

OPTIMALIZACE STANOVENÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ JODU V POVRCHOVÝCH VODÁCH METODOU ICP-MS

MARTIN ŠEDA^a, JAROSLAV ŠVEHLA^a, JAN
TRÁVNÍČEK^a, VLASTA KROUPOVÁ^a, KAREL
FIALA^b a MARIE SVOZILOVÁ^b

^a Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská
fakulta, Studentská 13, 370 05 České Budějovice,

^b Výzkumný ústav pro chov skotu s.r.o., Rapotín
svehla@zf.jcu.cz, m_seda@centrum.cz

Došlo 1.4.10, přepracováno 25.6.10, přijato 10.8.10.

Klíčová slova: jod, ICP-MS, hydrosféra, povrchové vody,
Blanice, jodidy

Úvod

Jod byl prvním stopovým prvkem zařazeným mezi esenciální. Největší zásobárnou je zřejmě magma a oceánské sedimenty¹. Vody oceánů obsahují průměrně 50 až 60 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Jod se z nich uvolňuje v elementární formě a též jako jodované deriváty uhlovodíků; a to vlivem biochemických pochodů, fotochemické oxidace a snadné tékavosti jodu. Značné množství jodu je vzdušnými proudy přenášeno až nad pevninu. Na zemský povrch přechází jod srádkem, srážkami, v přímé závislosti na množství srážek a v nepřímé závislosti na vzdálenosti od oceánů. Do vodních toků přechází jod především srážkami a uvolňováním z okolních půd. Průměrná koncentrace jodu v neznečištěných povrchových vodách se pohybuje okolo 2,64 $\mu\text{g dm}^{-3}$, obecně v jednotkách mikrogramů na litr²⁻⁵. Do koloběhu jodu rovněž vstupují antropogenní zdroje^{3,6}. Ve vodním prostředí se jod vyskytuje ve formě jodidových a jodičnanových iontů a také jako organicky vázaný jod. Tyto formy bývají v určité rovnováze, přičemž poměry se mohou mírně měnit. Obecně platí, že ve vodách převažuje výskyt jodidových aniontů.

Jod se již po dlouhou dobu stanovuje některou z variant spektrofotometrické metody, např. Sandell-Kolthoff (1937)⁷. Tato metoda je poměrně zdoluhavá, nespecifická, náchylná k rušivým vlivům a navíc nedosahuje citlivosti modernějších metod. V dnešní době je snaha stanovit většinu mikroelementů metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), avšak stanovení jodu metodou ICP-MS je v ČR normované zatím pouze pro potraviny (ČSN EN 15111)⁸. I tato metoda má svá úskalí, je nutné pracovat v naprosto čistém prostředí, vy-

brat vhodné stabilizační činidlo pro danou matici vzorku, vnitřní standardy i potřebnou kvalitu hnacího plynu. Při stanovení obsahu jodu touto metodou existuje několik faktorů potenciálně rušících stanovení, např. vliv konzervace a uchovávání vzorků (pH, teplota, světlo), vliv příměsí v použitém argonu, vhodnost a účinnost vnitřních standardů, molekulové a izobarické interference a další.

Cílem práce bylo optimalizovat metodiku stanovení jodu ve vodách pomocí techniky ICP-MS. Tato technika je dosud vypracována pouze pro stanovení jodu v potravinách. Z důvodu možných tzv. paměťových efektů (částečné sorpce jodu na stěnu nádoby) bylo dále nutné ověřit možný vliv kvality materiálu vzorkovnic (sklo / plast) a typu použitého filtru na stanovení koncentrace jodu ve vodě. Optimalizovaná metodika byla testována při měření obsahu jodu na horním toku řeky Blanice.

Experimentální část

Chemikálie

Metodický postup převzatý z uvedené normy (ČSN EN 15111) byl zásadně modifikován. Činidlo TMAH (tetramethylammoniumhydroxid) bylo nahrazeno NH_3 ve stejné koncentraci (0,5 % V/V), neboť původní chemikálie se používala pro extrakci jodu z potravin – tento zdoluhavý proces však při stanovení jodu ve vodách odpadá. Amoniak navíc doporučuje pro stanovení jodu například i Montaser⁹. Při technikách stopové analýzy běžně používanou kyselinu dusičnou nebylo možno použít z důvodů uváděných dále v diskuzi. Další úprava spočívala ve změně interního standardu; tellur byl nahrazen antimonem (čistota p.a., od firmy Merck), neboť pro dosažení dostatečné úrovně signálu by bylo nutné zvolit příliš vysoké koncentrace telluru. To by vedlo ke snížení citlivosti detektoru a k jeho předčasnému opotřebení. Rovněž všeobecně užívané indium bylo vyloučeno, neboť s uhlíkem (obsaženým např. v HCO_3^- nebo v huminových látkách) generuje interferenční signál na ^{127}I . Použita byla demineralizovaná voda z přístroje Milli-Q Element, USA, Millipore s parametrem $R > 18,2 \text{ M}\Omega$.

Přístroje

K analýze byl použit přístroj ICP-MS model PQ-ExCell, výrobce: VG-Elemental, GB. Byla použita metoda externí kalibrace v rozsahu 0–50 $\mu\text{g dm}^{-3}$ ($n = 4$), která poskytuje ideální lineární závislost v celé škále koncentrací. Opakovaně měřený kalibrační standard poskytoval hodnoty s chybami v rozmezí do 10 %. Před vlastní analýzou byl přístroj vždy promýván 0,5% NH_3 , dokud nedošlo k poklesu signálu ^{127}I pod 10 % hodnoty nejnižšího kalibračního standardu. V průběhu měření byl peristaltickou pumpou přísáván interní standard (100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Sb-121 v 0,5% NH_3) zajišťující stabilitu signálu.

Výsledky byly statisticky zpracovány pomocí dvouvýběrového t-testu s testováním pro nerovnost variancí

Tabulka I
Testované varianty úpravy vzorků

Varianta	Vliv uchovávání	Vliv filtrace
0-GF	PE – láhev, bez konzervace	Skleněný filtr
0-MF	PE – láhev, bez konzervace	Membránový filtr
NH ₃ -GL	Skleněná láhev, konzervace 0,5%NH ₃	Skleněný filtr
NH ₃ -MF	Skleněná láhev, konzervace 0,5%NH ₃	Membránový filtr

v programu Statistica, přičemž byla porovnávána statistická významnost vlivu filtru a vlivu konzervace na hladině významnosti $P < 0,05$.

Správnost výsledků byla ověřována pomocí opakovaně měřeného nezávislého kalibračního standardu (ASTASOL, Analytika Praha), zařazeného opakovaně v průběhu měření.

Odběr vzorků a postupy

V období podzimu 2009 a jara 2010 byl sledován obsah jodu v horním povodí řeky Blanice v povrchových tekoucích vodách z oblasti nedaleko Prachatic v jižních

Čechách. Vzorky vody byly odebrány 12.11.2009 a 11.03.2010 z toku a přítoků Blanice od Puchéřského potoka až po část řeky Blanice nad Živným potokem.

První odběr (listopad 2009) zahrnoval celkem 64 vzorků, vždy po čtyřech vzorcích na každém ze 16 odběrových míst (Blanice i její přítoky). Vzorky vody byly na místě odběru rozděleny do dvou skupin, přičemž jedna skupina zahrnovala konzervaci vzorku ve skleněných lahvích pomocí 0,5% NH₃ a druhá skupina byla ponechána v PE-lahvích bez konzervace. Vzorky byly v laboratoři odděleně zfiltrány za sníženého tlaku přes membránový filtr (Pragopor 6) o velikosti pórů 0,45 μm a paralelně také přes filtr ze skleněných vláken (GMF5,

Tabulka II

Vliv konzervace^a a typu filtru^b na obsah jodu (μg dm⁻³) ve vodě horní Blanice a přítoků z odběru 12.11.2009

Profil	GF, bez konz.	MF, bez konz.	GF, konzerv.	MF, konzerv.
01	2,681	2,661	2,921	2,980
02	2,285	2,358	2,726	2,435
03	2,128	2,257	2,374	2,298
04	2,267	2,275	2,550	2,463
05	2,616	2,497	3,580	2,635
06	3,603	3,682	3,687	3,796
07	2,419	2,986	2,636	2,778
08	4,908	4,932	5,439	5,129
09	1,990	1,929	2,306	1,999
10	2,315	2,354	2,530	2,415
11	2,117	1,848	2,076	2,032
12	2,266	2,343	2,287	2,397
13	2,567	2,599	2,786	2,656
14	2,815	2,701	2,955	2,913
15	7,625	7,985	8,099	8,151
16	2,738	2,737	2,706	2,781
Průměr	2,959	3,009	3,229	3,116
SD	1,389	1,469	1,477	1,491

^a P (vliv konzervace) = 0,610 (GF) a 0,844 (MF), ^b P (vliv typu filtru) = 0,923 (bez konz.) a 0,837 (konz.)

Sartorius) o velikosti pórů 0,45 μm . Tímto způsobem byly získány vzorky uvedené v tab. I. Po celou dobu experimentu před analýzou byly vzorky uchovávány za teploty 4 $^{\circ}\text{C}$ a ve tmavém prostředí.

Z důvodů neprůkazného vlivu uchovávání, konzervace a použitého typu filtru na obsah jodu stanovovaný ve vzorcích z prvního odběru (podrobněji ve výsledcích a diskusi) byla druhá série vzorků z března 2010 odebrána rovnou do PE-lahví a bez konzervace. Ve druhém odběru byl tedy odebrán jen jeden vzorek na příslušném profilu Blanice z každého odběrového místa (celkem 16 vzorků). Všechny vzorky byly zfiltróvány přes (v demineralizované vodě důkladně vyvařený) membránový filtr (PRAGOPOR) o velikosti pórů 0,45 μm , následně byl obsah jodu opět stanoven na ICP-MS.

Výsledky a diskuse

Z deseti opakovaných měření slepého pokusu (demineralizovaná voda s 0,5% NH_3) byl vypočten detekční limit (DL) jako 3násobek směrodatné odchylky slepého pokusu (SD). Ten činil 0,09 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Obdobně byla stanovena mez stanovitelnosti (LOQ) jako 10násobek směrodatné odchylky slepého pokusu – tedy 0,30 $\mu\text{g dm}^{-3}$, což je v dobré shodě například s normou ČSN EN 15111, která vyžaduje u stanovení jodu metodou ICP-MS dosažení LOQ 0,5 $\mu\text{g dm}^{-3}$.

Naměřené hodnoty obsahu jodu u rozličně uchovávaných a filtrovaných vzorků a jejich statistickou analýzu ukazuje tabulka II. Rozdíly v obsahu jodu jak mezi skupinami s rozdílným filtrem, tak mezi skupinami s rozdílnou konzervací byly shledány jako statisticky nevýznamné (na hladině $P < 0,05$). Poměrně rozšířenou konzervací elementů ve vzorcích pomocí kyseliny dusičné v případě jodu nešlo použít, neboť jak uvádějí i jiní autoři, dochází k oxidaci jodu na těžké formy, nepřesnosti měření a nestabilitě signálu^{9–11}. Na principu redukce jodu na jodid je dokonce založeno elektrochemické stanovení jodu, to je však zcela jiná metoda¹².

Průměrný obsah jodu ve všech vzorcích z prvního odběru byl $2,96 \pm 1,39 \mu\text{g dm}^{-3}$. Nejvyšší koncentrace jodu byla stanovena ve vodě odebrané z Živného potoka (7,63 $\mu\text{g dm}^{-3}$). Průměrný obsah jodu v ostatních přítocích řeky Blanice byl $3,32 \pm 1,76 \mu\text{g dm}^{-3}$. Průměrný obsah jodu ve vodě vlastního toku Blanice činil $2,50 \pm 0,22 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Průměrný obsah jodu ve všech odebraných vzorcích ze druhého odběru byl $2,23 \pm 1,23 \mu\text{g dm}^{-3}$. Nejvyšší koncentrace jodu byla zjištěna opět ve vodě odebrané z Živného potoka (6,77 $\mu\text{g dm}^{-3}$). Průměrný obsah jodu ve sledovaných přítocích řeky Blanice byl $2,52 \pm 1,63 \mu\text{g dm}^{-3}$. Průměrný obsah jodu ve vodě vlastního toku Blanice činil $1,89 \pm 0,38 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Na všech odběrových místech vzorkovaného úseku řeky Blanice byla detegována podobná koncentrace jodu, zároveň lze konstatovat, že stanovené obsahy v tocích v povodí řeky Blanice jsou srovnatelné s obsahy jodu

v jiných tocích, a to i ve světě^{2,3}. Z výsledků vyplývá, že řeka Blanice přirozeně reguluje obsah jodu ve vodě zvýšeným průtokem a naředěním vody z přítoků. Ve všech vzorcích odebraných z přítoků řeky Blanice byl detegován obsah jodu srovnatelný s hodnotami v řece Blanici. Zvýšená koncentrace jodu ve Zbytinském potoce je přisuzována vlivu obce Zbytiny, které vypouští do zmíněného toku přečištěnou odpadní vodu. Stejně je tomu i u Živného potoka, který je zatížen vlivem odpadní vody z města Prachatic. Z uvedených příkladů vyplývá, že ani čistírna odpadních vod nedokáže jod zcela eliminovat.

Závěr

Použitá metoda ICP-MS má pro stanovení velmi nízkých koncentrací jodu ve vodě několik zásadních výhod: Je prvkově specifická, bez reálné izobarické interference pro ¹²⁷I, je rychlá a citlivá. Umožňuje také stanovit ve vzorku současně mnoho dalších prvků, protože se jedná o multielementární techniku. Má však také úskalí: přístroj má velkou pořizovací cenu, značné provozní náklady a vyžaduje zkušeného operátora.

Zvolená úprava vzorků a metodika stanovení na ICP-MS jsou vhodné i pro stanovení velmi nízkých koncentrací (od 0,1 $\mu\text{g dm}^{-3}$) tohoto analytu.

Vliv konzervace (NH_3), použitého materiálu vzorkovnic, ani vliv typu použitého filtru na obsah jodu ve vodách nebyl prokázán a je tedy možné používat jak skleněné, tak plastové nádoby i oba typy filtrů bez konzervace. Nalezené koncentrace jodu v povrchových vodách jsou v dobré shodě s literárními údaji, a proto lze tuto metodu doporučit k širšímu použití.

Práce byla součástí projektu NAZV QH92040 a též výzkumných záměrů ZF JU v ČB: MSM 6007665806 a MŠMT ČR č. MSM 2678846201.

Seznam zkratk

ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
GF	skleněný filtr
LOQ	mez stanovitelnosti
LOD	mez detekce
MF	membránový filtr
PE lahve	polyethylenové lahve
SD	směrodatná odchylka
TMAH	tetramethylammoniumhydroxid
ICPS	počet integrovaných impulsů (signál) za 1 vteřinu

LITERATURA

1. Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y.: J. Environ. Radioact. 74, 221 (2004).
2. Stewart A. G., Carter J., Parker A., Alloway B. J.: Environ. Geochem. Health 25, 165 (2003).

3. Ren Q., Fan J., Zhang Z. Z., Zheng X. Y., DeLong G. R.: *J. Trace Elem. Med. Biol.* 22, 1 (2008).
4. Tagami K., Uchida S.: *Chemosphere* 65, 2358 (2006).
5. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 2009.
6. Fuge R.: *Ambio* 36, 70 (2007).
7. Sandell E. B., Kolthoff I. M.: *Mikrochim. Acta* 1, 9 (1937).
8. ČSN EN 15111: *Potraviny – Stanovení stopových prvků – stanovení jódu metodou ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)*. Český normalizační institut, Praha 2007.
9. Montaser A. (ed.): *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, New York 1998.
10. Michel A., Villemant B.: *Geostand. Newsl.* 27, 163 (2003).
11. Dorman J. W., Steinberg S. M.: *Environ. Monit. Assess.* 161, 229 (2010).
12. Cataldi T. R. I., Rubino A., Ciriello R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 134 (2005).

M. Šeda^a, J. Švehla^a, J. Trávníček^b, V. Kroupová^b, K. Fiala^c, and M. Svozilová^c (^a *Department of Applied Chemistry*, ^b *Department of Quality of Products, Faculty of Agriculture, University of South Bohemia, České Budějovice*, ^c *Research Institute for Cattle Breeding, Ltd, Rapotín*): **Optimized Determination of Trace Iodine Concentrations in Surface Waters by ICP-MS**

The water environment is an important part of the iodine cycle. The mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) was optimized for the iodine determination with the detection limit $0.09 \mu\text{g dm}^{-3}$. This article also deals with sampling, preservation and processing of samples.