

文章编号 : 0254 - 5357(2008)02 - 0127 - 10

碘分析方法研究进展

刘 巍, 杨红霞, 李 冰

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要 : 对国内外碘测定的样品前处理方法作了简要回顾, 重点介绍了近 10 年来有关碘的测定方法及碘形态分析的最新研究进展。碘测定方法主要包括容量法、光度法、电化学法、中子活化法、色谱法、原子光谱法以及质谱法等。对测定碘形态的联用技术进行了简要介绍。引用文献 113 篇。

关键词 : 碘 ; 测定方法 ; 形态分析 ; 综述

中图分类号 : O613.44 ; O65 文献标识码 : A

Recent Development of Methods for Iodine Analysis

LIU Wei, YANG Hong-xia, LI Bing

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract : Methods for iodine analysis were reviewed in this paper, mainly including titrimetry, spectrophotometry, electro-chemistry, neutron activation, chromatography, atomic spectrometry and mass spectrometry, etc.. The development in iodine speciation analysis was also briefly introduced. 113 literatures were cited.

Key words : iodine ; determination method ; speciation analysis ; review

碘是具有重要生物效应的微量元素之一, 与人的生长发育、新陈代谢密切相关。在地质找矿上还是重要的标志元素之一。因此碘的研究一直备受关注。碘是一个有多种形态的非金属元素, 具有极强的亲生物性和高活动性, 易氧化还原、易挥发和易吸附等特点。在自然界碘分布广泛, 但有相对富集和相对贫乏的环境。碘可以以游离的元素碘、碘化物、碘酸盐以及甲基碘等多种形式存在, 并通过大气圈、水圈、生物圈和土壤圈不停地循环。碘的这些特性使碘的化学分析具有一定难度: 一是样品处理过程中碘易挥发损失、易引入各种污染; 二是有些生态环境物质中碘含量极低, 需要检测能力强方法技术。因此尽管碘有多种分析方法, 但碘仍然被认为是比较难测的元素之一^[1], 尤其是植物样品中超痕量碘的分析。目前有些标准参考物质中也缺乏碘的定值^[2]。

目前碘总量的测定方法很多, 常用的有容量法、催化比色法、离子选择性电极法、X 射线荧光光谱法、阴极溶出伏安法、离子色谱法、中子活化法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等。近年来又出现了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。本文着重介绍近年来有关碘的分析方法进展。

目前碘的形态分析逐渐受到人们的关注。有关碘的形态分析多采用联用的技术, 需要准确的分离技术和精密的检测仪器, 相关内容本文也作了简要介绍。

1 样品前处理

碘的不同形态以及易挥发、易污染等因素使碘的分析复杂化, 因此如果处理不当, 测定的准确性和重现性会受到极大影响。碘是多价态元素(0、

收稿日期 : 2007-05-12 ; 修订日期 : 2007-10-20

基金项目 : 国家自然科学基金项目资助(40773048)

作者简介 : 刘巍 (1981 -) , 女, 天津市人, 硕士研究生, 从事分析化学应用技术研究。E-mail : hattieliu@126.com。

-1、+5、+7),在不同介质和条件下具有多种形态,其行为也大不相同。如碘化氢,在室温状态下将呈气态而挥发, I⁻ 在空气中很容易被氧化为游离碘而损失。所以如何正确处理样品以及选择测定溶液的介质是准确测定样品中全碘的关键。

目前有关碘样品分析的前处理方法有多种,主要可分为酸消化法、碱全熔法或半熔法、碱灰化法、热解法等。样品类型不同采用的前处理方法不同,如血样、尿样以及人发等生物样品,通常采用酸消解^[3-5]。曾有人对尿碘的酸消化和碱消化法进行比较^[6],认为酸消化法样品处理时间短,操作更为简便。王欣等^[7]在砷铈催化反应基础上对样品前处理方法进行了改进,提出了单用氯酸法对血清中碘的测定,方法具有试剂与样品用量少、样品消化速度快、操作方便等优点。文献[4]用艾斯卡试剂半熔法处理血清、尿、头发样,解决了基体干扰问题。

地质样品中卤素的测定通常采用艾斯卡试剂半熔法处理,然后用热水提取烧结物中的阴离子^[8]。李冰等^[9-10]采用碳酸钠和氧化锌熔剂半熔法处理土壤、沉积物等地质样品,用水提取待测定元素,并用强酸性阳离子交换树脂分离熔剂中大量金属阳离子,研究了用 ICP-MS 法同时测定水提取液中溴、碘、硒、砷等阴离子的可行性。结果表明,以阴离子形式与钠等大量阳离子分离的分析元素,可采用低稀释倍数在高灵敏度的 ICP-MS 仪器上直接同时测定这几个元素,使方法灵敏度以及分析效率显著提高。该样品处理方法比较简单,采用碱性介质使 ICP-MS 测定碘的信号保持稳定。

李冰等^[11]提出的稀氨水封闭溶样法是痕量碘样品处理的一个非常实用的新方法,方法具有简单、快速、试剂用量少、空白低、不易挥发损失和污染的特点,非常适合于土壤、沉积物以及植物等样品中痕量碘的分析,但该方法不适合于岩石样品中碘的分解,岩石标准物质系列的碘分析结果显著偏低。

热解法(Pyrohydrolysis)在地质样品中碘等卤素的分析中有较多的应用^[12-14]。该法是将固体粉末样品和一定的助熔剂(五氧化二钒、铜、钨酸钠、氧化铋、锡粉、铁粉等)混合放置在铂金坩埚或瓷舟中,然后放置到一个管式炉中,通入载气(氧气)加热,使样品中的卤素(F、Cl、Br、I)以及硫等挥发性元素释放出来并被载入到冷凝管中冷凝,用一定的吸收液(水、NaOH 溶液)将其吸收。该方法具有样品分解完全、能分离富集、空白较低的特点。

用碱灰化法处理食物等有机物含量高的样品也有报道,一般选择碳酸钾等碱性物质固定碘,硫酸锌等作为助灰化剂。用高温破坏有机物质,使碘全部转化为碘化钾,然后用水溶解。灰化温度一般在 450~650℃。杨昭毅等^[15]选择碳酸钾固定碘蛋中的碘,硫酸锌作助灰化剂,饱和硝酸钾及过氧化氢作助氧化剂,使有机碘在碳化过程中全部转化为高碘氧化物,且使有机物的还原能力降到最低程度,然后用热水溶解,上层清液再采用二氧化碳溶剂浮选吸光度法测定。微波溶样具有快速、污染少等优点,所以在生物样品的前处理中也有报道^[16]。

通常对于痕量碘的分析,如果分析方法本身灵敏度不够或有干扰因素,往往需要在样品制备中采用一些分离富集方法。比如在稀酸溶液中加入 AgNO₃使 I⁻ 沉淀,从而与基体分离。利用碘的挥发性进行蒸馏,然后用碱液吸收挥发出来的碘^[17],起到分离富集的作用。

随着样品前处理技术的不断发展,溶剂萃取^[18]、浮选法等^[19]在原有处理方法上也有所改进,使前处理变得更加简便,缩短了样品处理时间。

2 容量法

容量法是测定碘的一个重要方法。对于高含量碘的测定,容量法具有流程简单、快速、准确性好的特点,可应用于多种样品。硫代硫酸钠滴定法和银量法是碘的经典滴定方法,在智利硝石、海藻、油田水及一些含碘产品中仍广为采用。薛宏基等^[18]利用硫代硫酸钠滴定法对食品中的碘含量进行测定,取得了满意的结果,线性范围为 0~4 μg/mL。银量法的灵敏度稍差,多用于碘含量较高的样品;但在大量氯离子和适量的溴离子共存时,也可直接用 AgNO₃标准溶液滴定碘离子^[20]。在 HAc-NaAc 缓冲液中用 AgNO₃标准溶液滴定碘离子,交流示波极谱作为指示终点的方法也有应用^[19]。

3 光度法

利用光度法测碘主要有碘淀粉比色法、有机试剂光度法、催化光度法等。由于其仪器比较简单,易操作,测定范围比较宽,目前应用还比较广泛。

3.1 碘淀粉比色法

碘淀粉比色法是测碘的一个经典方法,其选择性好、操作简单,但显色反应不够稳定,灵敏度受多

种因素的影响。王晓东^[21]建立了无需消除过量氧化剂的 H_2O_2 氧化比色法,该法可应用于加 KI 碘盐的定量检测,最低检出浓度为 $3 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。李春娟等^[22]采用 KOH 固定碘,分步浓缩样液后,用高温干法灰化将有机碘全部转化为无机碘,利用碘淀粉比色法测定了饮料中碘。方法简便、易行。

3.2 有机试剂光度法

可用的有机类显色剂有偶氮类显色剂、三苯甲烷类等。唐宁莉^[23]利用在 H_2SO_4 介质中, KBr 存在下, IO_3^- 氧化丁基罗丹明 B 使之褪色,褪色程度与 IO_3^- 的量有关,据此建立了测定碘的方法,最大吸收波长为 560 nm ,碘浓度在 $0 \sim 400 \mu\text{g}/\text{L}$ 与丁基罗丹明 B 褪色程度呈线性关系,表观摩尔吸光系数为 $9.27 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该方法可在室温进行,操作简单,可用于测定加碘食盐中碘含量。韩长秀^[24]同样根据在酸性介质中, KBr 存在下, IO_3^- 能氧化偶氮胂 III 使之褪色,且褪色程度与 KIO_3 的存在量呈线性关系,建立了分光光度法测定微量碘的方法。该方法最大吸收波长为 533 nm ,碘含量在 $0 \sim 0.8 \mu\text{g}/\text{mL}$ 符合比尔定律,检出限为 $8.38 \text{ ng}/\text{mL}$ 。此外还有利用铬黑 T^[25]、萘酚绿 B^[26]、铍试剂 III 等^[27]有机试剂为显色剂的光度法测定碘含量。

3.3 催化光度法

催化光度法是测碘的重要方法之一。 $\text{Ce(IV)} - \text{As(III)}$ 体系空白反应慢、灵敏度高、干扰少、准确性好、容易掌握,应用广泛,操作中有用番木鳖碱作抑制剂和显色剂^[28],测定范围为 $0 \sim 4 \text{ ng}/\text{mL}$ 。在催化比色法中利用催化动力学光度法测碘的研究较多。吴淑琪^[29]利用溴酸盐氧化溴代邻苯三酚红(BPR)作指示反应,利用 BPR 在被氧化前后的吸光度之差与溴或碘含量之间的比例关系,建立了三峰三波长动力学测定微量溴或碘的抑制和催化两种方法,方法的灵敏度为 $4.5 \mu\text{g}/\text{L}$ 。李建国等^[30]利用在 HCl 介质中碘催化氯胺 T 氧化孔雀绿使其褪色的反应,建立了测定食品中痕量碘的方法,检出限为 $1.6 \mu\text{g}/\text{L}$,回收率可达 $95\% \sim 106\%$ 。金贞淑等^[31]利用在 H_3PO_4 介质中 I^- 对 KBrO_3 氧化还原型罗丹明 B 有很强的催化作用,研究了该反应的适宜条件,提出催化动力学光度法测定痕量碘的方法,该法可用于测定海带中的碘。李俊锋等^[32]利用微量碘离子催化铁的硫氰酸配合物与 NaNO_2 的褪色反应,采用流动注射技术,实现了水中微量碘离子的催化动力学光度测定,方法检出限为 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$,相对标准偏差为 5% 。

4 电化学法

4.1 离子选择电极法

碘离子选择电极测碘是一种比较简单的方法,其选择性较好,设备比较简单,操作方便,测定范围宽,但碘离子选择电极的记忆效应等使其应用受到较大的限制,适用于基体较简单、含量变化范围小的物料的测定;地质材料中虽有应用,但不广泛。刘京平等^[33]用离子选择电极法对 10 例手术前后服用含碘药物的女性患者甲状腺组织中碘的含量进行了测定,结果为 $164 \sim 536 \mu\text{g}/\text{g}$ 。宋永年^[34]应用离子选择电极法对加碘盐中的碘含量进行了测定,加标回收率为 $98\% \sim 101\%$ 。此外,利用此方法可对食盐、海带、紫菜等^[35]多种样品中的碘含量进行测定,并还可应用于尿碘^[36]、饲料添加剂中碘^[37]的分析。测定方法有工作曲线法、标准加入法、直接比较法等。

4.2 阴极溶出伏安法

阴极溶出伏安法是电化学法中测碘最重要的方法,有较低的检出限,用于微量碘的测定报道较多。与前几种方法相比,阴极溶出伏安法设备比较简单,方法灵敏度高、成本低、干扰少,且可直接测定有较深颜色及存在氧化(或还原)物质的样液。在环境检测、食品分析和医学保健等领域都有应用。早期 Luther 等^[38]利用表面活性剂 Triton X-100(TX)提高了 HgI 的溶出峰高,改善了峰形,使 I^- 的检测灵敏度比一般方法提高了 $1 \sim 2$ 个数量级,但是 TX 的增敏作用会受到某些干扰离子(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等)的影响,尤其 Cu^{2+} 可使 I^- 溶出峰变小变宽并且正移。在此基础上,李吉学等^[39]又进行了底液改进,获得了一个 I^- 稳定、抗干扰性好的混合底液体系,使此方法得到了进一步的完善,可使检测下限低至 $0.1 \text{ ng}/\text{mL}$ (电积 180 s),线性范围为 $0.25 \sim 100 \text{ ng}/\text{mL}$ 。朱明芳等^[40]利用汞膜电极测定 IO_3^- , IO_3^- 在汞膜电极上于 -1.55 V 左右产生一灵敏的阴极溶出伏安峰,用此峰测定 IO_3^- ,检测下限可低至 $3 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{L}$,线性范围为 $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 。李吉学等^[41]利用微波消化-阴极溶出伏安法对尿碘进行了测定,选用三电极系统:JM-01 型悬汞电极、饱和甘汞电极和铂片电极。尿碘分析的相对标准偏差为 4.0% ($n=7$),回收率为 102.0% 。

4.3 极谱法

碘酸盐的极谱行为早就有报道^[42],并且早有人用极谱法对水中的含碘量进行了研究测定。倪宏刚

等^[43]建立了测定 KIO_3 碘盐中碘含量的二次微分简易示波伏安法,此方法无需通氮除氧,其二次微分简易示波伏安峰高随 KIO_3 浓度在一定范围内线性增长,线性范围为 $3.5 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,检出限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。丁建文等^[44]用 $\text{KOH} - \text{KClO}_3$ 作混合助灰化剂,对大米、小麦、饮用水、蔬菜等样品进行处理,应用示波极谱法测定其碘含量,获得了满意的结果。徐泽民等^[45]将样品干法灰化后再用 KMnO_4 和 NaClO 协同氧化,以 Na_2SO_3 除去过量氧化剂,在 $\text{KNO}_3 - \text{KCl}$ 介质中用示波极谱法测定 IO_3^- 从而确定碘的含量。该方法可应用于环境和生物样品中痕量碘的分析。

4.4 毛细管电泳法

毛细管电泳法对样品的处理要求低,方法的准确度好,操作时间短,是测定碘的一种新方法,目前还少有报道。蒋文强等^[46]研究了用高效毛细管电泳法测定药物中的碘。采用聚丙烯酰胺涂层柱有效地抑制电渗流,负极进样正极检测,检测波长 214 nm,缓冲液为 25 mmol/L 的磷酸盐溶液 (pH 6.80),碘质量浓度在 12.5 ~ 200 $\mu\text{g/mL}$ 内线性关系良好,迁移时间和峰高的相对标准偏差分别为 2.0% 和 2.4%,最小检出浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$,平均回收率为 98% ~ 105%。

5 中子活化法

国际生物标准物质中,碘通常是用同位素稀释-质谱法、放射化学中子活化法等进行定值分析的。中子活化法是一种灵敏度较高的测定碘的方法。由于该方法可进行无损分析或无需对碘进行定量分离,所以其分析准确度较高,但是一般的中子活化法也难以对生物样品中碘进行快速测定,因为生物样品中 Na 、 Cl 、 Al 的含量较高,热中子活化产生的 ^{24}Na 、 ^{38}Cl 、 ^{28}Al 等极大地干扰了碘的测定。生物样品中碘的测定常采用超热中子活化法^[47-48]或放射化学中子活化法^[49]。Rook^[50]用气相色谱分离-中子活化法成功地测定了生物样品和环境参考物质中碘,在样品照射后快速将碘从样品中分离出来,使其与生成的强放射性核素 ^{24}Na 、 ^{38}Cl 等分开,从而大大降低了碘的探测极限。Dermelj 等^[51]将 1 ~ 2 mL 尿样经热中子流辐照后,注入专用的交换柱中,用水和 NaCl 溶液洗涤,将保留于交换柱中的碘用 Ge(Li) 检测器计数,测得方法的检出限为 1 ng/mL。侯小琳^[52]利用硼的化合物 (BN) 作热中子屏蔽材料,用超热中子活化法对十几种膳食样品中的碘进行了测

定,通常膳食中碘的含量在 0.01 ~ 5.0 $\mu\text{g/g}$,应用超热中子活化法测定,谷类中碘的探测极限可达到 0.034 μg ,乳类中碘可达到 0.0138 μg ,水果中碘可达到 0.007 μg ,每个样品的分析时间小于 30 min。张永保等^[53]利用超热中子活化分析法对两种冻干人尿碘成分分析标准物质中碘元素的含量进行了定值,该方法的灵敏度比全堆谱中子活化分析法提高了一个数量级,10 次测量结果的相对标准偏差分别为 2.9% 和 3.3%。

6 色谱法

常用于测碘的色谱法主要有气相色谱法、离子色谱法和高效液相色谱法。目前色谱法常用于牛奶、面粉、牛肉、加碘食盐等^[54-55]样品中碘的测定,在土壤、沉积物等地质样品^[8,56]以及海水样品也有应用。

6.1 气相色谱法

气相色谱法具有分离效能高、分相速度快、试剂用量少等特点。通常气相色谱法是通过衍生生物的测定来间接地分析碘,因为环境、生物样品中存在的各种碘形态,经消化后多数呈离子态,不适合气相色谱的分析,一般采用有机试剂使 I^- 转化为有挥发性的有机碘化合物。常用的衍生剂有烷基化试剂^[57-61]、五氟苯基化试剂^[62-64],以及酮类衍生试剂^[65-66]。前两类试剂与碘作用在气相色谱分析上虽也得到较好的结果,但操作步骤复杂,或试剂昂贵,或方法不够灵敏,限制了它们的实际应用。早在 20 世纪 70 年代初, Hasty^[65]就提出了酮类与分子碘作用的产物用于气相色谱法测定碘的可能性。以后有许多研究者报道了采用丙酮、丁酮^[67-71]等作为碘的衍生试剂,以气相色谱法测定各种样品中的碘。常用的检测器有电子俘获检测器、火焰电离检测器和热导检测器。表 1 列出了气相色谱法测定碘的一些应用实例。

表 1 气相色谱法测定碘的实例
Table 1 Some examples of iodine determination by gas chromatography

衍生试剂	固定相/担体	载气	检测器	检出限或检测范围)	应用
环氧乙烷	Carbowaxom 柱		电子俘获	ng/mL 级	生物样品 ^[72]
丙酮	5% 癸二酸新戊二醇脂 / Chromosorb GHP	N_2	电子俘获	0.9 nmol/L	天然水和生物液 ^[73]
硫酸二甲酯	Porapak QS/5% OV-17 + 2% OV-210	N_2	电子俘获	$2 \times 10^{-5} \mu\text{g/mL}$	血清 ^[74]
丙酮	6% DEGS + 1% H_3PO_4 / Chromosorb W AW - DMCS	N_2	电子俘获		食盐 ^[75]
丁酮	10% OV-101/Chromosorb W	N_2	电子俘获	16.2 ng/g	奶粉 ^[76]

6.2 离子色谱法

离子色谱法是20世纪70年代后发展起来的一种色谱新技术,具有快速、多种离子连续检测等特点,正逐步发展成为无机阴离子分析的重要方法。在碘的分析测定中主要用于牛奶、食品和海水中碘的分析测定。地质标样定值中离子色谱法提供的碘的数据在灵敏度和准确度方面都较好。表2所列为离子色谱法的一些具体应用。

表2 离子色谱法测定碘的应用

Table 2 Some examples of iodine determination by ion chromatography

分离柱	洗脱液	检测器	检出限	应用
IonPac AS11-HC	50 mmol/L HNO ₃	安培	0.31 μg/L	菠菜伤流液和土壤浸提液 ^[77]
IonPac AS11-SC	0.04 mol/L NaOH	安培	1 μg/L	乳品 ^[78]
Novapak C ₁₈	5 mmol/L 辛酸磷酸缓冲液-乙腈 (体积比 82:18)	紫外	25 ng/mL	交联淀粉碘 ^[79]
u-Bondapak-C ₁₈	10 mmol/L 三甲基溴化铵	紫外		海藻和含碘药品 ^[80]
C ₁₈	甲醇-1 mol/L H ₃ PO ₄ (体积比 20:80)	紫外	0.01 ng/mL	碘化盐 ^[81]
离子交换柱	2.3 mmol/L HCO ₃ ⁻ -1.9 mmol/L CO ₃ ⁻	电导	0.1 mg/L	矿泉水 ^[82]
IonPacAG11	0.028 mol/L NaNO ₃	安培	0.04 μg/g	土壤 ^[56]

6.3 高效液相色谱法

高效液相色谱(HPLC)以适用范围广、分离效率高、快速简便和灵敏度高为其特点。目前HPLC技术发展很快,并在碘形态分析方面得到了应用研究。表3列举了高效液相色谱法的部分应用情况。

表3 高效液相色谱法测定碘的应用

Table 3 Some examples of iodine determination by high performance liquid chromatography

分离柱	流动相	检出限 (测定范围)	应用
Shim-pack DIOL-150	甲醇-0.01 mol/L 磷酸 (体积比 10:90)	1 μg/L	人发 ^[83]
Spherisorb ODS2	甲醇-水 (体积比 30:70) -3 mmol/L 四丁基溴化铵	52.3 μg/L	海水、海带、紫菜 ^[84]
Partisil SAX-10	0.09 mol/L 磷酸二氢钾-甲醇 (体积比 90:10)	3.505-17.52 μg/mL	聚维酮碘 ^[85]

7 原子光谱法

7.1 原子吸收光谱法

碘的共振吸收线是183.04 nm,处于真空紫外区,空气火焰对光源有强烈吸收,目前一般的原子吸收分光光度计难以直接测定真空紫外区的分析谱线,因此测碘需用间接的方法。龙斯华等^[86]利用在H₂SO₄介质中,NH₄⁺可将样品消解液中的

BO₃⁻转化为BF₄⁻,在弱酸性介质中用Na₂S₂O₃将IO₃⁻转化为I⁻,然后使之与Cd(phen)₃²⁺络合,以硝基苯萃取,空气-乙炔火焰中测定镉的吸光度,从而间接地测定碘和硼。该法对碘的特征浓度为0.028 μg/mL,回收率为97.2%~106.7%。石金辉等^[87]研究了在加入适量乙醇的条件下,将I⁻与过量的Ag⁺反应,剩余银用离心沉淀除去,然后用标准曲线法测定剩余Ag⁺,计算碘含量,所测定的样品回收率为100.3%~101.0%。王光明等^[88]研究了应用于生物样品(海带、紫菜)和药品(西地碘片)中碘的间接测定,应用NCP-Cu(II)-I⁻反应体系,采用火焰原子吸收光谱法测定与碘定量反应的铜,从而间接地测定碘,方法相对标准偏差<3%,回收率93%~110%,线性范围0~5.0 μg/mL。刘敬东^[89]研究了在氨性溶液中,过量Ag⁺存在下,用甲基异丁基甲酮(MIBK)对AgI进行萃取,应用火焰原子吸收光谱法对萃取液中的AgI进行测定,从而获得碘的分析结果。

7.2 微波诱导等离子体原子发射光谱法

微波诱导等离子体原子发射光谱法(MIP-AES)以微波诱导等离子体为激发光源,因其激发能量高对非金属元素的测定有很高的灵敏度,为原子发射光谱(AES)技术在非金属元素的分析领域开辟了新的途径,显示出比原子吸收分析技术的优越性^[90]。目前有关MIP-AES法测定碘的报道多数是采用电热蒸发引入样品,还有用溶液雾化引入样品和气体发生法引入样品的,但是后两种报道都比较少。张金生等^[91]对超声雾化进样和气体发生进样MIP-AES测定痕量碘进行了详细的研究,用改进的Surfatron作为MIP发生器,详细考察了各种实验条件,当用超声雾化引入样品时,用Ar和He作工作气体,检出限分别为0.12 μg/mL和0.06 μg/mL;当用气体发生引入样品时,用Ar作工作气体,检出限为0.064 μg/mL,但是目前这种仪器尚未推广普及。

7.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Kirkbright等^[92]首次报道了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测碘的论文,此后,ICP-AES技术测痕量碘的研究开始引起人们的关注。由于碘的激发电位较高,开始时ICP-AES直接测碘的灵敏度很低甚至不可能,所以最初ICP-AES测定碘常采用间接的方法,都是基于碘与其他物质(待测金属)发生定量化学反应,通过测定剩余金属的含量来计算碘的含量。间接法成功与否很大程度上取决于化学反应的选择性以及其

更多的影响因素,因此很少应用于日常的分析工作中。分析工作者在如何提高 ICP-AES 直接测碘灵敏度的问题上做了很多卓有成效的研究工作^[93]。Nakahara 等^[94]利用还原反应($\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$)和氧化反应($\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$)实现了提高测定碘的灵敏度和价态分析。Scott 等^[95]报道在线富集、氧化($\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$)测碘,检出限为 0.75 ng/mL。程玉龙等^[96]采用 HNO_3 和 HClO_4 混合酸高压消化罐处理样品,然后用 ICP-AES 法对食品中的碘含量进行了测定,其方法相对标准偏差为 2.02% ~ 3.82%,回收率为 98.2% ~ 105.6%,检出限为 0.63 $\mu\text{g/g}$ 。目前 ICP-AES 法可以直接测定处理后样品中的碘含量,方法简便快速、灵敏度高。王化南等^[97]把流动注射与在线氧化生成挥发性碘的技术结合起来,提高了测定的灵敏度,同时减少了 NaCl 对测定的干扰,检出限达到 0.04 mg/L。

8 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是目前公认的多元素同时测定的最好技术,近几年应用十分广泛。碘的第一电离能比较高(可达 10.45 eV),在氩等离子体中只能达到大约 25% 电离,但与其他分析方法相比,还是具有比较高的灵敏度。目前采用 ICP-MS 测定碘的报道大多是牛奶和奶粉、血液和尿液等生物样品的分析^[98-103]。1990 年法国 Allain 等^[101]报道了 ICP-MS 法测定尿碘的方法,测得碘的检出限为 1.6 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 0 ~ 400 $\mu\text{g/L}$,尿样加标回收率约为 100%。ICP-MS 法测定碘往往会遇到分析信号波动大、记忆效应严重、分析精密度和准确性差等问题。碘如果以碘化物形式在 HNO_3 介质中测定时,分析误差可高达 750%^[98]。这些问题主要是由于碘的不同形态以及易挥发、易污染等因素使碘的 ICP-MS 测定复杂化,所以如何正确处理样品以及选择测定溶液的介质是准确测定样品中全碘的关键。目前所报道的一些碘的 ICP-MS 测定方法有生物样品、地质样品等,样品处理有碱熔和酸溶,采用的溶剂和介质差别较大。文献[99-100]提出将测定溶液调节为碱性范围,能有效避免 HI 的挥发损失以及进样系统的记忆效应。李冰等^[9]在研究半熔分解试样-ICPMS 法同时测定地质样品中痕量碘、溴、硒和砷时发现,相同浓度但不同形态的碘离子(I^- 、 IO_3^- 、 IO_4^-)在不同溶剂介质中其离子计数率不一致, I^- 的信号比其他两种形态碘变化大,尤其是在

HNO_3 介质中,信号虽然很强,但波动大而且无规则性,在弱酸或弱碱性溶液介质中碘信号比较稳定,选择 0.07 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 清洗进样系统可显著降低碘的记忆效应。李冰等^[11]采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 密封低温溶解土壤和沉积物等地质样品,既增强了样品分解的效率又避免了碘的挥发损失,且加入试剂少,所以空白显著降低,用 ICP-MS 法直接测定碘的方法检出限可降低至 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。李杰等^[104]在此基础上利用 Carius 管溶样和提取土壤样品,标准加入 ICP-MS 法测定碘,由于溶样时 Carius 管内部产生高温高压,使得样品分解效率提高。Carius 管为一次性使用,避免了交叉污染,使流程空白显著降低,方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/g}$ 。

9 碘形态分析

以往人们对碘的研究基本上还都停留在元素总量水平上,缺少碘在自然界的形态分布、相互转化以及不同形态对人体的有效性和毒理性研究^[105]。然而,元素的总浓度不仅不足以评价其毒性、有益性以及生物有效性,甚至会产生误导。环境中痕量元素的毒性和生物有效性以及迁移释放活性与其赋存的状态密切相关,元素存在的形态不同其性质相差很大。不同化学形态碘的生物有效性和毒理性有很大的差别,决定着它们在环境中的行为与归宿。有报道不同食物中碘的生物有效性最低是 2%,最高是 99%, I_2 和一些有机碘化合物的生物毒性大于 I^- 和 IO_3^- ^[106]。因此,碘在环境中存在的形态及其相互转化以及生物有效性或毒理性对于从微观机制水平上研究碘的环境地球化学及其健康效应具有非常重要的意义。测定碘在特定样品中存在的形态,才能更准确地评价碘对环境和生态体系的影响^[107]。

目前所报道的碘的形态分析主要是对海水、海藻样品的分析,也有对牛奶中碘的形态进行分析。采用较多的有铋共沉淀中子活化法、毛细管电泳法、高效液相色谱-分光光度法等。所测定的碘形态主要有碘酸盐、碘化物和可溶性总有机碘。由于有机碘可以采用湿化学氧化法或光照氧化法将其转化为无机碘酸盐,所以海水中碘的形态分析大多是分别测定总溶解碘(TDI)、游离无机碘(碘酸盐+碘化物),然后用差减法估算出总溶解有机结合态碘(DOI)。水提取铋共沉淀法及分步提取后可测定总碘、水溶性碘、可溶性有机碘、 I^- 以及 IO_3^- ; 不过,这种方法流程比较长,而且多次分步提取和

铋共沉淀操作过程必须特别注意碘的污染和损失问题。杨景芝等^[108]用 HPLC 的分离技术、ICP-MS 的检测手段,联机测定无机卤型阴离子 IO_3^- 、 BrO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。Pantsar-Kallio 等^[109]用离子色谱-ICPMS 联用方法对 8 种卤化物和卤氧化物进行了形态分析,其中对碘化物、碘酸盐的检出限分别是 $0.1 \mu\text{g/L}$ 和 $0.2 \mu\text{g/L}$ 。Schwehr 等^[110]用高效液相色谱和分光光度法对淡水和海水样品中包括有机碘在内的碘形态进行了研究,天然水系统中所溶解的主要碘形态为碘化物、碘酸盐和有机碘,利用这种方法,碘化物可以通过阴离子交换色谱法和分光光度法直接测定出来。现此方法已被用来对碘化物和碘酸盐进行定量检测,总的有机碘可通过总碘与总无机碘之差求得。Shah 等^[111]用不同的色谱分离技术与紫外检测器和 ICP-MS 联用对海藻中的碘形态进行了研究。离子交换色谱与 ICPMS 联用研究证明在 Wakame 和 Kombu 两种海藻中存在的最主要的无机碘形态是碘化物。Leiterer 等^[112]用离子色谱-ICPMS 对牛奶中碘的存在形态进行了研究,其结果与直接用 ICP-MS 测得的总量进行对照,发现在牛奶中碘主要以碘化物的形式存在,个别样品中存在少量的碘酸盐。利用离子色谱-ICPMS 测得的碘化物与碘酸盐中碘的总量要比直接用 ICP-MS 测得的碘的总量低约 20%。刘崴等^[113]利用 HPLC-ICPMS 联用技术建立了测定天然水中 IO_3^- 和 I^- 的方法,通过采取 Shield Torch 高灵敏度模式,进样量为 1 mL 时,检出限可分别达 $0.035 \mu\text{g/L}$ 和 $0.025 \mu\text{g/L}$;并通过改变标准溶液的储存介质解决了 IO_3^- 和 I^- 形态不稳定的问题,为碘样品的采集和保存提供了保障。

10 参考文献

- [1] 葛力明,肖惠祥. 碘的分析现状[J]. 岩矿测试, 1993, 12(3): 217-228.
- [2] Dermelj M, Šlejkovec Z, Byrne A R, et al. Iodine in different food articles and standard reference materials [J]. *Fresenius' J Anal Chem* 1990, 338(4): 559-561.
- [3] 韩贵成,陈丹娜,姜伶. 血清总碘测定[J]. 中国地方病学杂志, 1995, 10(1): 20-22.
- [4] 方容,余小林,钟展环. 离子色谱法测血清、尿及头发中微量碘[J]. 色谱, 1994, 12(2): 150-151.
- [5] 焦海一. 微波溶样:气相色谱法测定尿碘[J]. 中华预防医学杂志, 1992, 26(3): 187-188.
- [6] 郁新. 尿碘测定方法的比较[J]. 中国地方病学杂志, 1989, 8(4): 227-227.
- [7] 王欣,刘源,孙晓军等. 氯酸法用于血清碘测定的方法学研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(8): 916-918.
- [8] 方容,余小林,钟展环. 离子色谱法测定岩石土壤中的痕量碘[J]. 中国环境检测, 1990, 1(1): 112-115.
- [9] 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.
- [10] 李冰,史世云,何红蓼等. 电感耦合等离子体质谱同时测定地质样品中痕量碘溴砷的研究 II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 241-245.
- [11] Li Bing, Ma Xinrong, Han Lirong, et al. Pressurised extraction using dilute ammonia: a simple method for determination of iodine in soil, sediment and biological samples by ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2004, 28(2): 317-323.
- [12] Evens K L, Tarter J G, Moore C B. Pyrohydrolytic-ion chromatographic determination of fluorine, chlorine and sulfur in geological samples[J]. *Anal Chem*, 1981, 53(6): 925-928.
- [13] 王景全,张振森,杜新军. 地质样品中卤族元素的离子色谱法测定[J]. 分析化学, 1987, 15(9): 835-835.
- [14] Michel A, Villemant B. Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in seventeen geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2003, 27(2): 163-171.
- [15] 杨昭毅,张国玺,吕海芸等. 二氧化碳溶剂浮选光度法测定高碘蛋总碘量[J]. 理化检验:化学分册, 1998, 34(8): 359-360.
- [16] 李吉学,卢洁,骆望美等. 微波消化-阴极溶出伏安法测定尿碘[J]. 南京军医学院学报, 2000, 22(1): 50-51.
- [17] 王克娟,蒋仁依. 电化学检测离子色谱法测定地质物料中的碘[J]. 化学分析计量, 2001, 10(1): 27-28.
- [18] 薛宏基,汤大卫,丁贵平. 放大反应滴定法测定食品中的微量碘[J]. 食品科学, 1995, 16(9): 53-55.
- [19] 陈兆鹏,陈声宗,张正奇等. 溶剂浮选交流示波极谱滴定法测定碘[J]. 分析试验室, 1992, 11(5): 38-39.
- [20] 谢复青,何星存. 银量法测定混合卤化物中的碘离子[J]. 理化检验:化学分册, 1995, 31(3): 153-156.
- [21] 王晓东. 吸光光度法测定微量碘[J]. 理化检验:化学分册, 1998, 34(5): 222-223.
- [22] 李春娟,彭丽萍,李东刚. 分光光度法测定饮料中的碘[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2002, 18(4): 30-32.
- [23] 唐宁莉,丁基罗丹明 B 氧化褪色光度法测定食盐中的碘含量[J]. 广西科学, 2006, 13(2): 121-123.
- [24] 韩长秀. 偶氮胂 III 褪色分光光度法测定食盐中碘[J]. 光谱实验室, 2002, 19(6): 826-828.

- [25] 马思恭,武运波,胡风平. 铬黑 T 氧化褪色光度法测定碘的研究 [J]. 伊犁师范学院学报, 2004, 9(3): 44 - 45.
- [26] 黄典文,唐锦标. 萘酚绿 B 显色光度法测定盐中微量碘 [J]. 冶金分析, 2005, 25(5): 78 - 80.
- [27] 韩长秀. 铍试剂 III 为指示剂分光光度法测定盐中碘 [J]. 分析研究与应用, 2004, 16(1): 97 - 98.
- [28] 王尊本,郑朱梓,龚桂林. 雨水中碘的动力学分光光度法测定 [J]. 分析化学, 1989, 17(1): 83.
- [29] 吴淑琪. 三峰三波长动力学测定微量溴和碘及其机理研究 [J]. 分析化学, 1996, 24(1): 24 - 28.
- [30] 李建国,乔艳,魏就前. 氯胺 T 氧化孔雀绿动力学光度法测定食品中痕量碘 [J]. 分析化学, 1999, 27(9): 1072 - 1075.
- [31] 金贞淑,赵昶,张力,等. 催化动力学光度法测定痕量碘的研究 [J]. 分析科学学报, 2002, 18(1): 86 - 87.
- [32] 李俊锋,杨兵,王洪艳. 流动注射催化动力学光度法测定碘的研究 [J]. 分析科学学报, 2004, 20(5): 513 - 515.
- [33] 刘京平,张晓霞,曾毅克. 离子选择电极法测定甲状腺组织中碘 [J]. 微量元素与健康研究, 1997, 14(4): 58.
- [34] 宋永年. 碘离子选择电极法测定加碘盐中的碘 [J]. 海湖盐与化工, 1998, 27(3): 33 - 36.
- [35] 蒋丽,叶鹿鸣,俞雪钧. 离子选择电极法测定紫菜碘含量 [J]. 浙江预防医学, 1998(6): 380 - 381.
- [36] 雷艳秋,姚伟东. 离子选择电极法测定尿中碘的干扰实验 [J]. 黑龙江环境通报, 2005, 29(2): 41 - 43.
- [37] 钟国清. 离子选择电极测定饲料添加剂中的碘 [J]. 中国饲料, 2000(22): 21 - 22.
- [38] Luther G W, Swartz C B, Uliman W J. Direct determination of iodine in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry [J]. *Anal Chem*, 1988, 60: 1721 - 1724.
- [39] 李吉学,朱忠和,朱世民. 表面活性剂增敏阴极溶出伏安法测定痕量的碘 [J]. 分析实验室, 1994, 13(1): 67 - 69.
- [40] 朱明芳,徐秀根,张正奇. 用汞膜电极测定磷酸根离子 [J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 1999(4): 15 - 18.
- [41] 李吉学,卢洁,骆望美,等. 微波消化 - 阴极溶出伏安法测定尿碘 [J]. 南京军医学院学报, 2000, 22(1): 50 - 51.
- [42] 程启坤,庄雪岚. 世界茶叶 100 年 [M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 8.
- [43] 倪宏刚,郑建斌. 示波伏安法测定碘酸钾碘盐中碘 [J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(7): 569 - 571.
- [44] 丁建文,丁建武,付克万,等. 示波极谱法测定大米等样品中的碘 [J]. 中华预防医学杂志, 2002, 36(1): 47 - 48.
- [45] 徐泽民,李平,朱岚. 示波极谱法测定环境和生物样品中痕量碘 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 732 - 733.
- [46] 蒋文强,吕霞,李关宾. 高效毛细管电泳法测定药物中的碘 [J]. 中国医药工业杂志, 2000, 31(7): 314 - 316.
- [47] Rao R R, Holzbecher J, Chatl A. Epithermal instrumental neutron activation analysis of biological reference materials for iodine [J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 1995, 352: 53 - 57.
- [48] Fardy J J, McOrist G D. Determination of iodine in milk products and biological standard reference materials by epithermal neutron activation analysis [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1984, 87(4): 239 - 245.
- [49] Byrne A R, Dermelj M, Tusek-Znidarie M. A study of the iodinated resin column for the determination of iodine in biological fluids by radiochemical neutron activation analysis [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1985, 91(2): 315 - 322.
- [50] Rook H. The Determination of iodine in biological and environmental standard reference materials [J]. *J Radioanal Chem*, 1977, 39: 351 - 358.
- [51] Dermelj M, Slejkovec Z, Byme A R, et al. Investigation of the quenching of peroxyoxalate chemiluminescence by amine substituted compounds [J]. *Analyst*, 1992, 117(3): 443 - 447.
- [52] 侯小琳. 超热中子活化法测定碘和溴 [J]. 岩矿测试, 1995, 14(1): 31 - 36.
- [53] 张永保,王珂,王敢峰. 冻干人尿碘成分分析标准物质中碘的超热中子活化定值分析 [J]. 同位素, 1997, 10(3): 173 - 176.
- [54] Mitsuhashi T, Kaneda Y. Gas chromatographic determination of total iodine in foods [J]. *J Assoc off Anal Chem*, 1990, 73(5): 790 - 791.
- [55] 黄会秋. 气相色谱法测定加碘食盐中碘 [J]. 食品科学, 2002, 23(1): 122 - 123.
- [56] 余小林. 离子色谱法快速测定土壤中碘量 [J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 145 - 147.
- [57] Funazo K, Tanaka M, Shono T. Methylation of inorganic anions for gas chromatographic determination [J]. *J Chromatogr*, 1981, 211(3): 361 - 368.
- [58] Tanaka M, Funazo K, Hirashima T, et al. Ethylation of inorganic anions, phenols and carboxylic acids for gas chromatographic determination [J]. *J Chromatogr*, 1982, 234(2): 373 - 379.
- [59] Mettews D R, Shutts W D, Dean J A. Gas chromatographic determination of aqueous halides [J]. *Anal Lett*, 1973, 6: 513 - 522.
- [60] Faigle W D. Gas-chromatographische bestimmung von

- spuren an chlorid , bromid , iodid , cyanid , thiocyanat und nitrat in wäßrigen lösungen nach derivatisierung mit hilfe der phasentransferkatalyse[J]. *Fresenius' J Anal Chem* ,1982 310 33 - 38.
- [61] Funazo K , Wu H L , Morita K , et al. Butylation of inorganic anions for simultaneous determination by gas chromatography[J]. *J Chromatogr* ,1985 ,319 :143 - 152.
- [62] Wu H L , Cheng S H , Lin S J , et al. Gas chromatographic determination of inorganic anions as pentafluorobenzyl derivatives[J]. *J Chromatogr* ,1983 , 269(3) :183 - 190.
- [63] Funazo K , Tanaka M , Morita K , et al. Pentafluorobenzyl *p*-toluenesulphonate as a new derivatizing reagent for electron-capture gas chromatographic determination of trace inorganic anions [J]. *J Chromatogr* ,1986 354 259 - 267.
- [64] Chen S H , Wu H L , Tanaka M , et al. Simultaneous gas chromatographic determination of iodide , nitrite , sulphide and thiocyanate anions by derivatization with pentafluorobenzyl bromide [J]. *J Chromatogr* ,1987 , 396 129 - 137.
- [65] Hasty R A. A gas chromatographic method for the microdetermination of iodine [J]. *Microchim Acta* , 1971 59(2) 348 - 352.
- [66] Hasty R A. Gas chromatographic microdetermination of iodine by derivatization with ketones[J]. *Microchim Acta* ,1973 61(4) 621 - 624.
- [67] 焦海一 ,戴一鸣. 气相色谱法(混酸消解尿样)测定尿碘 [J]. 色谱 ,1991 9(6) 387 - 388.
- [68] 顾晓梅 ,王顺荣. 以酮类为衍生剂气相色谱法测定碘的研究 [J]. 中国科学院研究生院学报 ,1995 ,12 (2) :171 - 177.
- [69] 崔仙舟 ,王中柱. 海水及天然水中碘离子快速测定法的研究 [J]. 海洋与湖沼 ,1995 26(6) 673 - 677.
- [70] 崔仙舟 ,王中柱. 胶州湾近岸水中碘离子的气相色谱测定 [J]. 海洋通报 ,1995 ,14(6) 72 - 77.
- [71] 陈德扬. 气相色谱法测定营养米粉中的碘 [J]. 中国饮食卫生与健康 2004 2(3) 67 - 68.
- [72] Buhberger W , Heubauer U. Selective determination of bromide and iodide in serum and urine by gas chromatography[J]. *Microchim Acta* ,1989 ,111(1/2) : 137 - 142.
- [73] Maros L , Kaldy M , Igaz S. Simultaneous determination of bromide and iodide as acetone derivative by gas chromatography and electron-capture election in natural water and biological fluids[J]. *Anal Chem* ,1989 ,61 (7) :733 - 735.
- [74] 符展明 ,任建华 ,蒋丽. 顶空气相色谱法测定血清中微量游离碘 [J]. 分析仪器 ,1997(1) 39 - 41.
- [75] 刘向农 ,余碧钰 ,嵇胜全. 气相色谱法测定食盐中无机碘 [J]. 光谱实验室 2000 ,17(6) 635 - 637.
- [76] 庞民好 ,刘颖超 ,张利辉 ,等. 衍生气相色谱法测定奶粉中的微量碘 [J]. 河北农业大学学报 ,2006 29 (4) 98 - 100.
- [77] 戴九兰 ,朱永官 ,张民. 安培检测 - 离子色谱法测定菠菜伤流液中的碘含量 [J]. 环境化学 ,2004 ,23 (3) 351 - 352.
- [78] 柴成文 ,刘克纳 ,牟世芬. 安培检测 - 离子色谱法测定乳品中的微量碘 [J]. 色谱 2001 ,19(1) 94 - 96.
- [79] 潘峰 ,路菊 ,孙玮 ,等. 反相离子对色谱法分析交联淀粉碘的碘 [J]. 理化检验 :化学分册 2004 40(4) : 210 - 212.
- [80] Zou H F , Li X L , Zhang Y K , et al. Determination of iodine anion in dried kelp and iodized throat tablets by reversed-phase ion-pair liquid chromatography with direct UV detection[J]. *Chromatographia* ,1990 30(3 - 4) 228 - 230.
- [81] Xu X R , Li H B , Gu J D , et al. Determination of iodate in iodized salt by reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV detection [J]. *Chromatographia* 2004 60(11 - 12) 721 - 723.
- [82] 吴晓芳 ,鲁杰. 离子色谱法测定矿泉水中的溴和碘 [J]. 中国公共卫生 2000 ,16(7) 598 - 598.
- [83] 李华斌 ,徐向荣 ,彭安. 高效液相色谱法测定人发中碘 [J]. 检验技术 ,1998 32(2) :116 - 117.
- [84] 姜华 ,周志勇 ,王玉宝 ,等. 反相离子对高效液相色谱法测定微量碘的研究 [J]. 分析测试学报 2004 23 (5) :130 - 132.
- [85] 胡家炽 ,慕容敬章. 高效液相色谱法测定聚维酮碘中的总碘含量 [J]. 广东药学院学报 2006 22(1) : 48 - 50.
- [86] 龙斯华 ,刘秋林 ,廖荷香. 火焰原子吸收法测定植物样品中砷与碘 [J]. 分析化学 ,1995 ,23(4) :430 - 433.
- [87] 石金辉 ,焦奎 ,刘天伟. 火焰原子吸收光谱法间接测定碘 [J]. 分析化学 ,1998 26(1) :122 - 122.
- [88] 王光明 ,陈斌. 火焰原子吸收光谱法间接测定碘 - NCP - Cu(II)I⁻ 反应体系 [J]. 理化检验 :化学分册 ,1994 30(5) 270 - 272.
- [89] 刘敬东. 火焰原子吸收光谱法测定水中微量碘 [J]. 理化检验 :化学分册 ,1998 34(5) 227 - 227.
- [90] 朱良漪. 分析仪器手册 [M]. 北京 :化学工业出版社 ,1997 297.
- [91] 张金生 ,李丽华 ,张寒琦 ,等. 超声雾化和气体发生进样微波诱导等离子体原子发射光谱法测定痕量碘 [J]. 光谱学与光谱分析 ,1996 ,16(4) 56 - 63.
- [92] Kirkbright G F , Ward A F , West T S. Atomic emi-

- ssion spectrometry with an induction-coupled high-frequency plasma source. The determination of iodine, mercury, arsenic, and selenium[J]. *Anal Chem Acta*, 1973, 64(3): 353 - 362.
- [93] 王化南,陈瑶,刘志宏,等. 提高碘的 ICP-AES 测定灵敏度的一种进样方法[J]. *分析测试学报*, 1994, 13(4): 71 - 73.
- [94] Nakakara T, Mori T. Analyte volatilization procedure for the determination of low concentration of iodine by ICP-AES[J]. *J Anal At Spectrom*, 1994, 9(3): 159 - 165.
- [95] Scott P D, Scott A S, On-line preconcentration and volatilization of iodide for ICP-AES[J]. *Anal Chem*, 1991, 63(21): 2539 - 2542.
- [96] 程玉龙,王正霖,余碧钰. ICP-AES 法测定食品中碘的含量[J]. *江苏农学院学报*, 1998, 19(3): 48.
- [97] 王化南,尚福全. 流动注射分析 - 在线氧化 - 电感耦合等离子体发射光谱法测碘[J]. *分析化学*, 1996, 24(3): 288 - 291.
- [98] Vanhoe H, Allemeersch F V, Versieck J, et al. Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1993, 118(8): 1015 - 1019.
- [99] Stürup S, B chert A. Direct determination of copper and iodine in milk and powder in alkaline solution by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 1996, 354(3): 323 - 326.
- [100] Baumann H. Rapid and sensitive determination of iodine in fresh milk and milk powder by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 1990, 338(7): 809 - 812.
- [101] Allain P, Mauras Y, Douge C, et al. Determination of iodine and bromine in plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1990, 115(6): 813 - 815.
- [102] Larsen E H, Ludwigsen M B. Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 1997, 12(6): 459 - 464.
- [103] Cox R J, Pickford C J. Determination of iodine-129 in vegetable samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 1992, 7(4): 635 - 640.
- [104] 李杰,钟立峰,崔学军,等. Carius 管溶样 - 标准加入电感耦合等离子体质谱法测定土壤中碘[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 19 - 21.
- [105] Shinonaga T, Gerzabek M H, Strebl F, et al. Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of Austria[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 267(1-3): 33 - 40.
- [106] Schwehr K A, Santschi P H. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 482(1): 59 - 71.
- [107] 何红菱,李冰,杨红霞,等. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 I. 分析技术在化学形态分析中的应用[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(1): 51 - 58.
- [108] 杨景芝,杨世钺. 用离子选择性电极法测定尿碘[J]. *中华预防医学杂志*, 1992, 26(3): 176 - 178.
- [109] Päätsä-Kallio M, Manninen P K G. Speciation of halogenides and oxyhalogens by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 360(1-3): 161 - 166.
- [110] Schwehr K A, Santschi P H. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 482(1): 59 - 71.
- [111] Shah M, Wuilloud R G, Kannamkumarath S S, et al. Iodine speciation studies in commercially available seaweed by coupling different chromatographic techniques with UV and ICP-MS detection[J]. *J Anal At Spectrom*, 2005, 20: 176 - 182.
- [112] Leiterer M, Truckenbrodt D, Franke K. Determination of iodine species in milk using ion chromatographic separation and ICP-MS detection [J]. *Eur Food Res Technol*, 2001, 213: 150 - 153.
- [113] 刘崴,杨红霞,李冰,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. *分析化学*, 2007, 35(4): 571 - 574.