

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

宋 萍, 温宏利
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 分析地质样品中的溴碘, 目前常用的提取方法有半熔法、稀氨水密封溶样法和热解法, 但由于元素含量低、易损失, 样品分解和溴碘的提取过程是主要的误差来源。本文改进了传统热解法的吸收装置, 用液氮冷凝吸收代替常规的碱溶液吸收, 提取地质样品中的溴碘, 用电感耦合等离子体质谱法测定其含量。以标准偏差的10倍计算, 稀释倍数为50, 溴碘的检出限分别为0.06 $\mu\text{g/g}$ 、0.01 $\mu\text{g/g}$, 低于传统热解法和半熔法, 略高于稀氨水密封溶样法; 精密度(RSD)为6.4%~21.0%。本方法相对于传统的碱溶液吸收热解法, 减少了碱试剂的引入, 降低了基体空白和稀释倍数, 提高了精密度, 操作较半熔法简便, 可作为稀氨水密封溶样法的一种补充方法。因此, 对于土壤和水系沉积物, 宜采用稀氨水密封溶样法; 对于岩石以及采用稀氨水密封溶样法难以完全提取的样品, 可采用本方法。

关键词: 地质样品; 溴; 碘; 热解法; 液氮冷凝吸收; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63; O613.42; O613.43 **文献标识码:** B

卤族元素溴碘的化学性质活泼, 包含了丰富的岩石矿物成因信息。目前, 岩石、土壤、沉积物等地质样品中溴碘元素的定量分析方法主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、离子色谱法、中子活化法、光度法和X射线荧光光谱法。其中, 中子活化法是一种较为准确的方法, 但需要用到微型反应堆, 使用和维护的成本较高, 限制了这种方法的大量推广使用^[1]。ICP-MS是目前测定地质样品中溴碘含量常用的方法之一, 测定方法较为准确, 弱碱性溶液可以有效地消除记忆效应, 上机测定前对样品的分解和溴碘的提取过程是其主要的误差来源^[2-3]。目前常用的试样分解提取方法有半熔法、稀氨水密封溶样法和热解法等。半熔法可以有效地分解试样, 但在熔样过程中引入大量的阳离子, 在测试前需通过阳离子交换处理, 操作步骤较多, 空白值较高^[4-5]。稀氨水密封溶样法已用于提取土壤、沉积物及植物样品中的溴碘, 具有操作简单、空白值低、不易损失污染的优点, 精密度和准确度好, 便于直接采用ICP-MS检测, 然而该方法不能完全提取岩石样品中的溴碘^[6]。热解法将样品热解反应后释放的待测气体经吸收液提取出来, 与固

体基体分离, 基体效应较小, 广泛应用于地质样品、食品及环境等领域中溴碘等挥发性元素的测定中^[7-10]。Schnetger等^[11]研究了热解法中的吸收液、温度等实验条件的影响, 发现对于土壤样品采用不同的吸收液差异不大, 对生物样品使用还原性吸收液亚硫酸钠可以使碘在ICP-MS中获得较稳定的信号。Michel等^[12]采用热解法提取地质标准物质中的溴碘, 氢氧化钠吸收液中大量的钠离子不利于后续的ICP-MS测试。Taflik等^[13]研究了热解法分析磷酸盐岩石、土壤样品中卤素含量的优化条件, 发现对于氟元素无需吸收液可直接冰水冷凝, 对于溴碘元素仍需要使用碱溶液(碳酸钠+碳酸氢钠)吸收。Sekimoto等^[14]对比了放射化学中子活化法(RNAA)和热解-ICP-MS两种分析方法, 指出对于某些低含量溴碘样品, 热解-ICP-MS的测定结果比RNAA略系统偏低(<10%), 表明了这一方法对低含量溴碘的测定还存在一些问题。

液氮冷凝可以使常见的易挥发物质迅速凝结, 在富集过程中不需加入吸收介质, 降低了基体空白。已有报道将这一方法应用于沙漠土壤水分抽提^[15]

以及土壤和水样中微量锑的富集^[16],操作上方便快捷、吸收充分、污染小。本文改进了热解法的吸收装置,用液氮冷凝吸收代替常规的碱溶液吸收,对 8 种岩石、土壤和沉积物标准物质中的溴碘进行提取并用 ICP-MS 测定其含量,以降低热解法提取溴碘的基体效应和稀释倍数,进而降低方法检出限,对采用热解 ICP-MS 测定不同类型的地质样品中溴碘含量的方法进行了完善和提高。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

NexION 300q ICP-MS 仪器(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作参数为:功率 1000 W,冷却气(Ar)流量 17.0 L/min,辅助气(Ar)流量 1.2 L/min,雾化气(Ar)流量 0.88 L/min,数据采集方式为跳峰,每个质量数通道数为 3,蠕动泵泵速 24 r/min,样品间隔冲洗时间 60 s。

实验所用石英玻璃装置及塑料比色管等,在稀硝酸中微沸浸泡,去离子水冲洗及浸泡,再用高纯水冲洗,烘干。7 cm 瓷舟使用前在 1000℃烘 1 h,放入干燥器中备用。

1.2 标准溶液和主要试剂

溴碘储备液(1 g/L):分别用优级溴化钾、碘化钾在 105℃烘 4 h 后,配制水溶液。

溴碘标准溶液:由储备液稀释获得,其中 I⁻ 和 Br⁻ 的浓度分别为 100 ng/mL 和 200 ng/mL。

氨水、四甲基氢氧化铵水溶液(TMAH)均为优级纯。

实验用水经 Milli-Q 装置纯化为高纯去离子水。

Cs 内标溶液 10 ng/mL,测定时通过蠕动泵三通在线加入。

五氧化二钒粉末用于催化热解反应,使用前在 500℃烘 0.5 h 以上,放入干燥器中保存。

1.3 样品处理和分析方法

热解装置如图 1 所示,将管式炉升温至 1000℃,调温加热器加热至蒸馏瓶中水微沸,氧气流量调节至 60~200 mL/min,将 U 形吸收管连接好,置于液氮浴中。称取 0.100~1.000 g 样品(岩石样品需加入五氧化二钒,混合均匀)于瓷舟中,放置在管式炉口的位置,3 min 后分两次推送到炉中间位置,20 min 后将氧气流量调大至 200 mL/min 吹扫 1 min。将 U 形管从液氮浴中取出,置于室温下几分钟,分别用 0.2 mL 25% TMAH 和 3 mL 纯水冲洗冷凝管至 U 形管中,再

将 U 形管置于室温下几分钟后,将 U 形管中的溶液转移到塑料比色管中,纯水定容至 5 mL 或 10 mL。溶液可直接在 ICP-MS 上机测试。

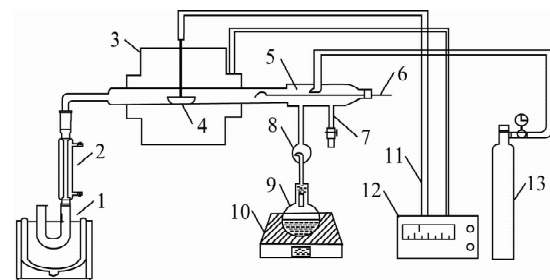


图 1 热解-液氮冷凝装置

Fig. 1 Schematic diagram of the pyrohydrolysis apparatus used in this work

1—U 形管液氮浴冷阱;2—冷凝管;3—高温管式炉;4—瓷舟;5—石英管;6—进样推棒;7—放水口;8—防爆球;9—蒸馏瓶;10—调温加热器;11—热电偶;12—高温管式炉温度控制仪;13—氧气钢瓶。

2 结果与讨论

2.1 热解-液氮冷凝吸收的实验条件

以几种岩石、土壤和沉积物标准物质为例,进行了热解-液氮冷凝吸收的实验条件探索。

2.1.1 氧气及水蒸气流速

保持水加热微沸,气体流速在 60~200 mL/min 范围内调节,均可实现热解反应的充分进行。为使挥发出的气体充分冷凝吸收,在反应结束阶段调节气流量至 200 mL/min,使管内气体充分被吹出。由于本工作中测定的岩石、土壤和沉积物样品中的有机质含量低,不会发生样品燃烧现象,也可将气流量固定在 200 mL/min。

2.1.2 五氧化二钒的影响

五氧化二钒的加入对于碘的测定结果几乎无影响,对土壤和沉积物中溴的测定结果影响也不大,然而对于岩石中溴的测定,五氧化二钒的作用较为明显,不加入该催化剂容易造成溴的测定结果偏低,这与文献[11]报道的结果一致。如岩石标准物质 GBW07109 和 GBW07114,不加入五氧化二钒,溴的测定值分别比其标准值平均偏低约 0.13 μg/g 和 0.25 μg/g。本工作中加入的五氧化二钒和岩石样品的质量比控制在 1:1。另外,五氧化二钒的加入可以在一定程度上加快样品的热解反应。

2.1.3 其他实验条件的影响

对溴碘含量大于 10 μg/g 的土壤等样品,称取 0.100 g 样品足够,样品量过大反而不利于样品中溴

碘的充分富集吸收。对于含量极低的岩石样品可选用较大的瓷舟称取 1.000 g 以上的样品与五氧化二钒混合,以降低测定的不确定度。在操作中,分几次推入瓷坩埚,可以使挥发出的溴碘充分被液氮冷凝吸收。以 0.2 mL 25% TMAH 和 3 mL 高纯水冲洗冷凝管,避免溴碘在冷凝管内壁上附着损失。实验中尝试使用不同浓度的氨水或 TMAH 溶液,均取得较好的结果,这两种碱溶液的加入有利于溴碘的充分冲洗和长时间保存^[17]。

2.2 标准物质分析

2.2.1 方法准确度

用建立的方法分析岩石、土壤、水系沉积物等 8 种国家标准物质,结果见表 1。8 种标准物质的溴碘含量的测定值在标准值的允许误差范围内。以土壤标准物质 GBW07407 为例,采用本法、半熔法^[3]及稀氨水密封法^[6]分析溴含量(μg/g)测量结果分别为 5.1±0.8、5.06±0.38 及 5.15±0.10;碘含量(μg/g)测量结果分别为 18±2、19.4±1.92 及 18.2±1.1,本法的测定值与标准值基本一致。对土壤和沉积物样品的测定结果与另外两种方法吻合。本法作为热解法可对 3 种岩石标准物质 GBW07107、GBW07109 和 GBW07114 中的痕量溴碘进行提取。而半熔法操作步骤较多、流程长,对岩石样品中痕量溴碘测定的误差较大;稀氨水密封法对岩石样品的测定值明显低于标准参考值,因此并不适用。

2.2.2 方法检出限

用空坩埚按样品处理过程进行 10 次空白实验,以标准偏差(σ)的 10 倍计算,稀释倍数为 50,溴、碘的检出限分别为 0.06 μg/g、0.01 μg/g,与文献中半熔法和稀氨水密封溶样法(文献中均以标准偏差的 10 倍计算)进行比较(表 2),本法的检出限略低于半熔法,但半熔法需经阳离子树脂交换,处理流程复杂。本法操作更为简单,在吸收过程和冲洗转移时只使用少量的 TMAH 溶液,处理岩石样品时加入的五氧化二钒经高温烘烤处理,全流程极大程度地避免了干扰的引入。另外,本法采用液氮冷凝吸收,检出限比文献中用碱溶液吸收的热解法检出限低,可能是因为减少了引入的试剂量,并缩小吸收液的体积,降低了稀释倍数。然而热解法作为一种气体吸收方法,检出限略高于稀氨水密闭溶样法,可能是因为封闭体系更能避免挥发损失和外界干扰。

2.2.3 方法精密度

表 1 数据显示,8 种岩石、土壤、沉积物标准物质分析结果的相对标准偏差(RSD)范围为 9.6%~21.0%(溴)和 6.4%~17.0%(碘)。由表 2 可见,

表 1 岩石、土壤和水系沉积物标准物质中的 Br 和 I 含量分析结果

Table 1 Analytical results of bromine and iodine in standard reference materials

标准物质 编号	Br 含量			I 含量		
	标准值 (μg/g)	本法测定值 (μg/g)	RSD (%)	标准值 (μg/g)	本法测定值 (μg/g)	RSD (%)
GBW07107 (岩石)	-	-	-	0.24±0.06	0.22±0.02	7.2
GBW07109 (岩石)	1.21±0.39	1.02±0.13	12.0	0.14±0.04	0.16±0.02	13.0
GBW07114 (岩石)	0.84±0.15	0.93±0.20	21.0	0.23±0.04	0.26±0.04	17.0
GBW07407 (土壤)	5.1±0.5	5.1±0.8	17.0	19±2	18±2	11.0
GBW07451 (土壤)	24±2	25±3	10.0	8.6±0.7	8.4±0.6	7.5
GBW07452 (土壤)	26±3	24±4	15.0	6.1±0.7	5.6±0.5	9.7
GBW07302 (水系沉积物)	3.0±0.6	2.96±0.4	13.5	2.9±0.4	3.1±0.4	12.9
GBW07360 (水系沉积物)	3.7±0.5	3.2±0.3	9.6	2.0±0.2	1.9±0.1	6.4

注:GBW07107 没有 Br 含量的标准定值,且测定的不确定度较大。

表 2 本法和其他样品提取方法的比较

Table 2 A comparison of this work and other sample extraction methods

前处理方法	方法检出限(μg/g)		RSD (%)
	Br	I	
本文方法	0.06	0.01	6.4~21.0
半熔法 ^[3]	0.15	0.028	0.8~2.8
稀氨水密封溶样法 ^[6]	0.04	0.01	2.0~8.6
热解-TMAH 溶液吸收法 ^[12]	0.3	0.05	18.0~35.0

本法相比于文献中用碱溶液作为吸收液的热解法,在一定程度上提高了精密度,主要是因为采用液氮冷凝吸收减少了试剂的引入,降低了基体空白和稀释倍数。热解法的精密度低于半熔法和稀氨水密封溶样法,这是气体吸收方法中气体流动性大、易损失所带来的问题,必须严格控制装置的气密性,可以利用吹扫或抽气等方法避免气体的泄露。

3 结论

本研究采用液氮冷凝吸收的热解法提取,结合 ICP-MS 测定了岩石、土壤、沉积物标准物质中的溴碘,相比于碱溶液吸收法,减少了碱试剂的引入,降低基体空白,可以得到较小的吸收液体积,减小了稀释倍数。以标准偏差的 10 倍计算,稀释倍数为 50,溴、碘的检出限分别为 0.06 μg/g、0.01 μg/g,低于

半熔法,略高于稀氨水密封溶样法;精密度低于稀氨水密封溶样法。因此,对于土壤和水系沉积物中溴碘的测定,稀氨水密封溶样法比本法更易于操作,且不确定度较低。而对于岩石样品,以及其他采用稀氨水密封溶样法难以完全提取的样品,可以选择本方法测定,优于操作较复杂的半熔法及碱溶液吸收热解法。

本工作对于提高岩石样品中低含量溴碘测定的准确度具有一定的意义,这一方法有望推广应用于砷、硒、碲等其他易挥发元素的富集提取。

4 参考文献

- [1] 鲍官桂,徐争启,宋昊. 浅谈中子活化分析在地质学研究中的应用[J]. 矿物学报,2015(增刊):1100.
Bao G G, Xu Z Q, Song H. A Brief Introduction on the Application of Radiochemical Neutron Activation Analysis in Geological Researches[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015(Supplement):1100.
- [2] Balcone-Boissard H, Michel A, Villemant B. Simultaneous Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine in Six Geochemical Reference Materials Using Pyrohydrolysis, Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2009, 33(4):477-485.
- [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.
Li B, He H L, Shi S Y, et al. Determination of Trace Iodine, Bromine, Selenium and Arsenic in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry I. Signal Response of Different Anion Species in Mediums [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(3):161-166.
- [4] Li B, He H L, Shi S Y, et al. Simultaneous Determination of Iodine, Bromine, Selenium and Arsenic in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002, 17:371-376.
- [5] 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.
An G R, Zhang Q Y, Chen H, et al. Determination of Bromine, Iodine, Arsenic and Selenium in Multi-purpose by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(6):3306-3308.
- [6] 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.
Ma X R, Li B, Han L R. Determination of Total Iodine and Bromine in Soil, Sediment and Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Dilute Ammonia Pressurizing Decomposition [J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(3):174-178.
- [7] Chai J, Muramatsu Y. Determination of Bromine and Iodine in Twenty-three Geochemical Reference Materials by ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2007, 31(2):143-150.
- [8] Picoloto R S, Cruz S M, 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.
- [9] Antes F G, Pereira J S F, Enders M S P, et al. Pyrohydrolysis of Carbon Nanotubes for Br and I Determination by ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2012, 101(3):54-58.
- [10] Müller C C, Nunes T S, Müller A L H, et al. Determination of Boron in Silicon Carbide by ICP-OES and ICP-MS after Sample Preparation Using Pyrohydrolysis [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015, 26(1):110-116.
- [11] Schnetger B, Muramatsu Y. Determination of Halogens, with Special Reference to Iodine, in Geological and Biological Samples Using Pyrohydrolysis for Preparation and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Ion Chromatography for Measurement [J]. Analyst, 1996, 121:1627-1631.
- [12] Michel A, Villemant B. Determination of Halogens (F, Cl, Br, I), Sulfur and Water in Seventeen Geological Reference Materials [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2003, 27(2):163-171.
- [13] Taflik T, Duarte F A, Flores E L M, et al. Determination of Bromine, Fluorine and Iodine in Mineral Supplements Using Pyrohydrolysis for Sample Preparation [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012, 23(3):488-495.
- [14] Sekimoto S, Ebihara M. Accurate Determination of Chlorine, Bromine, and Iodine in Sedimentary Rock Reference Samples by Radiochemical Neutron Activation Analysis and a Detailed Comparison with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Literature Data [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85:6336-6341.
- [15] 孙江,饶文波,孙雪,等. 新型沙漠土壤水分真空抽提装置的研制与应用 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(5):842-848.
Sun J, Rao W B, Sun X, et al. A New Vacuum-distilled Extraction Apparatus for Desert Soil Water and Its Application [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5):842-848.

- [16] 李贤琰,于振凡. 氢化物-液氮冷凝富集-石墨炉原子吸收光谱法测定岩石、土壤及水样中微量锑[J]. 南京大学学报(自然科学版),1985,21(3):563-569.
- Li X L, Yu Z F. Determination of Trace Content of Antimony in Geologic Samples by Hydride-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Journal of

Nanjing University (Natural Science Edition),1985,21(3):563-569.

- [17] Tagami K, Uchida S. Sample Storage Conditions and Holding Times for the Determination of Total Iodine in Natural Water Samples by ICP-MS [J]. Atomic Spectroscopy,2005,26(6):209-214.

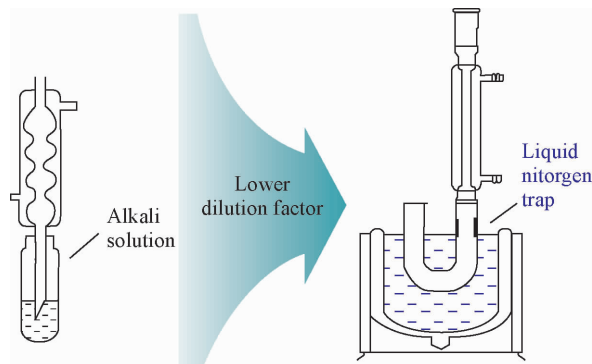
Determination of Bromine and Iodine in Rock, Soil, and Sediments by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Pyrohydrolysis with Liquid Nitrogen Trap

SONG Ping, WEN Hong-li

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

Abstract: The available extraction methods for the determination of Br and I in geological samples, include semifusion, aqua ammoniae closed digestion and pyrohydrolysis. The sample digestion and extraction of Br and I are the major error sources, due to the low content and volatilization of Br and I. A pyrohydrolysis method with liquid nitrogen trap has been developed and used to extract Br and I in geological samples using liquid nitrogen condensation absorption replacing alkaline solution absorption. Br and I are measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. The detection limits of Br and I are $0.06 \mu\text{g/g}$ and $0.01 \mu\text{g/g}$, respectively, calculated as 10 times standard deviation using dilution times of 50. These detection limits are lower than those of traditional pyrohydrolysis and semifusion methods and slightly higher than those of aqua ammoniae closed digestion method. The precision is 6.4% - 21.0% RSD. The proposed method reduces the use of alkaline solution, lowers the blank and dilution times, and improves the precision. This method is much simpler than the semifusion method and can serve as a complementary method for aqua ammoniae closed digestion method. For soils and stream sediments, aqua ammoniae closed digestion method is preferred. For rocks and samples that cannot be completely digested by aqua ammoniae closed digestion method, the proposed method may be more suitable.

Key words: geological sample; bromine; iodine; pyrohydrolysis; liquid nitrogen trap; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry



本文引用格式: 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.

SONG Ping, WEN Hong-li. Determination of Bromine and Iodine in Rock, Soil, and Sediments by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Pyrohydrolysis with Liquid Nitrogen Trap [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 384-388. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.008.