

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 Guo - yun, TANG Pei - ying, ZHANG Jie, 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.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201805070055】

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

阳国运, 唐裴颖, 张洁, 战大川, 覃盛, 何雨珊

(广西壮族自治区地质矿产测试研究中心, 广西南宁 530023)

摘要: 在多目标的配套方法中, 硼、碘、锡、锆四个元素的分析涉及三个配套方法, 发射光谱法测定硼、锡, 原子荧光光谱法测定锆, 分光光度法或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定碘, 分析成本高、检测效率低。本文建立了一种 ICP-MS 同时测定地球化学样品中硼、碘、锡、锆的方法。样品用过氧化钠熔矿, 使难熔元素锡分解完全, 熔盐经水提取后加入铍内标, 再用阳离子交换树脂分离大量钠盐及大部分阳离子, 保证了盐分满足质谱测定的要求。方法检出限分别为硼 0.92 μg/g、碘 0.10 μg/g、锡 0.29 μg/g、锆 0.09 μg/g, 满足多目标测试要求。用国家一级标准物质验证, 测定值与认定值一致, 相对标准偏差(RSD, $n=12$) ≤ 5%, 适用于批量地球化学样品中硼、碘、锡、锆的测定, 样品处理过程简便, 检测效率高。

关键词: 碱熔; 阳离子树脂分离; 电感耦合等离子体质谱法; 硼; 碘; 锡; 锆

要点:

- (1) 采用阳离子交换树脂吸附大量阳离子。
- (2) 优化实验条件, 提高测定效率及准确度。
- (3) 整合配套方法, 实现 ICP-MS 同时准确测定地球化学样品中的硼碘锡锆。

中图分类号: O657.63; O611.5 **文献标识码:** A

硼、碘、锆是生物体中都存在的重要元素, 与生物体的正常代谢活动密切相关, 对生物生命的延续起到促进作用, 碘、锆也是有利于人体健康的微量有益元素, 此外碘、锡在地质上还是重要的找矿标志元素。伴随着多目标地球化学调查工作的深入开展, 快速、准确地检测地球化学样品中的硼、碘、锡、锆对优质农业发展或地质找矿方面均具有重要的指导意义。

碘的测定主要采用催化-分光光度法^[1]或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 其中催化光度法测定碘的线性范围较窄为 0.5 ~ 5 μg/g, 对含量高于 5 μg/g 的样品需重新稀释测定, 分析过程繁琐, 需严格掌握温度条件等才能获得满意结果。质谱法需用 732 阳离子交换树脂除去钠盐, 操作相对简单, 线性范围宽。两种测定方式的熔矿均采用碳酸钠-氧化钡混合熔剂半熔, 空白略高, 如用氨水密闭溶矿

的方式可以进一步降低方法的检出限, 提高测定的精密度。目前实验室常用这几个方法进行地球化学样品中碘的检测, 结果也令人满意, 但碘的前处理过程单独进行, 效率有待提高。微量硼的检测有固体粉末发射光谱法^[2]、ICP-OES 法^[3]、酸溶-ICP-MS 法^[4]等, 硼的酸溶法则需加甘露糖醇或磷酸^[4-5], 以免造成硼的损失, 但保护剂的加入对后续的分离或仪器测定不利。锡的检测可以采用高压密闭或微波消解, 但方法的效率不高。目前配套方法中硼、锡主要采用粉末发射光谱法^[2]进行测定, 电弧直读快速光谱法的灵敏度高、快速、分析成本低, 但由于固体进样方式的波动, 分析结果受摄谱过程影响较大, 测定结果的稳定性及检测质量有待进一步提高。锆单独测定主要采用氢氟酸+硝酸+高氯酸+磷酸溶矿体系或氢氟酸+硝酸+高氯酸+硫酸溶矿体系, 原子荧光光谱法^[6-7]或酸溶-ICP-MS

收稿日期: 2018-05-07; 修回日期: 2018-12-12; 接受日期: 2019-01-01

作者简介: 阳国运, 高级工程师, 从事岩矿测试工作, 主要从事 ICP-OES 及 ICP-MS 检测。E-mail: 731757094@qq.com。

法^[8]测定。原子荧光光谱法测定锗的灵敏度略低,线性范围窄,酸度及测定温度均会影响结果的稳定性,较适合单元素的测定。质谱法的灵敏度较高,但由于双电荷及多离子干扰的存在,需考虑其干扰水平,含稀土高时还需做干扰校正,锗的准确度略差。

目前多目标配套方法中硼、碘、锡、锗的检测涉及三个方法,在检测效率或准确度方面有待提高,我国很多实验室在这方面作了较多的研究。ICP-MS法分别测定硼、碘、锡、锗已有了相应的标准或文献,但由于熔矿方式的不同,均为单独测定,也尚未有此四元素同时测定的相关报道。本文采用过氧化钠熔矿,整合原有的三个配套方法,用732强酸性阳离子交换树脂吸附大量的钠盐,同时吸附了钾、铁、铝、钙、镁、锰、钛及稀土元素等阳离子,减少了测定干扰,通过对熔剂、络合剂的加入、树脂的加入、内标加入方式、测定介质等实验条件的优化,实现了采用ICP-MS同时、准确测定地球化学样品中的硼、碘、锡、锗。

1 实验部分

1.1 仪器与工作参数

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoScientific公司),主要参数如下:RF功率1150W;等离子气流量15.0L/min;辅助气流量1.0L/min;雾化气流量1.0L/min;进样泵流速为30r/min;进样冲洗时间20s;扫描方式为跳峰;单元素积分时间为1s。

1.2 主要试剂

过氧化钠、柠檬酸、氨水、盐酸、过氧化氢,均为分析纯,实验用水为超纯水。

732型阳离子交换树脂:在交联为7%的苯乙烯-二乙烯共聚体上带磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的阳离子交换树脂(可循环使用,用过的树脂先用5倍树脂体积的2mol/L盐酸滤洗,再用超纯水洗至中性备用)。

1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼、锡、锗标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 碘标准溶液(用高碘酸钾固体配制,碱性介质),1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铟内标溶液(用氨水及过氧化氢溶解)。以上标准溶液用时稀释到0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品预处理

称取样品0.4000g于刚玉坩埚中,用塑料勺加入2.0g过氧化钠,坩埚置于预热至500 $^{\circ}\text{C}$ 的耐火板

上放置5min,再转移至马弗炉中,升温至750 $^{\circ}\text{C}$,保温10min,取出后稍冷,坩埚移入100mL聚四氟乙烯烧杯中,加入80mL热水(约80 $^{\circ}\text{C}$)提取,加入0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铟内标溶液5.00mL,搅拌均匀,取出坩埚,得待测液。

1.3.2 测定液制备

边搅拌边分取3.5mL待测液于30mL聚四氟乙烯坩埚中,加入0.8%柠檬酸溶液2.5mL,摇匀,再加入2.5~3g阳离子树脂,摇匀后于振荡器上振荡15min,加入8mL水,继续于振荡器上振荡20min,得测定液。

1.3.3 混合标准母液的配制

在100mL聚四氟乙烯烧杯中加入2.0g过氧化钠,加50mL水摇匀,加入适量的硼、碘、锡、锗标准溶液及5.00mL 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铟内标,加水至85mL搅匀,配制成硼、碘、锡、锗的混合标准母液,各元素浓度如表1。

表1 硼、碘、锡、锗混合标准母液的配制

Table 1 Mixed standard solution of boron, iodine, tin, germanium

元素	标准系列(ng/mL)								
	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	
B	0.0	20.0	40.0	100.0	200.0	400.0	600.0	2000.0	
I	0.0	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	60.0	200.0	
Sn	0.0	4.0	8.0	20.0	40.0	80.0	120.0	400.0	
Ge	0.0	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	60.0	100.0	

1.3.4 工作曲线绘制

将硼、碘、锡、锗混合标准母液采用测定液制备方法制成标准系列工作液。

2 结果与讨论

2.1 络合剂的加入及溶液分取方式

硼、碘、锗在强碱性溶液中以阴离子形式存在不被阳离子交换树脂所吸附,而锡则部分被阳离子交换树脂所吸附,实验发现经过0.5%~1.0%的柠檬酸或酒石酸络合溶液中的锡,则不再被树脂吸附,考虑到柠檬酸还原性略弱,最终选用柠檬酸,以免还原高碘酸根。实验过程中还发现有少量硼、碘、锡、锗与铁镁等共沉淀,仅分取清液会导致部分样品的测定结果偏低,为了消除共沉淀的影响,采用边搅拌边分取的方式,保证结果的可靠性。按边搅拌边分取的方式分取溶液,一份加柠檬酸络合,第二份不加柠檬酸络合,第三份直接分取清液加柠檬酸络合,然后加入树脂,按1.3节制备好待测液,于质谱仪上测

定,以锡的认定值回收率作图。结果如图1所示,沉淀会吸附少量锡,络合剂的加入也可使溶液中的锡不被树脂吸附,本文所用方法锡的回收率为95%~104%,表明络合剂的加入及搅匀分取溶液是必要的。

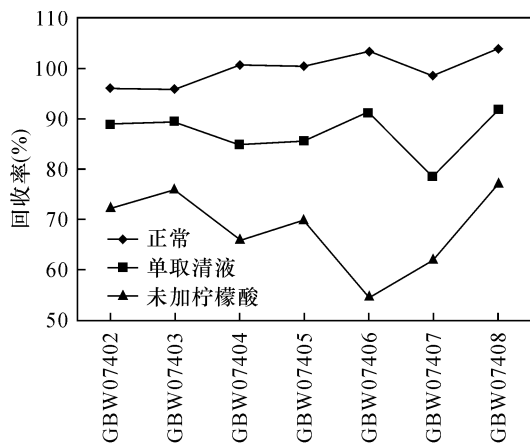


图1 络合剂及分液方式对回收率的影响

Fig. 1 Effect of complexant and liquid separation method on recovery

2.2 树脂的用量

对 ICP-MS 而言,通常要求盐分低于 0.1%,本文用过氧化钠熔矿引入了大量的钠盐,而这四个元素的丰度均不高,直接稀释但检出限难以达到要求。而采用 732 型阳离子交换树脂交换,树脂中的 H^+ 与溶液中的大量钠离子发生交换,进而使盐分降至 0.1% 以下,满足质谱仪测试条件,同时使造岩元素铁、铝、钙、镁等从溶液中分离,减少基体干扰。选取一个样品,按 1.3 节制备待测液的步骤,分别加入不同质量的树脂,摇匀后测定溶液的 pH。如图 2 所示,732 阳离子交换树脂用量为 2.5g 以上时,溶液为弱酸性,离子交换基本完全。本方法加 2.5~3g,树脂过多时,液面较低,易将树脂吸入进样管,影响测定。

2.3 内标的选择及加入方式

选择铼及离子行为与待测元素相近(在碱性溶液中以阴离子形式存在)的硒、碲元素配制混合内标溶液,其中铼浓度为 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$,硒、碲浓度为 $20 \mu\text{g}/\text{mL}$,在不同的仪器条件、不同时间测定硼、碘、锡、锆的计数值与内标元素计数值之比 20 次。实验表明:在 ^{185}Re 、 ^{78}Se 、 ^{126}Te 同位素中, ^{185}Re 与硼、碘、锡、锆在不同实验条件下计数值之比最稳定,且地质样品中铼元素的丰度较低,因此选用 ^{185}Re 作为测定内标。内标法在质谱法中的应用相当广泛,但普遍采用在线三通的方式加入,其内标的作用仅仅局限

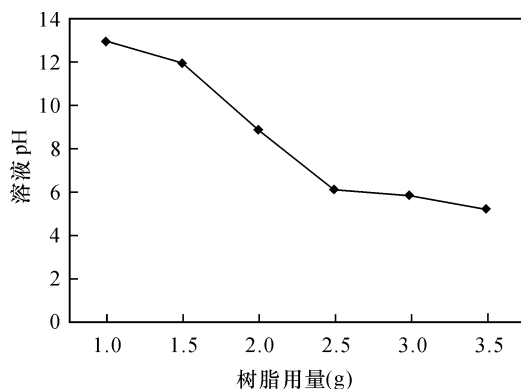


图2 树脂加入量对溶液 pH 的影响

Fig. 2 Effect of the quantity of resin addition on pH

于样品进入雾室后至进入等离子体的后半阶段。本文将内标于样品处理的过程中加入,充分搅匀后则定容体积的误差、分液误差、加液体积误差、蠕动泵进样的波动,甚至极端条件如雾化器轻微的堵塞、溶液的少量泼洒等过程的误差均可有效减少,并且使样品处理过程更加简化,效率更高。按照本实验方法,用国家标准物质 GBW07401 进行 12 次实验,测定时增加在线内标。精密度的测定结果如表 2 所示,表明预先加入内标方式的精密度明显优于在线内标。

2.4 溶剂的选择及加入量

在硼、碘、锡、锆这四个元素中,硼、碘、锆的分解相对容易,用氢氧化钠熔融均可分解,但不能保证锡的完全分解,过氧化钠才是锡的良好熔剂。经过试验发现过氧化钠熔融时还可以将碘氧化到高价态,保证了碘的价态完全一致,避免了不同价态的灵敏度差异带来的误差,氢氧化钠熔矿则不能改变碘的价态。加入过氧化钠的量为样品 5 倍以上即可使样品熔融完全。由于通常过氧化钠颗粒大小不一,加入熔剂量的波动影响低含量样品的检测效果,为了使加过氧化钠的过程尽可能一致及方便,将过氧化钠过 10 目尼龙筛后混匀,用自制塑料勺即可控制加入量为 $2.0 \pm 0.1\text{g}$,从而使试剂空白的影响降到较低水平。

2.5 测定介质的选择

在质谱法测定硼、碘、锡、锆的过程中,记忆效应是不可忽略的因素,文献[3]采用稀氨水消除硼的记忆效应,达到良好的效果。对负一价碘离子而言,记忆效应比硼更严重,通常也用氨水介质测定,在本文条件下,由于熔矿过程中碘被氧化至七价,其记忆效应已降低了很多,在酸性介质中也可以测定。而

表2 不同内标加入方式对标样 GBW07401 的测定效果

Table 2 Effect of different ways of internal standard addition in reference material GBW07401

元素	内标加入方式	测定结果($\mu\text{g/g}$)					相对标准偏差(%)
B	在线内标	47.1	49.3	50.4	46.1	52.4	6.65
		54.6	48.1	51.1	53.3	55.8	
		46.3	47.1				
预先加入	50.1	49.8	51.6	52.1	49.3	2.29	
	50.6	51.3	48.9	49.3	52.3		
	50.8	49.6					
I	在线内标	1.65	2.14	1.86	1.71	1.98	9.01
		1.65	1.74	1.85	1.93	2.02	
		1.96	1.64				
预先加入	1.74	1.88	1.91	1.83	1.69	4.04	
	1.74	1.89	1.86	1.72	1.77		
	1.81	1.78					
Sn	在线内标	5.56	5.76	6.98	6.93	5.62	9.75
		5.84	6.45	6.71	6.87	6.82	
		5.65	5.57				
预先加入	5.71	5.86	6.41	5.69	5.94	4.01	
	6.11	6.34	5.87	6.03	5.98		
	6.17	6.34					
Ge	在线内标	1.26	1.44	1.37	1.18	1.19	9.19
		1.43	1.41	1.45	1.48	1.15	
		1.21	1.39				
预先加入	1.36	1.29	1.31	1.39	1.26	4.16	
	1.29	1.35	1.24	1.37	1.25		
	1.28	1.39					

锡与柠檬酸形成络阴离子后,即能与锑及内标元素铈等稳定存在于稀氨水介质中。最终确定稀氨水为测定介质,以在线三通的方式加入,由于氨水的碘空白值略高,经过实验,采用0.5%~0.8%的氨水效果最好。

2.6 方法检出限和精密度

按照1.3节样品制备方法,全流程处理制备12份空白,以 3σ 计算方法检出限,检出上限为标准曲线最高点。硼、碘、锡、锑检出限分别为 $0.92\mu\text{g/g}$ 、 $0.10\mu\text{g/g}$ 、 $0.29\mu\text{g/g}$ 、 $0.09\mu\text{g/g}$,硼、锑的检出限与多目标要求下限相当(硼 $1\mu\text{g/g}$,锑 $0.1\mu\text{g/g}$),碘、锡的检出限明显优于多目标要求下限(碘 $0.5\mu\text{g/g}$,锡 $0.1\mu\text{g/g}$),也优于文献[4],且本文方法适用样品类型更多,线性范围更宽。

以本法分析国家一级标准样品 GBW07401、GBW07404 和 GBW07454 进行12次测定,从表3测定结果可见本方法的相对标准偏差小于5%,由于本方法是对原有配套方法进行了有效的整合,检测

效率显著提高,精密度明显优于文献[2],是硼、锡传统发射光谱法的有效补充。

表3 精密度实验

Table 3 Precision tests of the method

标准物质编号	元素	12次测定结果($\mu\text{g/g}$)				平均值($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差(%)
GBW07401	B	52.6	48.9	48.49	49.07	49.39	2.59
		51.08	48.99	50.17	49.09		
		48	49.04	49.59	47.69		
I	1.805	1.808	1.729	1.963	1.850	4.29	
	1.856	1.868	1.772	1.999			
	1.767	1.917	1.847	1.868			
Sn	6.112	6.320	6.375	6.458	6.212	2.74	
	6.033	6.521	6.179	6.220			
	6.094	6.058	6.007	6.161			
Ge	1.342	1.377	1.314	1.327	1.345	2.27	
	1.374	1.345	1.405	1.303			
	1.311	1.353	1.326	1.358			
B	97.88	95.67	96.61	97.44	96.64	1.49	
	97.42	95.8	97.77	98.53			
	93.82	95.25	95.01	98.46			
I	8.819	9.473	9.014	10.27	9.122	4.88	
	9.369	9.392	8.865	8.758			
	8.487	9.36	8.749	8.908			
Sn	5.722	5.558	5.549	5.689	5.759	3.15	
	5.701	5.980	5.793	5.500			
	5.701	5.884	5.976	6.051			
Ge	1.914	1.889	1.911	1.860	1.903	3.66	
	1.958	1.836	2.083	1.846			
	1.861	1.869	1.957	1.856			
B	53.78	51.41	51.7	53.1	52.43	1.80	
	53.6	53.05	51.59	52.37			
	53.31	53.01	50.58	51.71			
I	1.45	1.548	1.542	1.646	1.59	4.94	
	1.647	1.741	1.61	1.505			
	1.641	1.62	1.556	1.563			
Sn	2.931	2.862	2.911	2.835	2.882	1.52	
	2.904	2.843	2.950	2.833			
	2.941	2.857	2.884	2.835			
Ge	1.316	1.427	1.415	1.340	1.371	4.38	
	1.476	1.320	1.307	1.311			
	1.366	1.444	1.319	1.405			

2.7 方法准确度

为验证方法的准确、可靠,按照本实验方法,对标准物质 GBW07401~GBW07408、GBW07454~GBW07457 共12个样品进行测定,测定方法的准确度结果如表4所示。方法的相对误差不超过15%,大部分小于10%,准确度满足多目标测定要求。

表4 准确度实验

Table 4 Accuracy tests of the method

标准物质 编号	B			I			Sn			Ge		
	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)
GBW07401	50	49.4	-1.2	1.34	1.32	-1.49	6.1	6.9	8.2	1.8	1.85	2.78
GBW07402	36	35.8	-0.56	1.2	1.23	2.5	3	3.14	4.67	1.8	1.95	8.33
GBW07403	23	24	4.35	1.16	1.1	-5.17	2.5	2.71	8.4	1.3	1.32	1.54
GBW07404	97	99.6	2.68	1.9	1.88	-1.05	5.7	5.75	0.88	9.4	8.83	-6.06
GBW07405	53	51.9	-2.08	2.6	2.65	1.92	18	16.4	-8.89	3.8	3.87	1.84
GBW07406	57	56.1	-1.58	3.2	3.16	1.25	72	67.5	-6.25	19.4	19.4	0
GBW07407	10	11.5	15	1.6	1.73	8.12	3.6	3.36	-6.67	19	18.3	-3.68
GBW07408	54	54.7	1.3	1.27	1.19	-6.3	2.8	2.64	-5.71	1.7	1.84	8.24
GBW07454	54	54.5	0.93	1.31	1.23	-6.11	2.9	3	3.45	1.5	1.6	6.67
GBW07455	52	51	-1.92	1.3	1.4	7.69	2.8	2.64	-5.71	1.1	1.12	1.82
GBW07456	64	64.5	0.78	1.47	1.42	-3.4	4	3.92	-2	1	1.1	10
GBW07457	80	74.5	-6.88	1.83	1.92	4.92	8.7	9.21	5.86	1.2	1.3	8.33

3 结论

建立了过氧化钠熔融,阳离子树脂交换分离,电感耦合等离子体质谱法同时测定地球化学样品中硼、碘、锡、锆的方法。硼、碘、锡、锆检出限分别为 $0.92\mu\text{g/g}$ 、 $0.10\mu\text{g/g}$ 、 $0.29\mu\text{g/g}$ 、 $0.09\mu\text{g/g}$,方法准确度及精密度满足《地质矿产实验测试质量管理规范》要求。方法将原有三个配套方法整合一起,采用了在样品处理过程中加入内标的方式,检测效率及质量明显提高。方法已应用于广西的多目标及土地质量评价项目,分析了十几万件样品,取得了较好的监控效果。本方法进一步研究还可同时测定磷、砷、锑、硒、碲、钨、钼、铋、钽、溴等元素,这一检测体系无疑具有广泛的应用前景。

4 参考文献

- [1] 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].中国无机分析化学,2015,5(4):41-43.
Cheng S M, Wang J, Zhang Y, et al. Method improvement on the determination of iodine in soil by spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(4):41-43.
- [2] 张文华,王彦东,吴冬梅,等.交流电弧直读光谱法快速测定地球化学样品中的银、锡、硼、钼、铅[J].中国无机分析化学,2013,3(4):16-19.
Zhang W H, Wang Y D, Wu D M, et al. Rapid determination of silver, tin, boron, molybdenum and lead in geochemical samples by AC Arc direct-reading spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(4):16-19.
- [3] 黄辉,李本涛,李颖,等.ICP-AES法测定低合金钢中

- 的微量硼[J].化学分析计量,2016,25(1):47-49.
Huang H, Li B T, Li Y, et al. Determination of trace boron in low-alloy steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(1):47-49.
- [4] 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 samples with microwave digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3):327-331.
- [5] 池卫廷.硼测定方法的研究现状[J].职业与健康,2010,26(3):335-338.
Chi W T. Study status of boron determination [J]. Occupation and Health, 2010, 26(3):335-338.
- [6] 赵峰,李瑞仙,祝建国,等.氢化物发生-原子荧光光度法直接测定环境土壤中的痕量锆[J].分析测试技术与仪器,2011,17(1):56-58.
Zhao F, Li R X, Zhu J G, et al. Direct determination of trace germanium in environmental soil by atomic fluorescence spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2011, 17(1):56-58.
- [7] 杨佳,薛瑞,张超.氢化物发生-原子荧光光谱法测定铀矿石中的锆元素[J].中国无机分析化学,2016,6(2):16-19.
Yang J, Xue R, Zhang C. Determination of germanium in uranium ores by hydride-generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(2):16-19.
- [8] 陈波,刘洪青,邢应香.电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锆硒碲[J].岩矿测试,2014,33(2):

192 - 196.

Chen B, Liu H Q, Xing Y X. Simultaneous determination of Ge, Se and Te in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(2): 192 - 196.

[9] 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 - ICPMS [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2002, 21(5): 8 - 12.

Determination of Boron, Iodine, Tin and Germanium in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry

YANG Guo - yun, TANG Pei - ying, ZHANG Jie, ZHAN Da - chuan, QIN Sheng, HE Yu - shan
(Guangxi Geological and Mineral Testing Research Center, Nanning 530023, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Abundant cations were absorbed by cation exchange resin.
- (2) The experimental conditions were optimized to improve the detection efficiency and accuracy.
- (3) A simple, rapid and sensitive method for determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP - MS) was investigated.

ABSTRACT

BACKGROUND: In the multi - objective method, the analysis of four elements of boron, iodine, tin and germanium involves three supporting methods. Boron and tin were determined by Emission Spectrometry, germanium was determined by Atomic Fluorescence Spectrometry, and iodine was determined by Spectrophotometry or Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. The analysis cost is high and the detection efficiency is low.

OBJECTIVES: To establish an easy, highly efficient and precise, low - cost method for determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry.

METHODS: The sample is fused with sodium peroxide to completely decompose the refractory element tin. The molten salt is extracted by water and the internal standard is added, and then the cation exchange resin is used to separate a large amount of sodium salt and most of the cations, ensuring that the salt meets the requirements of mass spectrometry analysis.

RESULTS: The element detection limits were $0.92\mu\text{g/g}$, $0.10\mu\text{g/g}$, $0.29\mu\text{g/g}$, $0.09\mu\text{g/g}$ for boron, iodine, tin and germanium, respectively. The relative standard deviation (RSD, $n = 12$) was smaller than 5%. The method was verified by certified reference materials, and the measured values were consistent with the certified values.

CONCLUSIONS: The method is suitable for the determination of boron, iodine, tin and germanium in batch geochemical samples.

KEY WORDS: alkali fusion; cation resin separation; Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry; boron; iodine; tin; germanium