

何袖辉, 唐帅帅, 程江, 等. 碳酸钠-氧化锌半熔电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的碘[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 606-613.

HE Xiuhui, TANG Shuashuai, CHENG Jiang, et al. Determination of Iodine in Geochemical Samples by ICP-MS with Sodium Carbonate-Zinc Oxide Semi-melting[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 606-613.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202106090074】

碳酸钠-氧化锌半熔电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的碘

何袖辉¹, 唐帅帅¹, 程江², 石友昌¹, 陆迁树¹, 王银剑¹, 兰明国^{1*}

(1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南 昆明 650100;

2. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要: 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地球化学调查样品中的碘, 主要采用封闭溶样、混合酸溶、碱熔和半熔法进行样品处理, 但由于碘在土壤和沉积物中的存在形态较为复杂, 有高碘酸根、碘酸根、碘离子, 且碘为卤族元素, 第一电离能较高, 在样品处理及上机测定环节中存在溶出不彻底、记忆效应强、稳定性较差等问题。本文采用碳酸钠-氧化锌半熔法处理样品, 乙醇-沸水提取后用732型阳离子交换树脂将溶液中大量阳离子分离, 采用内标法ICP-MS测定样品溶液中的碘。通过优化溶样程序提升了样品溶出效果, 优化测定介质及内标元素消除记忆效应, 提升了结果稳定性, 建立了一套完善的ICP-MS测定碘的方法。使用土壤和沉积物国家一级标准物质进行方法验证, 方法检出限为0.045 μg/g, 方法检测下限为0.15 μg/g, 方法精密度(RSD, n=12) ≤ 5.93%, 方法准确度 $\Delta \log C \leq 0.01$, 符合地球化学调查样品分析测试要求, 可推广应用于地球化学调查中大批量土壤和沉积物样品的分析测试。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 地球化学样品; 碳酸钠-氧化锌; 阳离子交换树脂; 碘

要点:

(1) 采用碳酸钠-氧化锌半熔法处理样品, 解决了样品中碘多价态共存导致溶出不彻底的问题。

(2) 通过优化测定介质和内标元素, 解决了样品上机测定稳定性和准确度较差的问题。

(3) 该方法测定碘的效率高, 结果准确可靠, 适用于大批量地球化学调查样品分析。

中图分类号: O6587.63

文献标识码: A

碘是人体必须的微量元素之一, 是合成甲状腺激素的一个非常重要的元素。碘缺乏会导致甲状腺肿大、地方性克汀病等碘缺乏病, 碘过高会导致高碘性甲状腺碘过多症、甲亢等疾病。人体摄入碘的主要方式是通过食用加碘食盐, 此外食用蔬菜、水果也是人体摄入碘的重要方式, 而植物中碘的主要来源于土壤, 因此准确分析土壤中的碘含量对于地球化学调查和区域疾病的调查研究具有重要意义。

目前碘的分析测试方法很多, 常见的有: 催化分光光度法^[1-2]、X射线荧光光谱法^[3]、离子色谱法^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5-20]等。其中, X射线荧光光谱法和离子色谱法由于应用于分析土壤和沉积物样品时存在提取不完全、干扰不易消除等问题, 近年来鲜见报道。程素敏等^[2]采用催化分光光度法测定土壤中的碘取得了较好效果, 但由于催化分光光度法线性范围窄, 对于含量高于5 μg/g的样品需进行稀释后测定, 且该方法对于

收稿日期: 2021-06-09; 修回日期: 2021-07-28; 接受日期: 2021-11-05

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20208075)

第一作者: 何袖辉, 助理工程师, 从事电感耦合等离子体质谱、光谱技术应用研究。E-mail: 583747263@qq.com。

通信作者: 兰明国, 助理工程师, 主要从事地球化学调查、水质、生物等样品分析测试研究。E-mail: 411794741@qq.com。

环境条件、反应时间要求苛刻等问题,在大批量样品分析过程中测试结果的稳定性极难保证。

ICP-MS 由于其灵敏度高、干扰少、超低检出限和线性范围宽等特点,在碘的分析测试应用中逐渐成为主流方法。宋萍等^[12]使用液氮冷凝吸收热解,降低了基体效应和空白效应,取得较好的测定结果,但冷凝热解装置组装较为复杂,且分析测试效率较低,不适用于大批量地球化学样品分析测试工作。阳国运等^[9]使用过氧化钠熔融-柠檬酸络合,ICP-MS测定硼碘锡锆具有效率高、多元素联测等优点,该学者在实验过程中发现络合剂加入后,碘与部分金属阳离子形成共沉淀,导致分析测试结果偏低;沉淀与清液摇匀后分取,在上机测试时样品均一性保证困难,并有堵塞进样管路的风险,不利于ICP-MS的测定。李冰等^[5]采用碳酸钠-氧化锌半熔法处理,ICP-MS测定碘取得较好的效果,但由于测定过程中校准系列使用外标法且未使用内标进行仪器稳定性校正,导致部分结果偏差较大,方法稳定性和结果准确度有待提升。万兵等^[10]、邵文亮^[16]、王月华等^[20]研究指出,碳酸钠-氧化锌半熔法流程简单,无需稀释,具有效率高、成本低等特点,但由于采用一次升温溶样,部分样品溶出不够完全;万兵等^[10]、邵文亮等^[16]在测定过程中选用Rh作为内标校正仪器漂移,测定结果长期稳定性较差。本文在前人研究的基础上,着重探究了碳酸钠-氧化锌半熔ICP-MS法测定地球化学样品中的碘,通过优化溶样程序、测定介质及内标元素等条件,选用土壤国家一级标准物质(GBW07407、GBW07451)、水系沉积物国家一级标准物质(GBW07305a、GBW07358)进行实验,验证方法的精密度和准确度,建立了准确测定大批量地球化学样品中碘含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP Q型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)。用质谱仪调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标都达到测定要求,仪器参数见表1。

1.2 标准溶液和主要试剂

质谱仪调谐液(Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U,浓度为1 μ g/L,美国ThermoFisher公司)。

Re标准储备液(浓度为1000 μ g/mL,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。

表1 ICP-MS工作参数

Table 1 Working parameters for ICP-MS instrument

工作参数	数值	工作参数	数值
RF发射功率	1550W	扫描方式	跳峰
冷却气(Ar)流速	13L/min	通道数	3
载气(Ar)流速	0.85L/min	扫描次数	30
采样锥(Ni)孔径	1.0mm	驻留时间	20ms
截取锥(Ni)孔径	0.4mm	质量分辨率	0.6~0.75u
采样深度	100mm	氧化物产率	<2.5%
蠕动泵泵速	40r/min	双电荷产率	<2%

优级纯碘化钾;混合熔剂(艾氏卡试剂):碳酸钠(优级纯)与氧化锌(优级纯)按3:2比例在玛瑙研钵中充分研磨混匀;无水乙醇。

732型阳离子交换树脂:用高纯水清洗后,使用10%硫酸浸泡24h,再用高纯水流水洗涤至无SO₄²⁻后,真空抽滤干,装瓶备用。

实验所用器皿均在10%盐酸中浸泡48h以上,高纯水冲洗3~5遍备用。

实验用水均为高纯水(电阻率>18M Ω ·cm)。

1.3 实验样品

1.3.1 标准物质

土壤和水系沉积物标准物质选取了具有代表性的不同性质和不同含量的标准物质。

土壤国家一级标准物质:GBW07407(碘标准值:19 \pm 2 μ g/g)、GBW07451(碘标准值:8.6 \pm 0.7 μ g/g);水系沉积物国家一级标准物质:GBW07305a(碘标准值:2.4 \pm 0.4 μ g/g)、GBW07358(碘标准值:0.47 \pm 0.08 μ g/g),均由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

1.3.2 实际样品

从实验室承接的区域地球化学调查分析测试任务批次中,分别选取了不同含量的土壤样品(分析批次号:21T002)和沉积物样品(分析批次号:20C011),进行实际样品分析测试比对。该样品由项目组采样加工至10目后送至实验室,由实验室加工至200目过筛。

1.4 溶样方法

称取0.5g(200目)样品置于预先已盛有1.5g混合熔剂的10mL瓷坩埚中,将样品与熔剂充分搅拌均匀,再覆盖1.5g混合熔剂,将坩埚置于马弗炉中,由室温升至400 $^{\circ}$ C,打开炉门放入适量空气,保温30min,继续升温至750 $^{\circ}$ C保温30min,取出,稍冷后将样品连坩埚倒入100mL烧杯中,加入20mL沸水,加入几滴无水乙醇,将烧杯置于电热板上煮沸,冷却

后,洗出坩埚,转移定容至 50mL 比色管中,摇匀,静置。

取 10mL 清液于 50mL 烧杯中,加入 8g 已预处理好的 732 型阳离子交换树脂,静态交换 2h(期间摇动两次),将树脂过滤分离,取 1mL 清液至 10mL 比色管中,用水稀释定容至刻度,摇匀,备 ICP-MS 测定。

1.5 分析测试

选用 1.3.1 节中样品、1.4 节中溶样方法进行 12 次样品平行处理,同步引入 12 个样品空白试验。以碘化钾(KI)标准溶液系列绘制校准曲线,以 4ng/mL 的 Re 标准溶液(1% 氨水介质)作为内标,通过三通进行在线内标法校正,测定碘元素的含量,分别计算其方法检出限、精密度和准确度。

2 结果与讨论

2.1 溶样程序的确定

李冰等^[6]对碳酸钠-氧化锌半熔法处理样品的温度及时间进行了实验,指出最高溶样温度在 700~800℃ 之间、溶样时间 10~50min,碘的溶出效果无明显差异;程素敏等^[2]指出采用程序升温方式熔矿,可提高碳酸钠-氧化锌半熔法中碘的溶出效率。为提高方法准确度,本文将半熔最高温度确定为 750℃,实验了不同升温程序对于 ICP-MS 法测定碘的影响。程序 1 引用李冰等^[6]中溶样方法,程序 2 为本实验设计的优化方法。

程序 1:室温下将坩埚放入马弗炉中,关好炉门,升温至 750℃,保温 30min 后取出。程序 2:室温下将坩埚放入马弗炉中,由室温升温至 400℃,打开炉门,放入适量空气,保温 30min,关好炉门,继续升温至 750℃,保温 30min 后取出。

称取 1.3.1 节中土壤和水系沉积物标准物质各 4 份,分别按照程序 1、程序 2 升温方式进行条件实验,其他步骤同 1.4 节。实验结果(表 2)表明,采用梯度升温(程序 2),在半熔过程中放入适量空气,空气中的氧在高温条件下与混合熔剂中氧化锌反应生成过氧化锌,可更加充分地将样品中的多价态碘还原成碘离子,提高了样品中碘的溶出效果,有效地提高结果的准确度,碘测定结果也更接近标准值。

2.2 样品前处理还原剂的选择

李冰等^[5]指出在碱性溶液中,碘化物不易被空气中的氧所氧化,而在酸性溶液中氧化反应进行得很快。高孝礼等^[13]、任冬等^[18]指出在强酸性样品溶液中加入还原剂可以保护碘离子不被空气中的氧

表 2 溶样程序的影响

Table 2 Effect of sample melting program

标准物质 编号	碘含量标准值 ($\mu\text{g/g}$)	程序 1 碘含量 测量值($\mu\text{g/g}$)	程序 2 碘含量 测量值($\mu\text{g/g}$)
GBW07407	19 ± 2	17.1	19.2
		17.5	19.2
		17.4	18.1
		17.7	18.3
GBW07305a	2.4 ± 0.4	2.17	2.45
		2.27	2.39
		2.06	2.38
		2.13	2.41
GBW07358	0.47 ± 0.08	0.41	0.48
		0.41	0.49
		0.39	0.46
		0.43	0.45
GBW07451	8.6 ± 0.7	8.13	8.88
		8.15	8.83
		8.09	8.72
		8.09	8.69

所氧化。本实验中样品经碳酸钠-氧化锌混合熔剂半熔处理后,样品中的碘元素全部以碘离子的形式存在于溶液中。加入强酸型阳离子交换树脂处理后,溶液呈弱酸性。为避免酸性条件下,碘离子被空气中的氧氧化为单质碘而损失,导致测定结果偏低,同时为了优化样品处理流程、提高效率,试验了在树脂处理后的样品溶液中加入抗坏血酸还原剂的结果。

称取 1.3.1 节中土壤和水系沉积物标准物质各 4 份,在树脂过滤分离后的溶液中,实验中分别加入 15g/L 抗坏血酸 0.1mL 和不加抗坏血酸,其他步骤同 1.4 节、1.5 节。实验结果(表 3)表明,在相同条件下,样品溶液中加入还原剂抗坏血酸的碘测定结果普遍低于未加入抗坏血酸的测定结果。

为确定加入抗坏血酸后碘测试结果偏低的原因,分取 5mL 5ng/mL 碘化钾溶液(高纯水介质)一份,一份加入 0.1mL 15g/L 抗坏血酸溶液,另一份未加入,同步上机连续测定 10 次。图 1 结果表明,加入抗坏血酸后,碘元素信号强度有所降低,分析其原因为加入抗坏血酸后,样品黏度增大,雾化效率偏低,导致分析信号强度降低。高孝礼等^[13]、任冬等^[18]使用磷酸-高氯酸消解样品后,样品中的碘均以高价态存在于样品溶液中,为确保测定结果的准确性与稳定性,均加入了盐酸羟胺作为还原剂将样品中的高价态碘还原成碘离子。本文经过试验,选择不加入抗坏血酸还原剂。

表3 还原剂实验(标准物质)

Table 3 Effect of reducing agent (reference materials)

标准物质 编号	碘含量标准值 ($\mu\text{g/g}$)	加入抗坏血酸 碘含量测定值 ($\mu\text{g/g}$)	未加入抗坏血酸 碘含量测定值 ($\mu\text{g/g}$)
GBW07407	19 ± 2	17.6	19.2
		17.4	19.2
		18.4	18.8
		17.7	19.3
		2.27	2.45
GBW07305a	2.4 ± 0.4	2.13	2.39
		2.21	2.38
		2.06	2.41
		0.40	0.46
		0.41	0.49
GBW07358	0.47 ± 0.08	0.41	0.47
		0.43	0.46
		8.07	8.88
		8.17	8.83
GBW07451	8.6 ± 0.7	7.94	8.72
		7.82	8.69

2.3 ICP-MS 测定介质及内标元素的选择

2.3.1 测定介质的选择

李冰等^[5]、阳国运等^[9]均指出碘离子在酸性介质中有明显的记忆效应,采用稀氨水可以明显地消除记忆效应,得到良好的分析测试结果。李冰等^[5]在完成样品测试后使用稀氨水以快速清洗方式清洗进样系统,可有效地降低碘的记忆效应,但效率较低。阳国运等^[9]在样品处理过程(5mL 50%的氨水)和内标溶液(5%的氨水)中均加入了氨水进行清洗,也能达到降低碘的记忆效应的目的,但操作繁琐且氨水的使用量偏高。为提高效率、节约成本,本文模拟样品分析测试过程,使用5ng/mL碘化钾溶液(高纯水介质),在仪器条件相同的情况下,通过三通引入不同介质,每隔5min测定1次,连续测定10次,试验了碘离子在高纯水、1%氨水、3%硝酸介质中的灵敏度和稳定性。实验结果(图2)表明,碘离子在三种介质中的灵敏度无明显差异,但在3%硝酸介质中记忆效应十分明显;在高纯水介质中有一定的记忆效应;在1%氨水介质中,其测定稳定性最好。故本文使用1%氨水介质进行碘的测定。

2.3.2 内标元素的选择

内标法是ICP-MS法测定微量、痕量元素时校正仪器短期和长期漂移的有效方式。根据质谱仪分析测定原理,内标校正元素的质量数、电势能和化学性质与待测元素相近时,其校正效果最好。Rh和Re在地球化学调查土壤和沉积物样品中的丰度

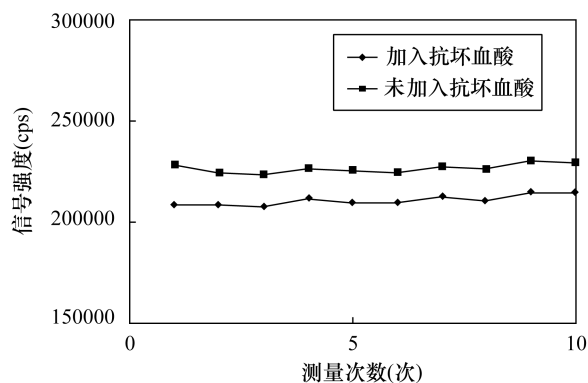


图1 还原剂对标准溶液响应值的影响

Fig. 1 Effect of reducing agent (standard solution)

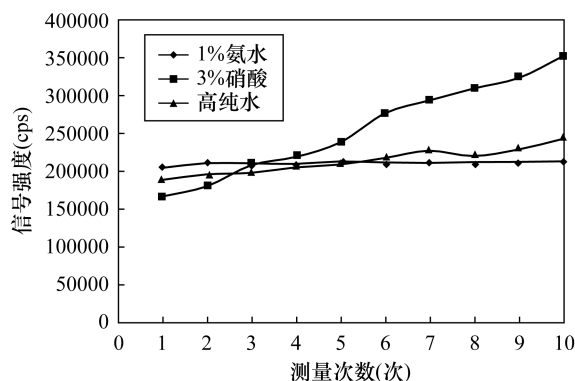


图2 不同介质中碘的信号强度及稳定性

Fig. 2 Signal intensity and stability of iodine in different media

较低,也是是质谱分析测试过程中常用的两种内标元素。万兵等^[10]、邵文亮等^[16]均选用了Rh作为内标校正元素进行碘的分析测试。为确保分析测试结果的准确性,结合测定介质实验结果,本文配制了4ng/mL的Rh、Re标准溶液,以1%的氨水作为介质,连续测定20次,实验结果(图3)表明,在1%的氨水介质中,Rh有非常严重的记忆效应,不适于用作内标元素,Re则具有较好的稳定性,因此选择¹⁸⁵Re作为测定碘的内标元素。

实验结果表明,在1%氨水介质中,选择¹⁸⁵Re作为内标校正元素进行碘的测定,可以得到准确可靠的分析测试结果。

2.4 方法技术指标

2.4.1 方法检出限

按照1.1节仪器工作条件、1.4节样品处理流程、1.5节分析测试方法,引入12个样品空白,使用质谱调谐液将仪器各项参数调节到最佳状态,依次测定标准系列溶液,以元素质量浓度(X轴)和实测信号强度(Y轴)绘制校准曲线,得到校准曲线和线

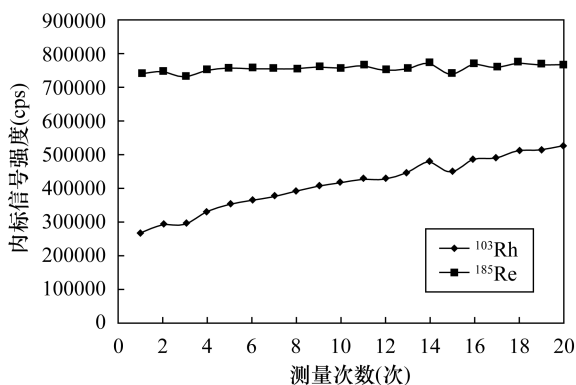


图3 内标元素在不同介质中的稳定性

Fig. 3 Signal stability of iodine in different media

性相关系数(0.9998)。测定样品空白的浓度,12次测定值分别为:0.19、0.17、0.19、0.15、0.17、0.15、0.16、0.17、0.15、0.17、0.16、0.19 $\mu\text{g/g}$,计算标准偏差为0.015 $\mu\text{g/g}$,以3倍标准偏差计算方法检出限为0.045 $\mu\text{g/g}$,以10倍标准偏差计算方法检测下限为0.15 $\mu\text{g/g}$ 。

阳国运等^[9]使用过氧化钠熔融处理样品后,加入柠檬酸生成络合沉淀,上机测定时须将沉淀摇匀后测定,导致其样品空白精密度的相对较低,检出限较高。邵文亮等^[16]使用Rh作为内标元素,测定稳定性有待提升。本文方法处理后的样品溶液均一程度较阳国运等^[9]更高,采用Re作为内标元素,测定稳定性较邵文亮等^[16]更好,方法检出限优于阳国运等^[9]($3\sigma = 0.10 \mu\text{g/g}$)、邵文亮等^[16]($3\sigma = 0.051 \mu\text{g/g}$)的结果。

2.4.2 方法精密度和准确度

称取1.3.1节中有证土壤标准物质和水系沉积物标准物质、采用1.4节中溶样方法,进行平行12次独立实验,使用碘化钾标准溶液作为校准曲线,测定碘元素含量并统计方法的精密度的(相对标准偏差,RSD)和准确度($\Delta\log\text{C}$),方法精密度(RSD) $\leq 5.93\%$,方法准确度 $\Delta\log\text{C} \leq 0.01$ (表4)。方法精密度和准确度较李冰等^[6]、万兵等^[10]、邵文亮等^[16]均有了一定的提升,完全满足DZ/T 0258—2014规范中方法精密度(三倍检出限以内RSD $\leq 17\%$,三倍检出限以上RSD $\leq 10\%$)、方法准确度(三倍检出限以内 $\Delta\log\text{C} \leq 0.1$,三倍检出限以上 $\Delta\log\text{C} \leq 0.05$)的要求。

2.4.3 实际样品分析

选用1.3.2节中土壤和沉积物样品,分别采用程素敏等^[2]碳酸钠-氧化锌半熔分光光度法、任冬

等^[18]封闭酸溶-盐酸羟胺还原ICP-MS法测定碘,与本方法进行实测比对。表5结果表明,分光光度法数据存在较大波动,本方法与封闭酸溶-盐酸羟胺还原ICP-MS法两者数据吻合较好,完全满足《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)要求。经实际样品分析测试比对,证明本方法完全满足区域地球化学调查分析测试要求。

表4 方法精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method ($n = 12$)

样品序号	GBW07407	GBW07305a	GBW07358	GBW07451
1	18.8	2.36	0.49	8.57
2	19.1	2.41	0.49	8.98
3	18.9	2.37	0.45	8.84
4	19.7	2.33	0.46	8.97
5	19.5	2.45	0.51	8.67
6	18.9	2.52	0.48	8.68
7	19.0	2.38	0.43	8.86
8	19.4	2.38	0.47	9.02
9	19.4	2.46	0.47	9.12
10	19.0	2.34	0.53	8.53
11	20.3	2.51	0.51	9.03
12	18.4	2.48	0.46	8.83
碘含量测定平均值 ($\mu\text{g/g}$)	19.2	2.42	0.48	8.84
碘含量标准值 ($\mu\text{g/g}$)	19	2.4	0.47	8.6
相对标准偏差 RSD(%)	2.46	2.73	5.93	2.17
准确度($\Delta\log\text{C}$)	0.005	0.003	0.01	0.01

3 结论

本文改进了碳酸钠-氧化锌半熔,ICP-MS测定地球化学样品中碘的分析测试方法,通过优化溶样程序、测定介质、内标元素等条件,解决了碘的分析测试过程中溶出不彻底、记忆效应强、稳定性较差等问题。改进后的方法操作流程简便,结果准确可靠,满足1:50000和1:250000等各比例尺地球化学调查分析测试质量要求,可推广应用于大批量区域地球化学调查和生态地质调查等项目样品中碘的分析测试。

在该方法的实际应用中,还可深入探究碳酸钠-氧化锌半熔法消解样品的原理和影响因素,提升方法的稳定性,增加分析测试元素的数量。

表5 实际样品测试结果比对

Table 5 Comparison of analytical results in actual samples

样品检测 编号	样品类型	碘含量测定值($\mu\text{g/g}$)			样品检测 编号	样品类型	碘含量测定值($\mu\text{g/g}$)		
		本文方法	分光光度法	封闭酸溶法			本文方法	分光光度法	封闭酸溶法
21T002-022	土壤	3.80	3.51	3.75	20C011-031	沉积物	2.67	2.25	2.66
21T002-035	土壤	1.13	1.25	1.13	20C011-086	沉积物	1.85	1.21	1.83
21T002-046	土壤	1.01	0.83	1.06	20C011-121	沉积物	1.63	1.97	1.66
21T002-052	土壤	6.43	6.38	6.51	20C011-154	沉积物	0.72	0.55	0.77
21T002-088	土壤	3.99	3.52	3.89	20C011-182	沉积物	0.51	0.73	0.52
21T002-102	土壤	0.74	0.57	0.78	20C011-243	沉积物	2.28	1.92	2.24
21T002-115	土壤	1.05	0.94	1.01	20C011-244	沉积物	6.19	6.28	6.21
21T002-154	土壤	12.4	12.68	12.3	20C011-280	沉积物	1.20	1.03	1.24
21T002-199	土壤	0.45	0.27	0.49	20C011-311	沉积物	8.33	8.25	8.24
21T002-348	土壤	2.02	2.28	2.01	20C011-315	沉积物	4.47	4.10	4.54
21T002-412	土壤	9.83	10.06	9.76	20C011-343	沉积物	3.55	3.14	3.61
21T002-424	土壤	12.7	13.15	12.6	20C011-380	沉积物	0.84	0.93	0.89

4 参考文献

[1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1974: 148.

The editorial committee of 《Rock and Mineral Analysis》. Rock and mineral analysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1974: 148.

[2] 程素敏, 王娟, 张岩, 等. 分光光度法测定土壤中碘的方法改进[J]. 无机分析化学, 2015, 5(4): 41-43.

Cheng S M, Wang J, Zhang Y. Method improvement on the determination of iodine in soil by spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 5(4): 41-43.

[3] 刘德慧. 汞型活性碳纸富集——XRF法测定地质样品中的痕量碘[J]. 岩矿测试, 1990, 9(3): 175-178.

Liu D H. Preconcentration of trace iodine with a disk of $[\text{Hg}^{2+} \cdot \text{ACP}]$ and determination by XRFA [J]. Rock and Mineral Analysis, 1990, 9(3): 175-178.

[4] 方容, 余小林, 钟展环. 几种样品中溴与碘的离子色谱安培法测定[J]. 分析化学, 1993, 21(3): 364.

Fang R, She X L, Zhong Z H. The determination of bromine and iodine in several samples by ampere in the ion chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1993, 21(3): 364.

[5] 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 I. 不同阴离子形态及不同介质对分析信号的影响[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. Singal response of different anion species in mediums [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(3): 161-166.

[6] 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 II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 241-246.

Li B, Shi S Y, He H L, et al. Determination of trace iodine, bromine, selenium and arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry II. Analysis of soil and sediment standard reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(4): 241-246.

[7] 沈璐佳, 董亚红. 电感耦合等离子体质谱法同时测定矿泉水中痕量溴和碘[J]. 无机分析化学, 2012, 2(4): 31-34.

Shen L J, Dong Y H. Simultaneous determination of bromine and iodine in mineral water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 2(4): 31-34.

[8] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.

He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5): 8-12.

[9] 阳国运, 唐裴颖, 张洁, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的硼碘锡锆[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 154-159.

Yang G Y, Tang P Y, Zhang J, et al. Determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 154-159.

[10] 万兵, 孙立欣, 贾雨薇, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中的碘[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4): 57-59.

Wan B, Sun L X, Jia Y W, et al. Determination of iodine in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. China Inorganic

- Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 57–59.
- [11] 安华娟, 张明杰, 戴雪峰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的碘[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(6): 692–693.
- An H J, Zhang M J, Dai X F, et al. Inductively coupled plasma – mass spectrometry for the determination of trace iodine in geological samples[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2010, 46(6): 692–693.
- [12] 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 P, Wen H L. Determination of bromine and iodine in rock and soil sediment by liquid nitrogen condensation absorption pyrolysis – inductively coupled plasma – mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 384–388.
- [13] 高孝礼, 黄光明, 张培新, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的碘[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 423–426.
- Gao X L, Huang G M, Zhang P X, et al. Determination of iodine in phosphate ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(5): 423–426.
- [14] 金倩, 李晓敬, 陈庆芝, 等. 碱熔 – 强酸性阳离子交换树脂分离 – 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼锗钨锡碘钨[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 52–59.
- Jin Q, Li X J, Chen Q Z, et al. Determination of boron, germanium, molybdenum, tin, iodine and tungsten in geological samples by alkaline fusion – strong acid cation exchange resin separation – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 52–59.
- [15] 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.
- [16] 邵文亮, 王攀峰, 王斌, 等. 等离子体质谱法测定土壤样品中的溴和碘[J]. 世界核地质科学, 2020, 37(4): 323–328.
- Tai W L, Wang P F, Wang B, et al. Simultaneous determination of bromide and iodine in soil by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. World Nuclear Geoscience, 2020, 37(4): 323–328.
- [17] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 46–52.
- Feng X J, Qu T Y. The last application progress of inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. China Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(1): 46–52.
- [18] 任冬, 周小琳, 宗有银, 等. 封闭酸溶 – 盐酸羟胺还原 ICP – MS 法测定土壤沉积物岩石中的痕量碘[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 734–740.
- Ren D, Zhou X L, Zong Y Y, et al. Determination of trace iodine in soils, sediments and rocks by ICP – MS after pressurized acid digestion – hydroxylamine hydrochloride reduction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 734–740.
- [19] 马景治, 胡伟康, 董学兵, 等. 树脂交换分离 – 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中碘硼锗锡钨铋钼钨[J]. 分析仪器, 2021(3): 33–41.
- Ma J Z, Hu W K, Dong X B, et al. Determination of iodine, boron, germanium, tin, arsenic, antimony, niobium, tantalum and tungsten in soil by ICP – MS with resin exchange separation [J]. Analytical Instrumentation, 2021(3): 33–41.
- [20] 王月华. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的碘[J]. 新疆有色金属, 2020, 43(2): 96–97.
- Wang Y H. Determination of iodine in soil by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2020, 43(2): 96–97.

Determination of Iodine in Geochemical Samples by ICP – MS with Sodium Carbonate – Zinc Oxide Semi – melting

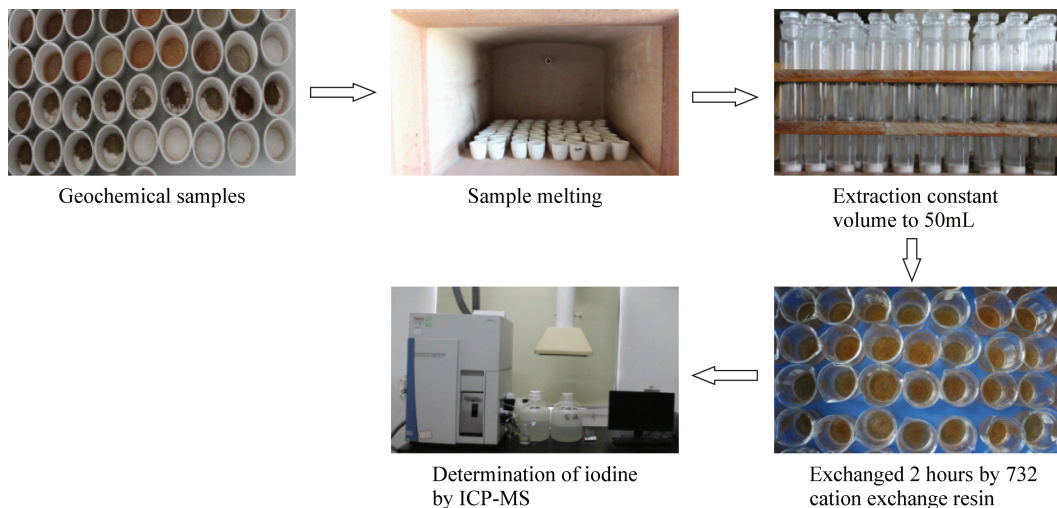
HE Xiuhui¹, TANG Shuaishuai¹, CHENG Jiang², SHI Youchang¹, LU Qianshu¹,
WANG Yinjian¹, LAN Minguo^{1*}

(1. Kunming Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Kunming 650100, China;

2. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The semi-melting method of sodium carbonate-zinc oxide was used to treat the sample, which solved the problem of incomplete melting caused by the polyvalent state coexistence of iodine in the sample.
- (2) By optimizing the analytical medium and internal standard elements, the problem of poor stability and accuracy of sample determination by ICP-MS was solved.
- (3) The method has high efficiency and reliable results, which is suitable for the analysis of geochemical survey samples.



ABSTRACT

BACKGROUND: The determination of iodine in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) is treated mainly by closed sample melting, mixed acid solution, alkali fusion and semi-melting method. However, due to the complex existent morphology of iodine in soil and sediment samples, including periodate, iodate and iodide ions, and the first ionization energy of iodine being high as a halogen group element, there are problems such as incomplete dissolution, strong memory effect and poor precision during sample processing and measurement.

OBJECTIVES: To improve the determination of iodine in geochemical samples by ICP-MS.

METHODS: The samples were treated by sodium carbonate-zinc oxide semi-melting method, extracted with boiling water-ethanol, and separated by 732 cation exchange resin. Following this, iodine in the solution was determined by ICP-MS using an internal standard method.

RESULTS: The optimized detection limit of iodine was $0.045 \mu\text{g/g}$, the lower limit of detection was $0.15 \mu\text{g/g}$. The precision (RSD, $n=12$) and the accuracy ($\Delta \log C$) of the method were $\leq 5.93\%$ and ≤ 0.01 , respectively, which satisfied the analysis standards of geochemical survey sample.

CONCLUSIONS: This method meets the requirements of sample analysis for geochemical investigation, and can be used for the analysis of iodine in large quantities of soil and sediment samples.

KEY WORDS: inductively coupled plasma-mass spectrometry; geochemical sample; Na_2CO_3 -ZnO; cation exchange resin; iodine