

高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法 测定土壤中不同形态的无机碘

胡梦娜, 周启星*, 陈翠红, 刘维涛

(南开大学 环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室 天津市城市环境污染
诊断与修复工程技术中心, 天津 300350)

摘要: 建立了一种有效分离检测土壤中不同形态无机碘(碘离子和碘酸根离子)的高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法(HPLC – ICP – MS)。采用 4 mmol/L 四丁基氢氧化铵(TBAH)溶液为提取剂进行超声提取, 经离心分层, 过 Na 柱和 0.22 μm 滤膜后进行分析, 以 50 mmol/L 碳酸铵溶液(pH 9.8, 以 25% 氨水调节)为流动相, 采用 AS16 阴离子分析柱进行 HPLC – ICP – MS 测定。结果表明, 在优化实验条件下, 两种无机碘形态(I^- 和 IO_3^-) 在 10 ~ 500 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.999, 检出限分别为 0.05、0.1 μg/L, 定量下限分别为 2、5 μg/L。该方法用于土壤环境中无机碘的测定, 其加标回收率为 83.8% ~ 108%, 相对标准偏差(RSD)为 0.5% ~ 3.0%, 优于振荡提取法。该方法快速、高效、重现性好、灵敏度高, 适用于土壤环境中不同形态无机碘的测定。

关键词: 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法(HPLC – ICP – MS); 土壤环境; 无机碘; 形态
中图分类号: O657.63; O613.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)11-1389-04

Determination of Different Inorganic Iodine Species in Soils by High Performance Liquid Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

HU Meng-na, ZHOU Qi-xing*, CHEN Cui-hong, LIU Wei-tao

(Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria/Tianjin Technological Center of Urban
Pollution Diagnoses and Remediation Engineering, College of Environmental Science and Engineering,
Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: A method was established for the separation and determination of different inorganic iodine species (iodide and iodate ions) in soils by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma – mass spectrometry (HPLC – ICP – MS). The sample was ultrasonically extracted with 4 mmol/L tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) solution. After centrifugation, the sample was purified with Na column and 0.22 μm hybrid filter membrane. The determination was performed by HPLC – ICP – MS combined with a Dionex IonPac AS16 anion exchange column using 50 mmol/L ammonium carbonate (pH 9.8) as mobile phase. Results indicated that the linear ranges for two inorganic iodine species (I^- and IO_3^-) ranged from 10 μg/L to 500 μg/L with correlation coefficients (r^2) greater than 0.999. The limits of detection for the two iodine species were 0.05 μg/L and 0.1 μg/L, and the limits of quantitation were 2 μg/L and 5 μg/L, respectively. The method was applied in the determination of two inorganic iodine species in soils, with spiked recoveries of 83.8% – 108% and relative standard deviations (RSD) of 0.5% – 3.0%, which were better than those obtained by the oscillation extraction. With the advantages of rapidness, high efficiency, good reproducibility and high sensitivity, the method is suitable for the determination of different inorganic iodine species in soils.

Key words: high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry (HPLC – ICP – MS); soil; inorganic iodine; species

收稿日期: 2019-07-11; 修回日期: 2019-07-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21677080); 高等学校学科创新引智计划(111计划)资助”(T2017002); 中央高校基本科研业务费专项资金; 国家自然科学基金委 – 山东省政府联合基金重点项目(U1806216)

* 通讯作者: 周启星, 博士, 教授, 研究方向: 土壤环境、生态地球化学、污染环境修复及环境基准, E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

碘是人类必需的微量元素之一, 维持着甲状腺的一系列生理功能。碘的摄入量与甲状腺疾病之间呈 U 型关系, 碘摄入不足和过量均会引起甲状腺功能障碍, 如缺碘引起的碘缺乏病 (IDD)、高碘引起的甲状腺功能亢进或甲状腺自身免疫等^[1-4]。土壤作为自然环境中至关重要的一个生态系统, 其碘含量直接影响着植物的碘吸收, 进而通过食物链影响人体健康^[5]。目前, 关于土壤环境中的碘分析多集中于土壤总碘含量的测定, 主要有催化比色法^[6]、中子活化分析法 (NAA)^[7]、加速器质谱法 (AMS)^[8-9]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[10-12] 等, 但对于土壤环境中不同形态碘的分离测定研究较少。

土壤环境中的碘主要以碘化物、碘酸盐及有机结合态碘的形式存在, 其形式取决于周围 pH 值和氧化还原环境, 不同化学形态碘的生物有效性和毒性有很大差别^[13-14]。为了解土壤环境中的碘行为, 需要稳定高效地对土壤环境中不同碘形态进行提取分离, 并对各碘形态含量进行准确测定。碘形态的分离多用气相色谱法、离子色谱法^[15] 和高效液相色谱法^[16] 等, 但几乎很少适用于土壤样品。由于土壤中有有机结合态碘可能存在多种有机物种, 且有机结合态碘主要与芳香环共价键结合, 在土壤中相对较为稳定, 不利于植物吸收进入食物链^[17]。因此, 本研究仅针对土壤中的主要无机碘 (即碘化物和碘酸盐) 进行分析, 通过采用碱提取法, 比较了碱提取剂和提取方式, 优化了仪器条件, 建立了一种有效分离检测土壤环境中不同形态无机碘的 HPLC-ICP-MS 联用方法, 以期为土壤环境中不同形态碘含量的监测提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elan DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪、Flexar 型高效液相色谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), SB25-12 DTD 型超声仪 (宁波新芝生物科技股份有限公司), 5804R 型离心机 (德国 Eppendorf 公司), HNY-2102 恒温培养振荡器 (天津欧诺仪器股份有限公司), BSA124S 型电子天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司), PHS-3C 型 PH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司), Milli-Q 超纯水系统 (美国 Millipore 公司), AS16 阴离子分析柱和保护柱、Dionex OnGuard II Na 小柱 (美国赛默飞世尔科技公司)。

碳酸铵、25% 氨水 (分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司); 氢氧化钾 (优级纯)、四丁基氢氧化铵 (离子色谱级), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 碘酸钾标准溶液 (0.101 1 mol/L, 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司); 碘化钾标准溶液 (100 mg/L, 中国计量科学研究院); 实验用水均为超纯水 (18.2 MΩ·cm)。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱: 阴离子分析柱 Dionex IonPac AS16 (4 mm × 250 mm); 流动相: 50 mmol/L (NH₄)₂CO₃ 溶液, pH 9.8 (用 25% 氨水调节); 流速: 1.2 mL/min; 进样量: 50 μL; 柱温为室温。

1.2.2 质谱条件 载气: 氩气 (99.999%); 采集时间: 15 min。

1.3 混合标准溶液的配制

分别移取适量碘酸钾 (0.101 1 mol/L)、碘化钾 (100 mg/L) 标准溶液, 用水稀释配制质量浓度为 1.0 mg/L 的混合标准工作液, 再逐级稀释成不同系列浓度的混合标准曲线溶液, 现用现配。

1.4 土壤样品前处理

四丁基氢氧化铵 (TBAH) 超声提取: 将土壤样品用研钵研磨, 过 80 目筛。称取 1.0 g 过筛土壤样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 4 mmol/L 的 TBAH 溶液, 摇匀。旋紧盖子, 置于超声波清洗器中, 40 °C 下超声提取 2 h, 取出后于 4 000 r/min 离心 5 min, 转移上清液。于离心管剩余样品中继续加入 10 mL 4 mmol/L 的 TBAH 溶液, 重复以上步骤。混合两次所得上清液, 缓慢通过 Na 柱以除去重金属离子, 经 0.22 μm 滤膜过滤后待测。

(NH₄)₂CO₃ 振荡提取: 将土壤样品用研钵研磨, 过 80 目筛。称取 1.0 g 过筛土壤样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 5 mmol/L (NH₄)₂CO₃ 溶液提取并封闭反应, 置于摇床中, 25 °C 下振荡混匀 3 h, 取出后于 4 000 r/min 离心 5 min, 转移上清液。将所得上清液缓慢通过 Na 柱以除去重金属离子, 经 0.22 μm 滤膜过滤后待测。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的优化

由于碘的形态不稳定, 不同形态间常发生相互转变, 因此, 选择合适的样品前处理方法以维持碘形态的稳定极为重要。而土壤的复杂性也使得土壤环境中碘形态的分离提取较为困难^[13]。目前不同碘形态的提取多采用碱性溶液, 这是由于在酸性介质下 I^- 易氧化, 碘形态的稳定性较差, 而在碱性介质下碘的形态较为稳定, 可有效阻止 IO_3^- 还原, 真实反映样品中不同形态碘的存在情况, 且记忆效应较小^[16]。文献表明, 用水提取碘形态时, 其提取效果也明显弱于碱提取剂^[18], 因此对于不同样品中碘形态的提取多采用 $(NH_4)_2CO_3$ 、TBAH、四甲基氢氧化铵(TMAH)等碱性溶液。本文考察了两种常用的碱提取剂, 即 $(NH_4)_2CO_3$ 和 TBAH 溶液的提取效果。

对于碘形态的通常提取方式有超声提取法、振荡提取法、水浴提取法等。由于碘形态在较高的提取温度下容易转变, 所以在较低温度甚至常温下进行超声提取法和振荡提取法的提取效果优于水浴提取法。综合考虑提取试剂和提取方式, 本研究采用 $(NH_4)_2CO_3$ 振荡提取法和 TBAH 超声提取法测定土壤样品中不同形态的无机碘含量。结果显示, $(NH_4)_2CO_3$ 振荡提取法的加标回收率为 93.8%~135%, TBAH 超声提取法的加标回收率为 83.8%~108%, 说明 TBAH 超声提取法的准确性更高, 满足回收率在 80%~120% 范围的分析要求, 提取效果更好, 因此最终选择 TBAH 超声提取法进行样品前处理。

2.2 仪器条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择 通常采用阴离子交换柱 Dionex IonPac AS14、Dionex IonPac AS16 等对卤素形态进行分离时, 均能将 I^- 和 IO_3^- 完全分离, 但对其的响应强度有所不同, 分析时间也有所区别。而采用亲水性强的高容量阴离子分析柱 Dionex IonPac AS16 进行分离时, 在碱性流动相下, 可实现对 I^- 和 IO_3^- 的快速分析, 且其响应较高, 色谱峰形较好, 分离效果良好。

2.2.2 流动相的选择 对于卤素及其含氧酸, 通常选用强碱性溶液作为流动相, 如氢氧化钾、氢氧化钠等溶液, 但其易造成 ICP-MS 中锥孔的堵塞, 因而本研究选择高温易分解的 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液作为流动相。为获得最佳分离条件, 考察了不同浓度(30、50、80、100 mmol/L)流动相对各碘形态的分离效果。结果表明, 选用 $(NH_4)_2CO_3$ 作为流动相, 20 $\mu\text{g/L}$ 碘混合标准溶液为待测液时, 可实现 I^- 和 IO_3^- 的完全分离。当流动相浓度不断升高时, I^- 和 IO_3^- 的出峰时间均有所提前, 两者的出峰时间差不断缩短, 当浓度高于 80 mmol/L 后, 出峰时间差随浓度升高而缩短的幅度明显减小(图 1)。同时 IO_3^- 和 I^- 的响应信号均随流动相浓度的升高而降低, 对于 I^- 来说尤为明显, 浓度为 100 mmol/L 时, I^- 的响应信号低、峰形差。当浓度为 50 mmol/L 时, I^- 和 IO_3^- 的响应信号均较高, 出峰时间差也有所缩短(图 1)。因此, 在实现 I^- 和 IO_3^- 完全分离的同时, 为保证各碘形态响应信号的增强, 同时加快分析速度, 最终选择 50 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$ 溶液作为流动相, 并在 12 min 内完成 I^- 和 IO_3^- 的完全分离。

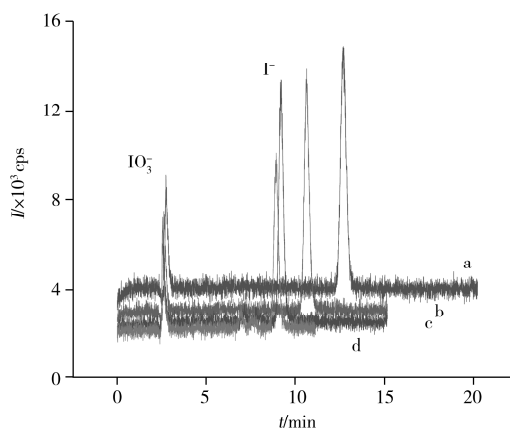


图 1 不同浓度流动相下碘形态(20 $\mu\text{g/L}$)的色谱分离图

Fig. 1 Chromatograms of iodine species(20 $\mu\text{g/L}$) with different concentration mobile phases

a: 30 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$, b: 50 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$,
c: 80 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$, d: 100 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$

2.3 线性范围、检出限与定量下限

精密移取 1.0 mg/L 混合标准工作液, 用水稀释成一系列碘形态的混合标准溶液, 得其质量浓度分别为 0、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 。取适量上述溶液进样, 在优化实验条件下进行 HPLC-ICP-MS 测定, 以峰面积(y)为纵坐标, 质量浓度(x , $\mu\text{g/L}$)为横坐标, 进行线性回归。结果表明, I^- 和 IO_3^- 均在 10~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 其相关系数分别为 0.999 9 和 0.999 5, 线性方程分别为 $y = 10958x - 28319$ 和 $y = 2332.9x - 11283$ 。在优化条件下, 以 3 倍信噪比 ($S/N = 3$) 和 10 倍信噪比 ($S/N =$

10)所对应的浓度计算各碘形态的检出限(LOD)和定量下限(LOQ),测得 I^- 和 IO_3^- 的检出限分别为0.05、0.1 $\mu\text{g/L}$,定量下限分别为2、5 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 加标回收率与相对标准偏差

选用土壤样品进行加标回收实验,加入20 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液,平行测定4次,计算土壤中 I^- 和 IO_3^- 的回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明, I^- 和 IO_3^- 的平均回收率为83.8%~108%,RSD($n=4$)为0.5%~3.0%,说明本方法的准确度及精密度良好,可满足土壤样品中不同形态无机碘含量的测定要求。

2.5 实际样品的测定

采用本文所建立的方法对采自深圳市某高尔夫球场的土壤样品中的 I^- 与 IO_3^- 含量进行检测。结果显示,土壤样品中的 I^- 含量为0.93 $\mu\text{g/g}$, IO_3^- 含量为0.47 $\mu\text{g/g}$,说明该土壤样品中 I^- 含量多于 IO_3^- ,几乎为 IO_3^- 的两倍,表明该方法可用于实际土壤样品的检测,图2为实际土壤样品的色谱图。

3 结 论

本文建立了HPLC-ICP-MS联用测定土壤中主要无机碘形态(I^- 、 IO_3^-)的分析方法,优化了样品前处理方式,探讨了色谱柱和流动相的选择。由实际样品的分析可知,TBAH超声提取方法简单、回收率高、碘形态稳定、灵敏度高、准确性好,适用于土壤中主要无机碘形态的定性定量分析,可为土壤中碘形态含量的监测分析提供参考。

参考文献:

- [1] Katagiri R, Yuan X, Kobayashi S, Sasaki S. *PLOS One*, **2017**, 12: e0173722.
- [2] Leung A, Braverman L. *Nat. Rev. Endocrinol.*, **2014**, 10: 136-142.
- [3] Andersson M, Karumbunathan V, Zimmermann M. *J. Nutr.*, **2012**, 142(4): 744-750.
- [4] Farebrother J, Zimmermann M, Andersson M. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **2019**, 1446(1): 44-65.
- [5] Bowley H E, Young S D, Ander E L, Crout N M J, Watts M J, Bailey E H. *Geoderma*, **2019**, 348: 97-106.
- [6] Yang T H, Liu P X, Hu Y Z, Yu L X, Pei Q L, Liu X. *J. Instrum. Anal.* (杨天红,刘平新,胡永战,于莲香,裴群力,刘旭.分析测试学报), **1999**, 18(5): 68-69.
- [7] Hou X L, Chai C F, Qian Q F, Li C S, Wang K. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **1997**, 357(8): 1106-1110.
- [8] Muramatsu Y, Matsuzaki H, Toyama C, Ohno T. *J. Environ. Radioactiv.*, **2015**, 139: 344-350.
- [9] Englund E, Aldahan A, Possnert G, Alifimov V. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **2007**, 259(1): 365-369.
- [10] Watts M J, Mitchell C J. *Environ. Geochem. Health*, **2009**, 31: 503-509.
- [11] Liu W, Yang H X, Li B. *J. Inner Mongolia Norm. Univ. : Nat. Sci. Ed.* (刘巍,杨红霞,李冰.内蒙古师范大学学报:自然科学汉文版), **2014**, 43(6): 703-707.
- [12] Zia M H, Watts M J, Niaz A, Middleton D R S, Kim A W. *Environ. Geochem. Health*, **2017**, 39(4): 707-728.
- [13] Humphrey O S, Young S D, Bailey E H, Crout N M J, Ander E L, Watts M J. *Environ. Sci. - Proc. Imp.*, **2018**, 20(2): 288-310.
- [14] Shetaya W H, Young S D, Watts M J, Ander E L, Bailey E H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, 77: 457-473.
- [15] Mo S M, Liang L N, Cai Y Q, Mou S F, Wen M J. *J. Instrum. Anal.* (墨淑敏,梁立娜,蔡亚岐,牟世芬,温美娟.分析测试学报), **2006**, 25(1): 105-108.
- [16] Liu W, Cao W R, Hu J D, Yang H X. *Chin. J. Anal. Lab.* (刘巍,曹蔚然,胡俊栋,杨红霞.分析实验室), **2017**, 36(9): 1028-1031.
- [17] Bowley H E, Young S D, Ander E L, Crout N M J, Watts M J, Bailey E H. *Chemosphere*, **2016**, 157: 208-214.
- [18] Ma W, Li X W, Wang H Y, Liu L J, Gu Y Y, Cao X X, Xu J, Wang J Q. *Chin. J. Ctrl. Endem. Dis.* (马巍,李秀维,王海燕,刘列钧,谷云有,曹晓晓,徐菁,王建强.中国地方病防治杂志), **2017**, 32(8): 844-846.

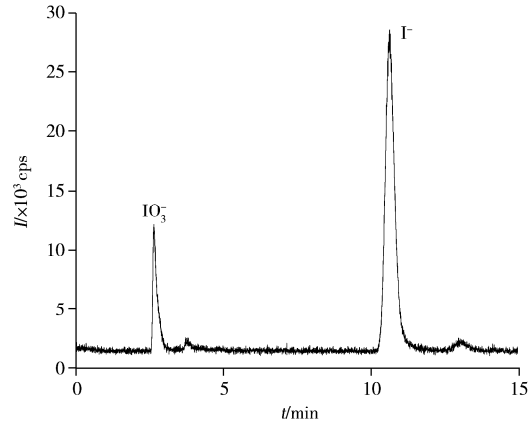


图2 土壤样品中碘形态的色谱分离图
Fig.2 Chromatogram of iodine species in soil sample