

《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》
(报批稿)
编制说明

国家地质实验测试中心

二〇二一年二月

目 次

第一章 工作简况.....	1
第一节 研究背景	1
第二节 研究意义	2
第三节 技术路线	2
第四节 编制过程	2
第五节 参加方法精密度协作试验的单位	9
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容.....	10
第一节 标准编制原则	10
第二节 确定标准主要内容	11
第三章 标准方法主要条件试验研究.....	14
第一节 概述	14
第二节 条件试验	15
第三节 样品测定参数	17
第四节 方法质量水平	19
第五节 本标准方法试验验证结论	26
第六节 技术经济论证	27
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况	28
第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	29
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	30
第七章 标准作为强制性或推荐性标准的建议.....	31
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	32
第九章 废止现行有关标准的建议.....	33
第十章 其他应予说明的事项.....	34

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

编制说明

第一章 工作简况

第一节 研究背景

标准化工作是技术性的公益性事业，是一个国家经济和科学技术实力的重要技术基础。与国外相比，我国标准化工作还是比较落后，尤其对于 80 年代以来兴起的一些新技术新方法，如电感耦合等离子体光谱法（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），其标准化工作和国外发达国家相比明显滞后，不利于我国地质调查等研究工作的开展以及国际交流与合作。目前我国已建立了一些灵敏度高、适应范围宽的新方法新技术，并得到了较好应用，不少方法的质量水平已达到国外先进水平。

本标准方法顺应国家需求，通过地质大调查项目立项“痕量超痕量分析新技术新方法在地质调查中的开发应用研究”（项目编号：200020190120；起止年限：2000.1-2002.12）建立了一批新的痕量超痕量元素分析方法，其中“氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤、水系沉积物中的碘”属于其研究内容之一。通过地质大调查项目立项“感耦等离子体光谱和质谱分析标准方法”（项目编号：200120190099-02；起止年限：2003.1-2005.12）将新建立并已应用的 ICP-MS 和 ICP-AES 分析新技术、新方法制订为国家标准方法，本标准“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”是其中之一。通过国家地质实验测试中心院所基金项目立项“土壤、水系沉积物

中碘、溴分析方法标准完善”（项目编号：2013CSJ04；起止年限：2013.1-2013.12），对拟制订为国家标准的“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”进行系统完善，包括方法协作试验数据的补充、整理、分析，以及标准方法送审稿、编制说明的再整理和完善。

根据《国家标准委关于下达 2012 年第一批国家标准制修订计划的通知》，国标委综合〔2012〕50 号文，本标准方法于 2012 年获批标准计划号：20120667-T-334。

第二节 研究意义

通过“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标准方法研制”工作，可以形成土壤、水系沉积物检测技术标准 1 项，填充我国有关 ICP-MS 分析技术标准，为我国开展碘生态环境地质大调查及碘与人体健康研究等提供有力的技术支撑。

第三节 技术路线

本标准方法制定的技术路线：充分调研并收集国内外相关资料，采用分析方法建立、方法应用、方法验证试验、文字编写、精密度协作试验、数理统计分析相结合的方法，并对编写的本标准方法征求专家意见，在征求专家意见的基础上进行可能的试验和修订，最终形成报批稿。

第四节 编制过程

按照中华人民共和国标准化管理规定，由国家地质实验测试中心负责本标准的研究起草工作，本标准方法的总体编写过程如下：

方法调研及新方法建立→实际应用、验证和完善→精密度实验→完成征求意见稿→征求专家意见→根据专家意见修改，形成送审稿→标委会审查→根据专家意见进行再修改，最终形成报批稿。

1、起草阶段

2000年1月，成立了本标准方法项目研究工作小组，确定了本标准的制订方案和研制计划。在大量资料包括国内外相关分析方法文献、国内外相关碘含量分析方法标准等的广泛调研、认真研究的基础上，于2000年1月-2002年12月期间项目组开发建立了“氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤、水系沉积物中碘含量”的分析方法。

2002年1月-2002年12月期间，项目组开展了本标准方法验证试验和实验室内的方法检出限、正确度、精密度试验，同时形成了国家地质实验测试中心作业指导书。

2002年3月开始，项目组成员查询了土壤、水系沉积物中碘含量测定的相关标准。目前，国内有关碘含量分析测定方法多集中在生物样品中，如《食品安全国家标准 婴幼儿配方食品和乳品中碘的测定》GB/T 5413.23-2010；《饲料中碘的测定 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法》GB/T 13882-2010；《进出口食品中碘含量的测定 离子色谱法》SN/T 3727-2013；2016年颁布了《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》DZ/T 0279.24-2016，样品前处理采用半熔方法。截至目前，采用氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤、水系沉积物中的碘含量还没有国家标准、行业标准发布。

通过对相关标准及文献的调研，2003年10月项目组编写完成了本标准方

法初稿。

2004年1月-3月期间，项目组开始组织筹备本标准方法实验室协作试验工作，包括协作实验室、协作样品的选择；本标准方法精密度协作试验作业指导书的起草；技术服务合同的起草等。最终项目组选取了5家实验室加上本单位共计6家实验室参加本标准方法的实验室协作试验。参加本次精密度协作试验的单位有：国家地质实验测试中心，有色金属西北矿产地质测试中心，地矿部吉林省中心实验室，武汉综合岩矿测试中心，南京综合岩矿测试中心。

2004年4月项目组于北京组织协作实验室相关实验人员开展本标准方法培训、推广应用及技术服务合同签订等工作。同时将选取的6个土壤、水系沉积物协作样品，分别发往选定的实验室对不同浓度水平的碘进行本标准方法的实验室协作试验。

2004年11月，6家协作实验室协作试验数据全部收回，统计6家实验室的精密度试验分析数据，根据《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T6379.2）和《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》（GB/T6379.4），运用相应的软件进行数据统计检验，进行重复性 r 、再现性 R 、重复性标准差 S_r 、再现性标准差 S_R 和方法偏倚等统计量计算，编写本标准方法和编制说明初稿。

2004年12月在北京项目组邀请10名相关领域专家对初稿进行会审，对本标准方法文本和编制说明初稿提出修改意见。本次标准会审专家主要对本标准方法整体的编写格式、规范性引用文件、字体符号的规范性等问题提出

修改建议。

2005年1月-7月期间，项目组成员在相关标准的收集、调研以及初稿会审专家意见汇总的基础上，按照标准方法编写要求，依据标准制修订的基本原则要求进行本标准方法文本的征求意见稿编写。编写完成后，经项目组成员的多次审核、校对，提出修改意见，修改后于2005年8月形成“土壤、水系沉积物 碘的测定 氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法”征求意见稿，同时编制本标准方法的编制说明征求意见稿。

2、征求意见阶段

2005年12月在北京项目组邀请10名相关领域专家对本标准征求意见稿进行会审，对本标准征求意见稿及编制说明征求意见稿提出修改意见。本次标准会审专家主要对试剂或材料所包含的内容、参考文献、书写规范性等问题提出修改建议。

2006年1月-2007年12月期间，项目组成员在征求意见稿会审专家意见汇总的基础上，按照标准方法编写要求，依据标准制修订的基本原则要求进行本标准方法文本的征求意见稿修改完善工作。

2008年5月，全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会在北京组织标准方法审查会（SAC/TC93/SC4）。由于当时审查标准为硅酸盐系列，本标准方法为土壤、水系沉积物样品，无法纳入其中，所以本标准方法根据专家建议延后申报。

2009年1月-2010年12月，根据专家意见，项目组成员对实验方法细节进行进一步的完善讨论，对本标准文本及编制说明进行进一步的修改完善。

2011年1月-12月，项目组着手准备召开本标准方法审查会，进行本标准

的再次审查工作。

2012年3月，项目组欲组织相关专家对本标准方法进行再次审查、申报，推进工作，根据当时国家标准制订方法新的规定要求，精密度协作试验要求参加的实验室数目至少为8家，每个标准方法至少需要5个浓度水平的协作试验样品进行精密度协作试验，原多家实验室的精密度协作试验结果已不能满足现有国家标准制订的新规定要求。

2013年1月项目组立项“土壤、水系沉积物中碘、溴分析方法标准完善”，组织第二次相关分析实验室进行本标准方法的精密度协作试验研究工作。

2013年3月，项目组选取了8家实验室加上本单位共计9家实验室参加本标准方法的实验室协作试验。本次参加精密度协作试验的单位有：国家地质实验测试中心，河南省岩矿测试中心郑州技术服务部，湖北省地质实验研究所，中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所，山东省地质科学实验研究院、中国地质调查局西安地质调查中心、中国地质调查局南京地质调查中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、成都地质矿产研究所。选择6个不同浓度范围的土壤、水系沉积物协作样品，分别发往选定的实验室对不同浓度水平的碘进行本标准方法的实验室协作试验。

2013年11月，9家协作实验室协作试验数据全部收回，统计9家实验室的精密度试验分析数据，根据《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T6379.2）和《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》（GB/T6379.4），运用相应的软件进行数据统计检验，进行重复性 r 、再现性 R 、重复性标准差 S_r 、再现性标准差 S_R 和方法偏倚等统

计量计算，对本标准方法文本的征求意见稿及编制说明征求意见稿进行再一次的编写完善。编写完成后，经项目组成员的多次审核、校对，提出修改意见，修改后于2013年12月再次形成“土壤、水系沉积物 碘的测定 氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法”征求意见稿，同时编制本标准方法的编制说明征求意见稿。

2013年12月，项目组向国内地矿、冶金、有色等相关行业的20个单位专家发出征求意见通知、征求意见表和本标准方法文本、本标准方法编制说明征求意见稿。

2014年10月征求意见表全部收回，收到共计54条修改意见。

2015年1月-12月，项目组结合两次征求意见、建议，进行了认真的归纳、总结，形成了专家意见汇总表。其中，结合其他专家意见1条未采纳，1条部分采纳，其他全部采纳。根据采纳的意见和建议对本标准方法和编制说明进行修订，并对不采纳和部分采纳的意见和建议进行了说明。

2016年1月-12月，根据专家对本标准方法所提出的部分意见和建议，项目组组织内部成员进行讨论及实验验证工作，根据讨论及实验结果对实验方法进行再次的完善。

2017年1月-2018年12月，项目组成员对标准编写及制定要求进行进一步的学习，根据最新的编写要求对本标准文本内容进行修改完善。

2019年1月-2020年12月期间，项目组成员根据专家意见表，对本标准方法文本和编制说明逐条进行修改，最终编写成本标准方法和编制说明的送审稿。

3、审查阶段

2021年1月，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC3）在北京组织召开标准审查会。由于疫情原因，审查会以视频会议的形式召开，邀请19名实验测试专业委员和专家对本标准方法送审稿及本标准方法编制说明送审稿进行审查。2021年1月26日-2月4日邀请30名函审专家对本标准方法送审稿及本标准方法编制说明送审稿征求意见。本次共收到专家意见57条，主要对本标准方法的适用范围、规范性引用文件、标准书写格式的规范性等提出了修改意见和建议。项目组结合会审及函审专家所提出的意见、建议，对本标准方法送审稿及本标准方法编制说明送审稿进行了认真的归纳、总结。结合专家们意见，所提出的意见中有5条未采纳，4条部分采纳，其他全部采纳。根据专家意见对本标准方法送审稿及本标准方法编制说明送审稿进行修改，形成了报批稿，并对不采纳和部分采纳的意见和建议进行了说明。

本标准方法主要起草人及其所做的工作：

本标准方法负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本标准方法主要起草人：刘崴，杨红霞，李冰，马新荣，胡俊栋。

项目组人员及工作内容见表1。

表1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	对本标准的具体贡献
1	刘崴	硕士	分析化学	副研	项目负责人，资料收集、主要方法验证、标准及编制说明编写
2	杨红霞	博士	分析化学	教授级高工	标准的起草及方法验证
3	李冰	大学	分析化学	研究员	项目负责人，技术负责，主持项目实施，资料收集、标准起草
4	马新荣	本科	分析化学	高级工程师	方法的建立

序号	姓名	学历	专业	职称	对本标准的具体贡献
5	胡俊栋	博士	环境地球化学	助研	标准及主要编制说明的编写

第五节 参加方法精密度协作试验的单位

- 1、 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
- 2、 国土资源部南京矿产资源监督检测中心
- 3、 河南省岩矿测试中心郑州技术服务部
- 4、 中国地质调查局西安地质调查中心
- 5、 国土资源部西南矿产资源监督检测中心
- 6、 中国地质调查局南京地质调查中心
- 7、 国土资源部济南矿产资源监督检测中心
- 8、 国土资源部武汉矿产资源监督检测中心
- 9、 国家地质实验测试中心

第二章 标准编制原则和确定标准主要内容

第一节 标准编制原则

1、标准分析方法的适用性

本标准方法适用于电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定土壤、水系沉积物中碘含量的方法。方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/g}$ ，测定范围为 0.23 $\mu\text{g/g}$ ~100 $\mu\text{g/g}$ ，可满足土壤、水系沉积物样品中碘含量的测定要求。

2、标准分析方法的先进性

电感耦合等离子体质谱仪在国内外已经广泛应用于岩石、矿物、土壤、沉积物、生物等样品中痕量超痕量元素的测定，元素质子数简单，干扰相对于光谱技术少，线性范围宽，样品制备和引入相对于其他分析技术简单，既可用于元素含量分析，还可进行同位素组成的测定，测定精密度高，在实际工作中展现出了极大的优越性。

电感耦合等离子体质谱法测定碘是目前最为有效的方法，电感耦合等离子体质谱仪是近些年来在我国迅猛发展壮大的仪器之一，在矿产资源、冶金、环境、航空等领域都有广泛的应用。该方法在灵敏度及分析效率上都优于其他方法，具有方法检出限低、测定范围宽、方法简单、快速、所用试剂少等特点，易于推广应用。

3、标准分析方法可证实性

本标准方法以分析条件验证试验、样品准确度和精密度试验等一系列基本测量为基础，求得分析方法的检测结果相互之间相容或一致，使得检测数据的准确度统一在基本测量单位上，从而使得统一特性量值的分析测试数据在

国际间也准确一致。因此，按照本标准方法中确定的条件进行试验，其准确度、精密度上都能得到证实。

4、标准分析方法编写的规范性

按照实施方案要求，本标准方法编写依据《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）、《标准化工作指南 第1部分：标准化和相关活动的通用术语》（GB/T 20000.1-2014）、《标准编写规则 第1部分：术语》（GB/T 20001.1-2001）、《标准编写规则 第2部分：符号标准》（GB/T 20001.2-2015）、《标准编写规则 第3部分：分类标准》（GB/T 20001.3-2015）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）和《分析化学术语》（GB/T 14666-2003）等进行标准方法编写，并按GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2:1994《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T 6379.4-2006《测量方法与结果的准确度 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》等进行精密度协作试验及正确度验证。本标准方法结构合理、所用术语规范、符号信息和分类编码正确，通过精密度和正确度试验，确定了本标准方法可重复、可再现，方法偏倚不显著。

第二节 确定标准主要内容

本标准方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。本标准方法的主要技术指标包括方法检出限、线性范围（检测范围）、精密度、准确度等。

1、方法检出限

取含待测元素含量很低的土壤样品，按照本标准方法中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，全过程连续测定10次，测定结果的3倍标准偏差即为方法检出限。

2、线性范围（检测范围）

线性范围是指特定分析方法中，方法的校准曲线的直线部分所对应的待测物质的浓度或量的变化范围。配制一系列的标准系列，由低到高分别检测，当有拐点出现时，即为曲线线性的最高点，从而确定检测的线性范围，同时参考检出限，确定检测范围。取含待测元素含量很低的土壤样品，按照本标准方法中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，全过程连续测定10次，测定结果的10倍标准偏差作为检测下限的估计值。由于ICP-MS的线性范围很宽，测定最高含量是结合了一般土壤、水系沉积物中碘的含量确定的。

3、精密度试验

根据9家实验室的精密度协作试验数据，同时根据GB/T6379.2-2004/ISO 5725-2:1994《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》中相关内容进行统计计算，计算出碘元素重复性 r 、重复性标准差 S_r 、再现性 R 、再现性标准差 S_R ，以及精密度 r 和水平浓度 m 的关系。

4、准确度试验

4.1 有证标准物质验证

按本标准方法试验对已有数据的有证国家标准物质进行检测，验证方法的准确性。

4.2 与其他测定方法结果进行比较

另外与其他测定方法结果进行比较，测定结果与其他方法测定结果基本一致。

第三章 标准方法主要条件试验研究

第一节 概述

自然界中碘的存在状态相当复杂，碘可以以游离的元素碘、甲基碘、次碘酸盐、碘酸盐的状态存在。海洋生物可把海水中的碘化物转化为甲基碘并将其释放进入大气。研究碘在不同情况下在不同物质中的含量、存在状态以及循环方式具有重要的科学意义。碘的分析一直是分析化学中的热门课题之一。尽管碘的分析方法较多，发展也很快，但仍为难测元素之一。我国的一些地质、生物和植物等标准物质缺少碘的定值，国外也如此。主要原因是许多样品中碘含量很低，不少样品中碘含量低于 0.1 mg/kg；碘易氧化和还原又易挥发，所以样品处理也是一个很关键的问题；试剂及实验材料中往往含碘较高，加之碘易挥发，往往造成空白高，使实际检出限较差。

目前，所报道的一些碘的电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定方法大多是生物样品，地质样品中碘的 ICP-MS 分析报道较少。李冰等人采用碳酸钠和氧化锌熔剂半熔法处理样品，热水提取以阴离子形式存在的碘，阳离子交换树脂分离大量阳离子后用 ICP-MS 直接测定土壤、沉积物、岩石等地质样品中的碘。该方法具有样品处理比较简单，采用碱性介质使碘的信号稳定，记忆效应小，易于清洗，可采用低稀释倍数用 ICP-MS 直接测定大量化探等地质样品中痕量碘的特点。但该方法由于加入大量的熔剂就必须用阳离子交换分离，存在着全流程空白较高的问题，对方法检出限有一定的影响。文献报道了有关 ICP-MS 测定奶粉等生物样品中碘的方法。这些文献中大多采用氨水、KOH 或四甲基氢氧化铵（TMAH）等碱性溶液稀释或浸泡生物样品后直接测

定其中的碘，取得了较好的结果。采用氨水代替 HNO_3 稀释生物样品，可以克服碘信号的不规则增加问题。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。

第二节 条件试验

1、本标准方法原理

1.1 样品分解方法原理

本标准样品分解方法是在国内外文献调研的基础上，根据氨水溶液可以溶解阴离子的特点，选取氨水溶液分解样品，即样品经稀氨水在密封溶样器中加热提取碘。

1.2 本标准方法测定原理

利用电感耦合等离子体作为离子源，提取液由载气（氩气）带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体中心区，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成带电荷的离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比即元素的质量数进行分离并定性、定量分析。在一定浓度范围内，元素质量数上的响应值与其浓度成正比，采用校准曲线法定量测定试样溶液中的待测元素的含量。

2、试料的分解

2.1 条件试验用的样品

样品分解过程采用了标准物质 **GBW07407**，此样中碘含量适中，所要分析测试的碘含量是推荐值，利于条件试验数据的比对分析。

2.2 试料分解

准确称取0.1000 g样品于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中，加入5 mL 10 %氨水溶液，盖上Teflon坩埚盖，装入不锈钢钢套内，拧紧钢套盖。将钢套放入烘箱，控制温度在 $185\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加热15 h。待冷却后开盖，取出Teflon内罐，用水将内罐中溶液连同沉淀转移至10 mL刻度试管中，并稀释至刻度，摇匀，放置澄清或用离心机离心。澄清溶液直接用ICP-MS测定。室温干燥后的样品如需进行吸附水量校正，则参照GB/T 14506.1中规定的方法进行吸附水量校正。

2.3 样品溶样温度及时间条件试验

对土壤标准物质 GBW07407 进行了溶样温度的实验。结果表明碘的分析信号随温度的上升而上升，到达 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分析信号较强，虽未出现平台，但考虑到聚四氟乙烯坩埚会因温度过高而变形，所以溶解温度确定为 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该条件下，测得碘的回收率大于 95 %，结果见图 1。

对土壤标准物质 GBW07407 又进行了溶样时间的实验。实验了不同溶解时间对碘回收率的影响，结果表明，碘在 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溶解 18 h 信号最强，但 15 h 后样品回收率变化不大且大于 95 %，结果见图 2 。为减少样品消解时间，所以实验最终确定加热溶解时间为 15 h。

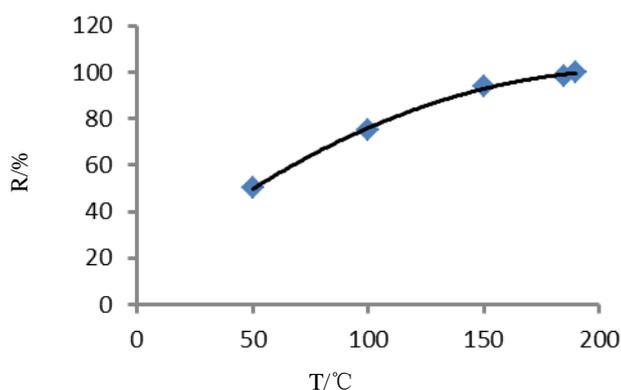


图 1 不同溶解温度对碘回收率

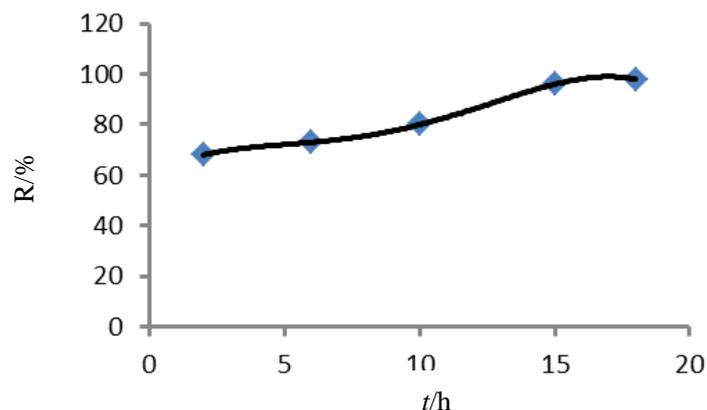


图 2 不同溶解时间对碘回收率的影响

2.4 氨水浓度条件试验

分别试验了纯水、2 % 氨水、10 % 氨水三种溶液对土壤标准物质 GBW07407 在 185 °C 密封溶解 18 h 时碘的提取效率。试验结果表明，两种浓度的氨水溶液对土壤中碘的提取效果明显高于纯水的提取效果，提取率均在 95 % 以上，并且 10 % 氨水的提取率高于 2 % 氨水的提取率。因此，最终选用 10 % 为氨水提取液浓度。

第三节 样品测定参数

本标准方法适用于土壤和水系沉积物中碘含量的电感耦合等离子体质谱法测定。

1、测定元素所选同位素及内标元素同位素

对于一般应用，仪器软件对分析元素提供干扰比较少的同位素由操作者选用。也可按具体样品种类选用其他同位素，主要需考虑的是质谱和非质谱的干扰、元素含量、同位素丰度、工作模式等。

内标元素选用分析样品中不存在的元素；选用与待测元素的质量数相近，以保证两者的动力学特性相似，如空间电荷效应对它们具有相似的影响；选

用与待测元素具有相近的电离能，保证在等离子体中两者被电离的比例相似，不受同量异位素或多原子离子干扰，也不会给待测元素带来其他的影响。

本标准方法所选用的测定元素同位素为 ^{127}I ，内标元素同位素为 ^{185}Re 。

2、调谐液的选择

根据电感耦合等离子体质谱仪操作系统的推荐，选择常用的 Be, Co, In, Ce, U 混合质谱调谐液，推荐浓度为 10~100 ng/mL，由自行配制或者购置有证的 Be, Co, In, Ce, U 各标准储备溶液逐级稀释混合，最终配制成硝酸(2+98) 介质。调谐液的作用主要是在仪器测定前用来调整仪器各项参数，使灵敏度、氧化物干扰、双电荷干扰、分辨率等各项指数达到测定要求。

3、仪器工作参数的选择

根据电感耦合等离子体质谱仪操作系统推荐，功率、冷却气流量、辅助气流量、扫描次数等仪器工作条件见表 2。

表 2 仪器参考工作条件

仪器参数	设定值
ICP功率/W	1350
冷却气流量/(L/min)	13.0
辅助气流量/(L/min)	0.7
雾化气流量/(L/min)	1.0
跳峰/(点/质量)	3
停留时间/(毫秒/点)	20
扫描次数/次	40
测量时间/s	60

4、标准溶液及校准曲线的配制

4.1 碘标准溶液

碘标准储备溶液[$\rho(\text{I}) = 1.000 \text{ mg/mL}$]: 准确称取 1.3080 g 经 105 °C 烘干的优级纯碘化钾 (KI)，置于烧杯中，用水溶解，移入 1000 mL 容量瓶，用水

稀释至刻度，摇匀。

碘标准溶液[$\rho(I) = 10.0 \mu\text{g/mL}$]: 取 5.00 mL 碘标准储备溶液，用水稀释到 500 mL，摇匀。

4.2 校准溶液系列的配制

用碘标准溶液按表 3 配制校准溶液系列，分别置于 100 mL 棕色容量瓶中，用氨水溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。也可使用市售有证碘标准溶液进行稀释。碘校准溶液现用现配。对于校准曲线是用水介质还是用（1+99）氨水介质，通过试验比对，发现两者基本没有差别，建议用（1+99）氨水稀释。

表 3 碘校准溶液系列

	单位 ng/mL					
元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
碘	0	5.00	50.0	100	200	500

第四节 方法质量水平

1、校准曲线线性回归方程

根据土壤、水系沉积物实际样品中碘的含量，校准曲线最终确定为 0 ng/mL、5.00 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL，经测定其校准曲线线性相关系数大于 0.999，满足测定的要求。

2、检出限和测定范围

对按照本标准方法处理流程处理的全流程空白溶液连续测定 10 次，检出限通过测定结果的 3 倍标准偏差计算求得，测得的方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/g}$ ，方法测定下限为 10 倍标准偏差计算求得即 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。

考虑到基体对测定的影响，另外采用一个碘含量较低的土壤样品进行了全流程 10 次测定，通过计算其 3 倍标准偏差为检出限，即 0.07 $\mu\text{g/g}$ ，10 倍标

准偏差为测定下限，即 0.23 $\mu\text{g/g}$ 。

从两种检出限的实验方法来看检出限还是有差别的，依据样品基体存在的影响采用通过实际样品测定计算出的检出限和测定下限。结合一般土壤、水系沉积物样品中碘含量和校准曲线，确定碘的检出限为 0.07 $\mu\text{g/g}$ ，碘的测定范围为 0.23 $\mu\text{g/g}$ ~100 $\mu\text{g/g}$ ，如表 4 所示。

表 4 方法检出限及测定范围

分析同位素	内标	方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	方法定量限 ($\mu\text{g/g}$)
^{127}I	^{185}Re	0.07	0.23

3、实验室内标准物质测定结果

本标准方法在我中心有着多年的生产实践基础，用本标准方法对土壤标准物质 GBW07401-07408，水系沉积物标准物质 GBW07309-07312 及人发标准物质 GBW09101 中的碘含量进行了分析测定，试验数据如表 5 所示。从表中数据可以看出测定值均在标准值的允许误差范围之内。

表 5 氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤、水系沉积物标准物质中碘含量的分析结果

标准物质名称	测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	标准值/ ($\mu\text{g/g}$)	RSD/%
GBW07401	2.01 \pm 0.10	1.9 \pm 0.4	4.5
GBW07402	1.65 \pm 0.10	1.8 \pm 0.2	6
GBW07403	1.33 \pm 0.06	1.3 \pm 0.4	4.2
GBW07404	9.37 \pm 0.4	9.4 \pm 1.2	4.5
GBW07405	3.6 \pm 0.2	3.8 \pm 0.8	4.7
GBW07406	20 \pm 0.9	19.4 \pm 1.0	4.4
GBW07407	18.2 \pm 1.1	19.3 \pm 2.0	6.1
GBW07408	1.57 \pm 0.04	1.6 \pm 0.5	2.5
GBW07309	0.52 \pm 0.04	(0.61)	8.6
GBW07310	1.64 \pm 0.1	1.6 \pm 0.4	6.8
GBW07311	2.12 \pm 0.1	2.0 \pm 0.3	5
GBW07312	1.66 \pm 0.1	1.8 \pm 0.3	6.2
GBW09101	0.83 \pm 0.04	0.875 (推荐值)	4.8

注：^bGBW07401~GBW07408 的测定值为 Mean \pm σ ，n=10；（）内数据为参考值。

4、与其他测定方法结果对比

本标准方法采用稀氨水密封溶样，ICP-MS 直接测定的方法，与其他方法相比，样品前处理过程简单，并且减少了流程中的污染和 HI 挥发损失。具有快速、简便、灵敏、准确的特点，分析指标可满足地质调查等应用的需要。利用本标准方法与半熔法、中子活化法同时分析了几种未知土壤样品、新研制的茶叶和海带标准物质（定值中）。分析结果见表 6。从表 6 对照结果可以看出，本标准方法碘的分析结果与中子活化法测定结果基本一致，生物样品测定结果与半熔法差别很大。采用半熔法对人发标准物质(GBW09101)进行分析，其测定值比参考值显著偏低，海带和茶叶的测定结果也明显低于本标准方法。可能是因为半熔法需在高温下焙烧样品，使样品中有机碘化合物部分挥发，造成损失。

表 6 未知土壤、茶叶、海带样品用不同方法分析的结果比较

单位 $\mu\text{g/g}$				
样品	本法 (ICP-MS) ^c	半熔 (ICP-MS)	INAA ^a	FUP-IC ^b
土壤-10	3.37±0.01	3.30±0.3	3.54±0.12	3.12±0.08
土壤-11	1.60±0.01	1.50±0.06	1.62±0.08	1.60±0.08
土壤-12	1.04±0.03	1.20±0.1	0.95±0.03	1.29±0.07
土壤-13	2.29±0.004	2.30±0.3	2.62±0.18	2.25±0.1
土壤-14	2.24±0.05	2.30±0.2	1.96±0.03	2.19±0.04
土壤-15	1.18±0.002	1.20±0.1	1.22±0.01	1.21±0.07
人发 GBW09101 (推荐值:0.875)	0.83±0.004	0.38	(推荐值:0.875)	
海带-1	10.0±0.54	7.13±0.6	10.6	7.8
海带-2	86.2±1.85	71.3±4.6	91.2	77.1
茶叶	0.11±0.008	0.048±0.007	-	-

注：^a其他实验室的中子活化测定结果；^b其他实验室用半熔法处理样品，离子色谱测定的结果；^c本法中土壤样品测定 2 次，生物样品测定 10 次。

5、本标准方法准确度协作试验

5.1 协作试验样品信息

根据GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T 6379.4-2006《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》要求，优选了8家实验室，连同本单位共计9家实验室，依据提供的分析方法，对3个土壤、水系沉积物标准物质及3个由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助配制的协作试验样品，分别进行了不低于4次的独立测定。根据相应的软件进行数据统计检验。如有离群值则进行剔除，歧离值参与计算。统计计算本标准方法的重复性限和再现性限以及方法的偏倚。当数据为歧离值时该数据用“*”标识、当数据为离群值时该数据用“**”标识。

精密度协作试验所选用的样品信息如表7所示。所选用样品中碘元素为了尽量覆盖较大的水平范围，其中GCD-1、GCD-2、GCS-1由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助配制而成。

表 7 精密度协作试验用样品信息

序号	外发编号	对应标准物质编号	对应样品名称	碘元素含量 ($\mu\text{g/g}$)
1	GCS-1	-	土壤	(68.6)
2	GCS-2	GBW07402	土壤	1.8 ± 0.2
3	GCS-3	GBW07406	土壤	19.4 ± 1.0
4	GCD-1	-	水系沉积物	(42)
5	GCD-2	-	水系沉积物	(0.842)
6	GCD-3	GBW07311	水系沉积物	2.0 ± 0.3

注：（）值表示参考值， \pm 后面的值表示不确定度。

由于现有土壤、水系沉积物中碘含量最高到 $19.4 \mu\text{g/g}$ ，最低为 $0.62 \mu\text{g/g}$ （参考值），而实际工作中常常遇到含碘很高或很低的土壤、水系沉积物等样品，

甚至碘含量有高达几百 $\mu\text{g/g}$ 的土壤样品。为保证样品分析测试能覆盖高含量的样品，并能达到方法检测的范围，特邀请中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助配制了三个土壤、水系沉积物协作样品，编号为GCD-1、GCD-2、GCS-1。具体配制过程如下：

(1) GCD-1：由 GSD-17 (I: $2.0\pm 0.2 \mu\text{g/g}$) 500 g, 1000 $\mu\text{g/mL}$ I标准溶液 20 mL 配制而成。

(2) GCD-2：由 GBW07309 (I: $0.61 \mu\text{g/g}$) 500 g, GBW07310 (I: $1.6\pm 0.5 \mu\text{g/g}$) 153 g 配制而成。

(3) GCS-1：由 GSS-22 (I: $8.6\pm 0.7 \mu\text{g/g}$) 500 g, 1000 $\mu\text{g/mL}$ I标准溶液 30 mL 配制而成。

5.2 配制协作样品的均匀性检验

为了验证所配制的三个协作样品的均匀性，将配制样品分成 10 份，不同时间不同批次 (2 次) 对该 10 份样品进行碘含量测定，测定结果如表 8 所示。 F 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$ ，从表 9 统计结果可以看出在 95 % 置信度下 F 检验值没有超过临界值，说明样品是均匀的。

表 8 三个配制的协作样品碘均匀性检验结果

样品编号	GCD-1/ ($\mu\text{g/g}$)		GCD-2/ ($\mu\text{g/g}$)		GCS-1/ ($\mu\text{g/g}$)	
1	40.23	38.96	0.42	0.41	58.21	59.42
2	37.58	41.63	0.40	0.41	60.22	61.37
3	42.22	38.94	0.43	0.45	58.96	56.53
4	39.78	44.17	0.42	0.42	61.37	65
5	42.8	43.0	0.41	0.43	64.5	64.4
6	43.6	42.7	0.36	0.36	65.9	59.0
7	40.3	38.53	0.45	0.42	60.55	61.97

8	38.35	38.39	0.43	0.41	63.45	56.39
9	41.8	40.76	0.42	0.40	57.5	61.2
10	40.77	41.82	0.41	0.42	60.5	61.5

表 9 样品均匀性 F 检验结果

测试参数	GCD-1	GCD-2	GCS-1
测定平均值 (X) / ($\mu\text{g/g}$)	40.82	0.41	60.9
自由度 f_1	9	9	9
自由度 f_2	10	10	10
标准偏差 (S)	1.95	0.028	2.75
相对标准偏差 RSD/%	4.78	6.83	4.52
样品间平方和 SS_1	22.54	0.0044	38.04
样品内平方和 SS_2	27.11	0.00545	68.02
样品间均方 MS_1	2.504	0.00049	4.23
样品内均方 MS_2	2.711	0.000545	6.802
F	0.92	0.90	0.62

5.3 本标准方法准确度协作试验数据统计及分析

将检测数据汇总，各家实验室数据结果如表 10 所示，各实验室协作数据统计结果如表 11 所示。

表 10 碘含量协作试验数据汇总表

单位 $\mu\text{g/g}$

外发编号	GCS-1	GCS-2	GCS-3	GCD-1	GCD-2	GCD-3
国标编号	-	GBW07402	GBW07406	-	-	GBW07311
标准值	(68.6)	1.8 \pm 0.2	19.4 \pm 1.0	(42)	(0.842)	2.0 \pm 0.3
代码	水平					
01	43.60**	1.75	20.35	38.33	0.71*	2.09
	43.85**	1.94	20.32	38.53	0.64*	2.07
	45.35**	1.80	20.96	37.35	0.68*	2.08
	44.80**	1.92	20.53	38.39	0.66*	2.07

	45.49**	1.80	20.27	39.25	0.70*	2.12
02	68.40*	1.87	23.90*	39.70	0.37	2.12
	62.70*	1.75	22.80*	40.30	0.35	2.09
	66.70*	1.80	22.90*	41.40	0.37	2.12
	62.60*	1.78	22.60*	40.50	0.34	2.05
03	64.50**	1.86	19.30	42.00	0.42	2.12
	64.40**	1.85	19.00	43.10	0.40	2.11
	65.90**	1.81	19.30	43.20	0.36	2.21
	59.00**	1.79	19.10	44.00	0.34	2.20
04	64.30	1.85	20.30	40.90	0.43	2.02
	63.80	1.84	20.60	43.90	0.41	2.01
	64.00	1.89	20.40	42.50	0.42	2.05
	64.90	1.87	20.3	41.50	0.40	2.07
05	62.42	1.97	23.28	40.90	0.34	2.28**
	63.56	1.84	23.15	40.62	0.28	1.98**
	61.87	1.83	23.39	41.76	0.34	2.21**
	61.88	1.82	22.54	40.70	0.31	2.00**
06	55.10*	1.97	18.70	40.20	0.39	1.92
	57.00*	1.91	18.60	38.80	0.40	1.96
	56.30*	1.85	19.10	39.10	0.46	1.92
	58.10*	1.84	19.50	39.00	0.42	2.04
	57.20*	1.84	19.10	38.60	0.41	1.99
07	62.70	1.76	19.95	40.90	1.00**	2.05
	60.20	1.88	19.59	39.70	1.00**	1.94
	63.80	1.81	19.89	41.30	0.90**	2.00
	61.40	1.76	19.91	40.10	0.90**	2.06
08	57.78	1.84	19.09	36.95	0.49	2.07
	56.91	1.83	18.93	37.31	0.48	1.99
	57.18	1.71	19.88	37.86	0.48	1.98
	57.26	1.70	19.46	36.87	0.46	1.92
09	58.88	1.80	19.90	39.67*	0.40*	1.96
	60.49	1.82	18.58	38.88*	0.46*	2.10
	58.85	1.88	19.50	42.61*	0.38*	2.06
	60.24	1.86	19.20	40.27*	0.44*	2.04

表 11 碘含量协作试验数据统计表

样品/水平	GCS-1	GCS-2	GCS-3	GCD-1	GCD-2	GCD-3
重复测定次数 n	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 P	9	9	9	9	9	9
可接受实验室数 p	7	9	9	9	8	8

重复性标准差 S_r	1.40	0.06	0.37	0.89	0.026	0.047
重复性变异系数 (%)	2.30	3.18	1.81	2.21	5.97	2.28
再现性标准差 S_R	3.55	0.062	1.61	1.96	0.12	0.075
再现性变异系数 (%)	5.82	3.41	7.88	4.88	26.8	3.68
重复性限 $2.8 \times S_r$	3.92	0.16	1.03	2.48	0.07	0.13
再现性限 $2.8 \times S_R$	9.93	0.17	4.50	5.49	0.33	0.21
γ	2.53	1.07	4.35	2.21	4.49	1.61
A	0.70	0.38	0.64	0.60	0.68	0.58
总平均值 (y)	60.9	1.83	20.4	40.2	0.44	2.05
标准值 (μ)	(68.6)	1.8 ± 0.2	19.4 ± 1.0	(42)	(0.842)	2.0 ± 0.3
相对误差 RE (%)	-11.2	1.89	5.01	-4.33	-47.8	2.35
测量方法偏倚 (δ)	-7.68	0.034	0.97	-1.82	-0.40	0.047
置信区间 $\delta - AS_R$	-10.2	0.01	-0.055	-2.99	-0.48	0.003
置信区间 $\delta + AS_R$	-5.22	0.058	2.00	-0.64	-0.32	0.091

首先，对测试结果进行一致性和离群检验，一致性检验用曼德尔 h 和 k 统计量的度量方法剔除离群值。离群检验用柯克伦 (Cochran) 和格拉布斯 (Grubbs) 检验剔除离群值，保留歧离值。再用检验合格的数据计算重复性 r 和重复性标准差 S_r 、再现性 R 和再现性标准差 S_R ，然后计算得出精密度与平均水平 m 之间的函数关系式，见表 12。

表 12 氨水封闭溶解-电感耦合等离子体质谱法测定碘含量的精密度

元素	水平范围 m^a	重复性限 r	单位 $\mu\text{g/g}$
			再现性限 R
碘	0.44~60.9	$r=0.082m$	$R=0.1538+0.1390m$

注：精密度数据是依据 GB/T 6379.2，由 9 家实验室对 6 个含量水平样品，分别在重复性条件下测定 4 次，对数据统计剔除离群值后计算得到。^a 测定结果的平均值。

第五节 本标准方法试验验证结论

根据以上的一系列验证试验结果表明，ICP-MS 测定碘元素线性范围宽，工作曲线线性相关性系数好，方法准确度、精密度数据等都符合要求，误差

在规定范围内。编写的《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》依据充分，检测数据准确可靠。

第六节 技术经济论证

本标准方法在我中心已有多年的生产实践基础。通过系统的方法条件试验研究，大量土壤、水系沉积物标准物质验证和我中心多年以来大量的生产实践证明：《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》，精密度高，方法简单、快速，有效克服了碘信号不规则增加的现象，增强了地质样品分解的效率并避免了碘的挥发损失，且使空白得到显著降低，有效提高了分析效率，试验试剂用量少，具有良好的经济效益。

第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况

本次制订的《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》未查询到与本标准相关的国际和国内标准，本标准是自行研制的国家标准方法，处在世界先进位置。

第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系

本标准在起草时遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律规定，按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》的要求进行编写。

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

第七章 标准作为强制性或推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择采用本标准开展土壤、水系沉积物样品中碘元素含量的分析，以加强对本标准的推广应用。

第九章 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

第十章 其他应予说明的事项

无。