

吉林省地方标准

《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》

编制说明

一、工作简况

(一) 任务来源

本任务来源于吉林省市场监督管理局 2023 年 11 月 7 日发布的《关于下达 2023 年度吉林省地方标准制修订项目计划的通知》(吉市监标准字[2023]38 号), 计划编号为 DBXM 027—2023, 计划名称为《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》。

(二) 起草单位

吉林省长春生态环境监测中心。

二、制订标准的必要性、目的和意义

(一) 必要性

1. 碘化物对环境 and 人体健康的影响

碘在天然水体中含量极微, 土壤中的碘是自然界中碘循环的重要步骤, 土壤中碘主要来自大气干湿沉降、植物残体、土壤母质风化以及动物排泄物、沿海地区咸潮带入的含碘化合物以及化石燃料的燃烧和加碘工业污染等人为活动。世界表层土壤平均碘含量为 5 mg/kg, 我国 29 个省、市、自治区土壤中碘的背景值也在 1.29~6.71 mg/kg 之间(魏复盛等, 1990, Bowen, 1979), 与 2018 年国家网土壤环境质量监测对吉林省 120 多个土壤环境样品分析碘的含量在 0.60 mg/kg~5.77mg/kg 调查结果一致。土壤中的碘形态方面的研究目前还较少, Whitehead(1984) 指出温带地区土壤中碘主要以碘化物形式存在, WR Fischer (1977) 指出水溶性碘占总碘 5~8% 左右。土壤中碘达到中毒浓度不仅可以抑制植物发育, 还可引起水稻等植物的赤枯病, 土壤中碘的丰缺直接影响人类食物及饮水中碘的含量。

碘是首批被确认的生命元素之一, 由于碘与人体的智力发育密切相关, 因此它被人们称为“智力元素”。食物中的碘是人体摄取碘的来源, 约占 80%以上。食物中碘含量的高低取决于本地区土壤及土壤背景含量。缺碘导致的各种人体疾病(碘缺乏病, 简称 IDD)可以出现在人体发育的各个阶段, 尤其是快速成长时期, 如胎儿和婴儿。胎儿的存活与发育对碘缺乏均很敏感, 尤其是大脑的发育。根据联合国卫生组织推荐的每日碘的摄入量: 10 岁以下儿童为 40~120 μg , 成人为 150 μg , 孕妇为 175 μg , 乳母为 200 μg 。缺碘的明显症状为甲状腺肿大以及呆、小、聋、哑、瘫为特征的地方性克丁病, 碘的过量也可以引发类似碘缺乏的症状, 如甲状腺肿和甲亢等。

2. 相关环境标准和环境保护工作的需要

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》、《“健康中国 2030”规划纲要》、《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》、《“十四五”土壤、地下水和农村生态环境保

护规划》等有关要求，建设健康环境，保障公众健康，强化环境健康管理，提高国家环境风险防控能力，生态环境部 2022 年 7 月 27 日制订了《“十四五”环境健康工作规划》，要求加强环境健康风险监测评估，大力提升居民环境健康素养，增强环境健康技术支撑能力。分析环境健康风险监测与评估业务需求，健全完善标准规范。依据《生态环境健康风险评估技术指南总纲》，针对数据质量评价、不确定性分析等环境健康风险评估的通用技术和方法，制订基础方法类标准规范；针对重点区域、重点行业、建设项目、化学物质、污染地块等防控健康风险的特定生态环境管理需要，制订管理应用类标准规范，开展以健康风险防控为约束条件的环境基准研究，为筛选重点管理的有毒有害污染物、补充没有标准方法的空白，而且为人民群众饮用水、土壤安全保障工程提供可靠的技术支持，所以亟待建立相关的环境保护监测分析标准，对该类物质实现科学的监测分析，为人民群众身体健康及环境保护主管部门进行环境管理提供有力的技术支撑，对人类生活安全保障工程提供技术依据。

我国土壤污染的总体形势相当严峻，已对生态环境、食品安全、人民身体和农业可持续发展构成重要威胁。现阶段环境综合评价使用的评价指标不能全面覆盖环境污染状况，长期监测土壤碘含量分布情况，对于碘含量过高或过低的区域，可以根据具体情况调整种植作物种类或进行土壤改良，有助于合理规划土地用途，以实现土地资源的可持续利用和生态环境保护。建立碘化物污染物分析测定方法是健全环境综合评价的重要基础工作之一。

（二）目的

为了更好地满足环境管理发展的需要，根据我省环境监测实验室仪器装备水平，有必要制定一种能够在我省环境监测工作中广泛应用、快速准确地测定土壤中碘化物的标准方法。离子色谱（安培检测器）具有操作简便、灵敏度好、准确度高、选择性好、分析速度快、检测成本低，能自动进样等优点。离子色谱已经是我省环境检测实验室必备的常规分析仪器，在环境样品的分析中占有重要地位。本标准研究的目的是制定《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》标准方法。

（三）意义

以往人们对土壤碘的研究基本上是元素总量的研究，缺少水溶性碘化物在自然界中对人体健康和环境的有效性和毒理性研究，然而，元素的总浓度不仅不足以评价其毒性以及生物有效性，甚至会产生误导。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。因此，测定土壤中水溶性碘和总碘含量，更能准确地评价碘化物对环境和生态体系的影响。制订相关的环境保护监测分析标准，对该物质实现科学的监测分析，不仅填补我国测定土壤中水溶性碘化物和总碘化物的标准方法，为土壤碘化物测定提供技术支持，而且为人民群众饮用水、土壤安全保障工程提供可靠的技术依据，对我国高低碘地区的碘地方病防治工作具有重要的指导意义。同时，为将来土壤碘化物风险管控标准的制订提供科学的分析方法，对推进我省建设健康环

境，保障公众健康，强化环境健康管理，提高环境风险防控能力，响应生态环境部《“十四五”环境健康工作规划》号召，推进土壤污染治理等工作具有重要意义。

三、主要起草过程

（一）预研阶段

2018 年中华人民共和国生态环境部开展了国家网土壤环境质量监测工作，在没有标准方法的情况下，我中心通过实验研究，开展了碱熔-离子色谱法测定土壤中的总碘，优化实验条件，建立一个校准曲线相关性好，精密度高，准确度高，检测结果准确可靠的测定土壤中总碘的检测方法，满足了各项检测指标的要求，当时国内土壤碘的测定方法《土壤、水系沉积物碘含量的测定 氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法》（GB/T 42333-2023）还没有发布实施，且目前国标和行标只适用于土壤中总碘量的测定，没有关于水溶性碘化物的标准。

1. 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

查阅国外相关标准和文献，碘化物有不同的分析测试方法。对于碘化物含量稍高的水体，一般采用无色结晶紫外光度法（Leuco Crystal Violet Method）、氧化还原滴定法（Oxidation Reduction Titration）；对于碘化物含量较低的水体，多采用催化还原法（Catalytic Reduction Method）、伏安法（Voltammetric Method）、气相色谱法（Gas Chromatography）和离子色谱法（Ion Chromatography）等。美国出版的《水质检验标准方法（第二十版）》（《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater（20th Edition）》）中详细介绍了无色结晶紫外光度法、催化比色法和伏安法等三种方法用于水和废水中碘化物的测定。EPA 0345.1 使用氧化还原滴定法测定饮用水、海水、生活污水和工业废水中的碘化物。ASTMD 3869-09 使用容量法比色法和选择电极法测定微咸水、海水和盐水中碘化物。ISO 10304-3: 1997 使用离子色谱法测定饮用水、生活污水和工业废水中的碘化物，ISO 14378: 2009 使用高效液相色谱法测定牛奶和奶粉中碘化物。国外碘化物测定方法详细内容见表 1。

表 1 主要国家、地区及国际组织相关方法标准的适用范围和主要技术指标

标准编号或来源	标准方法名称	测定方法	适用范围	测定范围
EPA 0345.1	Iodide- Titrimetric	氧化还原滴定法	饮用水、海水、生活污水和工业废水	2~20 mg/L
ASTMD 3869-09	Standard Test Methods for Iodide and Bromide Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines	容量法比色法 选择电极法	微咸水、海水和盐水	0.2~2000 mg/L 1.0~2000 mg/L
ISO 10304-3: 1997、NF T90-047-1997、DIN EN ISO 10304-3: 1999、BS EN ISO 10304-3: 1997	Water quality - Determination of dissolved anions by ion chromatography of ions - Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate	离子色谱法	饮用水、生活污水和工业废水	0.1~50 mg/L

标准编号或来源	标准方法名称	测定方法	适用范围	测定范围
IS014378: 2009	Milkanddriedmilk - Determinationofiodidecontent - Methodusing high - performance liquid chromatographyromatography	高效液相色谱法	牛奶和奶粉	0.03~10 µg/g

2. 国内相关分析方法研究

通过查询国家标准、地方标准、行业标准等文件，地质行业标准中有离子色谱法和电感耦合等离子体质谱法测定土壤和水系沉积物中总碘，国家标准中 2023 颁布了使用氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和水系沉积物中碘的含量，HJ 778-2015 使用离子色谱法测定地表水、地下水中的碘化物，GB/T 5750.5 使用了硫酸铈催化分光光度法、容量法、电感耦合等离子体质谱法测定饮用水、水源水中碘化物。未查询到关于土壤中碘化物测定的地方标准。

相关分析方法或方法标准的适用范围和主要技术指标，见表 2。

表 2国内相关分析方法标准的适用范围和主要技术指标

标准编号或来源	标准方法名称	适用范围	检出限	测定范围
DZ/T 0279.23-2016	区域地球化学样品分析方法第 23 部分：碘量测定离子色谱法	土壤和水系沉积物	0.2 µg/g	0.6~500 µg/g
DZ/T 0279.24-2016	区域地球化学样品分析方法第 24 部分：碘量测定电感耦合等离子体质谱法	土壤和水系沉积物	0.2 µg/g	0.6~200 µg/g
GB/T 42333-2023	土壤、水系沉积物碘含量的测定氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法	土壤和水系沉积物	0.07 µg/g	0.23~100 µg/g
HJ 778-2015	水质 碘化物的测定 离子色谱法	地表水、地下水	0.002 mg/L	2 µg/L~
GB/T 5750.5-2023	生活饮用水卫生标准 无机非金属指标(硫酸铈催化分光光度法)	饮用水、水源水	1.6 ng	0~200 µg/L
GB/T 5750.5-2023	生活饮用水卫生标准 无机非金属指标(容量法)	饮用水、水源水	2.5 µg	25~500 µg/L
GB/T 5750.5-2023	生活饮用水卫生标准 无机非金属指标(电感耦合等离子体质谱法)	饮用水、水源水	5×10-3 µg	1~100 µg/L
GB/T 8538-2022	饮用天然矿泉水检验方法 (38.1 催化还原光谱法)	饮用天然矿泉水	1.0 µg/L	1.0~100 µg/L
GB/T 8538-2022	饮用天然矿泉水检验方法 (38.2 气相色谱法)	饮用天然矿泉水	1.0 µg/L	1.0 µg/L~
GB/T 8538-2022	饮用天然矿泉水检验方法 (38.3 离子色谱法)	饮用天然矿泉水	10.25 µg/L	10.25 µg/L~
GB/T 8538-2022	饮用天然矿泉水检验方法 (38.4 高浓度碘化物比色法)	饮用天然矿泉水	0.05 mg/L	0.05 mg/L~
DZ/T 0064.55-2021	地下水质分析方法 第 55 部分：碘化物的测定催化还原分光光度法	地下水	1 µg/L	1~16 µg/L
DZ/T 0064.56-2021	地下水质分析方法 第 56 部分：碘化物的测定淀粉分光光度法	地下水	25 µg/L	25~500 µg/L
GB 5009.267-2020	食品安全国家标准 食品中碘的测定 第一法 电感耦合等离子体质谱法	食品	0.03 mg/kg	-
GB 5009.267-2020	食品安全国家标准 食品中碘的测定 第二法 氧化还原滴定法	藻类及其制品	2 mg/kg	-

标准编号或来源	标准方法名称	适用范围	检出限	测定范围
GB 5009.267-2020	食品安全国家标准 食品中碘的测定 第三法 砷铈催化分光光度法	粮食、蔬菜、水果、豆类及其制品、乳及其制品、肉类、鱼类及蛋类食品 婴幼儿配方食品和乳品中营养强化剂(特殊医学用途婴儿配方食品及特殊医学用途配方食品除外)	0.1 mg/kg	—
GB 5009.267-2020	食品安全国家标准 食品中碘的测定 第四法 气相色谱法	婴幼儿配方食品及特殊医学用途配方食品除外)	0.07 mg/kg	—

3. 国内外标准与本标准对比

国内外的研究报道和分析方法对本标准的制订和研究工作的开展有良好的借鉴作用。离子色谱法能同时测定多种阴离子组分,其根据离子交换色谱柱对各类无机离子的亲和力大小的不同,将进入离子交换色谱柱的各种无机离子分离,之后用电导检测器检测各组分的电导率,以被测物质的相对保留时间和峰面积定性和定量,该方法能测定水体中低浓度的碘化物含量,操作简便、灵敏度高、选择性好、分析速度快、可用于各类水体中碘化物的测定。已成为国际标准化组织(ISO)、国际材料试验协会(ASTM)等知名国际组织以及美国、英国、法国、日本等发达国家多个领域的标准分析方法,我国的饮用天然矿泉水检验方法中也涉及了此方法。

ISO 标准 10304-3:1997 及英国、法国、德国等发布的类似的标准,如 NF T90-047- 1997、DIN EN ISO 10304-3- 1999、BS EN ISO 10304-3- 1997 和 GB/T 8538-2008 都是采用离子色谱法测定碘化物,本方法也以此为参照进行方法研究。但是本方法与现有标准方法存在以下几方面的差别:一是淋洗液的差别,现有方法采用碳酸根/氢氧根体系,本方法为氢氧根体系;二是所测的组分不同,国外标准方法同时测定水体中的铬酸盐、碘化物、硫酸盐、硫代硫酸根、硫氰酸根等多种无机阴离子,而本方法则是主要研究碘化物的测定,同时验证了 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 对 I^- 没有干扰;三是检测器的不同,水质碘化物的测定是电导检测器,本法采用的是安培检测器,选择性更好;四是实际样品研究的差别,国内外标准方法研究的是饮用水、生活污水和工业废水,本标准方法的研究对象是土壤。

本标准制定为离子色谱-安培检测器法,水溶和碱熔浸提使土壤中大部分基体物质留于沉淀中,提取液用抗坏血酸将碘酸根还原成碘离子,然后用 H 型阳离子树脂进行交换,不仅除去了大量阳离子,而且交换出的氢离子与溶液中碳酸根、碳酸氢根离子结合成碳酸,分解为二氧化碳和水,测定方法污染小;试液随氢氧化钠淋洗液进入阴离子分离柱,分离出碘离子,用安培检测器检测,具有操作简便、灵敏度好、准确度高、选择性好、分析速度快、检测成本低,能自动进样等优点,该方法可用于各类土壤中的水溶性碘化物和总碘化物的测定。同时我们对技术和经济可行性方面的相关指标进行比较,并将遴选方案按照 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，该方法的制订为吉林省土壤中碘化物的测定提供了新的选择。

（二）立项阶段

2023年1月12日，吉林省长春生态环境监测中心中心主任主持召开工作会议，对我中心所属科室申报的制订吉林省地方标准《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》的草案进行审议。

会议听取了我中心标准制定项目负责人对制订地方标准的研究目的、意义、研究内容、进度安排及预期研究成果的汇报，与会委员对该项目申报材料进行了评审并提出了具有指导性的意见和建议。

通过审议，会议原则同意开展制订地方标准项目的研究工作，相关人员按照会议提出的要求和建议对课题申报材料进行修改完善，修改后的材料交由主管主任进行审核，审核通过后交财务专家对课题经费预算进行严格审查，审查合格后开展实施。

（三）起草阶段

标准编制小组通过在“吉林省科学技术情报学会”进行国内查新（报告编号：GN202103181513），未见到同类国家标准，目前该标准属于国内空白。标准编制小组检索、查阅了国内外相关文献，收集相关分析方法，了解检测动态的进展。本标准技术方案的设计主要考虑目前国内土壤环境监测方法的现状，针对土壤类型多样、污染状况复杂的特点，结合土壤中碘化物分析的技术难点和重点，提出标准制订的技术路线，技术路线图如图1所示。标准起草组针对土壤中水溶性碘化物和总碘化物的前处理技术进行细致研究，提出可行的前处理方案，并针对可能影响测定结果的干扰提出解决措施。通过优化样品处理条件和仪器测试条件，明确最佳实验条件，对方法检出限、精密度和准确度等性能指标进行测试，形成标准编制初稿。标准起草组基本情况见表3。

按照吉林省市场监督管理厅《关于吉林省地方标准立项答辩论证的通知》要求，编制组于2023年9月18日对已完成的标准文本和编制说明（工作组讨论稿）进行了现场答辩，并按照专家意见进行了完善。

按照吉林省标准化项目工作要求，标准编制组拟定了具体的工作计划：2023年12月份前完成项目的方法建立、论证，形成标准文本和编制说明征求意见稿；2024年3月末前完成方法验证；6月末前完成征求意见；7月召开标准审查会，形成标准送审稿；10月末起草单位完成标准宣贯解读资料，报省生态环境厅和省市场监督管理厅。

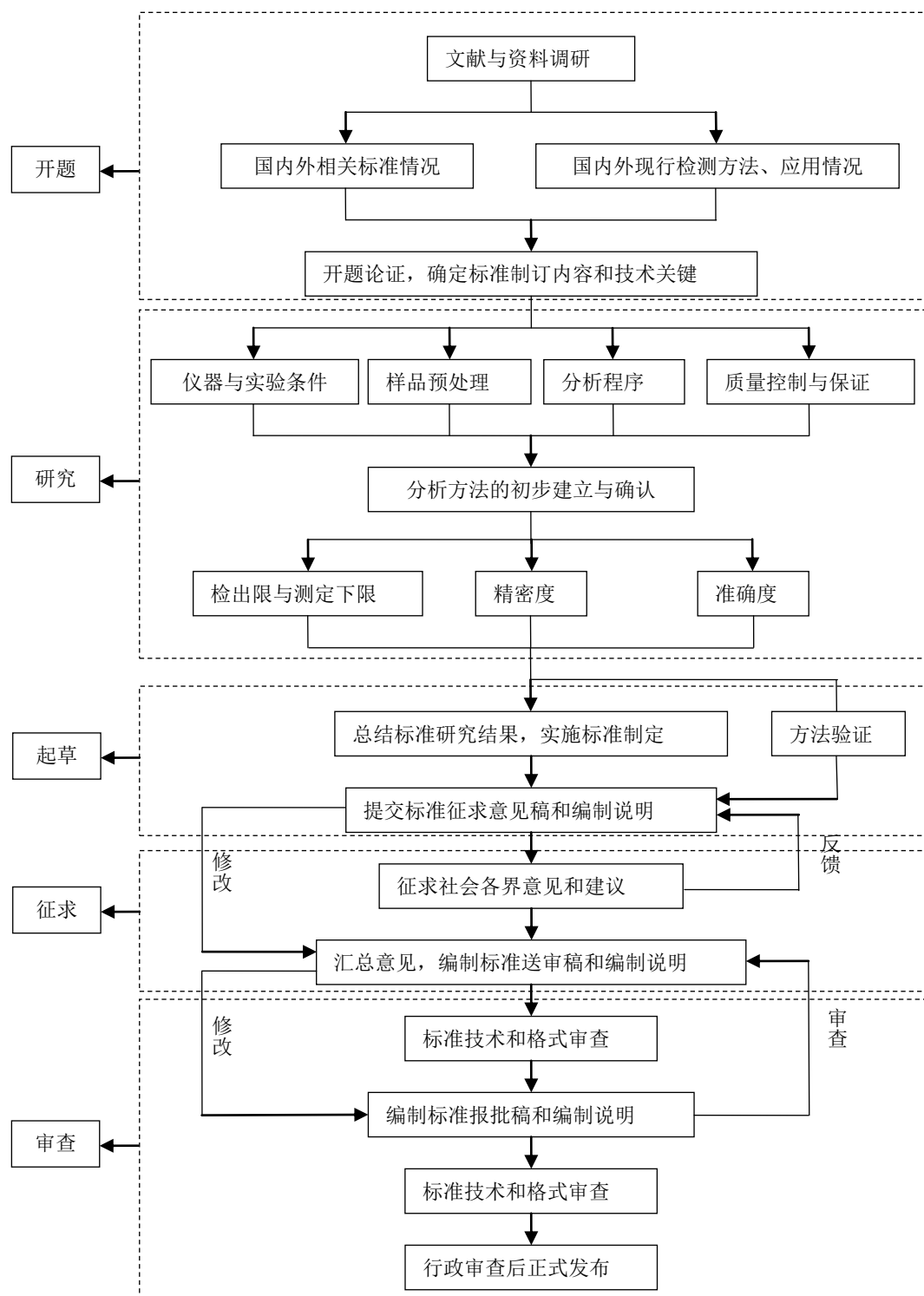


图 1 技术路线图

表 3 标准编制小组成员

姓名	职务/职称	专业	所在单位	本项目中的分工
李雪花	正高级工程师	环境科学	吉林省长春生态环境监测中心	项目整体方案制订及实施总负责
赵利民	正高级工程师	仪器分析	吉林省长春生态环境监测中心	项目研究方案设计及实施负责人
李丹	高级工程师	化学分析	吉林省长春生态环境监测中心	实验项目质量控制管理

姓名	职务/职称	专业	所在单位	本项目中的分工
翟影	高级工程师	环境监测	吉林省生态环境监测中心	负责实地考察、资料收集
国营	工程师	分析化学	吉林省长春生态环境监测中心	标准验证方案制订及实施负责人、数据整理分析
孙柏峰	工程师	环境工程	吉林省长春生态环境监测中心	项目组织协调方案制订及实施负责人、样品采集
肖慧萍	正高级工程师	工业分析	吉林省长春生态环境监测中心	项目组织协调方案制订及实施负责人、样品采集、数据整理分析
刘寅	工程师	化学工程	吉林省吉林生态环境监测中心	负责实验分析
杨雪晶	工程师	环境工程	吉林省长春生态环境监测中心	负责实地考察、资料收集、样品采集、数据整理分析
刘兆煊	工程师	环境工程	吉林省长春生态环境监测中心	负责实验分析、数据整理分析
郑荣钦	助工	环境工程	吉林省长春生态环境监测中心	负责实验分析、数据整理分析
宋微	工程师	计算机	吉林省长春生态环境监测中心	标准验证方案实施负责人
李京瑾	工程师	自动化	吉林省长春生态环境监测中心	负责实地考察、资料收集、样品采集、数据整理分析
丁晓鹏	工程师	国际经济与贸易	吉林省长春生态环境监测中心	经济效益分析方案制订及实施负责人
于舰	工程师	计算机	吉林省长春生态环境监测中心	负责实地考察、样品采集
宋佳	助工	材料化学	吉林省长春生态环境监测中心	负责实验分析、数据整理分析
杜博宇	工程师	环境工程	吉林省长春生态环境监测中心	负责实地考察、样品采集
于千傲	助工	环境工程	吉林省长春生态环境监测中心	负责实地考察、样品采集

（四）征求意见阶段

2023年12月18日，吉林省长春生态环境监测中心在长春市主持召开了《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》咨询会，会议组成了专家组。七位与会专家听取了项目承担单位对标准草案、编制说明的汇报，审阅了相关材料，经过认真讨论和质询，形成咨询意见。

2025年04月18日，吉林省生态环境厅组织召开了标准预审会，会议邀请了6位专家出席，并组成专家组。标准起草工作组汇报了标准制定情况，审查专家组听取并审阅了标准文本、编制说明及验证报告等文件资料。与会专家对《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》文本进行了逐章逐条地审查，并提出了修改意见，最终形成征求意见稿。

（五）审查阶段

未进入审查阶段。

（六）报批阶段

未进入报批阶段。

四、制订标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

（一）制订标准的原则

标准制订基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足生态环境标准和生态环境工作的要求；
- （2）采用的方法稳定可靠，具有科学性、实用性，并且能够实现量值溯源。
- （3）方法具有普遍适用性，易于推广使用，标准的使用能够提高监测效率，提高环境监管效能。

（二）制订标准的依据

本标准结构编写依据：《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）等要求。 本标准的研究内容是在大量的实验数据支撑下完成的，所采用的测量技术成熟可靠，准确度较高，充分地考虑了各类监测实验室的仪器配置情况，最大程度地保证各实验室可以利用该标准开展监测工作。同时紧紧围绕吉林省生态环境保护发展总体方向，每个研究环节都充分考虑了生态环境保护的最终目的，旨在助力吉林省环境质量的改善。

（三）与现行法律、法规、标准的关系

本标准起草组经过资料查阅及实验最终确定出科学、规范的监测方法，与国内现行的标准没有冲突和矛盾，具有一致性。

国内关于碘化物的质量标准主要有地下水质量标准和生活饮用水卫生标准，标准限值见表 4 。

表 4 国内相关质量标准

标准编号	标准方法名称	适用范围	限值（mg/L）				
			I 类	II 类	III类	IV类	V 类
GB/T 14848-2017	地下水质量标准	地下水	≤0.04	≤0.04	≤0.08	≤0.5	>0.5
GB 5749-2022	生活饮用水卫生标准	生活饮用水			≤0.1		

五、主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述

5 干扰和消除（与标准文本第五章序号相同，以下同）

土壤基体复杂,为了避免大量离子对分离柱的沾污,采用水溶和艾斯卡试剂碱熔提取法,使大部分基体物质留于沉淀中。然后将上清液用 732 型阳离子树脂进行交换,不仅除去了大量 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 等阳离子,而且交换出的 H^+ 与溶液中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 结合成 H_2CO_3 , 分解为 H_2O 与 CO_2 , 除去了大量 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 干扰。而其它阴离子经分离柱分离,在选定的仪器条件下,均不发生氧化还原反应,常见的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 保留时间在 6 min 以内,均不干扰碘离子的测定;样品中含有表面活性剂、油脂、

色素等大分子有机物时，试样不能直接进色谱柱，可选择 C18 或 RP 固相萃取柱去除有机物。碘的色谱图简单、清晰、基本没有干扰，如图 2 。

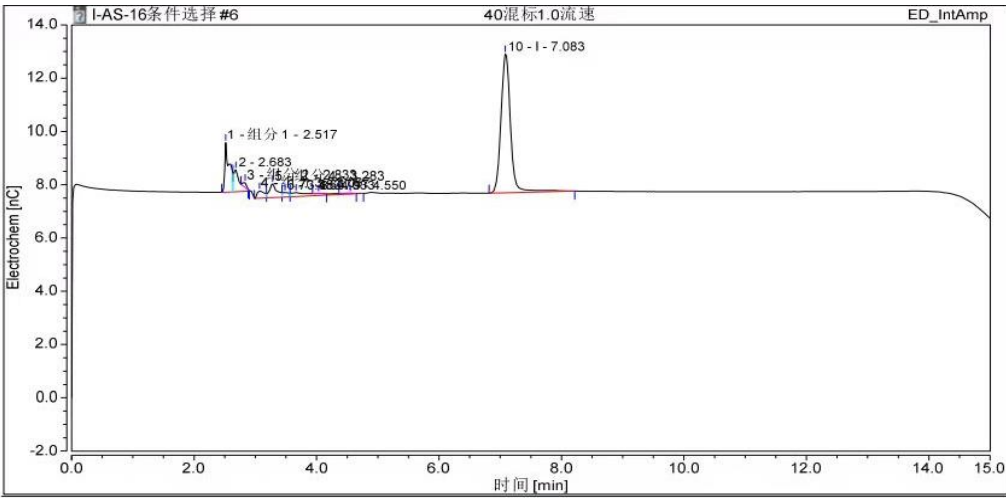


图 2 干扰实验色谱图

6 实验用水

分析时实验用水均为无碘化物、电导率小于 0.01 mS/m (25℃)，符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

9. 试样制备

9.1.1 水溶性碘化物

土壤水溶性碘化物试样制备采用纯水浸提的方法，依据《土壤环境监测技术》第七章土壤无机污染物生物有效性的化学提取分析方法（1）水提法和《土壤分析技术规范 第二版》中 21.10 土壤水溶态氟的测定样品分析具体内容，准确称取土壤样品 (8.2.2) 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 ℃) 条件下超声提取 30 min 后静置 5 min，转移至离心管中，转速 4000 r/min 条件下离心 5 min ~ 10 min，静置 10 min，待测。

土壤水溶性碘化物浸提液制备方法的条件确认包括样品量的选择、超声提取温度、浸提时间、水土比、抗坏血酸使用量和阳离子交换树脂加入量、交换时间等七个方面内容，由于没有市售碘的土壤形态标准样品，故对土壤标准物质 GBW07541 (GSS-50)、GBW07564 (GSS-73) 和 GBW07407a (GSS-7a) 做了加标回收率实验验证方法的可行性。

（1）样品量的选择

依据《土壤环境监测技术》第七章土壤无机污染物生物有效性的化学提取分析方法-有效态化学提取方法提取液的水土比应在 8 以上，如确定称样量为 5.0 g，定容体积为 50.0 ml，水土比为 10: 1，本实验水溶性碘化物检出限为 0.03 mg/kg，能够满足环境监测工作的需要。

(2) 超声提取温度的选择

实际分析过程中，发现超声浸提温度对土壤中水溶性碘化物的测试结果有很大的影响。根据不同温度提取碘化物的实验结果，进一步细化常温的温度控制要求，在化学分析领域里，常温理论上指 25℃±5℃，考虑到不同地域自然常温实际情况，及常温更加温和和接近自然界条件，有利于形态的保存，编制组选择三种不同浓度的土壤样品分别于 15℃、20℃、25℃、30℃和 40℃ 的温度条件下，三次取样测定结果的平均值和三次取样加标后测得结果的平均值结果见表 5。

表 5 不同温度条件下水溶性碘化物测试结果

单位：mg/kg

超声温度	样品1 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品2 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品3 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)
	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (1.5)
15℃	0.15	0.46	77.5	0.22	0.56	85.0	1.90	3.21	87.3
20℃	0.24	0.63	97.5	0.33	0.71	92.5	2.11	3.60	99.3
25℃	0.25	0.66	102	0.35	0.76	102	2.16	3.67	101
30℃	0.23	0.60	97.5	0.35	0.75	100	2.17	3.65	98.7
40℃	0.17	0.45	70	0.27	0.59	80	1.78	3.16	92.0

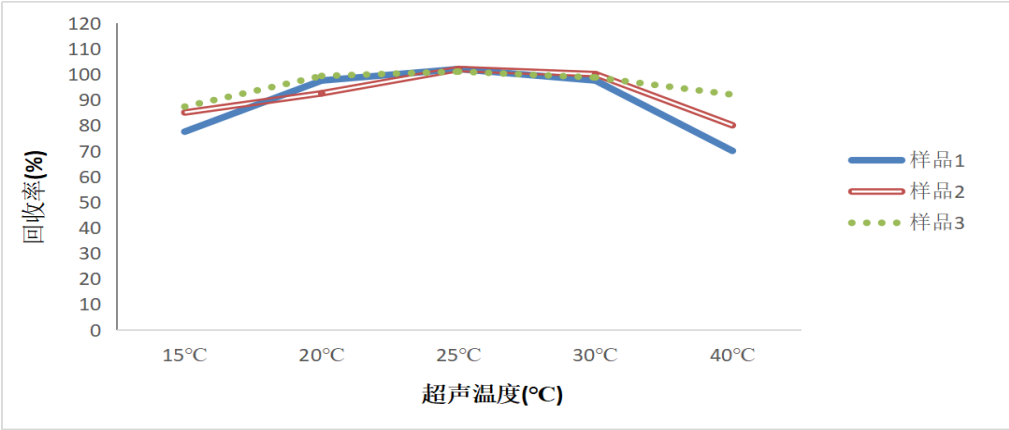


图 3 不同温度条件下水溶性碘化物测试结果

由以上结果可知，15℃和40℃浸提30min后测试回收率结果均偏低，测定环境样品的浸出要考虑实际环境温度，本实验最后确定浸提温度为常温即25℃±5℃。

(3) 浸提时间的确定

保持水土比 10:1 不变，常温条件下超声提取时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min 对可溶性碘化物进行测试，三次取样测定结果的平均值和三次取样加标后测得结果的平均值测试结果如下，从表 6 和图 4 可以看出，浸提 10 min 样品测试结果及加标回收率均偏低，浸提 20 min、30 min 和 40 min 测试结果和回收率趋于稳定，最后确定浸提时间为 30 min。

表 6 常温下不同浸提时间水溶性碘化物测试结果

单位：mg/kg

浸提时间	样品1 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品2 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品3 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)
	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (1.5)
10min	0.16	0.49	82.5	0.19	0.57	95.0	1.19	2.51	88.0
20min	0.18	0.55	92.5	0.28	0.65	92.5	1.89	3.30	94.0
30min	0.25	0.66	102	0.35	0.76	102	2.16	3.67	101
40min	0.23	0.60	92.5	0.34	0.74	100	2.18	3.65	98.0

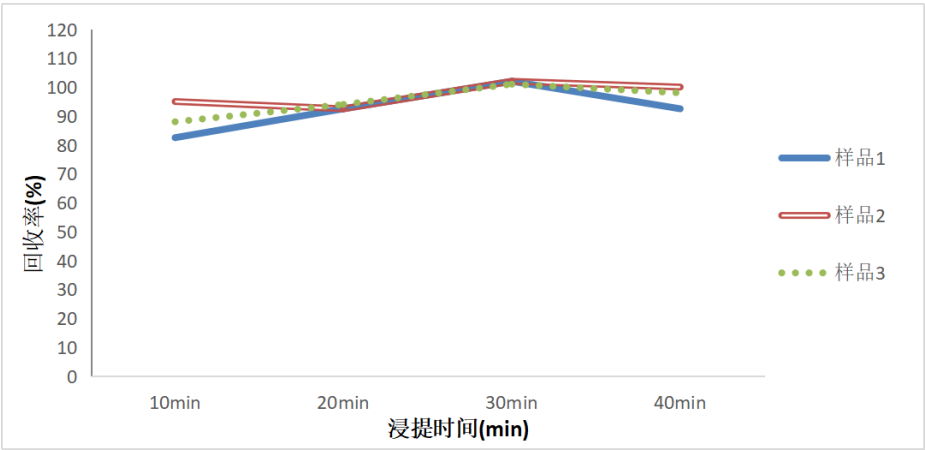


图 4 常温下不同浸提时间与水溶性碘化物测试结果

(4) 水土比选择实验

根据离子色谱仪的最小进样量（自动进样系统最小进样量一般为 5-10 mL）、超声振荡器、离心机密封瓶的容积及样品具有一定代表性，同时又不取过多的样品导致浪费来确定水溶性碘化物的溶剂与土壤样品的比例，常温条件下采取超声提取 30 min，分别对 3 种不同浓度的土壤中的水溶性碘化物进行测试，取 3 次测定结果平均值，并对样品进行加标测试 3 次，结果显示，水土比在 7：1~10：1 时测试结果和回收率稳定，为保证高浓度样品充分溶解和结果的稳定性，最后确定水土比为 10：1，测试结果见表 7 和图 5 。

表 7 不同水土比水溶性碘化物测试结果

单位：mg/kg

水土比	样品1 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品2 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品3 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)
	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (1.5)
5：1	0.23	0.60	92.5	0.35	0.72	92.5	1.56	2.89	88.7

水土比	样品1 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品2 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品3 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)
	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (1.5)
7: 1	0.24	0.63	97.5	0.35	0.74	97.5	2.01	3.45	96.0
8: 1	0.25	0.65	100	0.36	0.76	100	2.11	3.60	99.3
10: 1	0.25	0.66	102	0.35	0.75	100	2.16	3.67	101
11: 1	0.24	0.67	107	0.36	0.77	102	2.12	3.65	102
12: 1	0.25	0.70	112	0.34	0.77	108	2.18	3.88	113

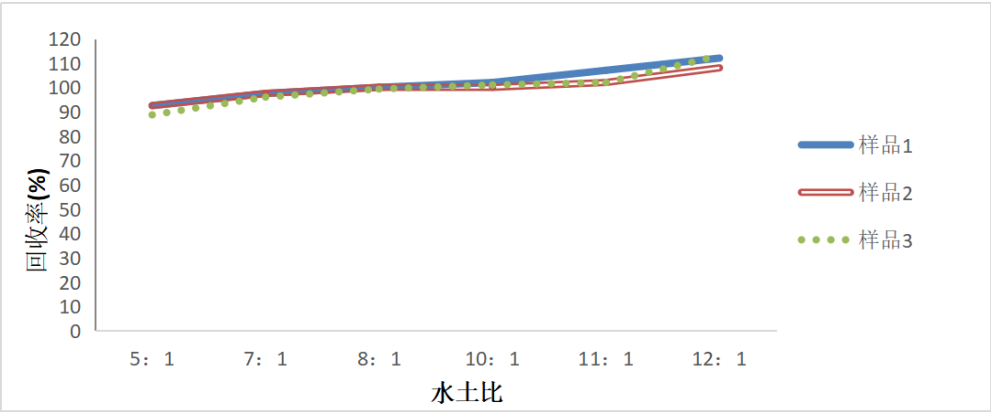


图 5 样品与溶剂不同比例下水溶性碘化物测试结果

(5) 抗坏血酸使用量的选择

对三种不同浓度的土壤样品按照实验步骤进行水溶性碘化物的三次平行测试，因溶出的高价态阳离子或其它氧化性物质也会与抗坏血酸反应，因此针对不同类型的土壤样品，添加的抗坏血酸体积也应当有所不同，为避免体积过多的抗坏血酸稀释样品，编制组配制抗坏血酸溶液的浓度为 15 g/L，按照实验步骤进行测试，5 mL 试液加入不同体积抗坏血酸，加入 0.06 – 0.10 mL 时回收率趋于稳定，为保证还原剂添加量足够，确定每 5 mL试液加入 0.1 mL 抗坏血酸，三次平行测试结果平均值见表 8 和图 6 。

表 8 添加不同体积抗坏血酸水溶性碘化物测试结果

单位：mg/kg									
每5mL样品添加抗坏血酸体积 (mL)	样品1 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品2 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品3 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)
	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (1.5)
0.02	0.22	0.59	92.5	0.30	0.63	87.5	2.01	3.37	90.7
0.04	0.21	0.57	90.0	0.33	0.70	92.5	2.07	3.45	92.0

每5mL样品添加抗坏血酸体积 (mL)	样品1 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品2 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)	样品3 测试结果	加标后 测试结果	回收率 (%) (n=3)
	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (0.4)	浓度 (n=3)	浓度 (n=3)	加标量 (1.5)
0.06	0.22	0.60	95.0	0.34	0.70	90.0	2.10	3.55	96.7
0.08	0.23	0.60	92.5	0.34	0.73	97.5	2.10	3.59	99.3
0.10	0.25	0.66	102	0.35	0.75	100	2.16	3.64	98.7

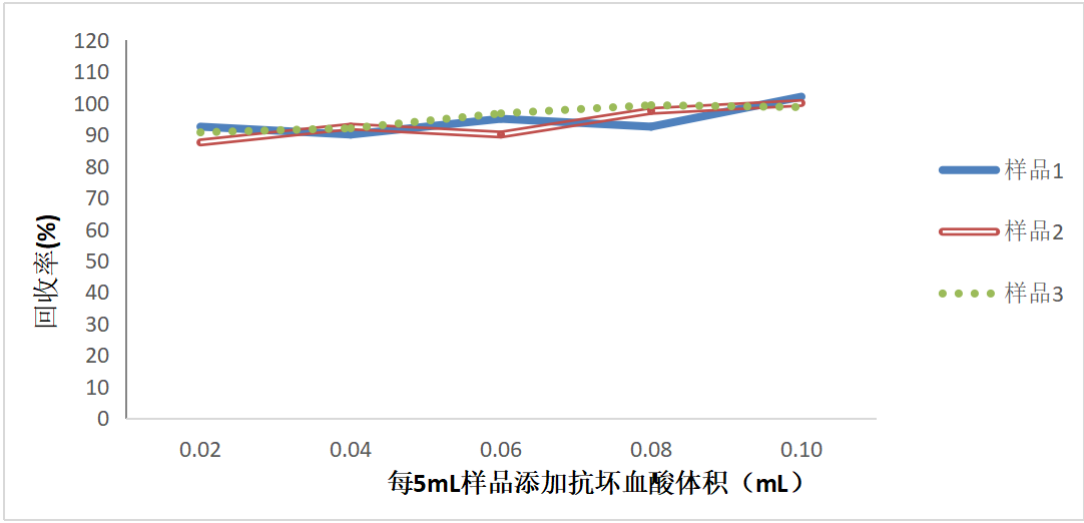


图 6 添加不同体积抗坏血酸水溶性碘化物测试结果

(6) 阳离子交换树脂使用量的选择

对三个不同浓度的土壤样品按照试验步骤进行水溶性碘化物的测试，分别在 5mL 浸提液中添加 0g、1g、2g、3g、4g、5g 的阳离子交换树脂，离子交换 2 小时后，调节 pH 至 7~8 之间，测定水溶性碘化物浓度，结果见表 9。

表 9 添加不同量阳离子交换树脂水溶性碘化物测试结果

单位: mg/kg			
每5mL样品添加阳离子 交换树脂量 (g)	样品1测试结果 浓度 (n=3)	样品2测试结果 浓度 (n=3)	样品3测试结果 浓度 (n=3)
0	0.15	0.22	1.73
1	0.20	0.29	2.00
2	0.21	0.33	2.05
3	0.22	0.34	2.09
4	0.23	0.34	2.15
5	0.25	0.35	2.16

实验过程中发现，不加入阳离子交换树脂三次平行测定结果相差很大，可能是由于样品中溶出的亚铜离子与碘生成的碘化铜很不稳定产生的干扰，加入阳离子交换树脂后测定结果

稳定，由表 9 可以看出阳离子交换树脂的量从 2g-5g 对检测结果几乎没有影响，因 5g 阳离子交换树脂加入量对试液体积结果影响不大，且不同土壤中可溶性盐含量不同，为了交换完全，故本文件规定每 5 mL 试液加入 5 g 阳离子交换树脂。

（7）离子交换时间的选择

对三种不同浓度的土壤样品按照试验步骤进行水溶性碘化物测试，室温 25 ℃条件下浸取 30 min，离心后吸取 5.00 mL 上清液至烧杯中加入 0.1 mL 抗坏血酸，加入 5g 阳离子交换树脂，离子交换时间为 30、60、90、120、150 min 后，分别滴加氢氧化钠溶液调节 pH 至 7~8 之间，测定水溶性碘化物浓度，测定结果见表 10 。

表 10 不同离子交换时间水溶性碘化物测试结果

单位：mg/kg									
离子交 换时间 (min)	样品1 测试结果 (n=3)	加标后 测试结果 (n=3)	回收率 (%) 加标量 (0.4) (n=3)	样品2 测试结果 (n=3)	加标后 测试结果 (n=3)	回收率 (%) 加标量 (0.4) (n=3)	样品3 测试结果 (n=3)	加标后 测试结果 (n=3)	回收率 (%) 加标量 (1.5) (n=3)
30	0.19	0.50	77.5	0.28	0.60	80.0	1.90	3.33	95.3
60	0.23	0.60	95.0	0.30	0.68	95.0	2.11	3.55	96.0
90	0.23	0.66	102	0.35	0.74	97.5	2.12	3.56	96.0
120	0.25	0.66	102	0.35	0.77	105	2.16	3.60	96.0
150	0.18	0.50	80	0.28	0.62	85.0	1.95	3.30	90.0

由表 10 可知，随着离子交换时间的增加，样品中的干扰物质交换接近完全，且水溶性碘化物的结果趋于稳定，稳定时间的长短与样品中干扰物质量的多少有一定的关系，且在一段时间区间内随着离子交换时间的延长，加标回收率也趋于稳定，由于离子交换树脂本身呈现一定的酸性，反应时间过长可能会导致部分的碘化物呈 HI 而析出。为保证离子交换较为充分，设定离子交换时间为 120 min，当交换时间为 150 min 时，碘化物在酸性环境中存在时间过长而导致逸散的情况，测试结果和回收率均呈下降趋势。

9.1.2 总碘化物

总碘化物样品前处理方法参考了中国地质矿产行业标准《区域地球化学样品分析方法第 23 部分：碘量测定离子色谱法》（DZ/T0279.23-2016），包括样品量、艾斯卡试剂使用量、熔融温度、熔融时间、抗坏血酸使用量、阳离子交换树脂使用量、离子交换时间等七个方面内容，编制组试验条件的选择过程如下：

（1）样品量的选择

考虑土壤中总碘含量在 0.5~40 mg/kg 之间，本方法校准曲线线性范围 0~100 μg/L，当称样量大于等于 1.0 g，定容体积 50.0 mL 时，检出限能满足低浓度总碘化物的准确定量，最终确定称样质量为 1.0 g（精确至 0.0001 g）。

(2) 艾斯卡试剂使用量的选择

首先判断艾斯卡试剂与样品的比例，再根据客观条件确定样品与艾斯卡试剂的使用量。当熔融温度为 800 ℃、熔融时间 30 min 时，改变艾斯卡试剂与样品比例，按照标准试验条件分别测试艾斯卡试剂与样品不同比例下土壤标准物质 GBW07541 (GSS-50)、GBW07564 (GSS-73) 和 GBW07407a (GSS-7a) 中的总碘化物浓度，三次平行测定结果见表 11。

表 11 艾斯卡试剂与样品不同比例下总碘化物测试结果

艾斯卡/样品比	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
1: 1	1.39	73.2	4.38	54.8	10.4	54.7
2: 1	1.77	93.2	7.07	88.4	17.6	92.6
3: 1	1.80	94.7	8.05	101	18.2	95.8
4: 1	1.93	102	8.02	100	18.8	98.9
5: 1	1.82	95.8	8.02	100	17.7	93.2
标准值	1.9±0.3	—	8.0±0.9	—	19.0±2.2	—

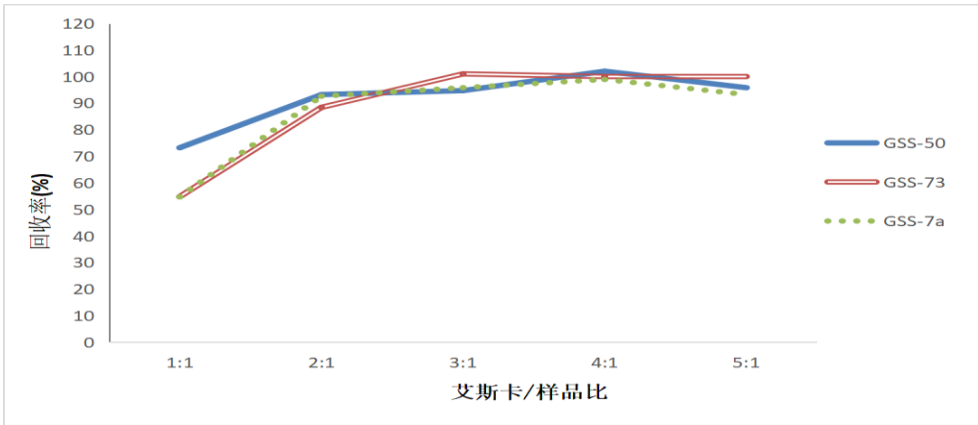


图 7 艾斯卡试剂与样品不同比例下标准物质中碘化物的回收率

由图 7 可知，随着艾斯卡试剂与样品比例的增加，总碘化物的数值趋于稳定且接近标准值，比例在 2: 1~5: 1 结果均在保证值范围内，回收率稳定且较好，为确保足量的样品能够与艾斯卡试剂相混合，同时避免使用过多的试剂造成浪费，同时考虑到坩埚的容积为 50 mL、坩埚底部直径 2.8 cm 左右，当取样量为 1 g，1.5 g 的艾斯卡试剂与 1 g 样品均匀混合，并覆盖 1.5 g 艾斯卡试剂可使样品熔融完全，最终确定艾斯卡试剂与样品比例为 3: 1。

(3) 熔融温度的选择

按照标准试验条件进行测试，仅改变熔融温度，对土壤标准物质 GBW07541 (GSS-50)、GBW07564 (GSS-73) 和 GBW07407a (GSS-7a) 进行样品熔融，测定总碘化物浓度，三次平行测定结果见表 12。

表 12 不同熔融温度下总碘化物测试结果

熔融温度 (℃)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
400	0.91	47.9	3.56	44.5	11.7	52.6
500	1.66	87.4	6.77	84.6	13.1	68.9
600	1.71	90.0	7.01	87.6	16.1	84.7
700	1.80	94.7	7.56	94.5	18.2	95.8
800	1.85	97.4	8.05	101	19.0	100
900	1.93	102	8.10	100	18.9	99.5
1000	1.91	100	8.02	100	18.7	98.4
标准值	1.9±0.3	—	8.0±0.9	—	19.0±2.2	—

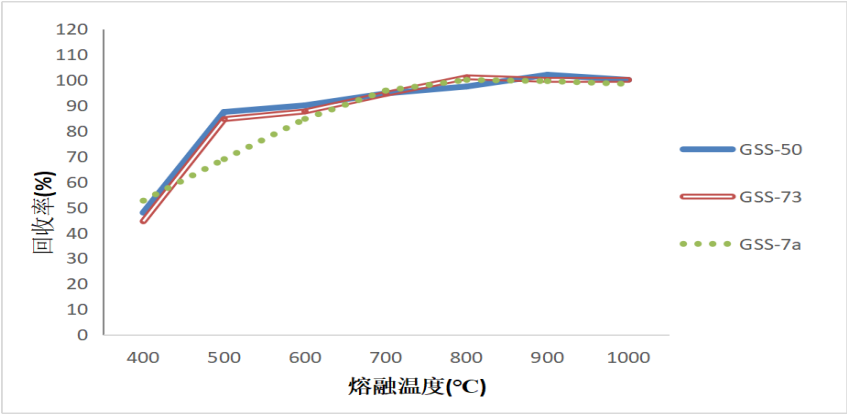


图 8 不同熔融温度标准物质中总碘化物的回收率

由图 8 可知，3 种标准物质中总碘化物的回收率随着熔融温度的升高而增加，GSS-50 的临界温度为 500 ℃，GSS-73 临界温度为 700 ℃，GSS-7a 临界温度为 700 ℃，800 ℃ -1000 ℃ 时回收率趋于稳定，为了保证熔融的充分，同时考虑熔融温度过高冷却时间越长影响试验进度，故设定熔融温度为 800 ℃。

(4) 熔融时间的选择

按照标准试验条件进行测试，以上述三种标准物质为待测对象，仅改变熔融时间，比较了熔融时间为 10、15、20、25、30、35、40 min 时的熔样效果，三次平行测试结果见表 13。

表 13 不同熔融时间下总碘化物测试结果

熔融时间 (min)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
10	0.87	45.8	3.68	46.0	7.96	41.9
15	0.98	51.6	4.03	50.4	9.25	48.7

熔融时间 (min)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
20	1.63	85.8	6.56	82.0	15.6	82.1
25	1.85	97.4	7.90	98.7	17.9	94.2
30	1.92	101	8.05	101	18.8	98.9
35	1.90	100	8.00	100	18.5	97.4
40	1.89	99.5	8.08	101	19.0	100
标准值	1.9±0.3	—	8.0±0.9	—	19.0±2.2	—

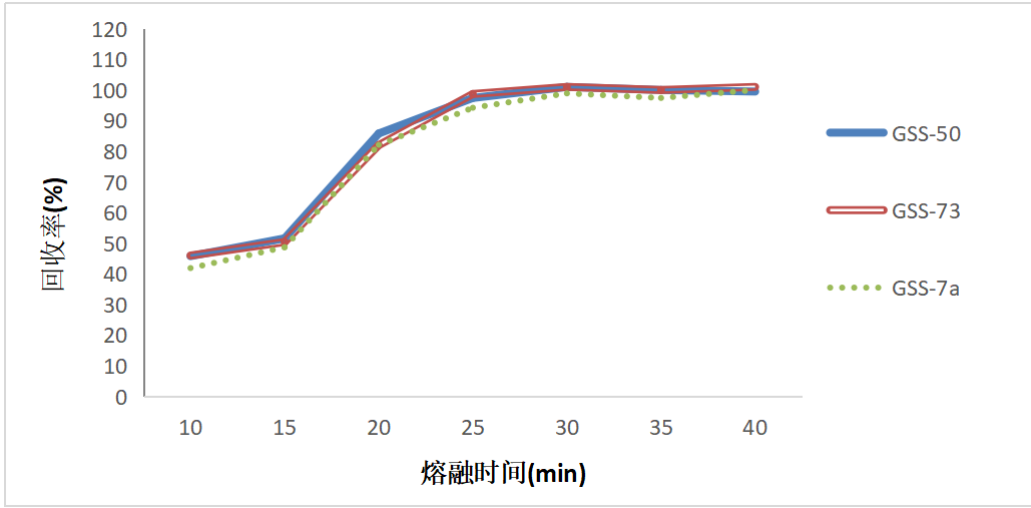


图 9 不同熔融时间下总碘化物测试结果

由图 9 可知，3 种标准物质中总碘化物的回收率随着熔融时间的增加回收率趋于稳定，25~40 min 基本不变，为了保证熔融的充分，同时考虑实验时间不易过长，故设定熔融时间为 30 min。

(5) 抗坏血酸使用量的选择

抗坏血酸的添加量与样品中碘的含量以及其他具有一定氧化性的物质（如三价铁、六价铬等）有关，这些高价态的离子也会与抗坏血酸反应，因此针对不同类型的土壤样品，添加的抗坏血酸体积也应当有所不同，为避免体积过多的抗坏血酸稀释样品，编制组配制抗坏血酸溶液的浓度为 15 g/L。对土壤标准物质 GBW07541 (GSS-50)、GBW07564 (GSS-73) 和 GBW07407a (GSS-7a) 按照实验步骤进行测试，熔融后以热蒸馏水浸取熔块，加热煮沸冷却后定容至 50 mL，待其澄清后吸取 5.0 mL 上清液并分别添加不同体积的抗坏血酸，测定总碘化物浓度，三次平行测定结果见表 14。

表 14 添加不同体积抗坏血酸总碘化物测试结果

每5mL样品添加 抗坏血酸体积 (mL)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
0.02	1.55	81.6	6.56	82.0	14.8	77.9
0.04	1.82	95.8	7.04	88.0	16.1	84.7
0.06	1.76	92.6	7.69	96.2	19.0	100
0.08	1.77	93.2	7.89	98.6	18.8	98.9
0.10	1.87	98.4	7.85	97.5	18.5	97.4
0.12	1.82	95.8	7.76	97.0	18.0	94.7
标准值	1.9±0.3	—	8.0±0.9	—	19.0±2.2	—

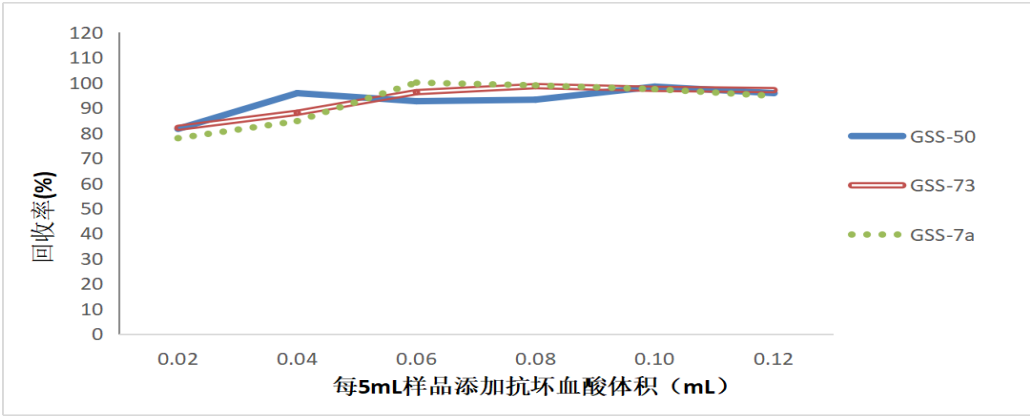


图 10 添加不同体积抗坏血酸总碘化物测试结果

由图 10 可知，抗坏血酸加入量需保证能够还原足够量的高价态碘（如碘酸根等），才能保证样品测定结果符合标准值范围，对于以上高中低三种浓度的样品，添加抗坏血酸的体积为 0.04 mL~0.12 mL 时均接近标准值，为保证还原剂足够，同时加入体积不宜过大而使得溶液被稀释，故选取 5 mL 试液中添加 0.1 mL 抗坏血酸为宜。

（6）阳离子交换树脂使用量的选择

对土壤标准物质 GBW07541 (GSS-50)、GBW07564 (GSS-73) 和 GBW07407a (GSS-7a) 按照标准试验条件进行测试，仅改变阳离子交换树脂使用量，从加入量 1 g 至 6 g，测定其中总碘化物浓度，三次平行测定结果见表 15。

表 15 添加不同量阳离子交换树脂的总碘化物测试结果

每5mL样品添加阳 离子交换树脂量 (g)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
1	1.50	78.9	6.56	82.0	9.48	49.9
2	1.71	90.0	7.54	94.2	16.4	86.3
3	1.87	98.4	7.89	98.6	18.6	97.9

每5mL样品添加阳 离子交换树脂量 (g)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
4	1.71	90.0	7.99	99.9	18.3	96.3
5	1.87	98.4	7.85	97.5	18.5	97.4
6	1.82	95.8	7.80	97.5	19.8	104
标准值	1.9±0.3		8.0±0.9		19.0±2.2	

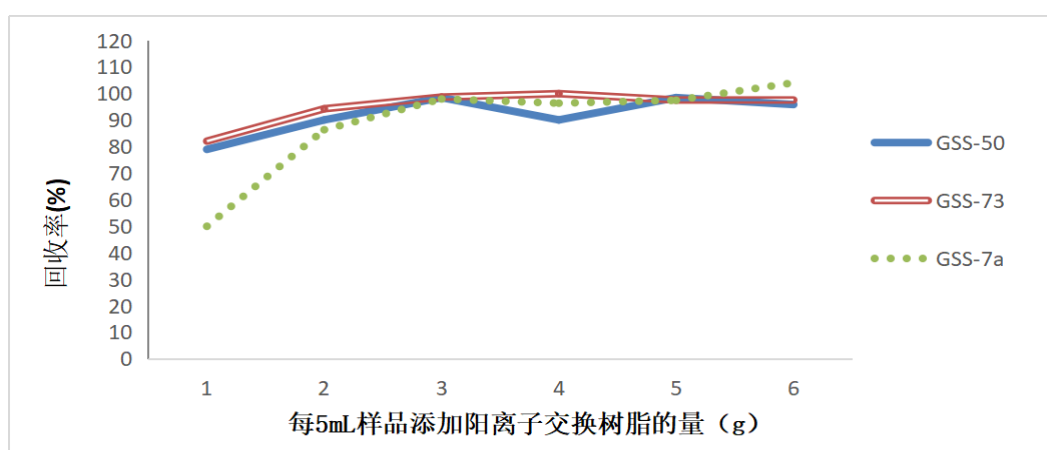


图 11 添加不同量阳离子交换树脂的总碘化物测试结果

由图 11 可知，随着阳离子交换树脂量的增加，样品中的阳离子交换趋于完全，且总碘化物的结果趋于稳定且符合标准值范围，对于 GSS-50 和 GSS-73，其添加临界值为 2 g，比例为 2: 5，对于 GSS-7a，临界值为 3 g，比例为 3: 5。为保证干扰物质交换的比较充分，即保证液体与树脂有足够的接触面积，同时过多的阳离子交换树脂会导致调节 pH 至中性时消耗氢氧化钠的体积较多，稀释了待测样品，综合两方面的考虑，将阳离子交换树脂添加量设置为 5 g，即与样品量比例为 1: 1。

与抗坏血酸类似，阳离子交换树脂的添加量同样与土壤中其他物质（如碳酸根、铁、钙、镁、锰等离子）相关，这些物质虽然于色谱图上不产生干扰，但因其其在土壤中含量较高，会大量的与树脂进行反应，因此，针对不同类型的土壤样品，添加的阳离子交换树脂质量也应当有所不同。如交换树脂发黑时，可以增加阳离子交换树脂质量，试验证明与样品量比例为 1: 1 能满足高浓度碘化物测定结果准确度要求。

(7) 离子交换时间的选择

对 3 种土壤标准物质 GBW07541 (GSS-50)、GBW07564 (GSS-73) 和 GBW07407a (GSS-7a) 按照标准试验条件进行测试，仅改变离子交换时间，从交换 20 min 至 160 min，测定总碘化物浓度，三次平行测试结果见表 16。

表 16 不同离子交换时间总碘化物测试结果

离子交换时间 (min)	GSS-50 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-73 (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)	GSS-7a (mg/kg) (n=3)	回收率 (%) (n=3)
20	1.30	68.4	6.56	82.0	17.0	89.5
40	1.50	78.9	7.01	87.6	17.3	91.1
60	1.61	84.7	7.11	88.9	18.0	94.7
80	1.77	93.2	7.55	94.4	18.3	96.3
100	1.93	102	7.74	96.8	18.7	98.4
120	1.87	98.4	7.89	98.6	18.5	97.4
140	1.71	90.0	7.73	96.6	18.1	95.3
160	1.77	93.2	7.15	89.4	16.9	88.9
标准值	1.9±0.3	—	8.0±0.9	—	19.0±2.2	—

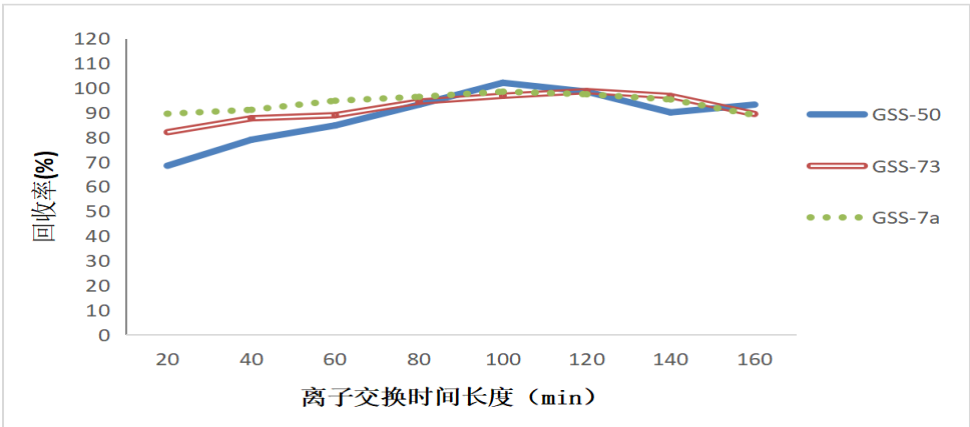


图 12 不同离子交换时间总碘化物测试结果

由图 12 可知，随着离子交换时间的增加，样品中的干扰物质交换趋于完全，且总碘化物的结果趋于稳定且在保证值范围内，样品 GSS-50 和样品 GSS-73 的时间临界值为 60 min，样品 GSS-7a 为 40 min，且在一段时间区间内随着离子交换时间的延长，其数值与标准范围中心值的差异越小，但由于离子交换树脂本身呈现一定的酸性，反应时间过长可能会导致部分的碘化物呈 HI 而析出，这种情况在样品 GSS-73 和样品 GSS-7a 的反应时间 160 min 时比较明显。

为保证离子交换较为充分，设定离子交换时间为 120 min，但在具体的样品测试时，也可适当平行测定离子交换时间稍短样品，以防止碘化物在酸性环境中存在过长时间而导致逸散的情况。离子交换开始阶段，树脂的缝隙内会产生很多气泡（大部分为二氧化碳），此时摇晃烧杯使气泡逸出可以增进反应速度，但当离子交换进行了 30 min 至 60 min 之后，

气泡生成的速度急速下降，建议在这种情况下轻轻晃动烧杯即可。

(8) 注意事项

由于熔融过程中有部分碘被氧化成 IO_3^- ，因此必须加抗坏血酸将其还原为碘离子，否则结果偏低，且一定要在加入阳离子交换树脂前加入抗坏血酸，否则也易偏低。由于加入树脂后，局部溶液呈酸性，反应 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 发生，致使I逸散损失，加入抗坏血酸后可避免上述反应发生。

加入的树脂必须定量，一般 5 mL试液加 5g 为宜，太多易引起体积误差，太少则交换不完全，树脂发黑。交换时间也应控制，时间太短，溶液 pH 值大于 7，碘离子不能被充分还原；时间过长， I^- 易呈 HI 损失。不同质量的树脂交换时间需试验，一般至呈微酸性后 20 min为宜。

进样前，需用NaOH溶液将试液调至pH 7~8 之间，因为在此pH值范围内碘的峰形最好，易于测量，且峰高也稳定。

9.3 仪器测量条件

(1) 检测器的选择：

用电导检测器测定碘化物，离子色谱图上会呈现杂峰，选择性不好。且连续的杂峰会致色谱软件积分判断错误，将碘出峰保留时间判断错误。见图 13 和 14 。用安培检测器测定碘化物色谱峰简单，干扰少，见图 15 。

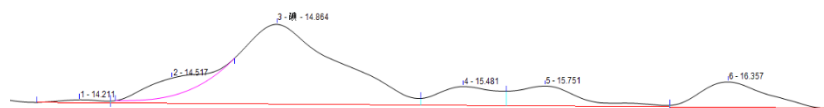


图13 电导检测器测定碘离子色谱图杂峰现象

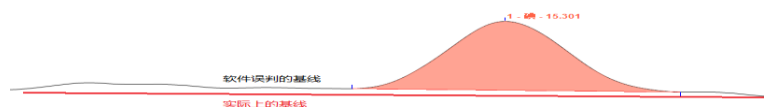


图14 电导检测器测定碘离子色谱图基线

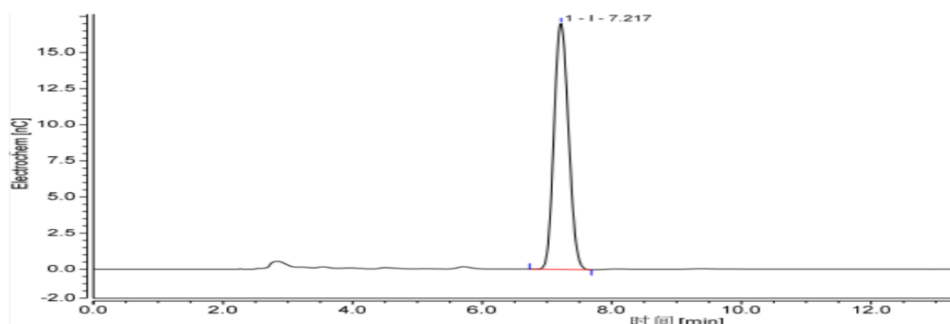


图 15 安培检测器测定碘化物离子色谱图

(2) 色谱分析参考条件

按照离子色谱仪和色谱柱说明书调试离子色谱仪。等度洗脱参考条件：淋洗液浓度为 40 mmol/L 氢氧化钠，流速为 1.0 mL/min，柱温 30 °C，银工作电极，施加电位+0.26 V，进样体积为 250 μ L。

a 淋洗液浓度的选择

当 $C_{I^-}=100 \mu\text{g/L}$ ，流速 $v=1.0 \text{ mL/min}$ ，进样体积为 250 μL ，改变淋洗液浓度，测试结果如下：

表 17 淋洗液浓度的选择

淋洗液浓度 (mmol/L)	保留时间 (min)	峰面积 (nC.min)	峰高 (nC)	峰宽 (min)	峰高/峰宽
30	8.517	0.8812	4.278	0.327	13.08
40	7.083	0.9443	5.215	0.271	19.24
50	6.267	0.9176	6.223	0.234	26.59
60	5.717	0.8836	6.654	0.209	31.84

由表 17 可知，在其他条件一定的情况下，随着淋洗液浓度从 30 mmol/L 增大至 60 mmol/L，保留时间提前，峰面积变化不大，但峰高增大，峰宽减少，峰高与峰宽的比值不断增加，在淋洗液浓度为 60 mmol/L 时，峰高最大，峰宽最窄，但此时的淋洗液浓度过大，长久使用，对离子色谱泵及管路等部件有一定的腐蚀性。故综合考虑保留时间、峰高、峰宽及抑制电流等因素，选择 $C_{\text{NaOH}}=40\text{mmol/L}$ ，且在 $C_{\text{NaOH}}=40 \text{ mmol/L}$ 下，常见的阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 对 I^- 没有干扰。

b 流速的选择

当 $C_{I^-}=100 \mu\text{g/L}$ ， $C_{\text{NaOH}}= 40 \text{ mmol/L}$ ，进样体积为 250 μL ，改变淋洗液流速，试验结果如下。

表 18 流速的选择

流速 (ml/min)	泵压 (psi)	保留时间 (min)	峰面积 (nC.min)	峰高 (nC)	峰宽 (min)	峰高/峰宽
0.6	860	11.883	1.2459	4.768	0.416	11.46

流速 (ml/min)	泵压 (psi)	保留时间 (min)	峰面积 (nC.min)	峰高 (nC)	峰宽 (min)	峰高/峰宽
0.8	1138	8.883	1.0028	4.906	0.325	15.10
1.0	1422	7.083	0.9443	5.215	0.271	19.24
1.2	1689	5.917	0.8623	5.349	0.231	23.16

由表 18 可知，随着淋洗液流速的增加，保留时间逐渐降低，系统压力逐渐增加，峰高增加，峰面积降低，但峰高与峰宽比逐渐增加，流速从 0.6 mL/min 增加到 0.8 mL/min 时，峰高与峰宽比及保留时间变化较大，而 0.8 mL/min 到 1.0 mL/min 时，峰高与峰宽比及保留时间变化不大且流速超过 1.0 mL/min 后，系统压力过大，有负峰。因此，既要使峰型好，分析时间缩短，又要考虑使系统压力不要过大，所以本实验选择流速 $v = 1.0$ mL/min。

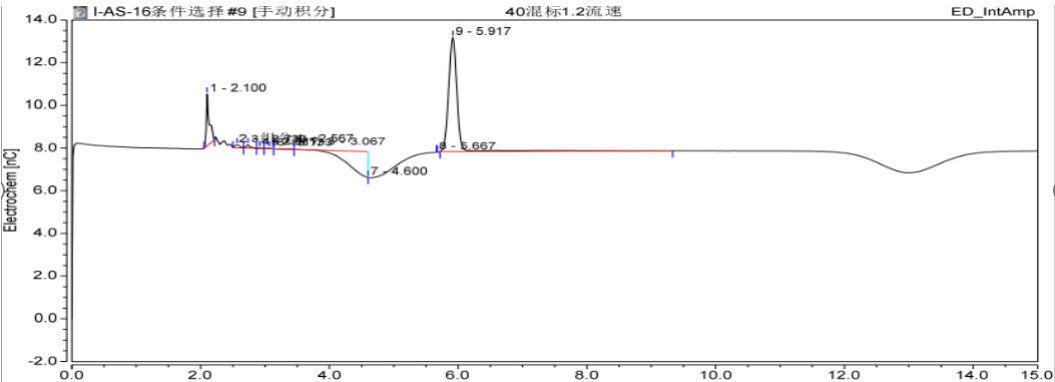


图 16 流速的选择

c 柱温的选择

试验证明，按照色谱柱证书提供的色谱柱条件选择柱温为 30 ℃时，三次平行测定碘离子的相对标准偏差结果令人满意。

表 19 色谱柱温度碘离子测定结果

温度	未恒定柱温三次测定结果	恒定柱温 30 ℃三次测定结果
相对标准偏差 (%)	8.7-15	0.7-4.5

d 仪器检测器条件的选择

根据仪器说明书设定仪器检测器的条件，本实验室仪器条件为：银工作电极，施加电位： $+0.26$ V。

e 进样量

进样体积为 250 μ L。

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（6.12）于 50.00 mL容量瓶（7.10）中，用氢氧化钠淋洗液（6.7）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 9.1 条件进行测试。测试完成后，以碘离子含量（μg/L）为横坐标, 峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

以峰面积定量时，标样浓度大于 100 μg/L 时，色谱峰的峰形就会变差，有拖尾现象，对称因子不能满足离子色谱的理想要求，且用峰高定量时校准曲线线性变差，同时考虑到检测成分复杂的土壤样品时，柱容量有限，为了保护色谱柱，建议不要直接测高浓度的样品，需稀释后测定，故曲线最高点定为 100 μg/L。

实验证明，采用疏水性阴离子色谱柱配合 40 mmolNaOH 等梯度淋洗能够得到较好的碘化物的线性关系曲线。每次分析样品时使用新配制的标准使用液绘制新的校准曲线。

表 20 校准曲线数据记录表

序号	标准使用液加入体积 (mL)	标准溶液含量 (μg)	标准溶液浓度 (μg/L)	响应值 (nC.min)
1	0.00	0.00	0.0	0.00
2	0.20	2.00	20	0.881
3	0.40	4.00	40	1.756
4	0.60	6.00	60	2.639
5	0.80	8.00	80	3.523
6	1.00	10.00	100	4.439
回归方程		$y=0.0442x-0.0082$		
相关系数 r		0.9999		

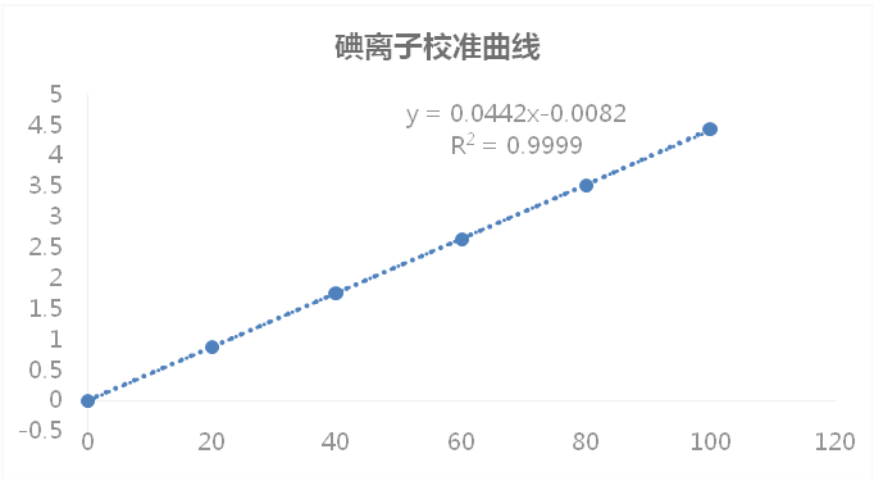


图 17 碘化物的校准曲线

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 $\mu\text{g/L}$ ；

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，%；

V ——土壤样品提取液总体积，单位为 mL；

f ——稀释倍数；

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）。加入抗坏血酸 0.1 mL和 3 滴氢氧化钠的体积 0.15 mL，稀释倍数为 $5.1/5 \times 3.15/3 = 1.07$

11 方法检出限、测定下限、精密度、准确度测试结果

(1) 方法检出限、测定下限汇总

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168 -2020）附录 A.1.1 检出限一般方法，六家验证实验室通过空白低浓度加标样品平行多组测试数据计算方法的检出限：分别对空白样品进行加标，水溶性碘化物加标量为 $0.3 \mu\text{g}$ 、总碘化物加标量为 $0.2 \mu\text{g}$ ，平行重复 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限（MDL），以 4 倍检出限作为测定下限。本实验室方法检出限和测定下限结果见表 21，六家验证实验室方法检出限和测定下限结果见表 22。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：

MDL ——方法检出限；

n ——样品平行测定次数；

t ——自由度为 3.143，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S ——7 次平行测定的标准偏差。

表 21 编制组水溶性碘化物和总碘化物方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	水溶性碘化物	总碘化物
1	0.051	0.175
2	0.060	0.170
3	0.055	0.165
测定结果 (mg/kg)	4	0.195
	5	0.155
	6	0.200
	7	0.205
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	0.054	0.181
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.006	0.0192
t 值	3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/kg)	0.02	0.06
测定下限 (mg/kg)	0.08	0.24

表 22 六家验证实验室水溶性碘化物、总碘化物方法检出限、测定下限汇总表

编号	实验室名称	水溶性碘化物		总碘化物	
		检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	吉林省吉林生态环境监测中心	0.02	0.08	0.09	0.36
2	吉林省产品质量监督检验院	0.01	0.04	0.06	0.24
3	吉林省有色金属地质勘查局研究所	0.01	0.04	0.07	0.28
4	谱尼测试集团吉林有限公司	0.03	0.12	0.10	0.40
5	辽宁通正检测有限公司	0.02	0.08	0.04	0.16
6	辽宁泽尔检测有限公司	0.01	0.04	0.05	0.20

结论：最终的方法检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值，即当土壤称样量为 5.0 g 时，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 1.0g 时，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) 精密度

编制组组织六家实验室进行方法验证，统一发放高、中、低三个浓度的土壤标准样品 GSS-50、GSS-73、GSS-7a（仅有总量标准值，无水溶性碘化物标准值）和 7 个实际土壤样

品，并于发放前对 7 个实际样品进行了含水率的测定。在方法验证前对参加验证的人员进行了方法原理、操作步骤的培训和交流。六家验证实验室水溶性碘化物和总碘化物实验室内精密度测试结果见表 23 和表 24。

表 23 实验室内水溶性碘化物两次平行测定精密度结果

单位 mg/kg				
实验室编号	第一次测试结果 (x_1)	第二次测试结果 (x_2)	绝对差值 (x_1-x_2)/2	算数平均值 $\times 20\%$
1	0.23	0.20	0.02	0.04
	0.30	0.35	-0.03	0.06
	1.84	1.78	0.03	0.36
2	0.24	0.26	-0.01	0.05
	0.36	0.35	0.01	0.07
	1.86	1.90	-0.02	0.38
3	0.22	0.23	-0.01	0.04
	0.41	0.42	-0.01	0.08
	1.86	1.88	-0.01	0.37
4	0.20	0.21	-0.01	0.04
	0.40	0.37	0.02	0.08
	1.86	1.81	0.03	0.37
5	0.26	0.22	0.02	0.05
	0.34	0.34	0.00	0.07
	1.93	2.11	-0.09	0.40
6	0.20	0.23	-0.02	0.04
	0.33	0.30	0.02	0.06
	1.90	2.01	-0.05	0.39

表 24 实验室内总碘化物两次平行测定精密度结果

实验室编号	第一次测试结果 (x_1)	第二次测试结果 (x_2)	绝对差值 (x_1-x_2)/2	算数平均值 $\times 20\%$
1	1.82	1.77	0.02	0.36
	8.03	8.42	-0.20	1.64
	17.8	18.4	-0.30	3.62
2	2.02	2.16	-0.07	0.42
	7.46	8.29	-0.42	1.58
	18.5	18.0	0.25	3.65

实验室编号	第一次测试结果 (x_1)	第二次测试结果 (x_2)	绝对差值 (x_1-x_2) /2	算数平均值 $\times 20\%$
3	1.92	1.91	0.01	0.38
	8.26	8.36	-0.05	1.66
	17.9	17.6	0.15	3.55
4	1.92	2.01	-0.04	0.39
	8.44	8.10	0.17	1.65
	19.0	19.5	-0.25	3.85
5	1.77	1.76	0.01	0.35
	7.65	7.63	0.01	1.53
	19.4	17.7	0.85	3.71
6	1.87	1.76	0.06	0.36
	7.55	7.63	-0.04	1.52
	19.3	18.1	0.60	3.74

六家验证实验室间精密度测试结果见表 25 和表 26：

表 25 六家验证实验室间水溶性碘化物精密度结果

	六家实验室 测得最小值	六家实验室 测得最大值	绝对差值 (x_1-x_2) /2	算数平均值 $\times 20\%$
浓度 1 (GSS-50)	0.19	0.28	0.045	0.045
浓度 2 (GSS-73)	0.3	0.42	0.06	0.07
浓度 3 (GSS-7a)	1.7	2.11	0.20	0.38

表 26 六家验证实验室间总碘化物精密度结果

	六家实验室 测得最小值	六家实验室 测得最大值	绝对差值 (x_1-x_2) /2	算数平均值 $\times 20\%$
浓度 1 (GSS-50)	1.67	2.3	0.32	0.79
浓度 2 (GSS-73)	7.09	8.84	0.88	3.19
浓度 3 (GSS-7a)	17.4	19.6	1.1	7.4
样品 1	2.76	3.46	0.35	1.2
样品 2	3.11	4.04	0.46	1.4
样品 3	3.52	4.69	0.58	1.6
样品 4	3.2	3.94	0.37	1.4
样品 5	1.43	1.9	0.24	0.7
样品 6	1.58	2.17	0.30	0.75
样品 7	1.69	2.34	0.32	0.81

结论：由以上测试结果并参考《土壤环境监测技术规范》(HJ 166-2004) 中 13.2.1 精密度控制规定，规定本文件精密度要求为：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 %。

实验室间精密度测试结果:选取低、中、高三个不同浓度的样品进行实验室精密度统计,每个样品平行 6 次测定,六家验证实验室的精密度测定结果见表 27 。

表 27 六家验证实验室水溶性碘化物精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (低)			浓度 2 (中)			浓度 3 (高)		
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)
1	0.21	0.027	8.8	0.33	0.019	5.8	1.85	0.11	5.9
2	0.25	0.017	6.8	0.36	0.008	2.2	1.91	0.037	1.9
3	0.23	0.016	6.7	0.41	0.010	2.4	1.86	0.008	0.4
4	0.20	0.010	5.0	0.38	0.008	1.9	1.85	0.024	1.3
5	0.23	0.014	5.9	0.34	0.006	1.6	2.01	0.101	5.0
6	0.22	0.015	6.9	0.33	0.019	5.8	1.97	0.066	3.4
$\bar{x}$ (mg/kg)	0.22			0.37			1.91		
S' (mg/kg)	0.018			0.032			0.068		
RSD' (%)	8.2			8.9			3.6		
重复性限 r (mg/kg)	0.05			0.04			0.19		
再现性限 R (mg/kg)	0.07			0.10			0.26		

结论:六家实验室对土壤水溶性碘化物含量为 0.22 mg/kg、0.37 mg/kg 、1.91 mg/kg 的实际样品平行测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 5.0 %~8.8 %、1.6 %~5.8 %、0.4 %~5.9 %;实验室间相对标准偏差分别为 8.2 %、8.9 %和 3.6 %;重复性限分别为 0.05 mg/kg、0.04 mg/kg、0.19 mg/kg;再现性限分别为 0.07 mg/kg、0.10 mg/kg、0.26 mg/kg。

表 28 六家验证实验室水溶性碘化物实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
1	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04
2	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
3	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
4	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.03
5	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.03
6	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
$\bar{\bar{x}}_i$ (mg/kg)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04
S' (mg/kg)	0.004	0.01	0.008	0.005	0	0.004	0.005
RSD' (%)	10	25	20	12.5	0	8	12.5

结论：六家实验室对 7 个实际土壤样品水溶性碘化物进行测定，结果均小于方法的测定下限，不做精密度统计。

按照样品制备、测试和计算步骤，六家验证实验室分别对标准土壤样品和实际样品平行 6 次测定总碘化物的含量，计算标准偏差和相对标准偏差，统计结果见表 29。

表 29 总碘化物标准物质精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（低）1（GSS-50）			浓度（中）2（GSS-73）			浓度（高）3（GSS-7a）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
1	1.86	0.076	4.1	8.18	0.42	5.1	18.4	0.5	2.7
2	2.09	0.117	5.6	8.18	0.417	5.1	18.7	0.409	2.2
3	1.94	0.038	1.9	8.18	0.171	2.1	17.7	0.201	1.1
4	1.85	0.123	6.6	8.34	0.208	2.5	19.3	0.266	1.4
5	1.76	0.060	3.4	7.47	0.247	3.3	18.3	0.701	3.8
6	1.82	0.042	2.3	7.82	0.373	4.8	18.4	0.582	3.2
$\bar{\bar{x}}_i$ (mg/kg)	1.89			8.03			18.47		
有证标准样品 (mg/kg)	1.9±0.3			8.0±0.9			19.0±2.2		
S' (mg/kg)	0.12			0.32			0.52		
RSD' (%)	6.3			4.0			2.8		

实验室号	浓度（低）1（GSS-50）			浓度（中）2（GSS-73）			浓度（高）3（GSS-7a）		
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)
重复性限 r (mg/kg)		0.23			0.9			1.33	
再现性限 R (mg/kg)		0.39			1.22			1.91	

结论：六家实验室对土壤总碘化物低、中、高三个浓度的有证标准样品进行平行 6 次测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.9 %~6.6 %、2.1 %~5.1 %、1.1 %~3.8 %；实验室间相对标准偏差分别为 6.3 %、4.0 %、2.8 %；重复性限为 0.23 mg/kg、0.9 mg/kg、1.33 mg/kg；再现性限为 0.39 mg/kg、1.22 mg/kg、1.91 mg/kg。

表 30 总碘化物实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)
1	3.26	3.65	4.08	3.54	1.64	1.96	2.09
2	3.21	3.59	3.96	3.50	1.67	2.00	2.09
3	2.90	3.21	3.57	3.46	1.55	1.67	1.73
4	3.21	3.72	4.15	3.69	1.72	1.73	1.93
5	3.14	3.55	3.89	3.54	1.64	1.84	1.96
6	3.13	3.65	3.89	3.52	1.64	1.83	1.91
$\bar{x}_i$ (mg/kg)	3.14	3.56	3.92	3.54	1.64	1.84	1.95
S' (mg/kg)	0.128	0.182	0.202	0.079	0.055	0.127	0.133
RSD' (%)	4.1	5.1	5.2	2.2	3.4	6.9	6.9

结论：六家验证实验室对总碘化物浓度为 1.64~3.92 mg/kg 的实际样品进行 6 次平行测定，精密度范围为 2.2 %~6.9 %。

（3）正确度

土壤中水溶性碘化物浓度较低，编制组发放给六家验证实验室的 10 个实际样品有三个有检出（浓度 1、浓度 2、浓度 3），水溶性碘化物加标回收测试结果见表 31：

表 31 水溶性碘化物实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (低)	浓度 2 (中)	浓度 3 (高)	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)
1	98.0	95.0	96.5	100	100	100	100	100	100	100
2	108	100	99.3	100	100	83.3	100	100	83.3	100
3	95.0	103	91.5	100	85.0	90.0	92.5	110	94.0	103

实验 室号	浓度 1(低)	浓度 2(中)	浓度 3(高)	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)
4	96.0	90.0	101	100	100	100	100	100	100	100
5	90.0	95.0	98.7	107	96.7	93.3	112	113	96.7	108
6	92.5	85.0	97.3	103	88.3	93.3	103	95.0	93.3	88.3
L	90.0~108	85.0~103	91.5~101	100~107	85.0~100	83.3~100	92.5~103	95.0~113	83.3~100	88.3~108
$\bar{P}$ (%)	96.8	96.3	97.4	102	95.0	93.3	101	103	94.6	99.9
SP (%)	6.22	6.38	3.28	2.88	6.68	6.34	6.32	6.93	6.20	6.48

结论：选取低、中、高三个浓度样品进行统计：六家实验室对土壤水溶性碘化物浓度分别为 0.22 mg/kg、0.37 mg/kg、1.91 mg/kg 的实际样品进行加标回收测试，加标回收率范围为：90.0 %~ 108 %、85.0 %~ 103 %、 91.5 %~ 101 %。

六家实验室对 7 个实际土壤样品进行总碘化物准确度测试， 样品浓度分别为 3.14 mg/kg、3.56mg/kg、3.92mg/kg、3.54mg/kg、1.64mg/kg、1.84mg/kg、1.95mg/kg，加标测试结果见表 32：

表 32 总碘化物实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)
1	91.7	98.1	94.0	118	99.3	86.0	104
2	90.0	84.5	99.3	104	100	101	90.8
3	86.7	91.7	98.0	85.7	94.0	105	86.7
4	102	92.3	102	93.3	98.0	100	99.3
5	100	104	99.0	97.6	96.8	98.4	90.8
6	96.4	94.5	97.3	95.6	94.8	94.0	92.4
L	86.7~102	84.5~104	94~102	86.7~118	94.0~100	86.0~105	86.7~104
$\bar{P}$ (%)	94.5	94.2	98.3	99.0	97.2	97.4	94.0
SP (%)	5.98	6.56	2.64	11.0	2.51	6.63	6.39

结论：选取低、中、高三个浓度样品进行统计：六家实验室对土壤总碘化物浓度分别为 1.64 mg/kg、1.95 mg/kg 、3.92 mg/kg 土壤样品进行测定，加标回收率范围为：94.0 %~ 100 %和 86.7 %~104 %、94.0 %~102 %。

六家实验室对低、中、高三个不同浓度的有证标准样品进行准确度测试，总碘化物测试结果见表33：

表 33 总碘化物有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (GSS-50)		浓度 2 (GSS-73)		浓度 3 (GSS-7a)	
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE_i (%)
1	1.86	2.1	8.18	2.2	18.4	3.2
2	2.09	10.0	8.18	2.3	18.7	1.5
3	1.94	2.1	8.18	2.3	17.7	6.6
4	1.85	2.6	8.34	4.2	19.3	1.6
5	1.76	7.3	7.47	6.6	18.3	3.7
6	1.81	4.7	7.46	6.7	18.3	3.7
$\overline{RE}$ (%)	4.8		4.0		3.4	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.25		2.15		1.86	

结论：六家实验室对土壤总碘化物浓度为 (1.9 ± 0.3) mg/kg、 (8.0 ± 0.9) mg/kg、 (19.0 ± 2.2) mg/kg 的有证标准样品进行测定, 相对误差范围分别为：2.1 %~ 10 %、2.2 %~ 6.7 % 和 1.5 %~ 6.6 %。

方法验证结论汇总：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。

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 %。

六家实验室对土壤水溶性碘化物含量为 0.22 mg/kg、0.37 mg/kg、1.91 mg/kg 的实际样品平行 6 次测定，实验室内相对标准偏差分别为 5.0 %~8.8 %、1.6 %~5.8 %、0.4 %~5.9 %，实验室间相对标准偏差为 8.2 %、8.9 %和 3.6 %。重复性限分别为 0.05 mg/kg、0.04 mg/kg、0.19 mg/kg，再现性限分别为 0.07 mg/kg、0.10 mg/kg、0.26 mg/kg。

六家实验室对土壤总碘化物低、中、高三个浓度的有证标准物质进行平行 6 次测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.9 %~6.6 %、2.1 %~5.1 %、1.1 %~3.8 %。实验室间相对标准偏差分别为 6.3 %、4.0 %、2.8 %，重复性限为 0.23 mg/kg、0.9 mg/kg、1.33 mg/kg，再现性限为 0.39 mg/kg、1.22 mg/kg、1.91 mg/kg。

六家实验室对土壤水溶性碘化物浓度为 0.22 mg/kg、0.37 mg/kg、1.91 mg/kg 的统一实际样品进行加标回收实验，加标回收率分别为：90.0 %～108 %、85.0 %～103 %和 91.5 %～101 %。

六家实验室对土壤总碘化物浓度为 1.64 mg/kg、1.95 mg/kg、3.92 mg/kg 样品进行测定，加标回收率范围为：94.0 %～100 %和 86.7 %～104 %、94.0 %～102 %。

六家实验室对土壤总碘化物浓度为 (1.9 ± 0.3) mg/kg、 (8.0 ± 0.9) mg/kg、 (19.0 ± 2.2) mg/kg 的有证标准样品进行测定，相对误差范围分别为：2.1 %～10 %、2.2 %～6.7 %和 1.5 %～6.6 %。

12 质量保证和质量控制

本文件质量保证和质量控制内容依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020)、《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)和《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T27417-2017)中质量保证和质量控制要求，做如下规定：

12.1 每批样品分析应建立校准曲线，校准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

12.2 每批样品应至少做两个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

12.3 每批样品或每 10 个样品应测定标准系列的零浓度点和一个中间浓度点，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），平行样测定结果的相对偏差要求 $\leq 10\%$ 。

12.5 每批样品应分析不少于 10 %的加标样，（样品数量少于 10 个时至少测定一个加标样），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。

六、重大分歧意见的处理经过、依据和结果

本标准在征求意见过程中无重大分歧意见。

七、与现有国标的对比情况

采用本方法与国标《土壤、水系沉积物碘含量的测定 氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法》(GB/T 42333-2023)方法进行比对，相对偏差绝对值在 10%范围内（结果见表 34），没有显著性差异，但本标准所采用的仪器设备价格低，维护简单，费用少，分析成本低，优越性明显。

表 34 与现行国标方法的比对结果

方法名称	GSS-50	GSS-73	GSS-7a	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
ICP-MS 法测定平均值	2.06	7.97	19.75	3.26	3.63	3.83	3.10	1.55	2.08	1.81
离子色谱法平均值	1.94	8.18	17.7	2.90	3.21	3.57	3.46	1.55	1.76	1.73
相对偏差 (%)	3.0	1.3	5.4	5.8	6.1	3.5	5.5	0	8.3	2.2

八、贯彻标准的措施建议

（一）技术措施

本标准规定的离子色谱法，适用于土壤中碘化物的分析，具有操作简便、灵敏度好、准确度高、选择性好、分析速度快、检测成本低，能自动进样等优点。为了有效贯彻标准实施，相关环境监测机构需开展土壤中碘化物的测定项目，分析人员应学习并掌握本标准方法，熟练规范地进行样品分析。通过本标准的制订，使我省环境分析方法中对于土壤中碘化物的分析又多了一种选择，从而推动我省环境监测向便捷化、智能化方向不断发展。

（二）管理措施

各级环境管理部门要收集本省涉及碘化物的排污单位，其土壤中碘化物的监测可以推荐按照本标准进行测定分析。同时加强相关环境监测机构对标准的学习和执行。保证监测数据的质量。加强本标准发布后的宣贯和培训，使各使用机构了解方法要求，提升土壤碘化物的检测能力和水平。

（三）实施方案

- 1 环境主管部门应积极对标准进行宣贯和推广，在相关网站上提供标准文本的下载链接，引导相关环境监测机构和企事业单位进行标准方法的学习和使用。
- 2 各环境监测机构要认真的对标准进行方法验证，以达到准确测定的能力。
- 3 各环境监测机构应指导相关行业对标准的使用，鼓励标准适用行业利用新标准进行自我监测，根据监测结果，调整生产工艺等处理方式，真正的实现达标排放。

九、预期效益分析

（一）经济效益

土壤碘化物浓度测定工作的开展，可指导农民科学施肥、合理选择作物品种，提高农作物产量和质量，增加农民收入。对于碘缺乏地区，提前采取措施进行修复和治理，可通过施加含碘肥料等方式进行土壤改良，降低后续大规模土壤污染治理的成本，提升农产品的营养价值和经济价值。会带动环境监测、土壤修复、肥料研发等相关产业的发展，创造更多就业机会和经济效益。

（二）社会效益

本标准的实施，能让公众更关注土壤环境质量和生态安全，增强环保意识，促进全社会形成爱护环境、保护土壤的良好氛围，推动可持续发展理念的普及和落实。对人类生活和健

康的保障具有很大的社会效益和广泛的社会前景，可为吉林省土壤碘化物测定提供技术支持，能够提高监测效率，提升环境监管效能，助力经济高质量发展。该标准以最大限度的实现环保性、安全性、经济性和便捷性为目的，通过科学、合理地给出土壤监测技术参数的相关信息，便于相关部门和检测机构有针对性的选择，对提高人民生活品质、改善人们的人居环境、保护好地表水、水源地和地下水水源都起着重要的作用，同时为土壤中碘化物控制标准的制订打下良好的基础。

（三）生态效益

碘化物对植物的生长发育具有一定的调节作用。适宜的碘含量有助于植物的光合作用、呼吸作用等生理过程，提高植物的抗逆性和抗病能力。通过测定土壤碘化物，能够为植物提供适宜的生长环境，促进植物的健康生长，进而保障整个生态系统的稳定。通过对土壤碘化物的测定，可以及时发现土壤中碘化物异常的区域，进而追溯污染源，有助于土壤质量评估与保护，制订精准管控措施，为环境污染治理提供方向，确保土壤环境质量得到有效改善。

十、参考文献

[1] 中华人民共和国地质矿产部. DZ/T0279. 23-2016. 区域地球化学样品分析方法第 23 部分：碘量测定离子色谱法（S），2016.

[2] 武少兴, 龚子同等. 土壤中的碘和人类健康[J]. 土壤通报 29(3): 139-142, 1998.

[3] 严爱兰. 碘生物地球化学行为的 ^{125}I 示踪与植物中生物碘的稳定性研究[D]. 浙江大学, 2008.

[4] 徐思琦. 大气气溶胶中碘、溴的形态分布、来源及其环境意义[D]. 中国科学技术大学, 2010.

[5] 贺龙良. 大气降水及土壤中碘的含量与形态分布[D]. 硕士学位论文. 2012（12）.

[6] 贾彦博, 范浩定等. 碘从环境向人类食物链的迁移[J]. 广东微量元素科学 2003. 12. 001

[7] 于志恒, 胡宣扬等. 碘的生态学和甲状腺肿[J]. 河北医学院学报 1981 年第 2 卷第 3 期

[8] 李洋, 刘鑫. 碘与人体健康[J]. 微量元素与健康研究 2004(2).

[9] 邹邦基. 土壤与植物中的卤族元素Ⅳ、碘[J]. 土壤学进展 1985(5).

[10] 张存良, 李恒庆, 毕建玲, 丁君, 张守成. 氨水密闭熔融-离子色谱法测定土壤和沉积物中碘的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022. 58(11) 1294-1298.

[11] 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.

[12] 刘肖, 史亚利, ArchavaSiriraks, Mike Kinderman. 利用 AutoPrep 技术抑制型电导离子色谱法检测土壤中碘[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6) 446-450.

[13] 刘葳, 杨红霞, 李冰. 碘分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2008, 02(004): 127-136.

[14] 刘葳. 碘元素形态分析及环境地球化学应用研究[D]. 中国地质科学院, 2007.

- [15]土壤环境监测技术/中国环境监测总站编. 中国环境出版社, 2014. 1.
- [16]高运川. 大气颗粒物中溴和碘的浓度特征及来源[D]. 华东理工大学, 2011. 1.
- [17]KouichiYuita. Dynamics of Iodine, Bromine, and Chlorine in Soil II. Chemical Forms of Iodine in Soil Solutions[J]. Soil Sci. Plant Nutr, 38(2), 281-287, 1992.

《土壤 碘化物的测定 离子色谱法》标准起草小组`

2025 年 04 月 29 日