

张元, 王文东, 卢兵, 等. 碱熔 – 阳离子交换树脂分离 ICP – MS 法测定厚覆盖区地球化学调查样品中硼锆溴钼锡碘钨[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 99 – 108.

ZHANG Yuan, WANG Wen – dong, LU Bing, et al. Determination of Boron, Germanium, Bromine, Molybdenum, Tin, Iodine and Tungsten in Geochemical Survey Samples by ICP – MS with Alkali Fusion – Cation Exchange Resin Separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 99 – 108.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202104300057】

碱熔 – 阳离子交换树脂分离 ICP – MS 法测定厚覆盖区地球化学调查样品中硼锆溴钼锡碘钨

张元, 王文东, 卢兵, 赵文志, 杨园, 吕胜男
(中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要: 多目标地球化学填图是多目标区域地球化学调查中重要的区域性基础性工作之一, 为了更好地反映出地球化学背景变化, 要求分析方法具有更高的准确度、精密度以及更低的检出限。地球化学调查样品中的硼锆溴钼锡碘钨主要采用单独或分组熔矿的方法进行制备和测定, 操作流程长且涉及 6 种测定方法。本文基于前人研究, 对以上 7 种元素的分析方法进行系统总结, 采用过氧化钠 – 氢氧化钠碱熔, 分取溶液加入柠檬酸, 利用阳离子交换树脂, 静态交换 2 ~ 3h, 除去溶液中大量的阳离子减少基体干扰, 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)测定硼锆溴钼锡碘钨含量。结果表明: 7 种元素的检出限分别为 0.66、0.096、0.78、0.11、0.15、0.29、0.27 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差(RSD, $n=11$) 在 2.1% ~ 7.5% 之间, 均小于 10%。该方法操作简便、快速, 应用成本低, 并且整合了相关 6 种分析配套方法, 应用于测定厚覆盖区地球化学调查样品, 精密度和准确度均满足《多目标区域地球化学调查规范(1: 250000)》(DZ/T 0258—2014) 要求。

关键词: 地球化学调查样品; 过氧化钠 – 氢氧化钠碱熔; 柠檬酸; 阳离子交换树脂; 电感耦合等离子体质谱法

- 要点:**
- (1) 样品前处理过程简便快捷, 适用于分析厚覆盖区地球化学调查样品中 7 种元素。
 - (2) 对分析条件优化选择, 提高了方法准确度和精密度。
 - (3) 整合 6 种分析配套方法, 提高了分析效率, 与标准方法进行对比, 分析了相互优缺点。

中图分类号: O657.63 文献标识码: B

硼锆溴钼锡碘钨是多目标地球化学调查^[1] 54 项指标中的必测元素, 这 7 种元素涉及多达 6 种配套方法, 无疑提高了分析成本, 降低了检测效率, 随着多目标地球化学调查工作的深入开展, 建立一种在同一体系熔样, 能够快速、准确地测定地球化学调查样品中的 B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W 对地质填图和评价研究具有重要的指导意义。

地球化学调查样品中的 B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W 均有两种或以上的方法进行测定。龚仓等^[2] 采用原子发射光谱法测定地质样品中的 B、Sn, 直读光谱

虽灵敏度较高, 能够快速测定, 但是由于固体进样一致性较差, 且基体效应较严重, 稳定性和结果并不理想。在《岩石矿物分析》^[3] 中阐述了利用石墨炉原子吸收光谱法测定岩石矿物中的 Ge, 该方法虽然具有高选择性和灵敏度, 但抗干扰能力差, 通常在测定前需要进行分离(富集), 且测试液需要在石墨管中高温加热灰化, 容易引起锆的损失, 因此在地质样品中的应用受到限制^[4]。侍金敏等^[5] 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)测定金属硫化矿中的稀散元素。杨小斌等^[6] 采用原子荧光光谱法(AFS)测

收稿日期: 2021 – 04 – 30; 修回日期: 2021 – 07 – 30; 接受日期: 2021 – 09 – 21
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“松嫩盆地西缘及大兴安岭盆山结合关键带区域地质调查”(DD20208004)
作者简介: 张元, 工程师, 主要从事地球化学样品测试研究工作。E – mail: zhyuanlexus@163.com.

定土壤中的锆,氢化物发生 AFS 法测定锆,精密度高、检出限低、准确度好、操作简单快速^[4]。但相比 ICP-MS 法,AFS 法测定的灵敏度较低,线性范围窄,且测定时间长,效率较低。赵文志等^[7]采用 XRF 法测定土壤和水系沉积物中的溴,检出限低、准确度高,但效率较低。《岩石矿物分析》^[3]、王啸等^[8]分别阐述了光度法、ICP-MS 法对地球化学样品中的 Br、I 同时测定,但光度法的线性范围较窄,过程繁琐,并且对温度等实验条件要求严格。郭晓瑞等^[9]、冯先进等^[10]和徐进力等^[11]采用 ICP-MS 法测定地球化学样品中的 W、Mo。以上每种元素都有多种方法测定,但同时测定以上 7 种元素的报道很少。

建立一种准确测定以上 7 种元素的分析方法对提高分析效率、减少环境污染、节约测定成本尤其重要。在溶样方法中,碱熔对样品分解最为完全,ICP-MS 以其灵敏度高、线性范围宽、可多元素同时测定等优势广泛应用于地球化学样品中多元素分析^[12-13]。本文利用过氧化钠和氢氧化钠混合试剂碱熔,整合相关配套方法,分取溶液经 732 型强酸性阳离子交换树脂吸附大量的阳离子,如钠、钾、铁、锌、铝、钙、镁等,减少了大量干扰,通过对仪器条件、熔样方法、熔剂选择等实验条件的优化,利用 ICP-MS 实现了对地球化学调查样品中 B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W 的快速、准确测定,另分取部分溶液可利用离子选择电极测定氟元素。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo X Series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司);测试前进行交叉校准及质量校准,清洗截取锥和采样锥。仪器工作参数:射频功率 1200W,冷却气流速 15L/min,辅助气流速 0.8L/min,雾化气流速 0.79L/min,测定次数 3 次,质量通道数 3,停留时间 10ms,雾化气压力 2.5bar。

环境温度 18~22℃。

1.2 标准溶液和主要试剂

B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W 单元素标准储备溶液(1000 μ g/mL):购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。将溶液逐渐稀释,配制成浓度为 0.0、1.0、10.0、50、100、200ng/mL 的混合标准溶液。

Be、Re 单元素标准储备液(1000 μ g/mL):购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。将溶液逐渐稀释为 10ng/mL 的混合内标溶液。

过氧化钠(优级纯)、氢氧化钠(优级纯):购自天津科密欧化学试剂有限公司。

氢氧化钠溶液(50g/L);过氧化钠-氢氧化钠混合试剂:按质量比 5:2 混合均匀。

732 型强酸性阳离子交换树脂:洗净杂质后,用 5% 的氢氧化钠溶液浸泡 12h,冲洗后用 20% 的硝酸浸泡 12h,洗净成中性,抽滤(略呈湿状,保持含水率),备用。

实验用水:超纯水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 实验方法

称取 0.5000g 样品置于预先铺有 0.5g 过氧化钠-氢氧化钠混合试剂的刚玉坩埚中,加入 0.5g 过氧化钠-氢氧化钠混合试剂,之后轻轻敲打坩埚使样品与试剂充分混合,再加入 1.5g 过氧化钠-氢氧化钠混合试剂均匀覆盖样品,将刚玉坩埚置于马弗炉中升温至 550℃,烘烤约 5min 至过氧化钠-氢氧化钠混合试剂呈焦黄状,继续升温至 750℃保温熔融 10min,取出稍冷后,将坩埚放入 200mL 塑料烧杯中,用 100mL 玻璃勺加入热水提取,剧烈反应待熔融物完全脱落后,用塑料棒搅匀并将坩埚水洗捞出。冷却至室温后,溶液转入 50mL 比色管中,定容,摇匀,放置澄清。

分取 5.00mL 溶液至 50mL 塑料烧杯中,加入 2.0mL 柠檬酸溶液,摇匀,加入 5.0g 阳离子交换树脂,静态交换 2~3h,期间摇动 2~3 次,用 pH 试纸检测溶液呈微酸性,吸取 1mL 溶液于 10mL 塑料比色管中,定容,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法的选择

地质样品种类极其繁多,矿物组成复杂,各种组分的矿物结构、赋存状态和含量等千变万化^[3],对于大部分地质样品中的 B、Ge、Mo、W 都可用酸溶分解,但对于电气石、斧石等难溶样品,酸溶对 B 的分解较差;金倩等^[14]、杨惠玲等^[15]指出样品中 Mo、W 含量较大时,酸溶易生成钨酸(H_2WO_4)和钼酸(H_2MoO_4)沉淀,使测定结果偏低。Br、I 一般用碱熔、半熔-离子交换等方法测定。酸溶对地球化学调查样品,尤其是岩石样品中的 Sn 溶解并不理想,只有部分溶解,除采用原子发射光谱法测定外,常用碱熔采取碘量法、分光光度法、极谱法测定。为兼顾 B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W,采取熔融法进行分解试样。

2.2 熔剂选择及用量

使用氢氧化钠熔融样品时,Sn、I 灵敏度偏低,

测定值不理想,可能由于氢氧化钠不具有氧化性,使得分解样品中氧化物、硫化物以及其他复杂矿物不具优势。使用过氧化钠熔融样品时,7 种元素的测定值与标准值符合程度较高。研究表明,在过氧化钠中加入熔点较低的氢氧化钠(质量比为 5 : 2),降低了过氧化钠的熔点,从而使烧结变熔融^[3],提取更方便。故选择过氧化钠 - 氢氧化钠混合试剂分解样品。

试剂用量适中为宜。用量少则熔融不充分;用量多则溶液盐分过高,使基体效应过大。经测试,用量在 2 ~ 4g 测定值较好。综合考虑,选择 2.5g 混合试剂为宜。

2.3 阳离子交换树脂用量及交换时间的确定

溶液中阳离子主要为 Na⁺,同时共存 Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等造岩元素阳离子,在强碱性溶液中 B、Ge、Br、I 以阴离子形式存在,Mo、Sn、W 在柠檬酸络合作用下也以阴离子形式存在,阳离子交换树脂中的 H⁺与溶液中的阳离子发生交换,达到去除盐分的目的。树脂用量和交换时间决定了溶液中盐分的交换程度和 pH 值。理论上振荡一直处于动态,离子交换速率会大大提高,节省了时间,但在实际分析中,由于烧杯不能很好地密闭,振荡过程中存在溶液损失和交叉污染的风险,因此选择静态交换的方式。

以元素 I 为例(图 1),当树脂加入 5g,交换时间 2h,I 的计数率(cps)达到峰值,说明离子交换达到平衡状态,测定 pH 值在 6 ~ 7 之间,呈微酸性。故选择树脂用量为 5g,交换时间为 2h。

2.4 记忆效应的消除

宋伟娇等^[16]、高孝礼等^[17]指出 B、I 在采用 ICP - MS测定时由于生成挥发性物质而存留在雾室内壁和底部废液中,会造成记忆效应。金倩等^[14]、李冰等^[18]、黄光明等^[19]研究发现,ICP - MS 测定时加入氨水可有效消除 B、I、Br 的记忆效应,选择合适的冲洗液可以有效避免进样过程中产生的交叉污染,确保结果真实准确。选择超纯水、3% 硝酸、2% 硝酸 - 2% 甘露醇、1% 氨水进行冲洗实验,在测定 11 次空白取平均值后,进行 50ng/mL 的 B、I、Br 混合标准测定,之后 4 种冲洗液分别冲洗管路,实时监控,记录空白值达到平衡时间,并将前后空白值进行对比。测试结果表明,1% 氨水在测定前后空白值结果基本一致,冲洗效果最好,有效避免了样品间的交叉污染,如遇浓度较大的样品可适当延长冲洗时间。

2.5 内标元素的选择

内标可以监控和校正样品在测定过程中信号随

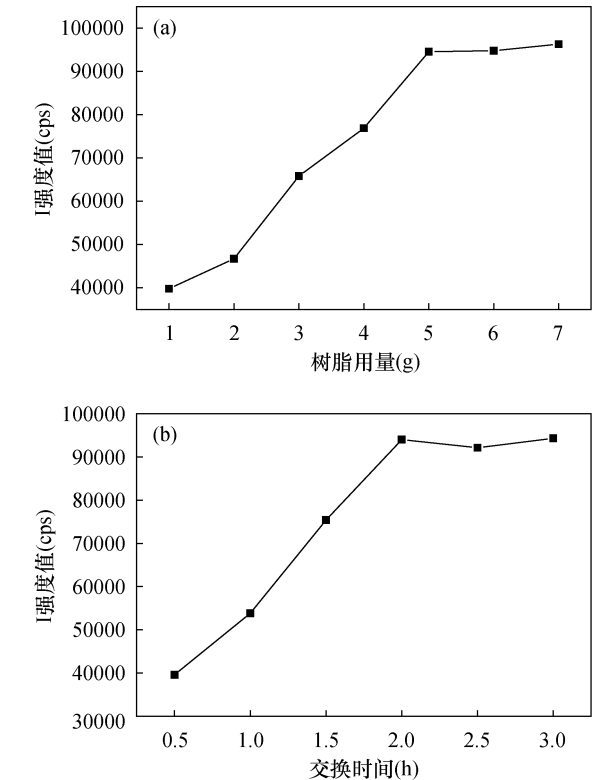


图 1 不同的(a)树脂用量和(b)交换时间与计数率关系
Fig. 1 Relationship between (a) resin dosage, (b) exchange time and counting rate

时间发生的漂移。内标元素和目标元素电离电位越接近,它们的电离及质谱行为特征则更加相似,能更加准确地反映被测元素的行为^[20]。关于 Be 为内标测定硼含量已有较多的研究^[21 - 23],阳国运等^[24]实验表明:在¹⁸⁵Re、⁷⁸Se、¹²⁶Te 同位素中,¹⁸⁵Re 与硼、碘、锡、锆在不同实验条件下计数值之比最稳定,且地质样品中 Re 的丰度较低,¹⁸⁵Re 可作为测定其他 6 种元素的内标。实验综合选择了⁹Be 和¹⁸⁵Re 双内标,同时在线添加。

2.6 同位素的选择

ICP - MS 的质谱干扰可以通过设置仪器工作参数优化、等离子体条件、选择合适的测定模式、选取适当的同位素以及通过干扰实验编辑校正方程等方法来降低和消除^[25]。

本方法选择测定同位素为¹⁰B、⁷⁰Ge、⁷⁹Br、⁹⁵Mo、¹²⁰Sn、¹²⁷I、¹⁸²W。研究表明,¹²C 质谱峰可能与¹¹B 峰发生叠加而干扰硼的测定^[20,26],测定结果表明¹⁰B 测定值要比¹¹B 更接近认定值,¹⁰B 的同位素丰度虽低,但可保证结果的可靠性^[27]。Ge 的同位素有⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷³Ge、⁷⁴Ge、⁷⁶Ge,测定结果表明丰度最大的⁷⁴Ge 受到⁵⁸Ni¹⁶O 的严重干扰,⁷⁰Ge 线性相

关系数明显好于其他 4 种同位素,分析其原因可能是 ^{70}Ge 的主要干扰同量异位素 ^{70}Zn 在离子交换过程中交换得比较完全,大大减少了对 ^{70}Ge 的干扰。 ^{79}Br 、 ^{81}Br 是 Br 的两种同位素,两者丰度 (50.57%、49.43%) 基本相当,通过三次平行测定 Br 标准溶液系列 (0、1、10、50、100ng/mL) 结果表明, ^{79}Br 信号强度和稳定性好于 ^{81}Br , 一方面由于 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ 分别干扰 ^{81}Br 、 ^{79}Br 的测定,而 ^{38}Ar 的丰度 (0.063%) 与 ^{40}Ar 的丰度 (99.600%) 相差很大,故 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ 对 ^{79}Br 的干扰远小于 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}$ 对 ^{81}Br 的干扰。另一方面, ^{79}Br 的主要多原子干扰 $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}$ 在离子交换过程中 K^+ 交换得比较完全,有效消除了 $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}$ 的干扰。Sn 的同位素较多,一般选取 ^{116}Sn 、 ^{118}Sn 、 ^{120}Sn ,通过三次平行测定 Sn 标准溶液系列 (0、1、10、50、100ng/mL) 结果表明, ^{120}Sn 、 ^{118}Sn 的信号强度和稳定性好于 ^{116}Sn ,由于 ^{116}Sn 中有 ^{116}Cd 的干扰^[28],且本文使用 ^{185}Re 作为内标而不选择 ^{103}Rh ,消除了 ^{120}Sn 的主要多原子干扰 $^{17}\text{OH}^{103}\text{Rh}$; ^{118}Sn 存在 $^{16}\text{O}^{102}\text{Ru}$ 的干扰,综合考虑选用 ^{120}Sn 同位素进行测定。虽然 ^{95}Mo 、 ^{182}W 测定时分别易受到 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{39}\text{K}$ 、 $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}$ 和 $^1\text{H}^{181}\text{Ta}$ 、 $^{17}\text{O}^1\text{H}^{165}\text{Ho}$ 等多原子干扰,选择碰撞模式是消除干扰的良好方法,但在实际分析中,合理优化条件后采用普通模式同样可以达到较好的测定效果,与标准值的一致性较高 (表 1),因此测定 7 种元素均采取普通模式即可。

表 1 不同模式 Mo 和 W 的测定结果

Table 1 Analytical results of Mo and W determined with different modes

标准物质编号	元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	碰撞模式测定值 ($\mu\text{g/g}$)	普通模式测定值 ($\mu\text{g/g}$)
GBW07404	Mo	2.6 ± 0.3	2.58	2.74
	W	6.2 ± 0.5	6.06	6.32
GBW07424	Mo	0.52 ± 0.04	0.51	0.58
	W	1.66 ± 0.10	1.69	1.75
GBW07364	Mo	1.7 ± 0.1	1.65	1.58
	W	0.97 ± 0.11	0.95	1.08
GBW07366	Mo	1.56 ± 0.20	1.63	1.66
	W	15.5 ± 0.8	15.2	16.7

2.7 分析方法评价

2.7.1 方法检出限

在上述仪器工作条件下,以样品全流程空白连续分析 11 次,测定值的 3 倍标准偏差为方法检出限^[29],获得 B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W 的方法检出限分别为 0.66、0.096、0.78、0.11、0.15、0.29、0.27 $\mu\text{g/g}$ 。

2.7.2 方法准确度和精密度

选取土壤、水系沉积物标准物质平行测定 11 次,各元素测定平均值均在标准值的正常波动范围内,准确度 ΔlgC 小于 0.05,相对标准偏差 (RSD) 在 2.1% ~ 7.5% 之间,均小于 10% (表 2)。符合《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014) 要求,说明本方法的准确度好、精密度高,测定数据稳定。

表 2 标准物质中各元素测定结果

Table 2 Analytical results of each element in standard samples

标准物质 编号	元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定平均值 ($\mu\text{g/g}$)	ΔlgC	RSD (%)
GBW07978	B	39 ± 3	35.9	-0.040	3.9
	Ge	1.39 ± 0.06	1.47	0.024	2.1
	Br	8.5 ± 0.5	7.99	-0.027	4.3
	Mo	0.68 ± 0.03	0.64	-0.026	7.5
	Sn	3.4 ± 0.2	3.28	-0.016	3.2
	I	3.49 ± 0.15	3.61	0.015	2.3
	W	2.1 ± 0.3	1.95	-0.032	4.6
GBW07980	B	85 ± 4	80.8	-0.022	4.2
	Ge	2.3 ± 0.3	2.57	0.048	2.8
	Br	3.3 ± 0.3	3.68	0.047	5.9
	Mo	12.2 ± 0.6	13.5	0.044	6.3
	Sn	411 ± 36	398.2	-0.014	4.1
	I	3.42 ± 0.17	3.35	-0.009	3.1
	W	164 ± 9	179.0	0.038	4.4
GBW07309	B	54 ± 6	58.4	0.034	3.2
	Ge	1.3 ± 0.2	1.37	0.023	2.2
	Br	1.2 ± 0.3	1.28	0.028	3.9
	Mo	0.64 ± 0.11	0.68	0.026	5.8
	Sn	2.6 ± 0.4	2.71	0.018	2.6
	I	0.63 ± 0.09	0.57	-0.043	4.1
	W	1.8 ± 0.2	1.69	-0.027	6.3
GBW07384	B	10.4 ± 1.0	9.61	-0.034	2.7
	Ge	1.79 ± 0.10	1.71	-0.020	5.4
	Br	3.7 ± 0.5	3.82	0.014	6.3
	Mo	2.59 ± 0.15	2.88	0.046	3.9
	Sn	5.19 ± 0.41	4.87	-0.028	3.2
	I	2.95 ± 0.36	3.14	0.027	4.2
	W	4.73 ± 0.27	4.87	0.013	3.5

选择松嫩盆地西缘及大兴安岭盆山结合关键带区域地质调查样品 5 件 (编号 S1 ~ S5),在本方法测定结果的基础上,加入与样品中各元素测定结果相当的标准溶液,进行全流程回收试验 (表 3),7 种元素的样品加标回收率均在 88.5% ~ 119.5% 之间,符合痕量分析的加标回收率 (70% ~ 130%)^[30] 要求。

表 3 加标回收实验结果

Table 3 Recovery tests of the method

样品编号	元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收率 (%)
S1	B	29.3	30	58.2	96.3
	Ge	1.52	2	3.42	95.0
	Br	3.31	4	7.44	103.3
	Mo	0.77	1	1.68	91.0
	Sn	4.33	4	7.94	90.3
	I	0.96	1	1.89	93.0
	W	1.98	2	4.12	107.0
S2	B	27.2	30	56.6	98.0
	Ge	1.44	2	3.63	109.5
	Br	5.24	5	9.77	90.6
	Mo	0.71	1	1.65	94.0
	Sn	12.3	10	21.6	93.0
	I	1.64	2	3.66	101.0
	W	2.08	2	3.93	92.5
S3	B	9.78	10	18.9	91.2
	Ge	1.47	2	3.32	92.5
	Br	5.09	5	9.53	88.8
	Mo	0.93	1	2.09	116.0
	Sn	2.89	4	6.56	91.8
	I	3.32	4	7.76	111.0
	W	1.58	2	3.97	119.5
S4	B	9.55	10	21.1	115.5
	Ge	1.43	2	3.52	104.5
	Br	4.84	5	10.7	117.2
	Mo	0.93	1	1.92	99.0

(续表 3)

样品编号	元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收率 (%)
S4	Sn	3.65	4	8.21	114.0
	I	2.45	2	4.73	114.0
	W	1.43	2	3.74	115.5
S5	B	15.4	20	33.1	88.5
	Ge	1.43	2	3.28	92.5
	Br	4.89	5	9.76	97.4
	Mo	0.83	1	1.77	94.0
	Sn	3.67	4	7.98	107.8
	I	3.21	4	7.69	112.0
	W	1.36	2	3.7	117.0

2.7.3 与文献相同方法和不同方法的对比

将本方法分别与文献相同方法、文献不同方法(表 4)测定结果进行对比,与文献相同方法(ICP – MS)尚未发现有测定 Br 的相关数据,其他 6 种元素的检出限、相对标准偏差(RSD)接近;与文献不同方法(ICP – OES、极谱法、AFS)对比发现,B、Sn 检出限明显更低,Ge、I、W 检出限略高,但符合规范要求。总结认为:一是文献相同与不同方法测定元素种类不如本文方法全面,相同方法测定 Br 文献数据不足;二是本文方法整合了多种配套方法,既可作为测试方法,也可作为比对方法,更具实用性。

2.7.4 厚覆盖区地质调查样品分析与比对

选择松嫩盆地西缘及大兴安岭盆山结合关键带

表 4 本文方法与文献相同和不同方法的对比

Table 4 Comparison of analytical results of elements determined with the same method and different methods in the literatures

分析元素	前处理方法	分析方法	检出限($\mu\text{g/g}$)							RSD (%)
			B	Ge	Br	Mo	Sn	I	W	
7 种元素(本文方法)	碱熔	ICP – MS	0.66	0.096	0.78	0.11	0.15	0.29	0.27	2.1 ~ 7.5
B、Ge、Mo、Sn、I、W ^[14]	碱熔	ICP – MS	0.57	0.092	–	0.13	0.11	0.22	0.3	0.99 ~ 5.9
B、Ge、Sn、I ^[24]	碱熔	ICP – MS	0.92	0.09	–	–	0.29	0.1	–	1.49 ~ 4.94
B、Sn ^[2]	–	原子发射光谱	3.6	–	–	–	0.63	–	–	6.0 ~ 12.0
Mo、W ^[31]	碱熔	极谱	–	–	–	0.141	–	–	0.104	3.37 ~ 4.06
Mo、W ^[32]	碱熔 – 离子交换	ICP – OES	–	–	–	11	–	–	15	1.1 ~ 2.3
Ge ^[33]	酸溶	AFS	–	0.037	–	–	–	–	–	4.0 ~ 7.1
Br、I ^[8]	酸溶	ICP – MS	–	–	0.21	–	–	0.15	–	1.2 ~ 5.0
I ^[34]	酸溶	ICP – MS	–	–	–	–	–	0.012	–	4.88 ~ 9.19
Br ^[7]	粉末压片	XRF	–	–	0.61	–	–	–	–	3.1 ~ 4.7

区域地质调查样品 10 件(编号 S1 ~ S10)进行测定,从平行分析 11 次的结果(表 5)可以看出,相对偏差小于 10%,精密度较好,满足日常测试要求。

另以本文方法和 DZ/T 0279—2016 相关标准方法进行分析比对(表 6),本文方法 B 测定值相对较低,可能由于 B 与强碱作用生成硼酸盐,并发生水解生成 B(OH)₃沉淀,使结果偏低,标准方法的准确度较好于本文方法,但精密度略差于本文方法。Sn 测定的标准方法为原子发射光谱法,粉末固体进样避免了 Sn 在溶样过程中分解不完全,同时避免了试剂污染。本文方法采用碱熔使溶样较为完全,但基体效应和空白不可避免,从测定结果比较来看,本文方法的检出限更低。Br 测定的标准方法为 XRF 法,准确度和精密度较好于本文方法。本文方法由于碱熔样品,虽经过阳离子交换树脂吸附了大量阳离子,但还存在部分基体干扰以及空白。另外,采用 XRF 法测定较低含量的 Br(2μg/g 以下),结果不稳定,重复性较差,而采用本文方法测定较低含量的 Br,结果较好,弥补了 XRF 法的不足。Ge、Mo 测定的标准方法为酸溶 ICP-MS 法,相比之下流程简易、空白低,其准确度与本文方法相近,精密度较好于本文方法。I 测定的标准方法为半熔 ICP-MS 法,空白较高,通过加入乙醇增强 I 的信号响应强度,灵敏度较高,准确度、精密度和本方法相近。W 测定的标准方法为碱熔 ICP-MS 法,该方法经阳离子树脂交换分离后,基体效应和空白明显小于标准方法,其准确度和精密度优于标准方法。

综上所述,分析结果都能满足《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258—2014)要求,在方法评价上各具优势,能够很好地形成互补。

表 6 本法与标准方法的准确度和精密度对比

Table 6 Comparison of accuracy and precision between this method and the standard method

元素	GBW07978							GBW07980						
	标准值 (μg/g)	本方法(n=11)			对比方法(n=11)			标准值 (μg/g)	本方法(n=11)			对比方法(n=11)		
		测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)	测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)		测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)	测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)
B	39 ± 3	35.9	-0.04	3.9	40.2	0.013	5.3	85 ± 4	80.8	-0.022	4.2	92.4	0.036	3.8
Ge	1.39 ± 0.06	1.47	0.024	2.1	1.44	0.015	0.8	2.3 ± 0.3	2.57	0.048	2.8	2.19	-0.021	1.3
Br	8.5 ± 0.5	7.99	-0.027	4.3	8.76	0.013	2.2	3.3 ± 0.3	3.68	0.047	5.9	3.45	0.019	1.3
Mo	0.68 ± 0.03	0.64	-0.026	7.5	0.67	-0.006	3.6	12.2 ± 0.6	13.5	0.044	6.3	11.3	-0.032	2.1
Sn	3.4 ± 0.2	3.28	-0.016	3.2	3.54	0.018	3.8	411 ± 36	398.2	-0.014	4.1	426	0.016	4.4
I	3.49 ± 0.15	3.61	0.015	2.3	3.41	-0.01	1.7	3.42 ± 0.17	3.35	-0.009	3.1	3.69	0.033	3.7
W	2.1 ± 0.3	1.95	-0.032	4.6	2.29	0.038	5.0	164 ± 9	179	0.038	4.4	158.3	-0.015	5.2

表 5 实际样品测定结果

Table 5 Analytical results of real samples

样品 编号	元素	测定值 (μg/g)	RSD (%)	样品 编号	元素	测定值 (μg/g)	RSD (%)
S1	B	30.23	3.08	S6	B	25.1	1.65
	Ge	1.25	2.24		Ge	1.43	2.09
	Br	3.77	1.32		Br	5.72	5.70
	Mo	0.91	5.98		Mo	1.04	2.98
	Sn	4.21	9.44		Sn	4.13	9.21
	I	1.22	3.56		I	3.28	3.65
S2	W	2.15	6.05		W	1.54	4.03
	B	27.5	8.67	S7	B	22.4	4.67
	Ge	1.46	1.76		Ge	1.31	2.98
	Br	4.37	1.14		Br	5.03	5.88
	Mo	0.71	8.28		Mo	0.88	4.98
	Sn	10.2	1.93		Sn	4.02	7.83
S3	I	1.25	4.28		I	3.09	3.60
	W	2.65	7.95		W	1.83	8.21
	B	8.97	2.67	S8	B	28.8	3.64
	Ge	1.28	9.76		Ge	1.60	1.82
	Br	6.04	8.92		Br	6.77	3.46
	Mo	0.84	6.33		Mo	0.76	3.03
S4	Sn	3.09	2.65		Sn	3.62	2.26
	I	3.61	1.23		I	3.33	2.60
	W	1.48	7.21		W	2.50	4.32
	B	12.5	4.28	S9	B	21.1	7.35
	Ge	1.56	2.09		Ge	1.63	4.74
	Br	4.65	4.67		Br	6.13	9.22
S5	Mo	0.75	3.82		Mo	0.82	3.54
	Sn	3.72	6.01		Sn	3.45	2.09
	I	3.11	2.65		I	3.52	3.18
	W	1.32	2.78		W	3.04	6.03
	B	13.8	6.02	S10	B	26.2	7.32
	Ge	1.16	3.02		Ge	1.47	2.44
S5	Br	4.21	4.88		Br	9.02	8.87
	Mo	0.79	4.50		Mo	0.97	6.52
	Sn	3.89	2.89		Sn	4.06	4.59
	I	3.40	1.04		I	3.48	3.85
	W	1.27	5.01		W	2.63	6.77

(续表 6)

元素	GBW07309							GBW07384						
	标准值 (μg/g)	本方法 (n = 11)			对比方法 (n = 11)			标准值 (μg/g)	本方法 (n = 11)			对比方法 (n = 11)		
		测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)	测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)		测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)	测定值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)
B	54 ± 6	58.4	0.034	3.2	57.3	0.026	4.4	10.4 ± 1.0	9.61	-0.034	2.7	9.67	-0.032	4.2
Ge	1.3 ± 0.2	1.37	0.023	2.2	1.28	-0.007	0.6	1.79 ± 0.10	1.71	-0.02	5.4	1.85	0.014	2.4
Br	1.2 ± 0.3	1.28	0.028	3.9	1.32	0.041	6.8	3.7 ± 0.5	3.82	0.014	6.3	3.46	-0.029	1.9
Mo	0.64 ± 0.11	0.68	0.026	5.8	0.61	-0.02	1.7	2.59 ± 0.15	2.88	0.046	3.9	2.52	-0.012	0.9
Sn	2.6 ± 0.4	2.71	0.018	2.6	2.47	-0.022	3.2	5.19 ± 0.41	4.87	-0.028	3.2	5.47	0.023	2.9
I	0.63 ± 0.09	0.57	-0.043	4.1	0.67	0.027	2.8	2.95 ± 0.36	3.14	0.027	4.2	2.89	-0.009	1.6
W	1.8 ± 0.2	1.69	-0.027	6.3	1.96	0.037	6.8	4.73 ± 0.27	4.87	0.013	3.5	4.56	-0.016	3.9

注: B、Sn 为 DZ/T 0279—2016 的第 11 部分,采用粉末进样,交流电弧 - 发射光谱法测定;Ge、Mo 分别为 DZ/T 0279—2016 的第 16、07 部分,采用酸溶 ICP - MS 法测定;Br 为 DZ/T 0279—2016 的第 10 部分,采用粉末压片 XRF 法测定;I 为 DZ/T 0279—2016 的第 24 部分,采用半熔 ICP - MS 法测定;W 为 DZ/T 0279—2016 的第 30 部分,采用碱熔 ICP - MS 法测定。

3 结论

本文采用过氧化钠和氢氧化钠混合试剂碱熔,熔融物提取后,分取溶液使用 732 型阳离子交换树脂静态交换溶液中大量阳离子,利用 ICP - MS 法测定 B、Ge、Br、Mo、Sn、I、W 的含量。通过国家一级标准物质进行方法验证,7 种元素利用 ICP - MS 法测定,发挥了其检出限低、灵敏度高、线性范围宽、干扰离子少的技术优势,方法符合《多目标区域地球化学调查规范(1 : 250000)》(DZ/T 0258—2014)要求。同时,本文方法与 DZ/T 0279—2016 相关标准方法进行比对,方法评价上各具优势,能够很好地形成互补。另分取溶液可采用离子选择电极法进行 F 元素的测定,结果满意。

通过整合多种配套方法,采用一种熔样方法便可测定多种元素,同时减少了试剂用量,降低成本,节约时间,提高了分析效率,这一检测体系在厚覆盖区地球化学调查样品分析中具有广泛的应用前景。

4 参考文献

[1] 王安齐. 多目标地球化学调查样品中 41 种元素分析方案设计与应用[D]. 长春:吉林大学,2014.
Wang A Q. Design and application of 41 element analysis schemes in multi - purpose geochemical survey samples [D]. Changchun:Jilin University,2014.

[2] 龚仓,帅林阳,夏祥,等. 交流电弧直读光谱法快速测定地质样品中银、锡、钼、硼和铅[J]. 理化检验(化学分册),2020,56(12):1320 - 1325.
Gong C,Shuai L Y,Xia X,et al. Rapid determination of silver, tin, molybdenum, boron and lead in geological samples by AC arc direct - reading spectroscopy [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:

Chemical Analysis) ,2020,56(12):1320 - 1325 .

[3] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京:地质出版社,2011:517 - 519(第三分册),536 - 538(第二分册),201 - 206(第一分册).
Editorial board of 《Rock and Mineral Analysis》. Rock and mineral analysis (The fourth edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011, 517 - 519 (Vol. III),536 - 538 (Vol. II),201 - 206 (Vol. I).

[4] 张计东,罗善霞,焦圣兵,等. 地球化学样品中微量锆的分析进展[J]. 冶金分析,2014,34(2):29 - 35.
Zhang J D,Luo S X,Jiao S B,et al. Analysis progress of trace germanium in geochemical samples [J]. Metallurgical Analysis,2014,34(2):29 - 35.

[5] 侍金敏,冯廷建,付鹏飞,等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定金属硫化矿中的稀散元素[J]. 岩矿测试,2019,38(6):631 - 639.
Shi J M, Feng T J, Fu P F, et al. Simultaneous determination of rare elements in metal sulfide ore by microwave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (6):631 - 639.

[6] 杨小斌,张鑫,文嘉明,等. 混合酸溶样氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定土壤中的硒和锆[J]. 化学分析计量,2020,29(5):85 - 90.
Yang X B,Zhang X,Wen J M,et al. Hydride generation of mixed acid - dissolved samples - simultaneous determination of selenium and germanium in soil by atomic fluorescence spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage,2020,29(5):85 - 90.

[7] 赵文志,张填昊,卢兵,等. 粉末压片制样 - 波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中溴氯氟磷硫[J]. 冶金分析,2021,41(4):27 - 33.
Zhao W Z, Zhang T H, Lu B, et al. Determination of

- bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and water system sediments by powder compaction sample preparation - wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(4): 27 - 33.
- [8] 王啸, 展向娟, 高航, 等. 逆王水微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的碘和溴[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(1): 55 - 58.
- Wang X, Zhan X J, Gao H, et al. Microwave digestion of reverse aqua regia - determination of iodine and bromine in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2019, 28(1): 55 - 58.
- [9] 郭晓瑞, 王甜甜, 张宏丽, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中铌钽钨锡[J]. *冶金分析*, 2021, 41(3): 44 - 50.
- Guo X R, Wang T T, Zhang H L, et al. Determination of niobium, tantalum, tungsten and tin in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(3): 44 - 50.
- [10] 冯先进. 电感耦合等离子体质谱分析技术在国内矿石矿物分析中的应用[J]. *冶金分析*, 2020, 40(6): 21 - 36.
- Feng X J. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in the analysis of domestic ores and minerals [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(6): 21 - 36.
- [11] 徐进力, 邢夏, 刘彬, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的痕量钼元素[J]. *质谱学报*, 2018, 39(2): 240 - 249.
- Xu J L, Xing X, Liu B, et al. Determination of trace molybdenum in iron ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(2): 240 - 249.
- [12] 贾维斯 K E, 格雷 A L, 霍克 R S(著). 尹明, 李冰(译). 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997: 160 - 161.
- Jarvis K E, Gray A L, Houk R S(Editor). Yin M, Li B(Translators). *Handbook of inductively coupled plasma - mass spectrometry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1997: 160 - 161.
- [13] 刘崴, 胡俊栋, 杨红霞, 等. 电感耦合等离子体质谱联用技术在元素形态分析中的应用进展[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3): 327 - 339.
- Liu W, Hu J D, Yang H X, et al. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in element speciation analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3): 327 - 339.
- [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锆钼锡碘钨[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 alkali fusion - strong acid cation exchange resin separation - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(7): 52 - 59.
- [15] 杨惠玲, 夏辉, 杜天军, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锡矿石中锡钨钼铜铅锌[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(6): 887 - 892.
- Yang H L, Xia H, Du T J, et al. Simultaneous determination of tin, tungsten, molybdenum, copper, lead and zinc in tin ore by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(6): 887 - 892.
- [16] 宋伟娇, 代世峰, 赵蕾, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定煤中的硼[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(3): 327 - 331.
- Song W J, Dai S F, Zhao L, et al. Determination of boron in coal by microwave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(3): 327 - 331.
- [17] 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 rock by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(5): 423 - 426.
- [18] 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. Simultaneous determination of trace amounts of iodine, bromine, selenium, and arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry I. The influence of different media and different anion forms on the determination signal [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(3): 161 - 166.
- [19] 黄光明, 窦银萍, 张静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. *岩矿测试*, 2008, 17(1): 25 - 28.
- Huang G M, Dou Y P, Zhang J M, et al. Simultaneous determination of boron, bromine and iodine in groundwater by inductively coupled plasma mass

- spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 17(1): 25-28.
- [20] Makishima A, Nakamura E, Nakano T. Determination of boron in silicate samples by direct aspiration of sample HF solutions into ICP-MS[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69: 3754-3759.
- [21] Al-Ammar A S, Reitznerova E, Barnes R M. Feasibility of using beryllium as internal reference to reduce nonspectroscopic carbon species matrix effect in the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICPMS) determination of boron in biological samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999, 54: 1813-1820.
- [22] 程仕群, 朱文亮, 占文慧, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定酱油中硼含量[J]. *食品与机械*, 2013, 29(5): 99-100, 248.
- Cheng S Q, Zhu W L, Zhan W H, et al. Determination of boron in soy sauce by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2013, 29(5): 99-100, 248.
- [23] 赵立凡, 唐宏兵, 欧阳运富, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定那曲肝素钙中痕量硼[J]. *药物分析杂志*, 2012, 32(10): 1842-1844.
- Zhao L F, Tang H B, Ouyang Y F, et al. Determination of trace boron in natreheparin calcium by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2012, 32(10): 1842-1844.
- [24] 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.
- [25] 靳兰兰, 王秀季, 李会来, 等. 电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 1-14.
- Jin L L, Wang X J, Li H L, et al. Progress in inductively coupled plasma mass spectrometry technology and its application in metallurgical analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 1-14.
- [26] 姚海云, 谭靖, 郭冬发, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定高纯石英中痕量硼[J]. *质谱学报*, 2004, 25(2): 77-83.
- Yao H Y, Tan J, Guo D F, et al. Determination of trace boron in high purity quartz by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(2): 77-83.
- [27] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 146.
- Li B, Yang H X. Principle and application of inductively coupled plasma mass spectrometry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 146.
- [28] 郝原芳, 刘新, 宋丽华, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铅合金中的微量杂质元素镉和锡[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(4): 378-383.
- Hao Y F, Liu X, Song L H, et al. Determination of trace impurity elements cadmium and tin in lead alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 378-383.
- [29] 唐碧玉, 施意华, 杨仲平, 等. 灰化酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中的镓锆铟[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 371-378.
- Tang B Y, Shi Y H, Yang Z P, et al. Determination of gallium, germanium and indium in coal by ashing acid dissolution-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 371-378.
- [30] 张杰芳, 闫玉乐, 夏承莉, 等. 微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 46-51.
- Zhang J F, Yan Y L, Xia C L, et al. Determination of Cr(VI) in coal ash by microwave alkaline digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 46-51.
- [31] 贾玉萍, 王湘玲, 肖建平. 改进的极谱法测定化探样品中的钨钼[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(5): 494-496.
- Jia Y P, Wang X L, Xiao J P. Determination of tungsten and molybdenum in geochemical exploration samples by improved polarography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(5): 494-496.
- [32] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 碱熔-离子交换树脂分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨钼矿石中的钨、钼、硼、硫和磷[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(9): 1030-1034.
- Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of tungsten, molybdenum, boron, sulfur and phosphorus in tungsten molybdenum ores by alkali fusion-ion exchange resin separation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(9): 1030-1034.
- [33] 何海洋, 曲少鹏, 黄钢, 等. 氢化物发生-原子荧光光

谱法测定稀土矿石中的锆[J]. 稀土,2019,40(2): 113 – 119.

He H Y, Qu S P, Huang G, et al. Determination of germanium in rare earth ores by hydride generation – atomic fluorescence spectrometry [J]. Rare Earths, 2019,40(2):113 – 119.

[34] 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 soil sediments and rocks by closed acid dissolution – hydroxylamine hydrochloride reduction ICP – MS method[J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38 (6):734 – 740.

Determination of Boron, Germanium, Bromine, Molybdenum, Tin, Iodine and Tungsten in Geochemical Survey Samples by ICP – MS with Alkali Fusion – Cation Exchange Resin Separation

ZHANG Yuan, WANG Wen – dong, LU Bing, ZHAO Wen – zhi, YANG Yuan, LV Sheng – nan
(Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Centre, China Geological Survey, Harbin 150086, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The sample pretreatment is simple and quick, which is suitable for the analysis of 7 elements in geochemical survey samples in a thick coverage area.
- (2) The optimized analysis conditions improve the accuracy and precision of the method.
- (3) This method can be used to improve the analysis efficiency by integrating six supporting analysis methods, and the advantages and disadvantages between this method and the standard methods are discussed.

ABSTRACT

BACKGROUND: Multi – target geochemical mapping is one of the most important basic regional tasks in multi – target regional geochemical surveys. In order to better reflect changes in the geochemical background, analytical methods are required to have higher accuracy and precision, and lower detection limits. Elements B, Ge, Br, Mo, Sn, I, and W in geochemical survey samples are mainly prepared and determined by smelting ore individually or in groups. The analysis procedure is long and involves 6 methods.

OBJECTIVES: In order to integrate 6 supporting analysis methods, optimize analysis conditions, and improve the accuracy and precision of the method.

METHODS: The mixed reagent of sodium peroxide and sodium hydroxide was used for alkali fusion. Citric acid was added to the solution. Cation exchange resin was used for static exchange for 2 – 3 hours to remove a large amount of cations in the solution and reduce matrix interference. B, Ge, Br, Mo, Sn, I, and W were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry.

RESULTS: The detection limits of B, Ge, Br, Mo, Sn, I, and W were 0.66, 0.096, 0.78, 0.11, 0.15, 0.29, and 0.27μg/g, respectively. Relative standard deviation (RSD, $n = 12$) was between 2.1% and 7.5%, which were all less than 10%.

CONCLUSIONS: The method is simple, rapid and low – cost, and its precision and accuracy meet the requirements of 《Specification of multi – purpose regional geochemical survey (1 : 250000)》(DZ/T 0258—2014). It can quickly and accurately determine B, Ge, Br, Mo, Sn, I, W in geochemical survey samples in a thick coverage area.

KEY WORDS: geochemical survey samples; sodium peroxide – sodium hydroxide alkali fusion; citric acid; cation exchange resin; inductively coupled plasma – mass spectrometry