示, 随着提取液中 TMAH 浓度逐渐增大, 样品中碘

元素的提取愈发充分, 标准物质的实测值逐渐接近真实值, 在 25% TMAH 水溶液加入量为 1.25 ml 时, 标准物质实测值与真实值一致, 提取效率达到一个平台, 即进一步增大 TMAH 加入量, 实测值变化不大, 但是测定结果的 RSD 明显增大, 故碱度增大不利于试验结果的重现性, 另外, 碱度过大对于试剂耗材也是一种浪费, 不利于成本节约。综上, 本文选择加入 1.25 ml 25% TMAH 水溶液进行试验。值得注意的是, 与适用于食品的提取液碱度<sup>[24]</sup>相比, 土壤提取液的碱度更高, 这可能是因为所选标准物质是我国南方广泛分布的红壤(pH 为 4.5~5.5), 酸度比一般的食品、饲料高, 对提取液碱度的要求就更高。

**2.1.2 提取温度的选择** 类似地, 本文对土壤碱液热提取体系的温度也进行了探索: 以土壤成分分析标准物质(GBW07406)为研究对象, 在其余试验参数保持一致的前提下, 分别对各组样品在 50、60、70、80、90、100、110 ℃ 下进行提取, 每批次平行测定 3 组。结果显示, 随着提取温度的增大, 样品中碘元素的提取愈发充分, 标准物质的实测值随之接近标准值, 当提取温度升至 90 ℃ 时, 标准物质实测值与标准值达到一致; 进一步提升温度, 实测值与标准值反而出现背离, 且 RSD 增大, 这是由于体系温度过高, 导致碘离子被氧化为易升华的碘单质, 造成碘元素的损失, 实测结果偏离。因此, 90 ℃ 是土壤样品最佳的提取温度。

**2.1.3 提取时间的选择** 本文对样品的提取时间进行优化, 仍以土壤成分分析标准物质(GBW07406)为研究对象, 在其余试验参数保持一致的前提下, 分别对各组样品进行 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 h 的提取, 各批次平行测定 3 组。最终测得各组的碘含量结果表明, 随着提取时间的逐步延长, 土壤中碘元素的提取愈发充分, 标准物质的实测值逐渐接近标准值, 当提取时间达到 3.0 h 时, 标准物质实测值与标准值基本吻合; 进一步延长提取时间, 实测值反而略微下降, 且 RSD 略有增大, 这是由于过长的提取时间增加了碘元素挥发的可能性, 故本文选择能充分提取碘元素的最短时间——3.0 h 作为样品提取时间。

通过以上试验条件的摸索, 在确保试验结果准确性高、重现性好的前提下, 以及充分考虑试验过程的可操作性以及成本消耗等因素, 最终制定出最佳的土壤碘元素提取方案。基于此, 本文进一步对方法的准确度、精密度和重现性进行深入探讨。

**2.2 测定方法的线性范围、检出限及加标回收率** 众所周知, ICP-MS 定量方法的一大优势是线性

范围非常宽,通常可达 9 个数量级,且可以根据样品的元素含量范围来灵活地调整标准曲线的质量浓度梯度。碘元素测定的回归方程为  $Y=0.023\ 67X-0.017\ 89$ ( $X$  为待测元素浓度值, $Y$  为碘元素 CPS 值与内标元素 CPS 值之比(单位:  $\mu\text{g/L}$ )), 线性相关系数 0.999 8, 另将样品处理过程的空白溶液连续测定 10 次, 以 3

倍标准偏差计算得出实际样品中碘元素的仪器检出限为  $1.2\ \mu\text{g/L}$ 。对福建省境内常见的 3 种土壤样品分别加入两个梯度质量浓度的标准溶液, 平行测定 3 次碘元素含量, 计算得到加标回收率为 91.0% ~ 104.0%, RSD 均小于 4%(表 1), 表明该方法检测不同土壤中碘元素的结果准确, 重现性佳, 值得推广。

表 1 碘元素加标回收实验结果

测量样品	本底值( $\mu\text{g/g}$ )	加标值( $\mu\text{g/g}$ )	实测值( $\mu\text{g/g}$ )	回收率(%)	RSD(%)
土壤 1(黄棕壤)	9.25	5.00	13.8	91.0	2.4
		10.0	18.6	93.5	3.8
土壤 2(黄红壤)	14.7	5.00	19.9	104.0	3.7
		10.0	24.2	95.0	2.6
土壤 3(砖红壤)	20.3	5.00	25.0	94.0	2.2
		10.0	30.2	99.0	3.0

采用上述方法分别测定两种土壤成分分析标准物质(石灰岩土和黄色红壤)中的碘元素, 从而对方法的准确性进行评价。由表 2 可知, 两种标准物质中碘元素的测定值与标准值范围均十分接近, 数据没有显著差异, 由此进一步证实了本方法的准确性。

表 2 土壤标准物质中碘元素的测定结果( $n=5$ )

标准物质编号	标准值( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )
GBW07404(石灰岩土)	$9.4 \pm 1.1$	$9.8 \pm 0.7$
GBW07406(黄色红壤)	$19.4 \pm 0.9$	$19.0 \pm 0.5$

### 3 结论

本文探索了土壤样品中碘元素的提取方法, 并通过数据分析筛选出最适用于土壤样品的前处理条件, 最后采用电感耦合等离子体质谱法对碘元素进行定量分析, 且通过平行测定、加标回收以及标准物质测定等方式对该法的准确度和精密度进行充分考察。实验结果表明, 上述方法对碘元素的提取较为充分, 检测结果能真实反映土壤样品中的碘元素含量, 是一种用于土壤中碘元素测定的准确高效的新方法。

#### 参考文献:

[1] 胡歆笛, 高飞, 胡建英. 中国居民碘营养健康风险评估[J]. 生态毒理学, 2012, 7(3): 285-291

[2] 应贤平. 补碘过量健康风险[J]. 职业与健康, 2012, 28(16): 2038-2041

[3] 马美华, 李小华. 食盐加碘与人体健康[J]. 江苏调味副食品, 2014, (2):40-44

[4] 丁国栋, 田英. 碘与儿童健康[J]. 中国实用儿科杂志, 2011(2): 147-150

[5] 陈建宾, 胡超, 谢恬, 等. 碘与人体健康[J]. 科技信息, 2009(12): 369-370

[6] 蒋逸骏, 胡雪峰, 舒颖, 等. 湖北某镇农田土壤-水稻系统重金属累积和稻米食用安全研究[J]. 土壤学报, 2017, 54(2): 1-13

[7] 吴绍华, 虞燕娜, 朱江, 等. 土壤生态系统服务的概念、量化及其对城市化的响应[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 970-978

[8] 周骏, 刘兆云, 孟立丰, 等. 土壤性质对土壤-水稻系统中硒迁移的影响[J]. 土壤, 2016, 48(4): 734-741

[9] 张桃林. 科学认识和防治耕地土壤重金属污染[J]. 土壤, 2015, 47(3): 435-439

[10] 温晓华, 张琢, 何中发. 根系土中重金属元素分布特征及在农作物中的迁移[J]. 上海地质, 2012, 33(2): 34-38

[11] Gupta U C, Wu K N, Liang S. Micronutrients in soils, crops, and livestock[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5): 110-125

[12] 胡国英. 气相色谱法测定婴幼儿配方奶粉中的碘[J]. 化学分析计量, 2016(1): 58-60

[13] 林晨, 王李平, 吴凌涛, 等. 灰化法-气相色谱法测定 45 种食品中的碘含量[J]. 分析测试学报, 2015, 34(7): 852-855

[14] 曹晓倩, 张红艳, 朱靖蓉, 等. 催化动力学分光光度法测定饲料中碘含量的不确定度评定[J]. 粮食与饲料工业, 2015, 12(5): 65-69

[15] 郭蔷薇. 催化光度法快速测定碘和汞的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012

[16] 吴玲, 崔惠娟. 测定水中痕量碘的示波极谱法研究[J]. 黑龙江环境通报, 2003, 27(3): 60-61

[17] 陈艳, 王宗芳, 李红光. 示波极谱法测定大气中碘的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(1): 38-39

[18] 林立, 曹宝森, 曹红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法分析食品中的总碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2006(11): 1337-1338

- [19] 加那尔别克·西里甫汗, 张霖琳, 滕恩江, 等. 电感耦合等离子体质谱法在土壤环境监测中的应用及进展[J]. 环境化学, 2011, 30(10): 1799–1804
- [20] 邹晓娟, 尹晓明, 李荣, 等. ICP-MS 及其联用技术在植物重金属分析中的应用研究进展[J]. 土壤, 2016, 48(5): 844–853
- [21] 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. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. 岩矿测试, 2001(4): 241–246
- [22] 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(1): 19–21
- [23] 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(3): 174–178
- [24] 吕超, 刘丽萍, 谭玲. 电感耦合等离子体质谱法测定饮料、啤酒及果汁中的碘[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(4): 347–350

## Determination of Iodine in Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LAI Yangwei

*(China National Quality Supervision and Testing Center for Processed Food(Fuzhou), Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350002, China)*

**Abstract:** This study is to develop an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of iodine in soils by hot-alkali extraction. The optimal extraction conditions were obtained by exploring the three parameters of pretreatment process-alkalinity, temperature and time. The results showed that the linear range of the established method was between 0 and 500  $\mu\text{g/L}$  with the linear correlation coefficient of 0.9998, the detection limit was 0.12  $\mu\text{g/g}$ , the recovery rates ranged from 91.0% to 104%, RSD were all lower than 5%. In conclusion, the method is rapid, sensitive and accurate in determining iodine in soils.

**Key words:** Iodine; Soils; Hot-alkali extraction; ICP-MS