



# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—202X

## 土壤、水系沉积物 碘、溴含量的测定 半熔-电感耦合等离子体质谱法

Soil and stream sediment—Determination of iodine and bromine content—  
Decomposition by sintering inductively coupled plasma mass spectrometry

(报批稿)

(本稿完成日期：2021年2月)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 试验条件 .....	2
6 试剂或材料 .....	2
7 仪器设备 .....	3
8 试样 .....	3
9 试验步骤 .....	3
9.1 空白试验 .....	3
9.2 验证试验 .....	3
9.3 试料分解 .....	3
9.4 测定 .....	3
9.5 校准曲线的绘制 .....	4
10 试验数据处理 .....	4
11 精密度 .....	4
12 正确度 .....	4
13 质量保证和控制 .....	4
附 录 A （资料性） 仪器参考工作条件 .....	6
附 录 B （资料性） 实验室间协作试验数据统计结果 .....	7
参 考 文 献 .....	9

## 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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》给出的规则起草。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：刘崴、杨红霞、李冰、马新荣、胡俊栋。

# 土壤、水系沉积物 碘、溴含量的测定

## 半熔-电感耦合等离子体质谱法

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规定的条件。

### 1 范围

本文件规定了半熔-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和水系沉积物中碘、溴含量的方法。

本文件适用于土壤和水系沉积物中碘、溴含量的测定。

方法检出限为碘：0.11  $\mu\text{g/g}$ ，溴：0.2  $\mu\text{g/g}$ 。测定范围为碘：0.37  $\mu\text{g/g}$ ~100  $\mu\text{g/g}$ ，溴：0.66  $\mu\text{g/g}$ ~100  $\mu\text{g/g}$ 。

### 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 6041 质谱分析方法通则。

GB/T 6379.2 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 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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定。

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第1部分：吸附水量测定。

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法。

JJF 1159 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范。

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 原理

样品经碳酸钠和氧化锌混合试剂在马弗炉中高温熔融，热水浸取，浸取液用强酸性阳离子树脂静态交换分离溶液中大量钠等阳离子，采用电感耦合等离子体质谱仪测定样品溶液，以碘元素同位素<sup>127</sup>I和溴元素同位素<sup>79</sup>Br定性，在一定浓度范围内，碘、溴元素质谱信号的强度与碘、溴元素的浓度成正比，通过测定信号强度来计算样品中碘、溴的含量。

## 5 试验条件

电感耦合等离子体质谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件应符合GB/T 6041和JJF 1159的相关要求。

## 6 试剂或材料

本文件除非另有说明，在分析中所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水或GB/T 33087规定的仪器分析用高纯水。

- 6.1 碳酸钠，优级纯或高纯。
- 6.2 氧化锌，优级纯或高纯。
- 6.3 氨水 $[\omega(\text{NH}_3)=25\% \sim 28\%]$ 。
- 6.4 氨水溶液(1+99)。
- 6.5 硫酸 $[\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}]$ 。
- 6.6 硫酸溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=2 \text{ mol/L}]$ ：移取42.0 mL硫酸(6.5)缓慢地加入到700 mL水中，搅匀。
- 6.7 艾斯卡混合熔剂：碳酸钠(6.1)与氧化锌(6.2)按3+2的质量比在研钵中充分研匀，装入塑料瓶中备用。
- 6.8 铍、钴、铟、铈、铀混合质谱调谐液 $[\rho(\text{Be}、\text{Co}、\text{In}、\text{Ce}、\text{U})=1 \text{ ng/mL}]$ ：分别取Be、Co、In、Ce、U的标准储备溶液 $(\rho=1.0 \text{ mg/mL})$ 或者用市售有证单元素标准储备溶液用硝酸(2+98)逐级稀释至质量浓度为1 ng/mL的混合溶液。
- 6.9 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。
- 6.10 溴标准储备溶液 $[\rho(\text{Br})=1.000 \text{ mg/mL}]$ ：准确称取1.4892 g经105 °C烘干的优级纯溴化钾(KBr)，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。
- 6.11 铼标准储备溶液 $[\rho(\text{Re})=1.000 \text{ mg/mL}]$ ：准确称取1.4406 g高纯铼酸铵 $(\text{NH}_4\text{ReO}_4)$ 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。
- 6.12 碘、溴混合标准溶液 $[\rho(\text{I})=10.0 \mu\text{g/mL}, \rho(\text{Br})=10.0 \mu\text{g/mL}]$ ：分别取5.00 mL碘(6.9)和溴(6.10)标准储备溶液，用水稀释到500 mL，摇匀。
- 6.13 碘、溴混合校准溶液：用碘、溴混合标准溶液(6.12)按表1配制碘、溴混合校准溶液系列，分别置于100 mL棕色容量瓶中，用氨水溶液(6.4)稀释至刻度，摇匀。也可使用市售有证碘、溴标准溶液进行稀释。配制的碘、溴混合校准溶液的质量浓度见表1。碘、溴混合校准溶液现用现配。

表1 碘、溴校准溶液系列

单位为纳克每毫升

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
碘	0	5.00	50.0	100	200	500
溴	0	5.00	50.0	100	200	500

6.14 铼内标溶液：用水将铼标准储备溶液(6.11)，或者市售有证单元素标准储备溶液逐级稀释成适当浓度，用蠕动泵在线加入，内标溶液的参考浓度约为10 ng/mL~100 ng/mL。

6.15 732型强酸型阳离子交换树脂：用水浸泡阳离子交换树脂，清洗数遍后，将树脂装入直径约1.5 cm、长约30 cm的玻璃柱中，顶端与梨形分液漏斗衔接。在分液漏斗中加入150 mL硫酸溶液(6.6)，以约1.5 mL/min的流速流经交换柱，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。

## 7 仪器设备

- 7.1 电感耦合等离子体质谱仪。
- 7.2 分析天平：感量 0.1 mg。
- 7.3 马弗炉：最高温度为 1000 °C，控温精度±10 °C。
- 7.4 温控式电热板：最高温度为 250 °C，控温精度±5 °C。
- 7.5 瓷坩埚：30 mL。
- 7.6 带刻度试管：25 mL。
- 7.7 玻璃烧杯：100 mL。
- 7.8 玻璃烧杯：50 mL。

## 8 试样

- 8.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，试样的粒径应小于 74 μm。
- 8.2 试样在室温下自然风干后，置于干燥器中备用。
- 8.3 称取 0.25 g 试样，精确到 0.1 mg，此为试料。
- 8.4 室温干燥后的试样需按照 GB/T 14506.1 中规定的方法测定吸附水。

## 9 试验步骤

### 9.1 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂应取自同一瓶试剂，加入同等的量。

### 9.2 验证试验

随同试料分析同类型、含量相近的标准物质。

### 9.3 试料分解

- 9.3.1 准确称取 1.00 g 艾斯卡混合熔剂（6.7）于 30 mL 瓷坩埚中（7.5），将试料（8.3）置于 30 mL 瓷坩埚中（7.5），将试料与艾斯卡混合熔剂充分混匀，最后再称取 0.50 g 艾斯卡混合熔剂（6.7）均匀覆盖在试料上。
- 9.3.2 将瓷坩埚（7.5）放入马弗炉中（7.3），从室温起升至 700 °C，并保持 40 min，取出。
- 9.3.3 冷却后将瓷坩埚中混合物倒入 100 mL 玻璃烧杯中（7.7），用水将瓷坩埚冲洗干净，总体积不超过 25 mL。
- 9.3.4 将玻璃烧杯（9.3.3）置于电热板上（7.4）煮沸大约 5 min 取下。冷却后转移至 25 mL 试管中（7.6），用水稀释至刻度。摇匀，放置澄清。
- 9.3.5 分取 10.0 ml 清液（9.3.4）于 50 mL 玻璃烧杯中（7.8），加入 8 g 预先处理好的 732 型阳离子交换树脂（6.15），静态交换 1 h。在静态交换过程中需摇动 2~3 次。干过滤分离掉树脂，此为试料溶液。

### 9.4 测定

按照仪器操作说明中规定条件启动仪器（参见附录 A 表 A.1）。选择分析元素同位素和内标元素同位素（参见附录 A 表 A.2），编制试料分析表。仪器点燃后至少稳定 30 min。用质谱调谐溶液（6.8）进行仪器参数最佳化调试。通过三通在线引入内标元素溶液（6.14），分别测量校准溶液（6.13）、全

程试剂空白溶液（9.1）、标准物质溶液（9.2）和试料溶液（9.3.5）中碘、溴元素的浓度值。

## 9.5 校准曲线的绘制

以校准溶液系列中碘、溴元素的质量浓度为横坐标，碘、溴元素与内标元素质谱信号的相对强度为纵坐标，建立校准曲线。从校准曲线上查得试料溶液中碘、溴元素的浓度值。

## 10 试验数据处理

试样中待测成分*i*的含量以质量分数 $\omega_i$ 计，数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示时，按公式（1）计算：

$$\omega_i = \frac{(\rho_i - \rho_{i0}) V_0}{[1 - \omega(H_2O)] m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\rho_i$ ——试料测定溶液中待测成分的质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ $\text{ng/mL}$ ）；
- $\rho_{i0}$ ——空白试验溶液（9.1）中待测成分质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ $\text{ng/mL}$ ）；
- $V_0$ ——试料溶液总体积的数值，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；
- $\omega(H_2O)$ ——试样吸附水质量分数的数值，以百分含量计（%）；
- $m$ ——试料质量的数值，单位为克（ $\text{g}$ ）。

所得结果按 GB/T 14505 表示为：XXX  $\mu\text{g/g}$ 、XX.X  $\mu\text{g/g}$ 、X.XX  $\mu\text{g/g}$ 、0.XX  $\mu\text{g/g}$ 。

## 11 精密度

11.1 按照 GB/T 6379.2 规定的方法，确定半熔-电感耦合等离子体质谱法测定土壤、水系沉积物中碘、溴含量的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 2 和参见附录 B 相关部分。

11.2 在重复性条件下获得的两次独立的测试结果，在表 2 给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限（ $r$ ）的情况不超过 5%，重复性限（ $r$ ）按表 2 所列方程式计算。

11.3 在再现性条件下获得的两次独立的测试结果，在表 2 给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限（ $R$ ）的情况不超过 5%，再现性限（ $R$ ）按表 2 所列方程式计算。

表 2 方法精密度

单位为微克每克

元素	水平范围 $m^a$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
碘	1.74~19.98	$r=0.105+0.0817m$	$R=0.0834m^{0.8987}$
溴	1.05~23.9	$r=0.152+0.0537m$	$R=0.377+0.0831m$
<b>注：</b> 精密度数据是依据 GB/T 6379.2，由 8 家实验室对 7 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。			
<sup>a</sup> 测定结果的平均值。			

## 12 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法，确定半熔-电感耦合等离子体质谱法测定土壤、水系沉积物中碘、溴含量的方法正确度数据参见附录 B 相关部分。

## 13 质量保证和控制

- 13.1 每批试样分析，应同时进行双份空白试验、20%~30%的平行试验（当样品数量不超过5个时，应进行100%的平行试验）和1个或2个同类型且含量相近的标准物质验证试验。如果平行试验结果不能满足要求，应检查试样粒径是否满足本文件的粒径要求。
- 13.2 如果试料测定溶液中待测元素质量浓度超出曲线线性范围上限，应进行逐级稀释。
- 13.3 校准曲线一次拟合的相关系数  $r \geq 0.999$ 。
- 13.4 每测试10个~20个试料溶液后，选取一个校准溶液核查校准值，以监控仪器的稳定性。校正标准的分析结果应在要求值的10%以内，否则应停止分析，解决存在的问题并再次校准仪器。



附 录 A  
(资料性)  
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体质谱仪为例，仪器参考操作条件见表A.1；分析元素同位素、内标元素同位素、方法检出限（3SD）、方法定量限（10SD）见表A.2。

表A.1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

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

表A.2 分析元素同位素、内标元素同位素、方法检出限及方法定量限

分析同位素	内标元素	方法检出限/ ( $\mu\text{g/g}$ )	方法定量限/ ( $\mu\text{g/g}$ )
$^{127}\text{I}$	$^{185}\text{Re}$	0.11	0.37
$^{79}\text{Br}$	$^{185}\text{Re}$	0.2	0.66

## 附录 B

(资料性)

## 实验室间协作试验数据统计结果

根据GB/T 6379.2和GB/T 6379.4，确定了测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果见表B.1、B.2。

表B.1 土壤、水系沉积物样品中碘量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平						
	GBW07406	GBW07407	GBW07408	GBW07451	GBW07311	GBW07312	GBW07361
参加实验室数 ( $P$ )	8	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 ( $p$ )	8	7	8	8	8	8	7
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	19.39	18.58	1.79	8.72	1.98	1.74	0.46
标准值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	19.4±1.0	19±2	1.7±0.2	8.6±0.7	2.0±0.3	1.8±0.3	0.46±0.1
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.34	0.42	0.03	0.23	0.06	0.07	0.01
重复性变异系数/%	1.75	2.29	1.94	2.67	3.27	4.26	2.68
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.96	1.19	0.10	0.66	0.18	0.21	0.04
再现性标准差 ( $S_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.47	0.51	0.05	0.36	0.12	0.12	0.04
再现性变异系数/%	2.41	2.76	2.81	4.12	6.10	6.79	9.49
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.32	1.43	0.14	1.02	0.34	0.33	0.12
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.015	-0.662	0.089	0.118	-0.027	-0.063	0.005
$\delta-AS_R^a$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.36	-1.042	0.052	-0.144	-0.113	-0.148	-0.026
$\delta+AS_R^a$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.33	-0.283	0.126	0.38	0.06	0.023	0.036
相对误差(RE) / %	-0.1	-3.5	5.2	1.4	-1.35	-3.5	1.1

<sup>a</sup> $AS_R$ 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表B.2 土壤、水系沉积物样品中溴量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水平						
	GBW07406	GBW07407	GBW07408	GBW07451	GBW07311	GBW07312	GBW07361
参加实验室数 ( $P$ )	8	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 ( $p$ )	8	8	8	8	8	8	8
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	8.20	5.13	2.47	23.9	2.16	1.63	1.05
标准值 ( $\mu$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	8 $\pm$ 0.7	5.1 $\pm$ 0.5	2.5 $\pm$ 0.5	24 $\pm$ 2	2.2 $\pm$ 0.5	1.7 $\pm$ 0.4	1.0 $\pm$ 0.2
重复性标准差 ( $S_r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.18	0.17	0.10	0.53	0.11	0.09	0.07
重复性变异系数/%	2.14	3.23	4.04	2.22	4.87	5.32	6.47
重复性限 ( $r$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.50	0.47	0.28	1.50	0.30	0.24	0.19
再现性标准差 ( $S_R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.36	0.22	0.29	0.84	0.21	0.20	0.11
再现性变异系数/%	4.42	4.30	11.57	3.53	9.81	12.5	10.33
再现性限 ( $R$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	1.03	0.62	0.81	2.39	0.60	0.57	0.31
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.202	0.027	-0.029	-0.098	-0.04	-0.084	0.047
$\delta - AS_R^a$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	-0.057	-0.136	-0.23	-0.711	-0.192	-0.227	-0.032
$\delta + AS_R^a$ / ( $\mu\text{g/g}$ )	0.46	0.19	0.172	0.515	0.111	0.06	0.125
相对误差 (RE) / %	2.5	0.5	-1.2	-0.4	-1.82	-4.9	4.7

<sup>a</sup> $AS_R$ 为测量方法偏倚的95%置信区间。

参 考 文 献

- [1] GB/T 20000.1-2014 标准化工作指南 第1部分：标准化和相关活动的通用术语.
-