

吉 林 省 地 方 标 准

DB22/TXXXX—XXXX

土壤 碘化物的测定 离子色谱法

Soil — Determination of iodide — Ion chromatography

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

吉林省市场监督管理厅 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由吉林省长春生态环境监测中心提出。

本文件由吉林省生态环境厅归口、组织实施并负责监督管理。

本文件起草单位：吉林省长春生态环境监测中心。

本文件主要起草人：李雪花、赵利民、李丹、翟影、国营、孙柏峰、肖慧萍、刘寅、杨雪晶、刘兆焜、郑荣钦、宋微、李京瑾、丁晓鹏、于舰、宋佳、杜博宇、于千傲。

土壤 碘化物的测定 离子色谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了测定土壤中碘化物的离子色谱法的方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、试验步骤、结果计算和表示、精密度、质量保证和控制、废物处理、试验报告。

本文件适用于土壤中水溶性碘化物和总碘化物的测定。

注：当称样量为5.0 g，定容体积为50.0 mL，进样量为250 μ L时，测定水溶性碘化物的方法检出限为0.03 mg/kg，测定下限为0.12 mg/kg；当称样量为1.0 g，定容体积为50.0 mL，进样量为250 μ L时，测定总碘化物的方法检出限为0.10 mg/kg，测定下限为0.40 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

土壤水溶性碘化物经水溶解、总碘化物用碱熔提取后，用抗坏血酸将碘酸根还原成碘离子，经阳离子交换树脂静态交换，试液随氢氧化钠淋洗液进入阴离子色谱柱分离，用安培检测器检测，根据保留时间定性，峰面积定量。

5 干扰和消除

常见阴离子如 F^- ， Cl^- ， NO_2^- ， NO_3^- ， Br^- ， PO_4^{3-} ， SO_4^{2-} 等对碘化物的测定没有干扰；金属离子锰会影响碘化物的测定，可采用阳离子交换树脂去除干扰；样品中有机物可选择C18 或 RP 固相萃取柱去除干扰。

6 试剂和材料

- 6.1 碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 6.2 氧化锌 (ZnO)。
- 6.3 艾斯卡试剂：碳酸钠(6.1)与氧化锌(6.2)按 3:2 质量比充分混匀，备用。
- 6.4 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 6.5 抗坏血酸溶液：浓度为 15 g/L，称取 1.5 g 抗坏血酸(6.4)溶于 100 mL 水中，临用现制。
- 6.6 氢氧化钠 (NaOH)。
- 6.7 氢氧化钠溶液：浓度为 100 mmol/L，称取 4.0 g 氢氧化钠 (6.6) 溶于 1000 mL 水中。
- 6.8 氢氧化钠淋洗液：浓度为 40 mmol/L，称取 1.6 g 氢氧化钠 (6.6) 溶于 1000 mL 水中。
- 6.9 硫酸 (H_2SO_4)：浓度为 1.84 g/mL。
- 6.10 硫酸溶液：浓度为 2 mol/L，移取 42 mL 硫酸(6.9)缓慢地加到 700 mL 水中，搅匀。
- 6.11 无水乙醇。
- 6.12 碘标准溶液：浓度为 500 mg/L，溶剂为氢氧化钠溶液。
- 6.13 碘标准使用液：浓度为 10.0 mg/L，移取 2.00 mL 碘标准溶液 (6.12) 至 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，临用现制。
- 6.14 732 型阳离子交换树脂(50 网目~100 网目)：用水浸泡阳离子交换树脂，清洗三遍后，将树脂装入直径约 1.5 cm、长约 30 cm 的玻璃交换柱中，顶端与梨形分液漏斗衔接。于分液漏斗中加入 150 mL 硫酸溶液(6.10)，以约 1.5 mL/min 流速流经交换柱，流毕。用水以同样流速流经交换柱，直至流出液洗至无硫酸根。再生的树脂以真空抽滤至干，装瓶备用。
- 6.15 一次性注射器：5 mL。
- 6.16 水系微孔滤膜：0.45 μm 。
- 6.17 预处理柱：固相萃取柱(C18 或 RP)。

注：分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水均为无碘化物，电导率值小于 0.01 mS/m (25℃)，经过 0.45 μm 水系微孔滤膜 (6.16) 过滤。

7 仪器和设备

- 7.1 离子色谱仪。
- 7.2 色谱柱：阴离子分离柱(聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质、具有烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱)和阴离子保护柱。
- 7.3 分析天平：感量 0.0001 g
- 7.4 超声波清洗器：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W，温度可显示。
- 7.5 提取瓶：聚乙烯/聚丙烯瓶，100 mL，带盖。
- 7.6 离心机：最高转速不低于 4000r/min，配 50 mL 聚乙烯/聚丙烯离心管。
- 7.7 瓷坩埚：50 mL，带盖。
- 7.8 马弗炉：最高工作温度应高于 800 ℃。
- 7.9 烧杯：玻璃材质，10 mL、50 mL、100 mL。
- 7.10 容量瓶：50.00 mL。
- 7.11 比色管：50.0 mL。
- 7.12 棕色磨口玻璃瓶：100 mL。
- 7.13 尼龙筛 (0.149 mm)。
- 7.14 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 166 中的规定，采集与保存土壤样品。

8.2 样品制备

按照 HJ/T 166 中的规定，对土壤样品进行风干、缩分、研磨和过 0.149 mm(100 目)尼龙筛(7.13)。

8.3 干物质含量测定

按照 HJ 613 中的规定，测定土壤样品中的干物质含量。

9 试验步骤

9.1 试样制备

9.1.1 水溶性碘化物

9.1.1.1 称取土壤样品(8.2) 5.0 g(精确至 0.0001 g)于提取瓶(7.5)中，加入 50 mL 水，加盖摇匀，于室温(25 ± 5 °C)下超声提取 30 min 后静置 10 min，转移至离心管中，4000 r/min 离心 5 min ~ 10 min，静置 10 min。

9.1.1.2 吸取 5.00 mL 上清液(9.1.1.1)置于 50 mL 干燥烧杯中，加入 0.1 mL 抗坏血酸溶液(6.5)，摇匀。加入 5 g 阳离子交换树脂(6.14)，中间摇动 2 次~3 次，静态交换 2 h。

9.1.1.3 用注射器(6.15)吸出 3 mL 经静态交换后的制备溶液(9.1.1.2)，置于 10 mL 干燥烧杯中，滴加氢氧化钠溶液(6.7)调节 pH 值至 7~8 之间，混匀，经 0.45 μ m 水系微孔滤膜(6.16)过滤，立即分析。

注：超声提取过程中，水溶液面应不低于提取液面，水浴温度过高时可加入冰水或冰袋降温。

9.1.2 总碘化物

9.1.2.1 称取土壤样品(8.2) 0.2 g~1.0 g(精确至 0.0001 g)于预先盛有 1.5 g 艾斯卡试剂(6.3)的瓷坩埚(7.7)中，混匀并均匀覆盖约 1.5 g 艾斯卡试剂，于室温马弗炉(7.8)中升温至 800 °C，在此温度下保持 30 min 后取出冷却；将熔块倒入 100 mL 烧杯中，用 25 mL 热水浸取熔块，若熔块呈绿色，需滴无水乙醇(6.11)至绿色消失，加热煮沸，冷却；将溶液连同沉淀一起移入 50.0 mL 比色管(7.11)中，用水稀释至刻度，摇匀后放置澄清。

9.1.2.2 吸取 5.0 mL 上清液(9.1.2.1)置于 50 mL 干燥烧杯中，加入 0.1 mL 抗坏血酸溶液，摇匀，加入 5 g 阳离子交换树脂，中间摇动 2 次~3 次，静态交换 2 h。

9.1.2.3 用注射器吸出 3 mL 经静态交换后的制备溶液(9.1.2.2)，置于 10 mL 干燥烧杯中，滴加氢氧化钠溶液(6.7)调节 pH 值至 7~8 之间，混匀，经 0.45 μ m 水系微孔滤膜过滤，立即分析。

注：如使用自动进样器测试，9.1.1.2、9.1.1.3、9.1.2.2、9.1.2.3 步骤吸取上清液体积均酌情增加，加入抗坏血酸、阳离子交换树脂的量均成比例增加。

9.2 空白试样制备

不加土壤样品，按照与试样制备(9.1.1 和 9.1.2)相同步骤分别制备水溶性碘化物和总碘化物的空白试样。

9.3 仪器测量条件

根据仪器说明书设定仪器条件，色谱条件根据色谱柱（7.2）选择。采用氢氧化钠淋洗液体系等度洗脱参考条件如下：

- 淋洗液为40 mmol/L的氢氧化钠溶液；
- 流速为1.0 mL/min；
- 柱温30 ℃；
- 银工作电极，施加电位：+0.26 V；
- 进样体积250 μL。

9.4 校准曲线的建立

分别移取0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL和0.50 mL碘标准使用液（6.13）于50.00 mL容量瓶（7.10）中，用氢氧化钠淋洗液（6.8）稀释定容至刻度，摇匀。配制成碘离子含量分别为0.00 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L 和100.0 μg/L 标准系列溶液。按照仪器测量条件（9.3）进行测试，以碘离子含量（μg/L）为横坐标，峰面积值为纵坐标，建立校准曲线。

9.5 试样测定

在与绘制校准曲线相同的条件下，测定空白试样（9.2）和试样（9.1）的峰面积。由峰面积值在校准曲线上查得碘离子含量。如试样在测定前进行了稀释，应将测定结果乘以相应的稀释倍数。碘离子参考色谱图见图1。

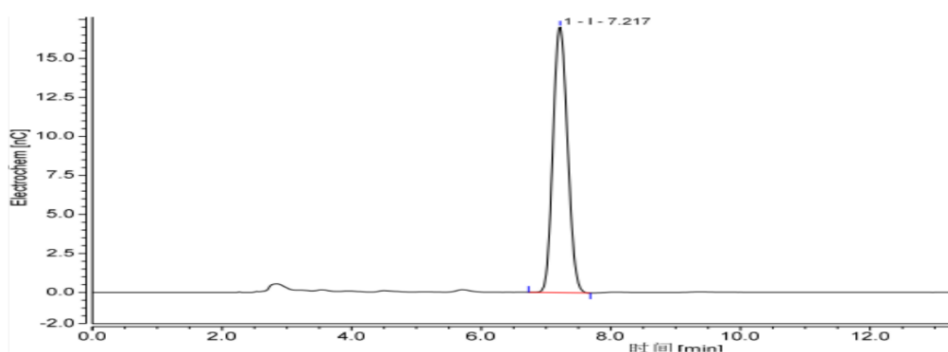


图1 碘离子色谱图

10 结果计算和表示

10.1 结果计算

样品中水溶性碘化物或总碘化物的含量 ω （mg/kg），按公式（1）计算：

$$\omega = \frac{1.07 \times \rho \times V}{m \times w_{dm}} \times 10^{-3} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ω ——样品中碘化物的含量（以 I^- 计），单位为 mg/kg；
- ρ ——由校准曲线查得试液中碘离子的质量浓度，单位为 μg/L；
- m ——称取土壤样品的质量，单位为 g；
- w_{dm} ——土壤样品中干物质含量，单位为 %；

V ——土壤样品提取液总体积，单位为 mL；

f ——稀释倍数；

注：1.07——稀释因子（由 9.1.1.2、9.1.1.3 和 9.1.2.2、9.1.2.3 步骤中加入的抗坏血酸和氢氧化钠所引起的试样体积的变化）。

10.2 结果表示

当测定结果小于1.00 mg/kg 时，结果保留小数点后两位，当测定结果大于等于1.00 mg/kg 时，结果保留三位有效数字，数字修约规则应符合 GB/T 8170 中的规定。

11 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20 %。

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20 %。

12 质量保证和控制

12.1 每批样品分析应建立校准曲线，校准曲线的相关系数应大于或等于 0.999。

12.2 每批样品应至少做 2 个空白试样，测定结果应低于方法检出限。

12.3 每 10 个样品应分析一个标准系列零浓度点和一个中间点浓度的标准溶液，零浓度点测定结果应低于方法检出限，中间浓度点测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差的绝对值应 $\leq 10\%$ 。

12.4 每批样品应分析不少于 20 %的平行样（样品数量少于 5 个时至少测定 1 个平行样），平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

12.5 每批样品应分析不少于 10 %的加标样（样品数量少于 10 个时至少测定 1 个加标样），加标回收率应控制在 80 %～ 110 %之间，或选择随样品同步进行有证标准物质分析，结果应在保证值范围内。

13 废物处理

实验过程中产生的废物应分类收集，集中密封存放，做好相应标志及标识，依法委托有资质的单位处理。

14 试验报告

应包括任务名称、试验日期、使用标准、仪器设备信息、样品标识、取样质量、取样体积、定容体积、结果等信息。