

广东省分析测试协会团体标准

《水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射
光谱法》

编制说明

《水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》编制组

2023年8月

目录

一、项目背景.....	1
(一) 必要性、目的及意义.....	1
(二) 国内外相关情况说明.....	1
二、工作简况.....	1
(一) 任务来源.....	1
(二) 协作单位.....	2
(三) 工作过程.....	2
三、标准编制原则和确定标准主要内容的论据.....	2
(一) 标准编制原则.....	2
(二) 确定标准主要内容的依据.....	2
四、试验验证情况.....	3
(一) 基本情况.....	3
1. 测试内容.....	3
2. 测试结果.....	3
(二) 实验情况.....	3
1 华南师范大学分析测试中心.....	3
2 中山大学测试中心.....	19
3 德国斯派克分析仪器公司.....	28
4 珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司广州分公司.....	44
五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比.....	57
六、与国内现行法律、法规、政策及相关标准,特别是强制性标准的协调性.....	57
七、重大意见分歧的处理依据和结果.....	57
八、预期的社会效益及贯彻实施标准的要求、措施等建议.....	57

一、项目背景

（一）必要性、目的及意义

含氯、溴、碘的有机化合物以其良好的性能在农业、医药、化工、食品、电子器件和石油等行业中广泛应用，氯、溴、碘含量在有机化合物中往往决定着产品的性能和用途，因此，对有机化合物中氯、溴、碘的精确、快速测定意义重大。现有标准中，多以燃烧、吸收液的吸收方式将有机物中的氯、溴、碘转换为无机离子后，采用离子色谱法、分光光度法、电位滴定法、原子光谱法等方法进行检测，或采用强酸消解样品的前处理方法，这些方法涉及复杂样品前处理过程，或存在处理过程中生成待测元素挥发性氢化物风险，影响检测通量及检测结果准确度。电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）以检出限低、灵敏度高、线性动态范围宽、快速的多元素同时分析等优势成为常用的痕量以及超痕量元素分析技术。随着仪器技术及硬件的发展，仪器对有机物的耐受性提高。同时，现在已有十多个不同品牌厂商的ICP-OES检测区域达到紫外区域或近红外区，能进行氯、溴、碘的准确定量。所以，建立一个用ICP-OES测定有机物中氯、溴、碘的标准非常有意义。本标准拟采用直接溶解的方式，通过ICP-OES对水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素进行直接检测。该方法简捷、快速、精密、准确、可靠，可应用于农业、医药、化工、食品等行业中涉及水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素测定。

（二）国内外相关情况说明

我国现在关于氯、溴、碘含量分析的标准分析方法分别有131种、21种和18种，包括了国家标准分析方法和行业标准分析方法，分析对象涵盖了矿石、肥料、石油、煤炭、水质、大气、食品、化工产品、卫生等。这些标准分析方法多以燃烧、吸收液吸收的方式将有机物中的氯、溴、碘转换为无机离子，然后采用离子色谱法、硝酸汞容量法、X射线荧光光谱法、分光光度法、电位滴定法、离子选择电极法、电感耦合等离子体质谱法（3个，2个需酸消解，1个只测定碘元素）等进行检测。目前没有直接溶解样品结合电感耦合等离子体光谱/质谱法测定氯、溴、碘含量的标准方法。国外标准中，同时测定氯、溴的现行有效标准为11个，其中多个为等效标准，并且无电感耦合等离子体光谱/质谱法标准；用电感耦合等离子质谱法测定碘的标准有4个，分析对象为食品和饲料；无同时测定氯、溴、碘的现行有效标准。

二、工作简况

（一）任务来源

2022年9月26日，广东省分析测试协会组织专家对团体标准进行立项评审，经过评审专家

的充分讨论于2022年11月3日下达了《广东省分析测试协会关于2022年第一批团体标准立项的公告》（粤测协字〔2022〕16号）。《水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》作为立项标准之一，项目计划编号为GAIA/JH20220108。

（二）协作单位

本标准由中山大学测试中心提出，并作为主要起草单位，广东省分析测试协会归口，广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、华南师范大学分析测试中心、珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司、德国斯派克分析仪器公司参与了标准方法的起草和验证工作。

（三）工作过程

2022年11月3日项目立项，成立标准编制工作小组。

2022年11~12月根据标准的立项建议书，查阅相关文献，形成标准的初稿和验证方案。并由起草工作小组对其进行讨论，完善了标准初稿和验证方案。

2023年1~3月标准编制组按照项目拟定的实验方案，对方法的前处理条件、仪器分析条件进行了优化试验工作，确定实验室内方法线性范围、准确度、精密度及检出限。

2023年4~6月组织了4家实验室对该方法的适用性进行了方法验证，确定检出限、精密度等方法特性指标。标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，并编写了方法验证报告。

2023年7~8月，标准编制组编制完成征求意见稿和编制说明，并提交给广东省分析测试协会。

三、标准编制原则和确定标准主要内容的论据

（一）标准编制原则

本标准依据《广东省分析测试协会团体标准制修订工作程序》、遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，注重标准的可操作性，本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》给出的规则进行编写和表述。

（二）确定标准主要内容的依据

本标准规定了用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）测定水溶性的有机化合物中氯、溴、碘元素。本标准适用于溶液进样方式下，使用标准曲线法或标准加入法对水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的分析。在按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》要求的基础上，同时参考 GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的有关要求，确定了本标准的主要内容应包括以下十个部分：范围、规范性引

用文件、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品处理、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证与质量控制。

四、试验验证情况

(一) 基本情况

为确保本方法通则的统一性、协调性、适用性、一致性、规范性和可操作性，标准起草工作小组组织4个实验室（中山大学测试中心、华南师范大学分析测试中心、珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司与德国斯派克分析仪器公司），利用多台电感耦合等离子体发射光谱仪对多种不同类别的标准样品进行了实际验证。

1.测试内容

使用标准物质或采用加标等形式对定量分析方法的线性、检出限、精密度、正确度等进行测试。

2.测试结果

各实验室的测试工作均由有经验的应用工程师完成。从测试过程和测试结果看，本方法通则规定的方法切合实际、具有很强的操作性和适用性，达到了方法统一的目标。因此，测试结果达到了预期目标，实验过程和结果显示本方法通则具有统一性、协调性、适用性、一致性、规范性和可操作性。

(二) 实验情况

1 华南师范大学分析测试中心

1.1 水溶性有机化合物中氯元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

1.1.1 基本信息

表1-1-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	华南师范大学分析测试中心
验证人员	张圆圆、彭何龙
验证完成日期	2023.04.27
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

1.1.2 实验方法

1.1.2.1 试剂与材料

四戊基氯化铵（麦克林，纯度 98.2%）、克罗米芬柠檬酸盐（Supelco，纯度 99.6%）、三氯蔗糖（上海源叶生物科技有限公司，纯度 99%）、6-氯烟酰胺（上海源叶生物科技有限公司，纯度 99.1%）、氯标准溶液(1000±3 mg/L)。

1.1.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表1-1-2。

表1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	SPECTRO ARCOS	SCNUATC-ICP-001-A	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	SCNUATC-ICP-003-A	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	SCNUATC-ICP-002-A	良好

1.1.2.3 样品前处理方法

称量0.0114 g 6-氯烟酰胺样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

称量0.0153 g 四戊基氯化铵样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

称量0.0111 g 克罗米芬柠檬酸盐样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

称量0.0117 g 三氯蔗糖样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

1.1.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表1-1-3。

表1-1-3 仪器参考条件

ICP-OES工作条件	高频发生器输出功率：1.40 kw，泵转速：30 rpm，冷却气体流量：14.00 L/min；辅助气体流量：1.50 L/min；雾化气流量：0.80 L/min；附加气流量：0 L/min；氧气流量：0 L/min，预冲洗时间：10 s
-------------	--

1.1.2.5 标准溶液的配制

配置氯标准工作曲线：分别取0、50、250、500、1000、2500 μL氯标准溶液（1000±3 mg/L）于50 mL容量瓶中，用超纯水定容至刻度，配置成氯离子浓度分别为0、1、5、10、20、50 mg/L的氯系列标准溶液。

1.1.3 验证结果

1.1.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

以氯系列标准溶液浓度为横坐标，氯原子134.724 nm发射光谱峰的积分面积为纵坐标作散点图，经仪器软件拟合后得到标准工作曲线，结果见图1-1-1。各组分的线性方程以及相关系数见图1-1-1。

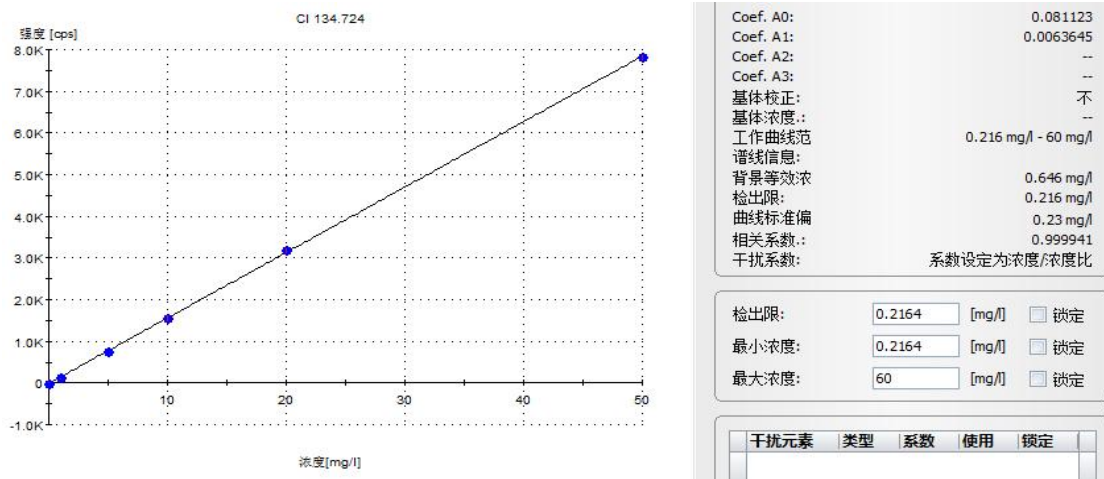


图1-1-1 氯元素标准曲线图

1.1.3.2 检出限

仪器通过图1-1-2的公式计算检出限，结果见表1-1-4。

- 1 信背比 $SBR = \frac{\text{Int}_{(\text{standard})} - \text{Int}_{(\text{spectr. background})}}{\text{Int}_{(\text{spectr. background})}}$
- 2 背景等效浓度 $BEC = \frac{C_{(\text{standard})}}{SBR}$
- 3 检出限 $C_{DL} = \frac{3 \times RSD_{(\text{spectr. background})} \times BEC}{100}$
- 4 $C_{DL} = 0.03 \times RSD_{(\text{spectr. background})} \times BEC$

图1-1-2. 仪器检出限计算公式

表1-1-4 仪器检出限 (mg/L)

元素名称	检出限 mg/L
Cl	0.216

1.1.3.3 方法精密度及正确度

对同一已知浓度样品进行多次重复测试以验证方法的正确度度以及精密度。计算结果如表

1-1-5所示，样品的氯原子发射光谱图见图1-1-3至图1-1-6。

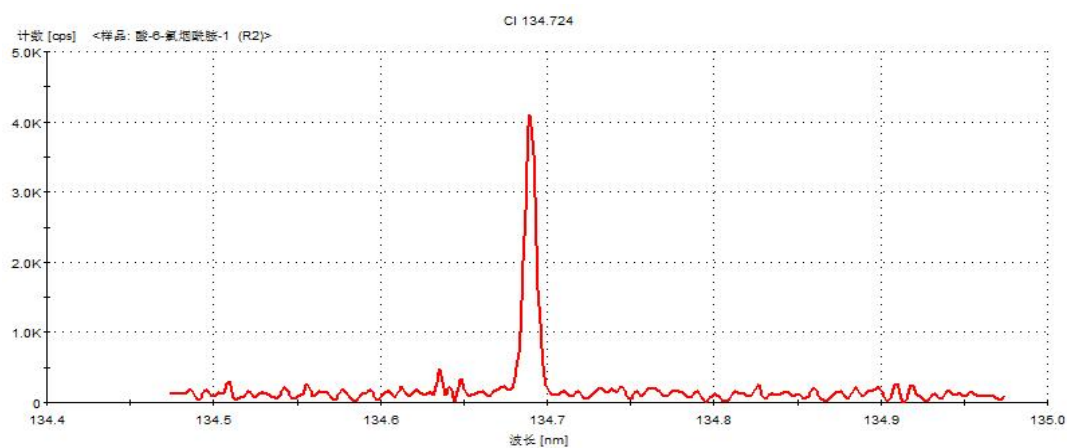


图1-1-3 6-氯烟酰胺样品氯原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

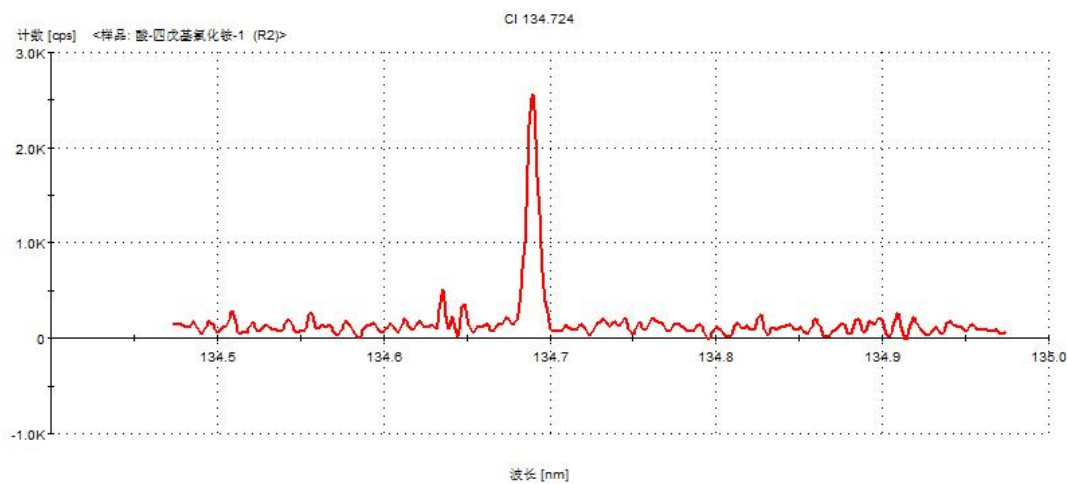


图1-1-4 四戊基氯化铵样品氯原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

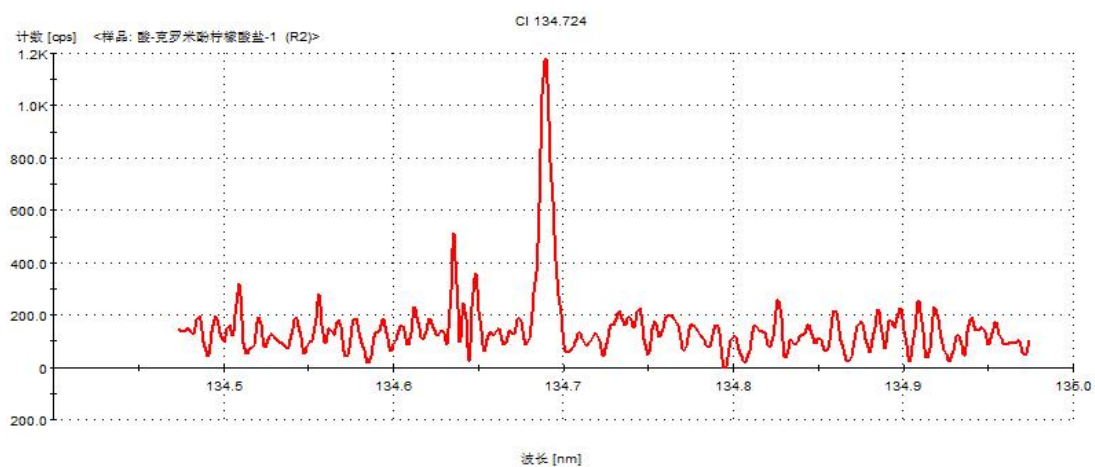


图1-1-5 克罗米芬柠檬酸盐样品氯原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

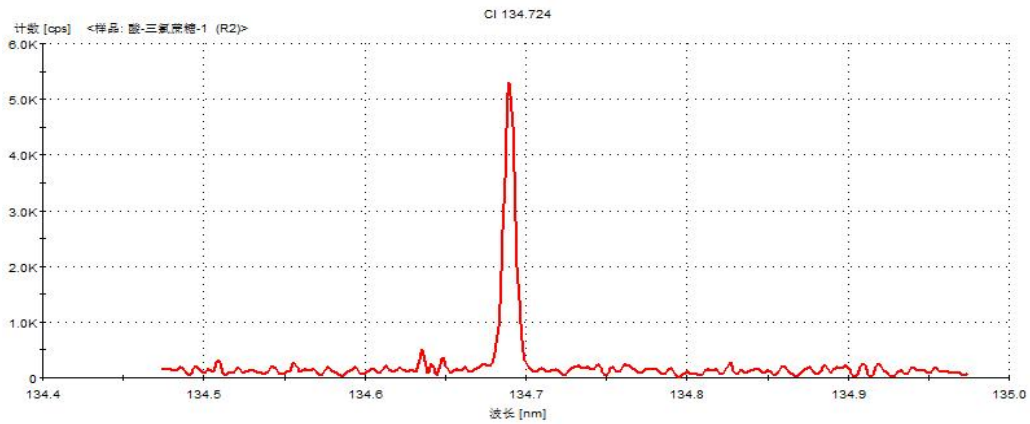


图1-1-6 三氯蔗糖样品氯原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

表1-1-5 精密度、正确度试验结果

检测项目	6-氯烟酰胺 的Cl	四戊基氯化铵 的Cl	克罗米芬柠檬酸盐 的Cl	三氯蔗糖 的Cl
测量值1 (%)	22.0	10.1	5.86	25.3
测量值2 (%)	22.1	9.72	5.97	26.2
测量值3 (%)	22.6	9.78	5.85	25.6
测量值4 (%)	21.7	9.60	5.87	25.4
测量值5 (%)	21.6	9.89	5.85	26.7
测量值6 (%)	22.0	9.79	5.93	25.2
测量值7 (%)	22.0	10.1	5.95	25.9
平均值 (%)	22.0	9.86	5.90	25.8
相对标准偏差 (%)	1.46	1.92	0.869	2.11
理论值 (%)	22.4	10.4	5.90	26.5

1.1.4小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中氯含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

1.2 水溶性有机化合物中溴元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

1.2.1 基本信息

表1-2-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	华南师范大学分析测试中心
验证人员	张圆圆、彭何龙
验证完成日期	2023.04.28
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

1.2.2 实验方法

1.2.2.1 试剂与材料

四丙基溴化铵（阿拉丁，纯度98.89%）、四戊基溴化铵（阿拉丁，纯度98.35%）、苯扎溴铵（上海源叶生物科技有限公司，纯度95.1%）、溴标准溶液(1000±3 mg/L)。

1.2.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表1-2-2。

表1-2-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	SPECTRO ARCOS	SCNUATC-ICP-001-A	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	SCNUATC-ICP-003-A	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	SCNUATC-ICP-002-A	良好

1.2.2.3 样品前处理方法

称量0.0108 g四丙基溴化铵样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

称量0.0126 g四戊基溴化铵样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

称量0.0109 g苯扎溴铵样品于100 mL容量瓶，用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

1.2.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表1-2-3。

表1-2-3 仪器参考条件

ICP-OES工作条件	高频发生器输出功率：1.40 kw，泵转速：30 rpm，冷却气体流量：14.00 L/min；辅助气体流量：1.50 L/min；雾化气流量：0.80 L/min；附加气流量：0 L/min；氧气流量：0 L/min，预冲洗时间：10 s
-------------	--

1.2.2.5 标准溶液的配制

配置溴标准工作曲线：分别取0、25、100、250、1000、2500 μL溴标准溶液（1000±3 mg/L）于25 mL容量瓶中，用超纯水定容至刻度，配置成溴离子浓度分别为0、1、4、10、40、100 mg/L的溴系列标准溶液。

1.2.3 验证结果

1.2.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

以溴系列标准溶液浓度为横坐标，溴原子154.065 nm发射光谱峰的积分面积为纵坐标作散点图，经仪器软件拟合后得到标准工作曲线，结果见图1-2-1。各组分的线性方程以及相关系数见图1-2-1。

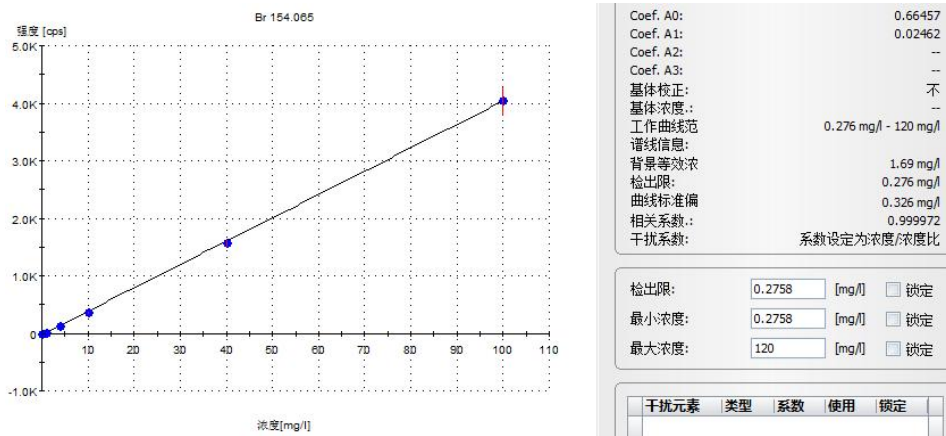


图1-2-1 溴元素标准曲线图

1.2.3.2 检出限

仪器通过图1-2-2的公式计算检出限，结果见表1-2-4。

- 1 信背比 $SBR = \frac{(Int_{(standard)} - Int_{(spectr. background)})}{Int_{(spectr. background)}}$
- 2 背景等效浓度 $BEC = \frac{C_{(standard)}}{SBR}$
- 3 检出限 $C_{DL} = \frac{3 \times RSD_{(spectr. background)} \times BEC}{100}$
- 4 $C_{DL} = 0.03 \times RSD_{(spectr. background)} \times BEC$

图1-2-2. 仪器检出限计算公式

表1-2-4 仪器检出限 (mg/L)

元素名称	检出限 (mg/L)
Br	0.276

1.2.3.3 方法精密度及正确度

对同一已知浓度样品进行多次重复测试以验证方法的正确度以及精密度。计算结果如表1-2-5所示，样品的溴原子发射光谱图见图1-2-3至图1-2-5。

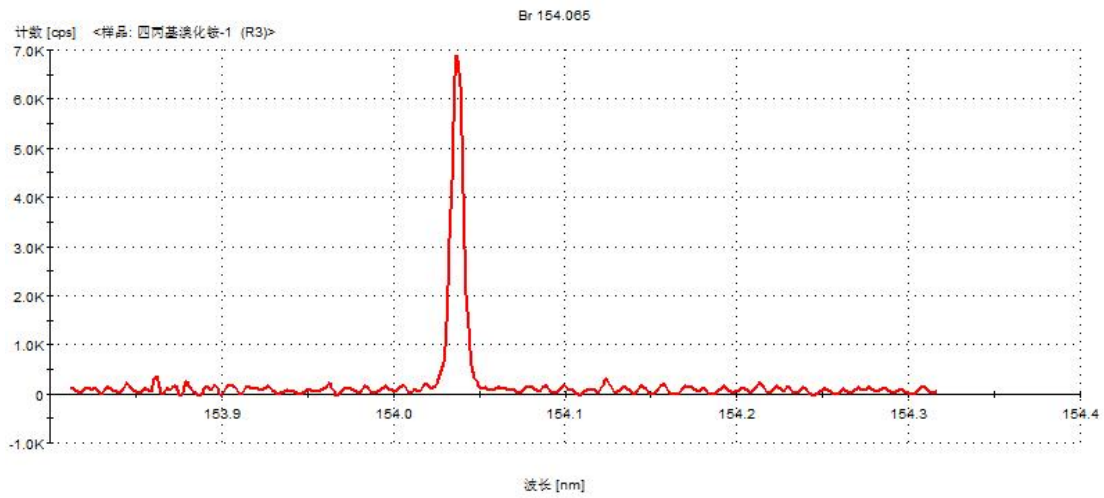


图1-2-3 四丙基溴化铵样品溴原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

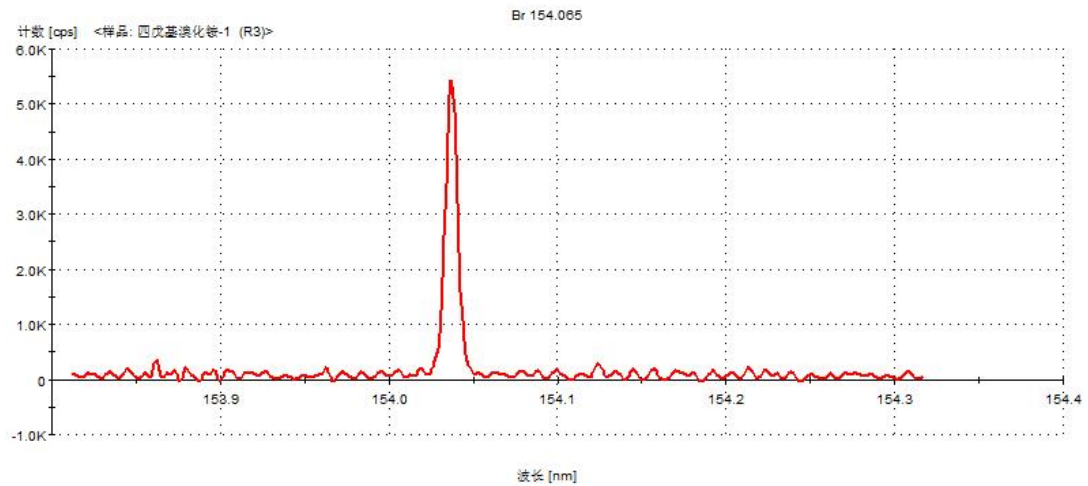


图1-2-4 四戊基溴化铵样品溴原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

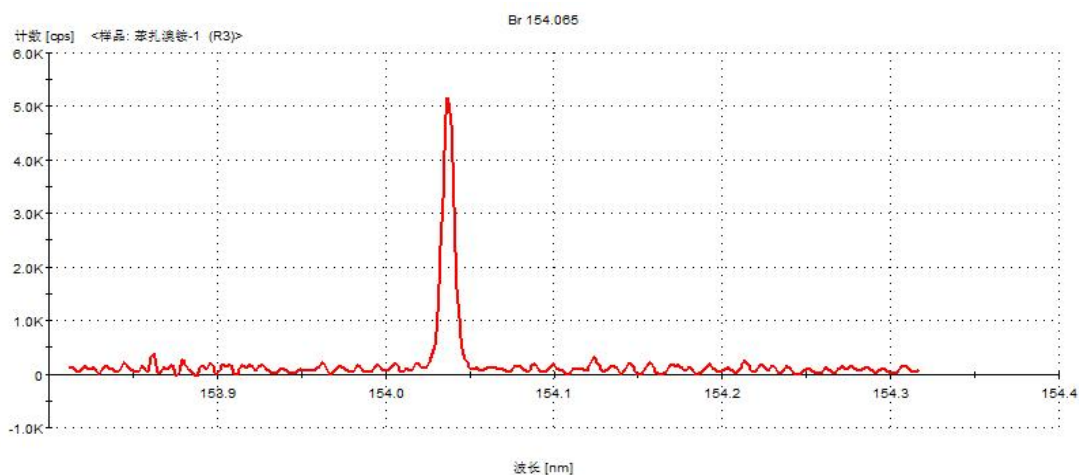


图1-2-5 苯扎溴铵样品溴原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

表1-2-5 精密度、正确度试验结果

检测项目	四丙基溴化铵的Br	四戊基溴化铵的Br	苯扎溴铵的Br
测量值1 (%)	27.5	19.1	19.5
测量值2 (%)	29.1	19.5	19.8
测量值3 (%)	28.7	19.7	20.0
测量值4 (%)	28.5	19.7	19.1
测量值5 (%)	28.7	19.3	19.9
测量值6 (%)	29.7	19.5	19.5
测量值7 (%)	28.3	19.7	19.7
平均值 (%)	28.6	19.5	19.6
相对标准偏差 (%)	2.38	1.18	1.55
理论值 (%)	29.7	20.8	19.8

1.2.4小结

实验结果表明：该方法测量有机物中溴含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

1.3 水溶性有机化合物中碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

1.3.1 基本信息

表1-3-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	华南师范大学分析测试中心
验证人员	张圆圆、彭何龙
验证完成日期	2023.04.26
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

1.3.2 实验方法

1.3.2.1 试剂与材料

四丙基碘化铵（阿拉丁，纯度99.05%）、碘标准溶液(1000±3 mg/L)。

1.3.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表1-3-2。

表1-3-2. 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	SPECTRO ARCOS	SCNUATC-ICP-001-A	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	SCNUATC-ICP-003-A	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	SCNUATC-ICP-002-A	良好

1.3.2.3 样品前处理方法

称量0.0130 g 四丙基碘化铵样品于100 mL容量瓶，加入用超纯水溶解后定容至100 mL，待用。

1.3.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表1-3-3。

表1-3-3 仪器参考条件

ICP-OES工作条件	高频发生器输出功率：1.40 kw，泵转速：30 rpm，冷却气体流量：14.00 L/min；辅助气体流量：1.50 L/min；雾化气流量：0.80 L/min；附加气流量：0 L/min；氧气流量：0 L/min，预冲洗时间：10 s
-------------	--

1.3.2.5 标准溶液的配制

配置碘标准工作曲线：分别取0、50、250、500、2000、5000 μL碘标准溶液（1000±3 mg/L）于50 mL容量瓶中，用超纯水定容至刻度，配置成碘离子浓度分别为0、1、5、10、40、100 mg/L的碘系列标准溶液。

1.3.3 验证结果

1.3.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

以碘系列标准溶液浓度为横坐标，碘原子178.276 nm发射光谱峰的积分面积为纵坐标作散点图，经仪器软件拟合后得到标准工作曲线，结果见图1-3-1。各组分的线性方程以及相关系数见图1-3-1。

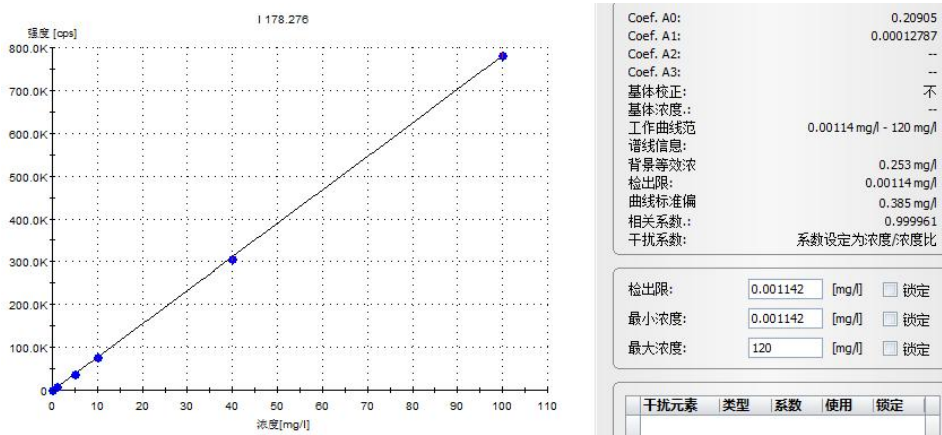


图1-3-1 碘元素标准曲线图

1.3.3.2 检出限

仪器通过图1-3-2的公式计算检出限，结果见表1-3-4。

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{1} \quad \text{信背比 } \mathbf{SBR} = \frac{\text{Int}(\text{standard}) - \text{Int}(\text{spectr. background})}{\text{Int}(\text{spectr. background})} \\
 & \mathbf{2} \quad \text{背景等效浓度 } \mathbf{BEC} = \frac{C(\text{standard})}{\mathbf{SBR}} \\
 & \mathbf{3} \quad \text{检出限 } \mathbf{C_{DL}} = \frac{3 \times \text{RSD}(\text{spectr. background}) \times \mathbf{BEC}}{100} \\
 & \mathbf{4} \quad \mathbf{C_{DL}} = 0.03 \times \text{RSD}(\text{spectr. background}) \times \mathbf{BEC}
 \end{aligned}$$

图1-3-2. 仪器检出限计算公式

表1-3-4 仪器检出限 (mg/L)

元素名称	检出限 (mg/L)
I	0.001

1.3.3.3 方法精密度及正确度

对同一已知浓度样品进行多次重复测试以验证方法的正确度以及精密度。计算结果如表1-3-5所示，样品的碘原子发射光谱图见图1-3-3至图1-3-4。

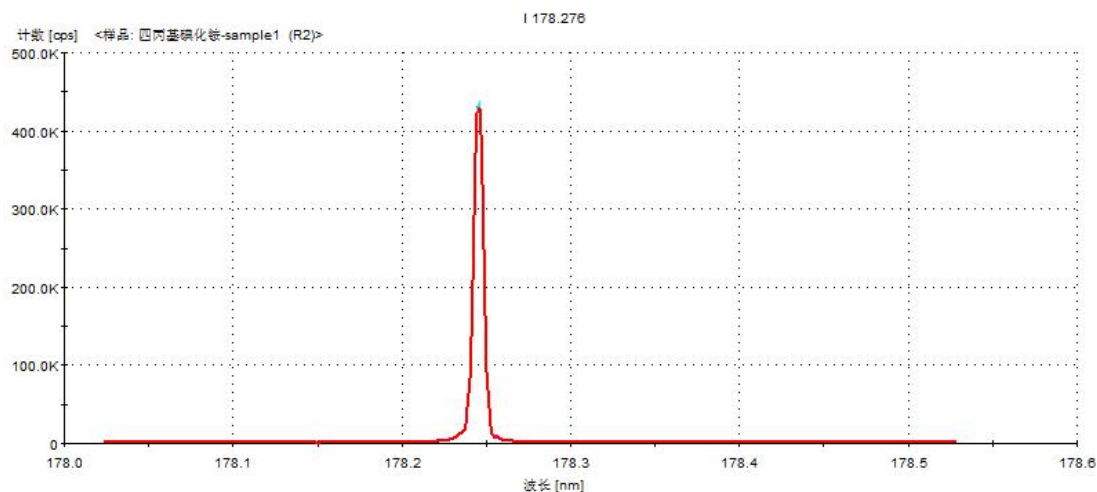


图1-3-3 四丙基碘化铵样品氯原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

表1-3-5 精密度、正确度试验结果

检测项目	四丙基碘化铵的I
测量值1 (%)	40.5
测量值2 (%)	40.7
测量值3 (%)	40.9
测量值4 (%)	40.9
测量值5 (%)	40.8
测量值6 (%)	40.8
测量值7 (%)	41.0
平均值 (%)	40.8
相对标准偏差 (%)	0.400
理论值 (%)	40.1

1.3.4小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中碘含量时，线性范围宽、准确度高、精密

度高、检出限低，能满足测试要求。但浓度高的时候，对管路污染较严重，每次测试后需要较长时间清洗管路。

1.4 水溶性有机化合物中碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法（标准加入法）

1.4.1 基本信息

表1-4-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	华南师范大学分析测试中心
验证人员	张圆圆、彭何龙
验证完成日期	2023.05.12
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

1.4.2 实验方法

1.4.2.1 试剂与材料

四戊基碘化铵（阿拉丁，纯度97.95%）、碘标准溶液(1000±3 mg/L)。

1.4.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表1-4-2。

表1-4-2 用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	SPECTRO ARCOS	SCNUATC-ICP-001-A	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	SCNUATC-ICP-003-A	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	SCNUATC-ICP-002-A	良好

1.4.2.3 样品前处理方法

称量0.00960 g 四戊基碘化铵样品于1 L容量瓶，加入用超纯水溶解后定容至1 L，待用。

1.4.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表1-1-3。

表1-4-3 仪器参考条件

ICP-OES工作条件	高频发生器输出功率：1.40 kw，泵转速：30 rpm，冷却气体流量：14.00 L/min；辅助气体流量：1.50 L/min；雾化气流量：0.80 L/min；附加气流量：0 L/min；氧气流量：0 L/min，预冲洗时间：10 s
-------------	--

1.4.2.5 标准加入法溶液配置

配置标准加入法工作曲线：分别取0、25、50、75、100、125 μL 碘标准溶液（ $1000\pm 3 \text{ mg/L}$ ）于25 mL容量瓶中，用前面配置的四戊基碘化铵酸性溶液定容至刻度，配置成加标浓度分别为0、1、2、3、4、5 mg/L的待测溶液。

1.4.3 验证结果

1.4.3.1 加标曲线绘制过程及主要结果

对上述加标待测溶液进行ICP-OES测量，记录碘原子178.276 nm发射光谱峰的积分面积。

以系列加标溶液浓度为横坐标，碘原子178.276 nm发射光谱峰的积分面积为纵坐标作散点图，经软件拟合后得到标准工作曲线，各组分的线性方程以及相关系数见图1-4-1至图1-4-6见图1-4-1。

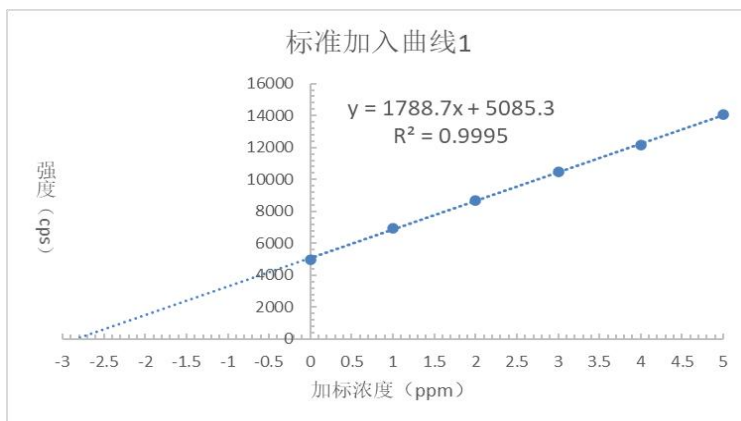


图1-4-1 四戊基碘化铵样品碘元素标准加入曲线1

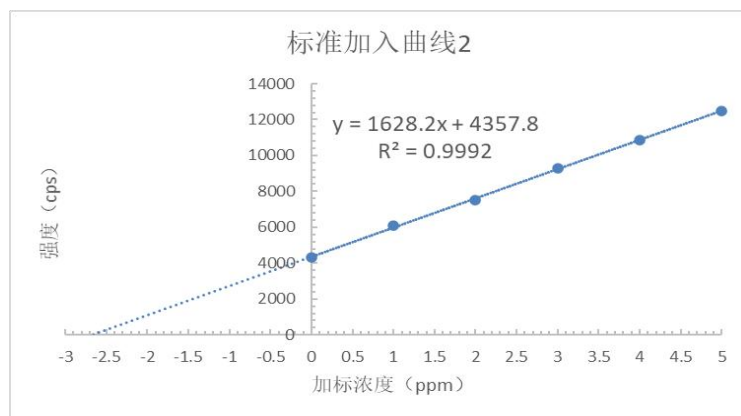


图1-4-2 四戊基碘化铵样品碘元素标准加入曲线2

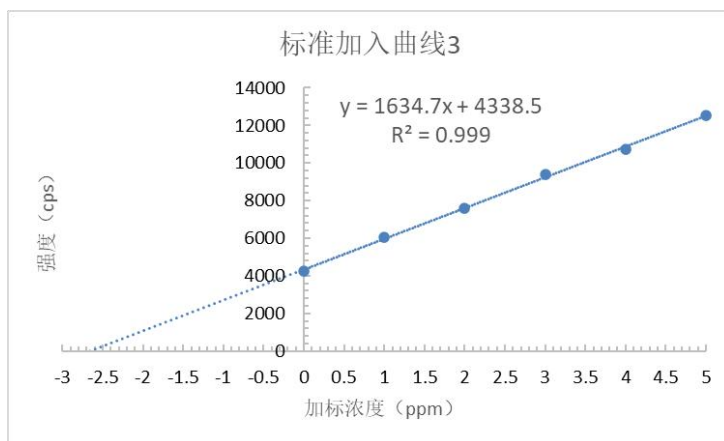


图1-4-3 四戊基碘化铵样品碘元素标准加入曲线3

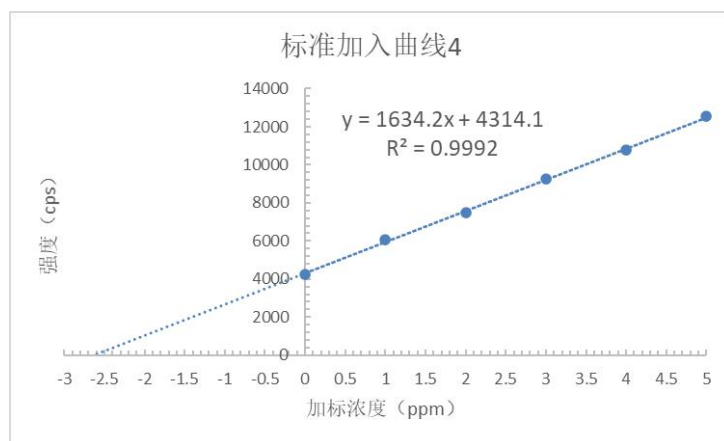


图1-4-4 四戊基碘化铵样品碘元素标准加入曲线4

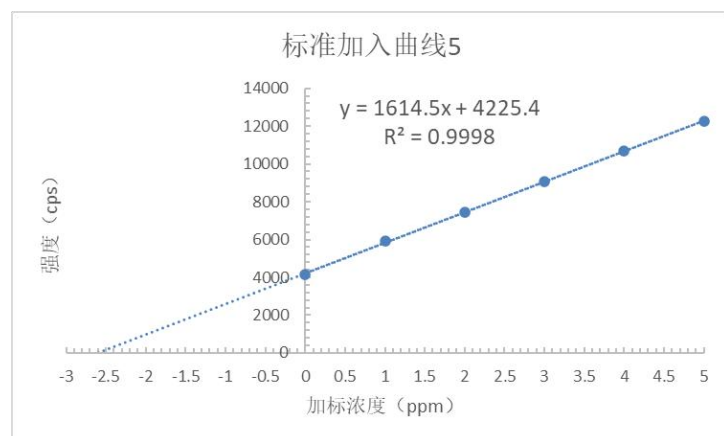


图1-4-5 四戊基碘化铵样品碘元素标准加入曲线5

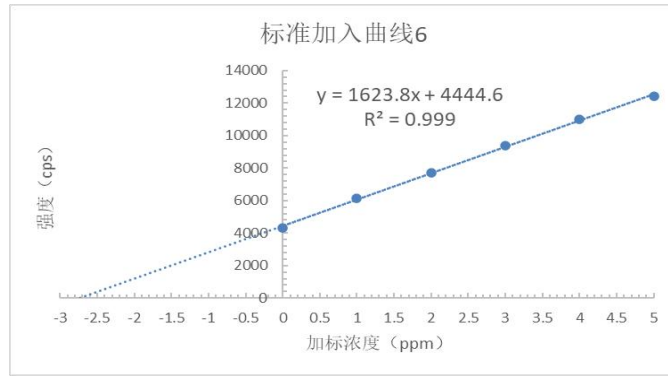


图1-4-6 四戊基碘化铵样品碘元素标准加入曲线6

1.4.3.2 结果计算

对同一已知浓度样品进行一次标准加入法测试，计算结果如表1-4-3所示，样品的碘原子发射光谱图见图1-4-7。

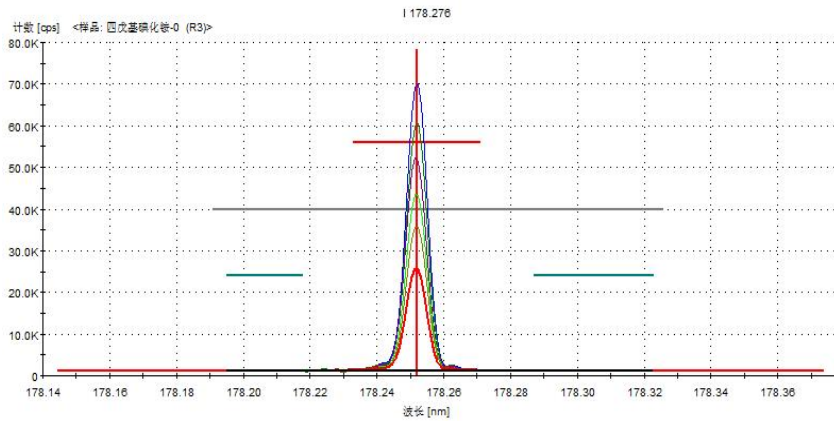


图1-4-7 四戊基碘化铵样品碘原子电感耦合等离子体原子发射光谱图

表1-4-3 测试结果

检测项目	四戊基碘化铵的I
测量值1 (%)	29.6
测量值2 (%)	27.9
测量值3 (%)	27.6
测量值4 (%)	27.5
测量值5 (%)	27.3
测量值6 (%)	28.5
平均值 (%)	28.1
相对标准偏差 (%)	3.06
理论值 (%)	29.2

1.4.4 小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中碘含量时，标准加入曲线线性好、准确度高、精密度高，能满足测试要求。

2 中山大学测试中心

2.1 水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

2.1.1 基本信息

表2-1-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法
验证单位	中山大学测试中心
验证人员	梁敏思、刘洪涛
验证完成日期	2023.03.29
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

2.1.2 实验方法

2.1.2.1 试剂与材料

氯、溴、碘元素标准溶液1000 mg/L(美国Inorganic Ventures)；氯霉素（中国计量科学研究院，纯度99.8%）；盐酸氨溴索（中国计量科学研究院，纯度100%）；盐酸胺碘酮（中国计量科学研究院，纯度99.7%）；[4-[(2-羟基十四烷基)氧基]苯基]苯基碘六氟锑酸盐（阿拉丁，纯度99.33%）

2.1.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表2-1-2。

表2-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	PerkinElmer Avio200	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	良好
电子天平	百万分之一天平（瑞士Mettler Toledo）	良好

2.1.2.3 样品前处理方法

氯霉素样品：称取六份4~6 mg（精确到0.01 mg）氯霉素，使用高纯水溶解并定容至10 mL；盐酸氨溴索样品：称取六份4~6 mg（精确到0.01 mg）盐酸氨溴索，使用高纯水溶解并定容至50 mL；盐酸胺碘酮样品：称取六份4~6 mg（精确到0.01mg）盐酸胺碘酮，使用高纯水溶解并定容至200 mL；[4-[(2-羟基十四烷基)氧基]苯基]苯基碘六氟锑酸盐样品：称取六份4~6 mg（精确到0.01 mg）盐酸胺碘酮，使用高纯水溶解并定容至50 mL；同时制备相应的试剂空白。

2.1.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表2-1-3。

表2-1-3 仪器参考条件

ICP-OES工作条件	冷却气气流速：12 L/min；辅助气流速：0.3 L/min；载气流速：0.4 L/min；RF功率：1500 W；中心管内径：1 mm；蠕动泵转速：1.0 mL/min。各元素的谱线选择：氯858.597 nm、溴863.866 nm、碘182.976 nm。
-------------	--

2.1.2.5 标准溶液的配制

氯标准曲线：准确移取氯元素标准储备液，使用高纯水定容配成浓度为0、40、100、150、200、250 mg/L的系列标准溶液。

溴标准曲线：准确移取溴元素标准储备液，使用高纯水定容配成浓度为0、10、20、50、100、200 mg/L的系列标准溶液。

碘标准曲线：准确移取碘元素标准储备液，使用高纯水定容配成浓度为0、0.5、1、2、5、10、20 mg/L的系列标准溶液。

2.1.3 验证结果

2.1.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

以氯、溴、碘系列标准溶液浓度为横坐标，发射光谱峰的积分面积为纵坐标作散点图，经仪器软件拟合后得到标准工作曲线及线性方程，结果见图2-1-1~2-1-3。

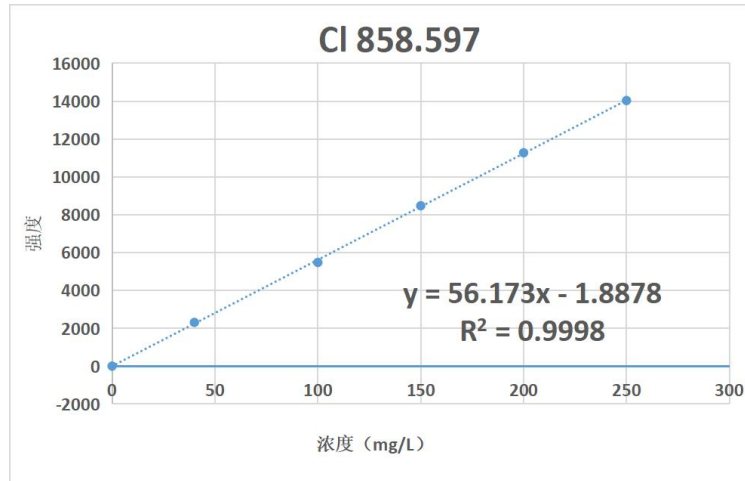


图2-1-1 氯元素标准曲线图

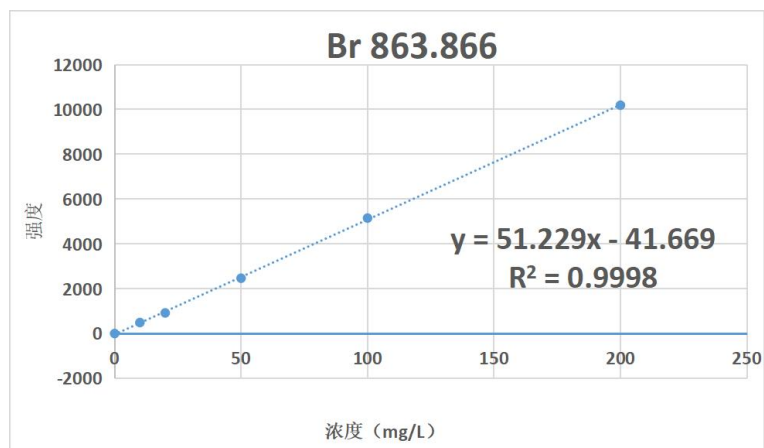


图2-1-2 溴元素标准曲线图

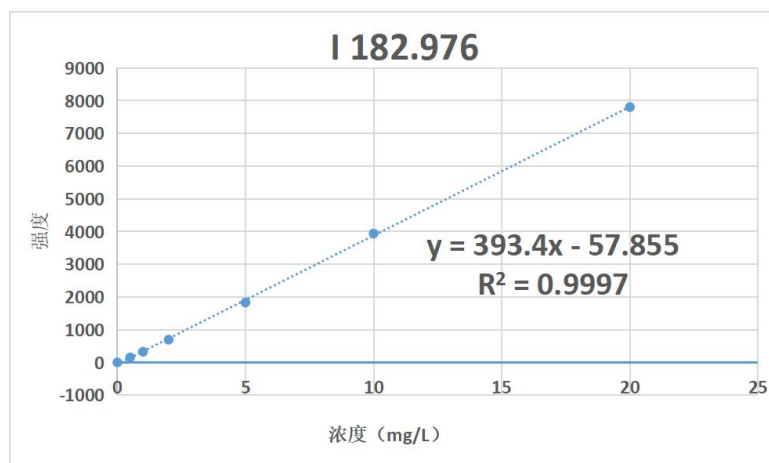


图2-1-3 碘元素标准曲线图

2.1.3.2 检出限

试剂空白测定11次，计算标准偏差，三倍标准偏差对应的确定氯、溴、碘元素的仪器检出

限限，结果见表2-1-4。

表2-1-4 仪器检出限 (mg/L)

元素名称	检出限 (mg/L)
Cl	8.39
Br	3.49
I	0.163

2.1.3.3 方法精密度及正确度

使用有证标准样品考察测试方法对实际样品的检测。分别取有证标准物质准确称量六份，用高纯水溶解并定容，同时制备相应的试剂空白。依次分析校准空白溶液、标准工作曲线溶液以及样品。每次测定样品之前，先用溶剂冲洗系统直至信号降到最低，待分析信号稳定之后才开始测定。计算相对应相对标准偏差 (RSD) 来衡量精密度，通过与标准值的比较衡量方法的准确度。计算结果如表2-1-5所示。

表2-1-5 精密度、正确度试验结果

检测项目		氯霉素中的氯	盐酸氨溴索中的溴	盐酸胺碘酮中的碘	[4-[(2-羟基十四烷基)氧基]苯基]苯基碘六氟锑酸盐中的碘
测量值 (%)	1	20.2	38.8	38.4	16.8
	2	21.0	39.0	37.9	16.1
	3	22.0	37.1	37.8	16.9
	4	21.5	39.6	37.5	16.9
	5	22.2	37.5	36.9	16.8
	6	21.6	37.7	36.8	16.9
平均值 (%)		21.4	38.3	37.6	16.7
相对标准偏差 (%)		3.4	2.6	1.6	1.9
理论值 (%)		21.9	38.6	37.1	16.9

2.1.4 小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中氯、溴、碘含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

2.2 水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法（标准加入法）

2.2.1 基本信息

表2-2-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法
验证单位	中山大学测试中心
验证人员	梁敏思、刘洪涛
验证完成日期	2023.03.29
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

2.2.2 实验方法

2.2.2.1 试剂与材料

氯、溴、碘元素标准溶液1000 mg/L(美国Inorganic Ventures); 氯霉素（中国计量科学研究院，纯度99.8%）；盐酸氨溴索（中国计量科学研究院，纯度100%）；盐酸胺碘酮（中国计量科学研究院，纯度99.7%）。

2.2.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表1-1-2。

表2-2-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	PerkinElmer Avio200	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	良好
电子天平	百万分之一天平（瑞士Mettler Toledo）	良好

2.2.2.3 样品前处理方法

氯霉素样品：称取六份40~50 mg（精确到0.1 mg）氯霉素，使用高纯水溶解并定容至10 mL；
盐酸氨溴索样品：称取六份40~50 mg（精确到0.1 mg）盐酸氨溴索，使用高纯水溶解并定容至

50 mL；盐酸胺碘酮样品：称取六份5~6 mg（精确到0.01 mg）盐酸胺碘酮，使用高纯水溶解并定容至100 mL。

2.2.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表2-2-3。

表2-2-3 仪器参考条件

ICP-OES工作条件	冷却气气流速：12 L/min；辅助气流速：0.3 L/min；载气流速：0.4 L/min； RF功率：1500 W；中心管内径：1 mm；蠕动泵转速：1.0 mL/min。各 元素的谱线选择：氯858.597 nm、溴863.866 nm、碘182.976 nm。
-------------	--

2.2.2.5 标准溶液的配制

氯标准加入法曲线：分别取0、0.5、1、1.5、5 mL氯标准溶液于10 mL容量瓶中，分别加入1.1.2.3配制的氯霉素溶液1 mL，用超纯水定容至刻度，配置成加标浓度分别为0、50、100、150、200 mg/L的系列标准溶液。

溴标准加入法曲线：分别取0、0.2、0.4、0.6、0.8 mL溴标准溶液于10 mL容量瓶中，分别加入1.1.2.3配制的盐酸氨溴索溶液1 mL，用超纯水定容至刻度，配置成加标浓度分别为0、20、40、60、80 mg/L的系列标准溶液。

碘标准加入法曲线：分别取0、0.2、0.4、0.6、0.8 mL碘标准溶液于100 mL容量瓶中，分别加入1.1.2.3配制的盐酸胺碘酮溶液10 mL，用超纯水定容至刻度，配置成加标浓度分别为0、2、4、6、8 mg/L的系列标准溶液。

2.2.3 验证结果

2.2.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

采用标准加入法，以氯、溴、碘系列标准溶液浓度为横坐标，发射光谱峰的积分面积为纵坐标作散点图，经仪器软件拟合后得到标准加入法曲线及线性方程，结果见图2-2-1~2-2-3。

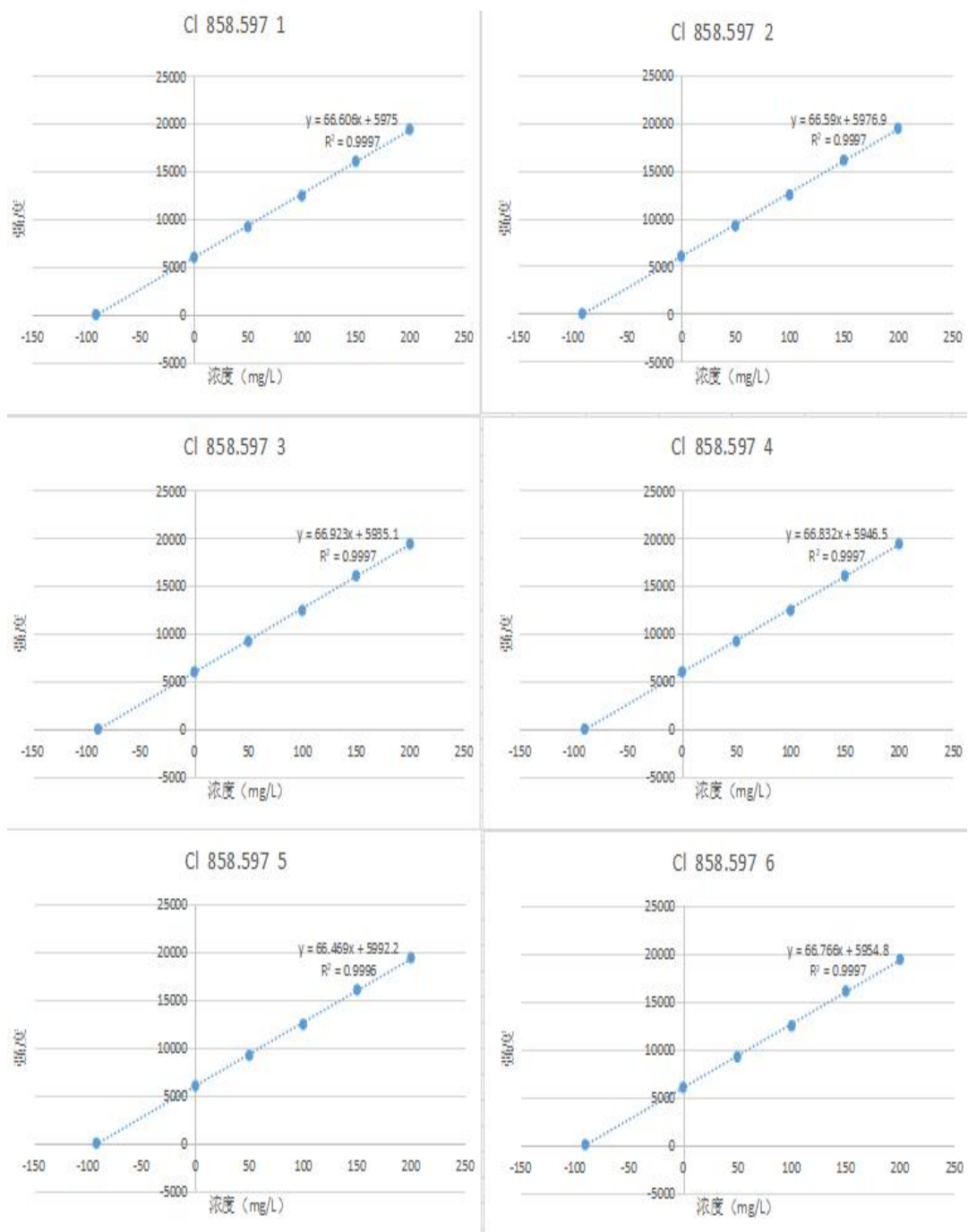


图2-2-1 氯霉素样品氯元素标准加入曲线

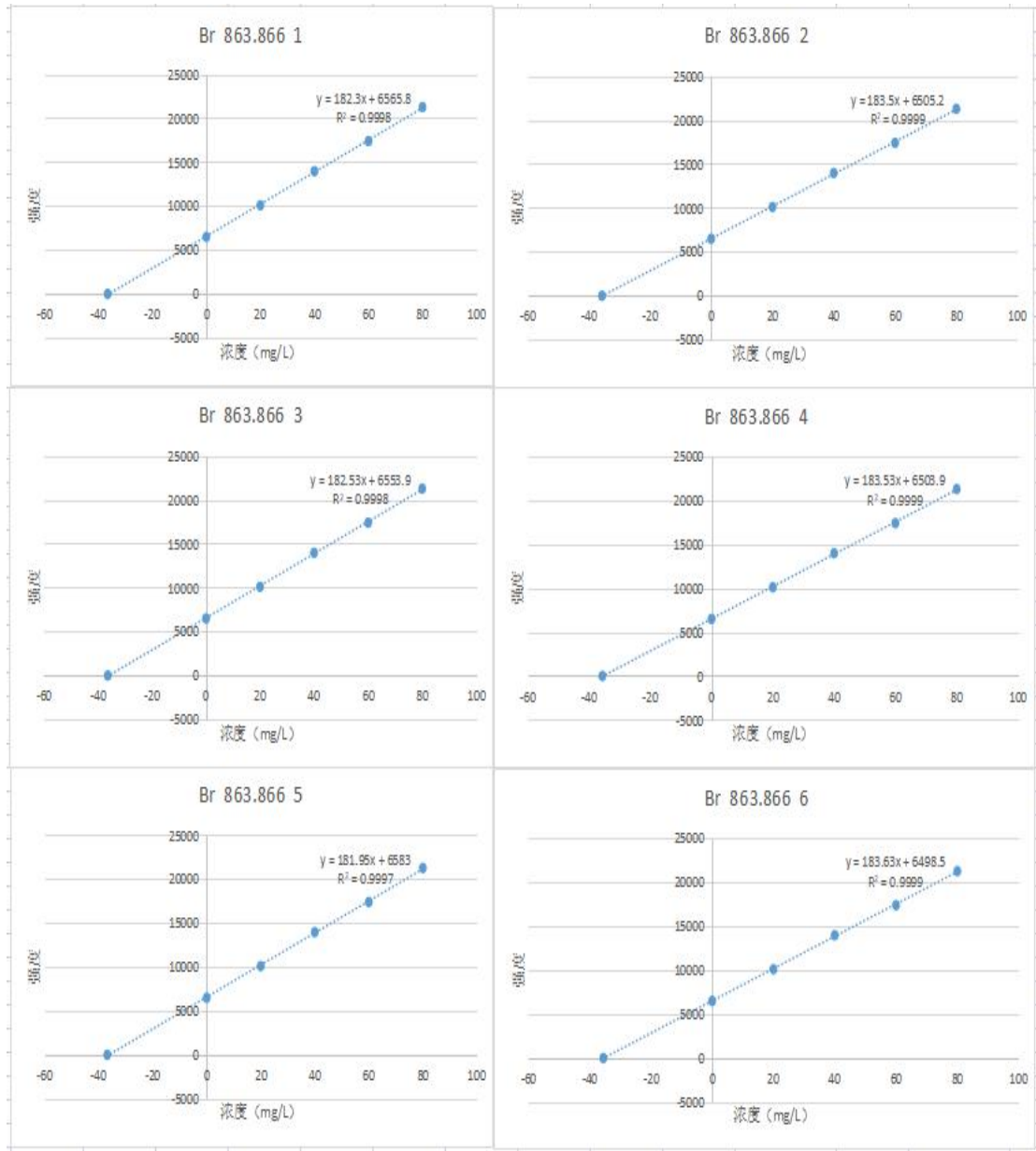


图2-2-2 盐酸氨溴索中的溴元素标准加入曲线

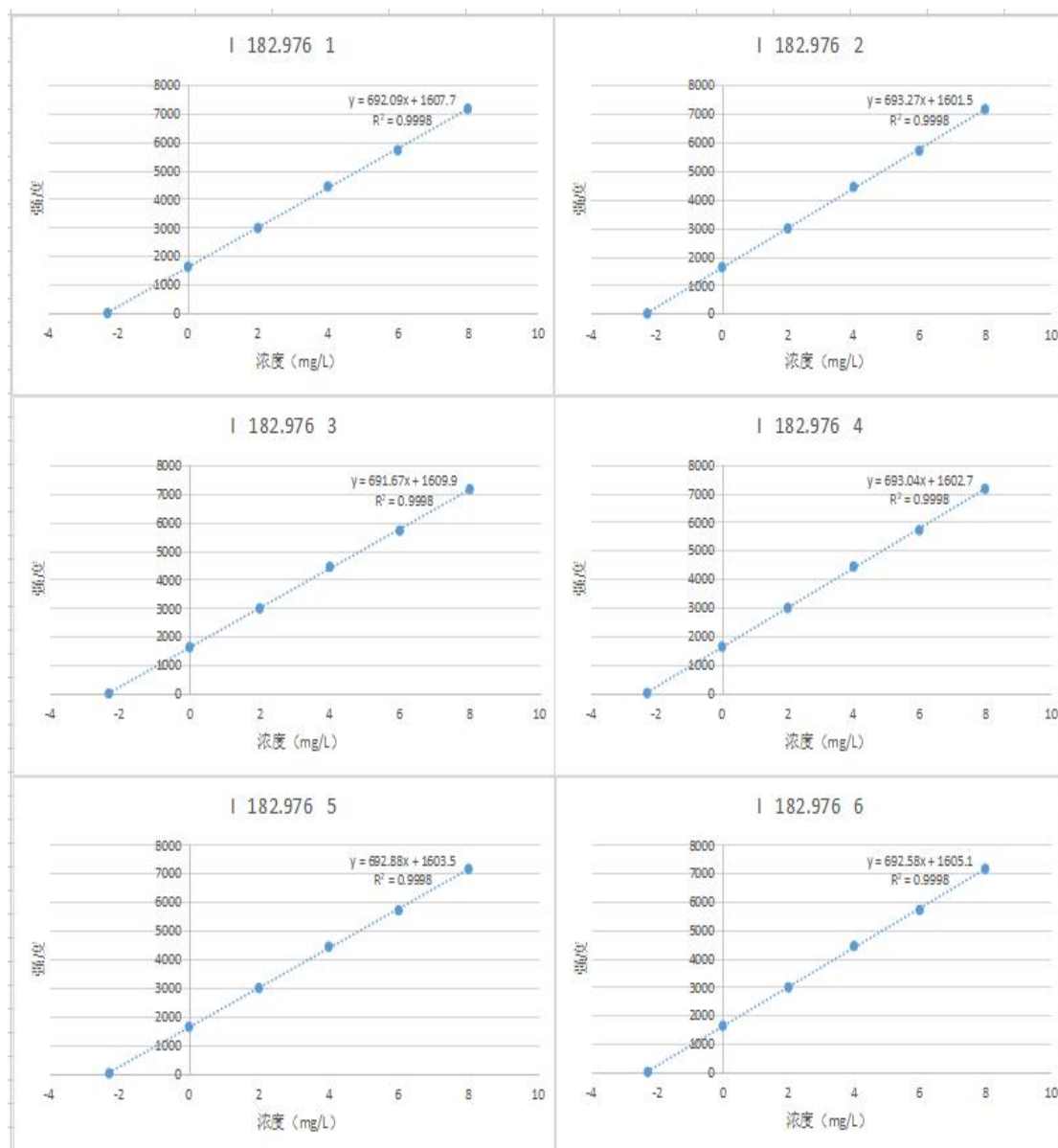


图2-2-3 盐酸胺碘酮中的碘元素标准加入曲线

2.2.3.2 方法精密度及正确度

计算六份平行样品浓度，通过相对应相对标准偏差（RSD）来衡量精密度，通过与标准值的比较衡量方法的准确度。计算结果如表2-2-5所示。

表2-2-5 精密度、正确度试验结果

检测项目		氯霉素中的 氯	盐酸氨溴索 中的溴	盐酸胺碘酮 中的碘
测量值 (%)	1	21.4	38.1	36.9
	2	20.9	37.5	37.7
	3	22.0	37.7	37.2
	4	21.3	38.1	37.8
	5	20.9	38.4	37.1
	6	21.2	39.1	37.9
平均值 (%)		21.3	38.1	37.4
相对标准偏差 (%)		1.9	1.5	1.1
理论值 (%)		21.9	38.6	37.1

2.2.4小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中氯、溴、碘含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

3 德国斯派克分析仪器公司

3.1 水溶性有机化合物中氯元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

3.1.1 基本信息

表3-1-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	德国斯派克分析仪器公司
验证人员	李相美
验证完成日期	2023.05.31
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

3.1.2 实验方法

3.1.2.1 试剂与材料

四戊基氯化铵、苯扎氯铵、富马酸氯马斯汀，具体信息如下表3-1-2:

表3-1-2: 样品信息

中文名	英文名	分子式	分子量	CAS No.	纯度:%
四戊基氯化铵	Tetraamylammonium chloride	$C_{20}H_{44}N^+.Cl^-$	334.02306	4965-17-7	98.21%
苯扎氯铵	Benzalkonium chloride	$C_9H_{13}NRCl$	354.013	63449-41-2	95.10%
富马酸氯马斯汀	Clemastine Fumarate	$C_{21}H_{26}ClNO$	459.97	14976-57-9	99.80%

3.1.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表3-1-3。

表3-1-3 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	Spectro ICP-OES ARCOS III DSOI	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	良好

3.1.2.3 样品前处理方法

称取0.005~0.05 g样品（精确至0.0001 g，下同）于50 mL塑料离心管中，加入超纯水稀释至50 g，摇匀待测。如果不易溶解，超声助溶。

3.1.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表3-1-4。

表3-1-4 仪器参考条件

等离子体观测方式	ARCOS DSOI垂直双观测
雾化器	Cross Flow交叉雾化器
雾化室	Scott双层雾化室
炬管	内径1.8 mm一体式石英炬管
功率	1300 W
冷却气流	13.00 L/min
辅助气流	0.80 L/min
雾化气流	0.90 L/min
样品提升速率	2.0 mL/min
积分时间	40 s
测量次数	3
预冲洗时间	45 s

3.1.2.5 标准溶液的配制

将15 mL塑料离心管置于天平上，置零，用移液器移取不同体积的氯元素标准溶液（1000 mg/L, Inorganic Ventures）并称重，用超纯水定容至10 g。标准溶液的浓度系列如表3-1-5：

表3-1-5：氯元素标准溶液浓度系列样品

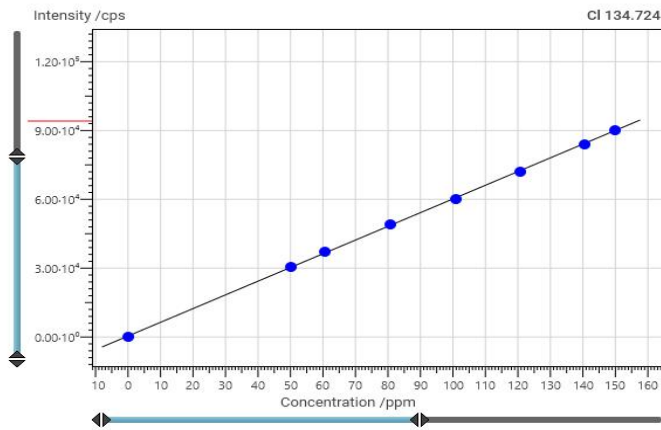
标样	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Std 6	Std 7
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
浓度	0	50.5	60.6	80.7	100.7	120.6	140.3	151.2

3.1.3 验证结果

3.1.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

校准曲线及谱图如下：

Regression Chart



Regression Results

A_0 -0.7492 ppm
 A_1 0.001674 ppm/cps $C = A_0 + A_1 * I$

BEC 3.5082 ppm
 LOD 0.10089 ppm
 Std. Error 0.67514 ppm

Correlation 0.999923

Options

INTERFERER

Linear Quadratic Sensitivity

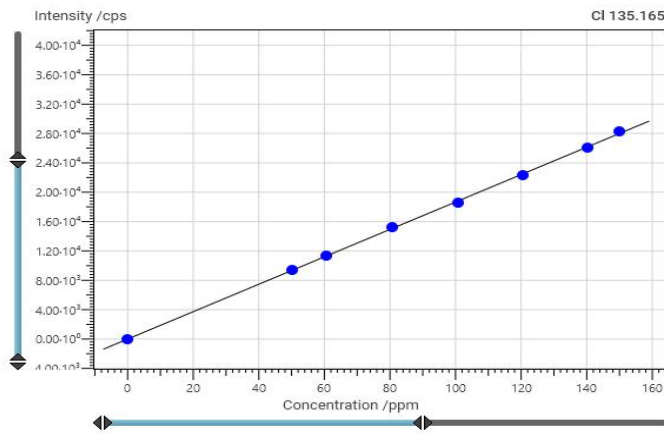
LOD 0.10089 ppm Use user defined value

Min. Concentration 0.10089 ppm Use user defined value

Max. Concentration 1.5E+05 ppm Use user defined value

图3-1-1 氯 (134.724) 标准曲线图

Regression Chart



Regression Results

A_0 -0.0173 ppm
 A_1 0.005356 ppm/cps $C = A_0 + A_1 * I$

BEC 10.945 ppm
 LOD 0.16208 ppm
 Std. Error 1.0593 ppm

Correlation 0.999811

Options

INTERFERER

Linear Quadratic Sensitivity

LOD 0.16208 ppm Use user defined value

Min. Concentration 0.16208 ppm Use user defined value

Max. Concentration 1.5E+05 ppm Use user defined value

图3-1-2 氯 (135.165) 标准曲线图

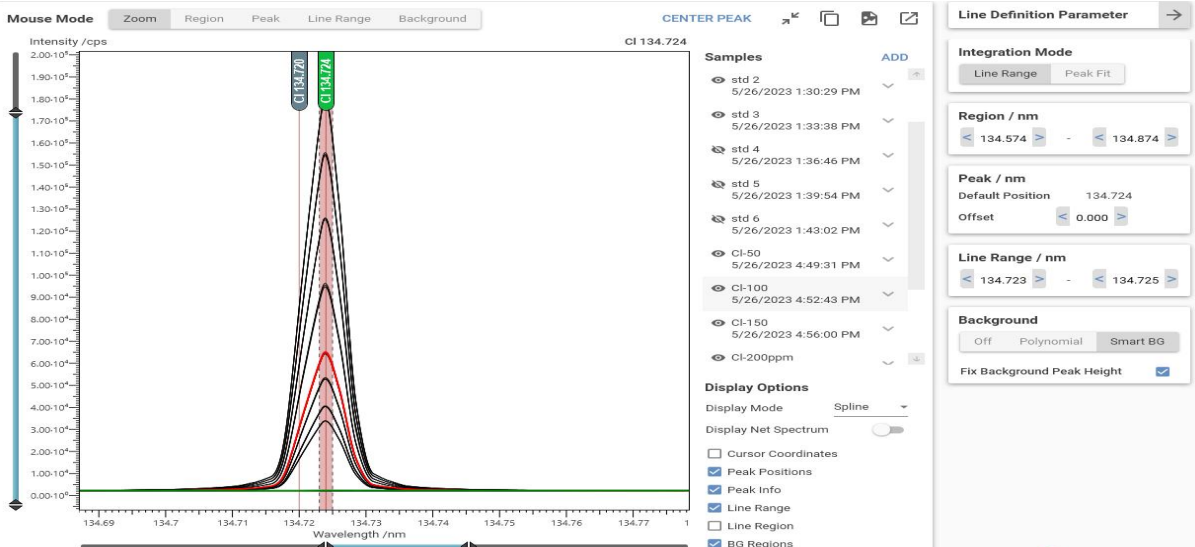


图3-1-3 氯 (134.724) 元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

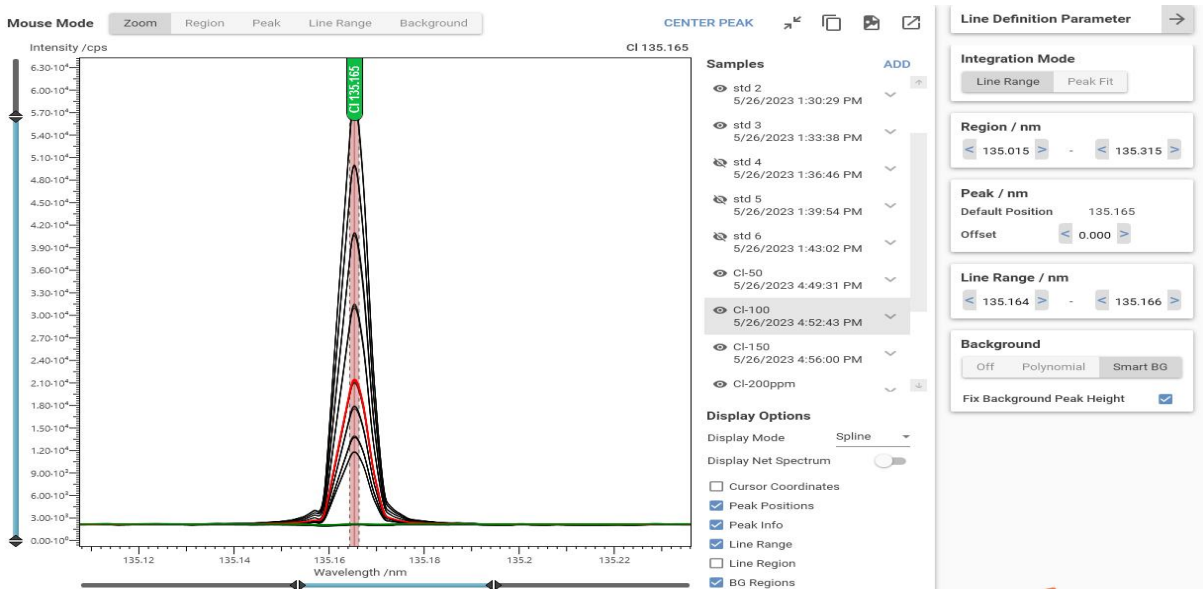


图3-1-4 氯（135.165）元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

3.1.3.2 检出限

氯元素的推荐谱线及相应的检出限见表3-1-6。

表3-1-6：氯元素推荐谱线及检出限

推荐谱线: nm	检出限: ug/L
134.724	101
135.165	162

3.1.3.3 方法精密度及正确度

四戊基氯化铵、苯扎氯铵、富马酸氯马斯汀中氯元素的测试结果、精密度及正确度如下表3-1-7，单位（%）：

表3-1-7: 四戊基氯化铵、苯扎氯铵、富马酸氯马斯汀中氯元素含量测试结果、精密度及正确度

氯元素测试结果 (质量分数, %)			
样品	四戊基氯化铵	苯扎氯铵	富马酸氯马斯汀
m1	10.0	9.47	7.56
m2	10.0	9.47	7.79
m3	9.93	9.45	7.61
m4	10.2	9.59	7.68
m5	10.3	9.40	7.61
m6	10.3	9.54	7.70
标准偏差	0.165	0.068	0.082
相对标准偏差	1.6	0.71	1.1
平均值	10.1	9.49	7.66
理论值	10.4	9.52	7.69

3.1.4小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中氯含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

3.2 水溶性有机化合物中溴元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

3.2.1 基本信息

表3-2-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	德国斯派克分析仪器公司
验证人员	李相美
验证完成日期	2023.05.31
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

3.2.2 实验方法

3.2.2.1 试剂与材料

四戊基溴化铵，苯扎溴铵，四丙基溴化铵，具体信息如下表3-2-2：

表3-2-2：样品信息

中文名	英文名	分子式	分子量	CAS No.	纯度:%
四戊基溴化铵	Tetrapentylammonium bromide	C ₂₀ H ₄₄ BrN	378.474	866-97-7	98.35
苯扎溴铵	Benzyldodecyldimethylammonium bromide	C ₂₁ H ₃₈ NBr	384.44	7281-04-1	95.10
四丙基溴化铵	Tetrapropylammonium bromide	C ₁₂ H ₂₈ BrN	266.2614	1941-30-6	98.89

3.2.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表3-2-3。

表3-2-3 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	Spectro ICP-OES ARCOS III DSOI	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	良好

3.2.2.3 样品前处理方法

称取0.05 g样品（精确至0.0001 g，下同）于50mL塑料离心管中，加入超纯水稀释至50 g，摇匀待测。

3.2.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表3-2-4。

3-2-4 仪器参考条件

等离子体观测方式	ARCOS DSOI垂直双观测
雾化器	Cross Flow 十字交叉雾化器
雾化室	Scott 双层雾化室
炬管	内径1.8 mm 一体式石英炬管
功率	1300 W
冷却气流	13.00 L/min
辅助气流	0.80 L/min
雾化气流	0.90 L/min
样品提升速率	2.0 mL/min
积分时间	40 s
测量次数	3
预冲洗时间	45s

3.2.2.5 标准溶液的配制

将15mL塑料离心管置于天平上，置零，用移液器移取不同体积的溴元素标准溶液（1000mg/L, Inorganic Ventures）并称重，用超纯水定容至10g。标准溶液的浓度系列如表3-2-5：

表3-2-5：溴元素标准溶液浓度系列样品

标样	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
浓度	0	101.5	152.0	203.6	252.8	303.3

3.2.3 验证结果

3.2.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

校准曲线及谱图如下：

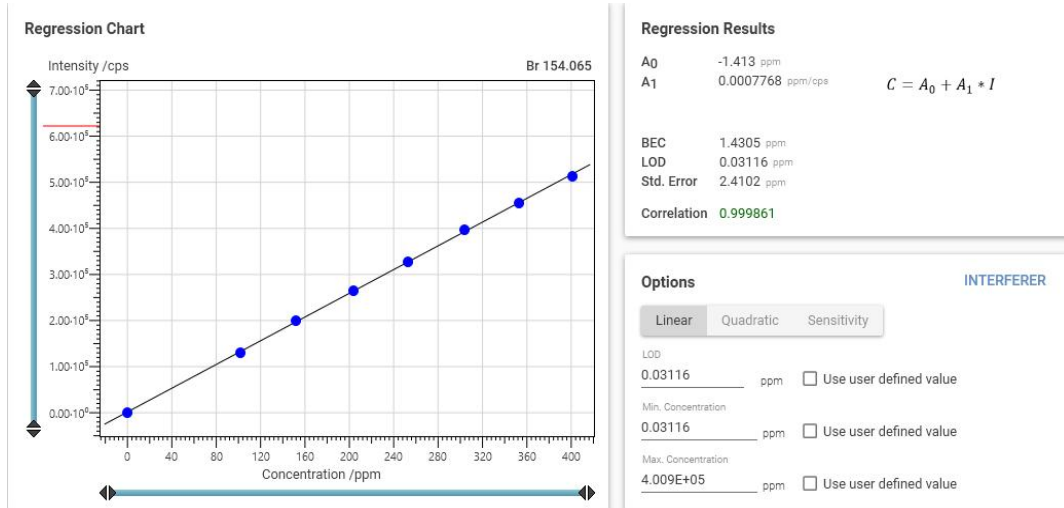


图3-2-1 溴 (154.065) 标准曲线图

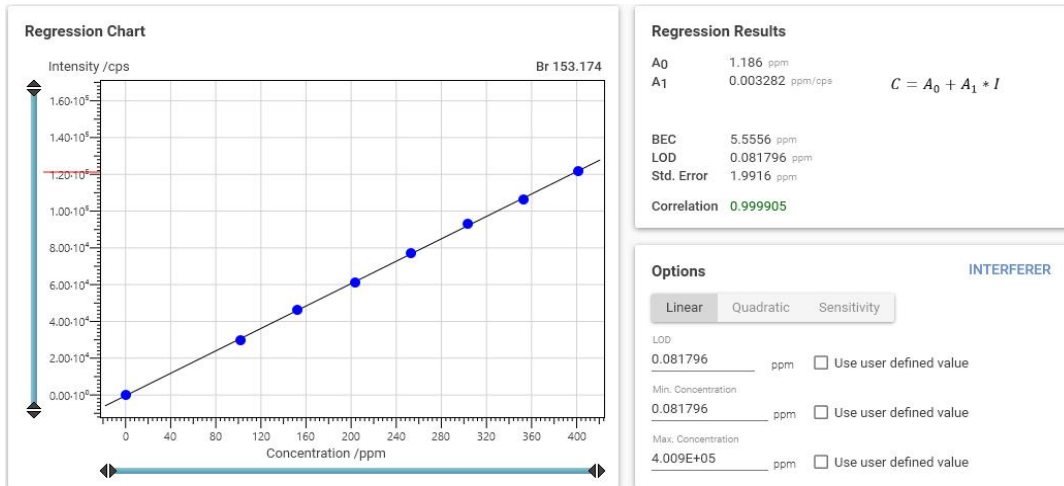


图3-2-2 溴 (153.174) 标准曲线图

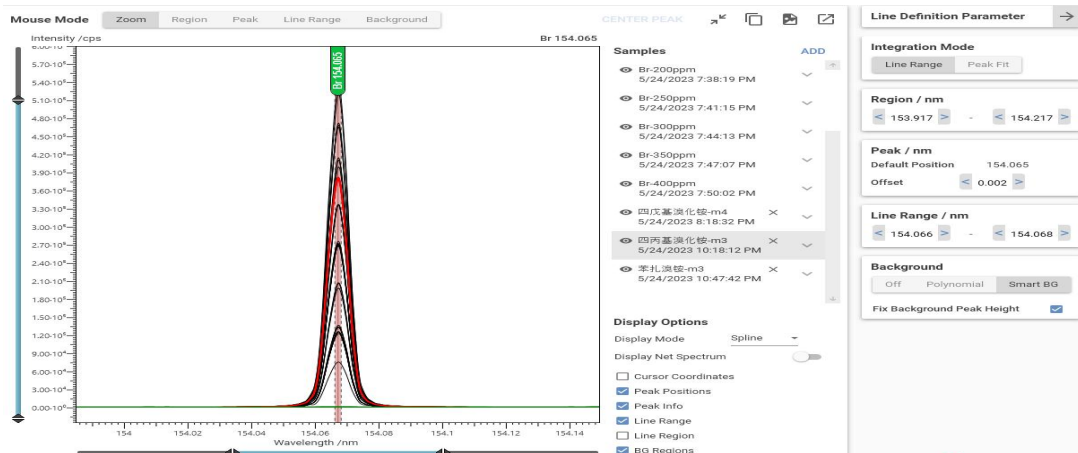


图3-2-3 溴 (154.065) 元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

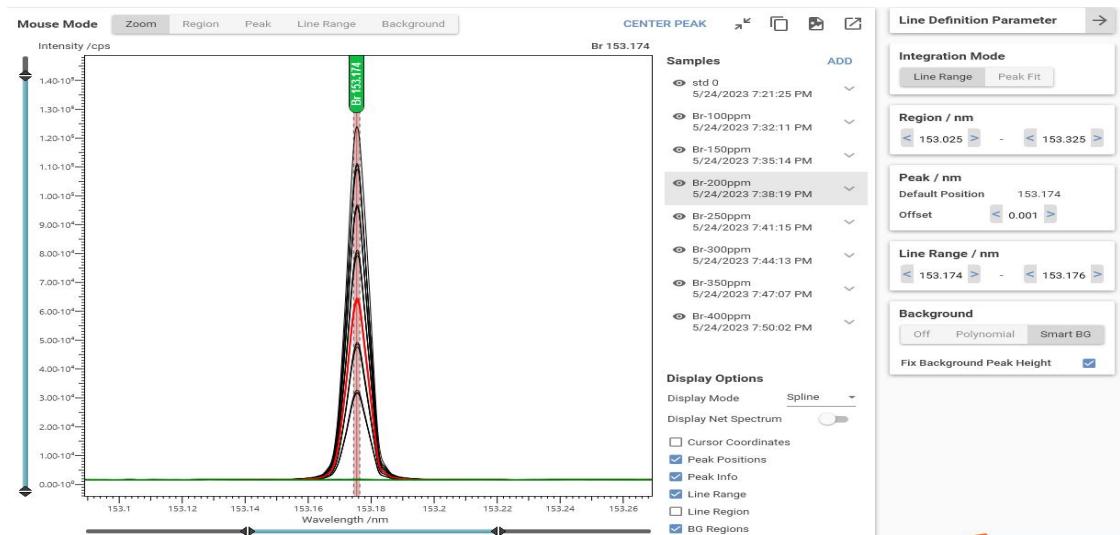


图3-2-4 溴（153.174）元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

3.2.3.2 检出限

溴元素的推荐谱线及相应的检出限见表3-2-6。

表3-2-6：溴元素推荐谱线及检出限

推荐谱线: nm	检出限: ug/L
154.065	31.2
153.174	81.8

3.2.3.3 方法精密度及正确度

四丙基溴化铵、四戊基溴化铵、苯扎溴铵中溴元素的测试结果、精密度及正确度如下表3-2-7，单位（%）：

表3-2-7：四丙基溴化铵、四戊基溴化铵、苯扎溴铵中溴元素含量测试结果、精密度及正确度

溴元素测试结果（质量分数，%）			
样品	四丙基溴化铵	四戊基溴化铵	苯扎溴铵
m1	29.4	20.4	19.7
m2	29.8	20.5	19.6
m3	29.3	20.6	19.9
m4	29.6	20.4	19.9
m5	29.6	20.7	19.3
m6	29.9	20.5	19.3
标准偏差	0.228	0.117	0.271
相对标准偏差	0.77	0.57	1.4
平均值	29.6	20.5	19.6
理论值	29.7	20.8	19.8

3.2.4小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中溴含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

3.3 水溶性有机化合物中碘元素含量的测定 电感耦合等离子体发光光谱法

3.3.1 基本信息

表3-3-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	德国斯派克分析仪器公司
验证人员	李相美
验证完成日期	2023.05.31
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

3.3.2 实验方法

3.3.2.1 试剂与材料

四戊基碘化铵、四丙基碘化铵，具体信息如下表3-3-2：

表3-3-2：样品信息

中文名	英文名	分子式	分子量	CAS No.	纯度:%
四戊基碘化铵	Tetraamylammonium iodide	C ₂₀ H ₄₄ IN	425.483	2498-20-6	97.95%
四丙基碘化铵	Tetrapropylammonium iodide	C ₁₂ H ₂₈ IN	313.26	631-40-3	99.05%

3.3.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息见表3-3-3。

表3-3-3 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	Spectro ICP-OES ARCOS III DSOI	良好
超纯水仪	密理博Milli-Q	良好
电子天平	梅特勒托利多TLE204	良好

3.3.2.3 样品前处理方法

称取0.02 g样品（精确至0.0001 g，下同）于50 mL塑料离心管中，加入超纯水稀释至50g，摇匀待测。如果不易溶解，超声助溶。

3.3.2.4 仪器测定条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器参考条件见表3-3-4。

表3-3-4 仪器参考条件

等离子体观测方式	ARCOS DSOI垂直双观测
雾化器	Cross Flow 十字交叉雾化器
雾化室	Scott 双层雾化室
炬管	内径1.8 mm 一体式石英炬管
功率	1300 W
冷却气流	13.00 L/min
辅助气流	0.80 L/min
雾化气流	0.90 L/min
样品提升速率	2.0 mL/min
积分时间	40 s
测量次数	3
预冲洗时间	45 s

3.3.2.5 标准溶液的配制

将15 mL塑料离心管置于天平上，置零，用移液器移取不同体积的碘元素标准溶液（1000 mg/L, Inorganic Ventures）并称重，用超纯水定容至10 g。标准溶液的浓度系列如表3-3-5：

表3-3-5：碘元素标准溶液浓度系列样品

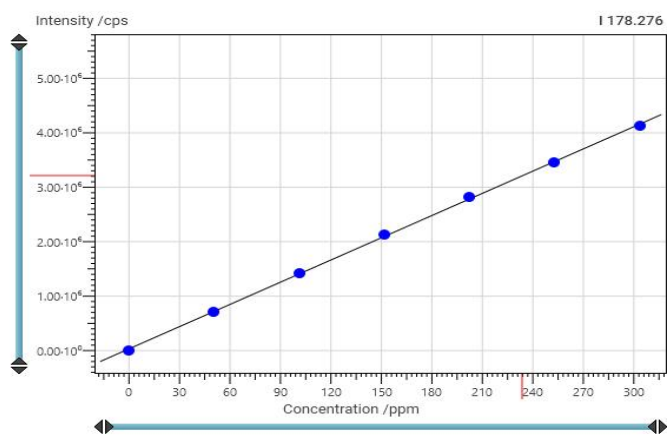
标样	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Std 6
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
浓度	0	50.4	101.1	151.8	202.1	252.3	303.8

3.3.3 验证结果

3.3.3.1 标准曲线绘制过程及主要结果

校准曲线及谱图如下：

Regression Chart



Regression Results

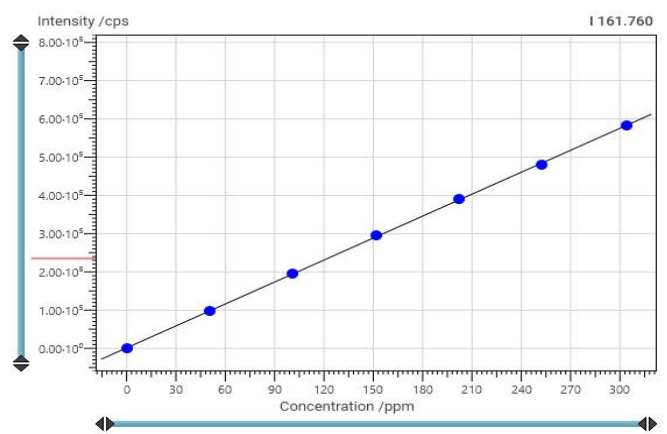
A_0 -2.395 ppm
 A_1 7.353E-05 ppm/cps $C = A_0 + A_1 * I$
 BEC 0.27553 ppm
 LOD 0.0063391 ppm
 Std. Error 2.3261 ppm
 Correlation 0.999811

Options

Linear Quadratic Sensitivity
 LOD 0.0063391 ppm Use user defined value
 Min. Concentration 0.0063391 ppm Use user defined value
 Max. Concentration 3.0379E+05 ppm Use user defined value

图3-3-1 碘 (178.276) 标准曲线图

Regression Chart



Regression Results

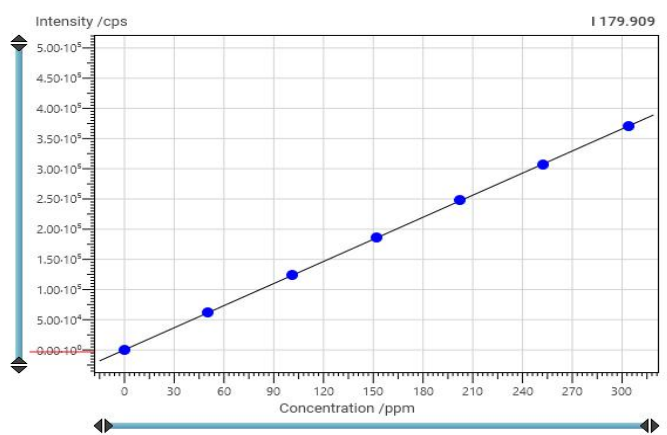
A_0 -0.6782 ppm
 A_1 0.0005224 ppm/cps $C = A_0 + A_1 * I$
 BEC 0.98142 ppm
 LOD 0.021882 ppm
 Std. Error 1.5065 ppm
 Correlation 0.999921

Options

Linear Quadratic Sensitivity
 LOD 0.021882 ppm Use user defined value
 Min. Concentration 0.021882 ppm Use user defined value
 Max. Concentration 3.0379E+05 ppm Use user defined value

图3-3-2 碘 (161.760) 标准曲线图

Regression Chart



Regression Results

A_0 -0.236 ppm
 A_1 0.0008201 ppm/cps $C = A_0 + A_1 * I$
 BEC 3.1552 ppm
 LOD 0.33029 ppm
 Std. Error 0.79033 ppm
 Correlation 0.999978

Options

Linear Quadratic Sensitivity
 LOD 0.33029 ppm Use user defined value
 Min. Concentration 0.33029 ppm Use user defined value
 Max. Concentration 3.0379E+05 ppm Use user defined value

图3-3-3 碘 (179.909) 标准曲线图

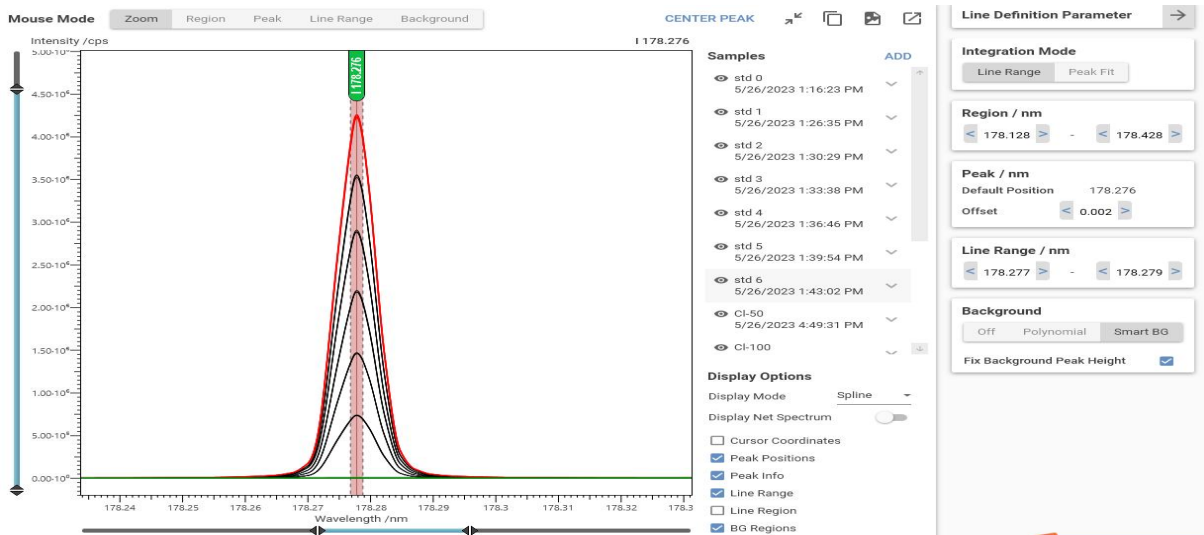


图3-3-4 碘 (178.276) 元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

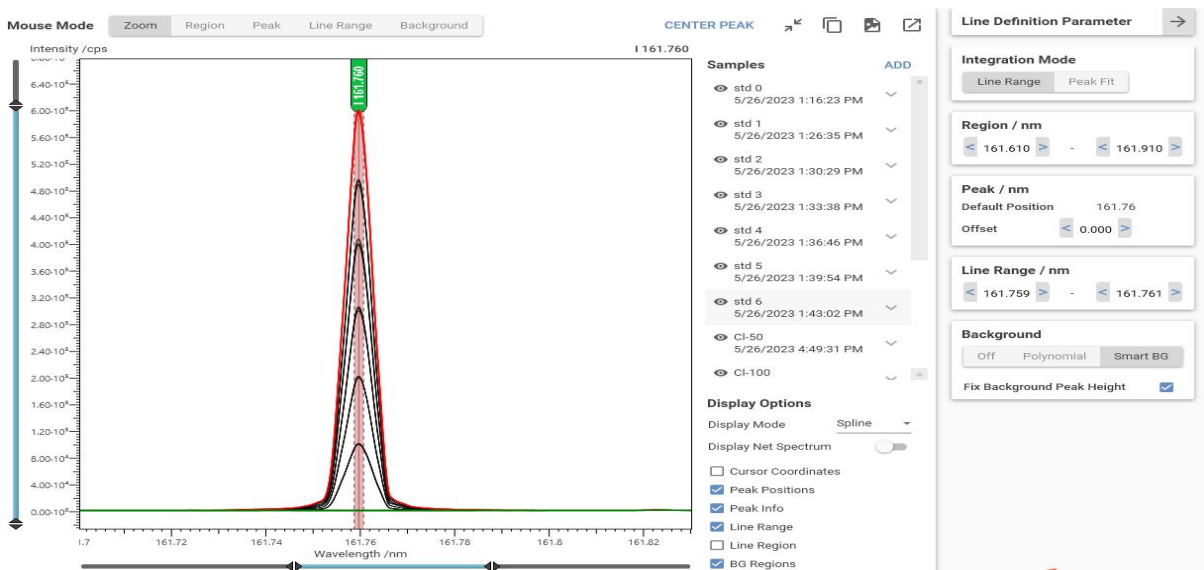


图3-3-5 碘 (161.760) 元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

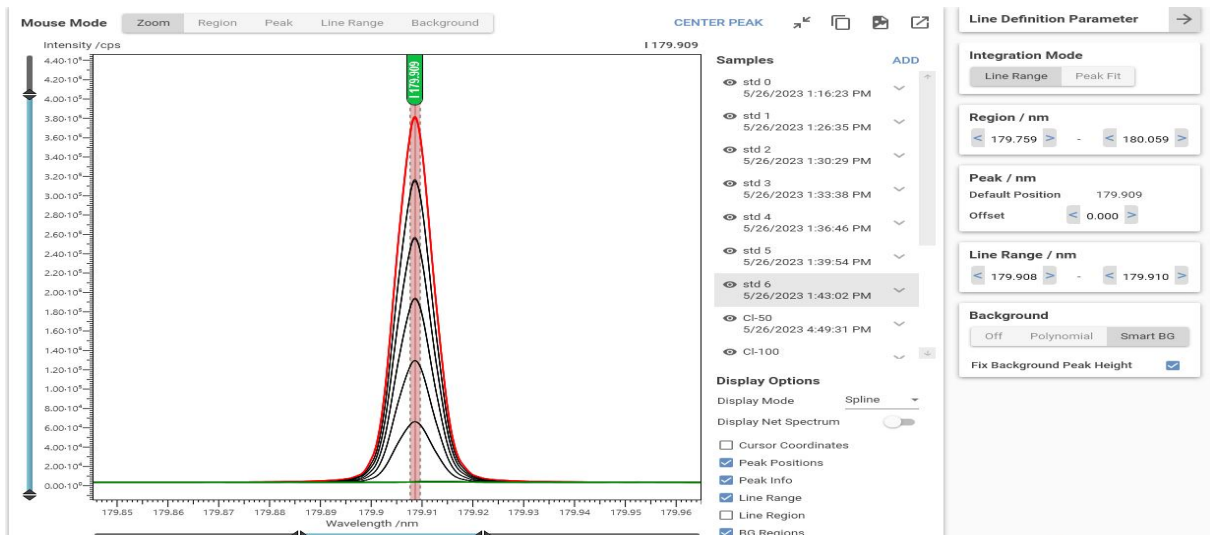


图3-3-6 碘（179.909）元素电感耦合等离子体原子发射光谱图

3.3.3.2 检出限

碘元素的推荐谱线及相应的检出限见表3-3-6。

表3-3-6：碘元素推荐谱线及检出限

推荐谱线: nm	检出限: ug/L
178.276	6.30
161.760	21.9
179.909	330

3.3.3.3 方法精密度及正确度

四戊基碘化铵、四丙基碘化铵中碘元素的测试结果、精密度及正确度如下表3-3-7，单位（%）：

表3-3-7: 四戊基碘化铵、四丙基碘化铵中碘元素含量测试结果、精密度及正确度

样品	四戊基碘化铵	四丙基碘化铵
单位	%	%
m1	29.3	39.9
m2	29.1	40.1
m3	29.0	40.0
m4	29.1	40.4
m5	28.8	40.2
m6	29.3	40.1
标准偏差	0.190	0.172
相对标准偏差	0.65	0.43
平均值	29.1	40.1
理论值	29.2	40.1

3.3.4小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中碘含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

4 珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司广州分公司

4.1 水溶性有机化合物中氯的测定

4.1.1 基本信息

表4-1-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司广州分公司
验证人员	梁少霞
验证完成日期	2023.04.07
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 试剂与材料

4.1.2.1.1 超纯水： $18.2 \text{ M}\Omega \cdot 2^{-1}$ 。

4.1.2.1.2 氯元素标准溶液：10000 mg/L（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院）。

4.1.2.1.3 标准系列的配制：

（1）双氯芬酸钠（ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$ ）和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐（ $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$ ）：取 0、0.25、0.5、1、2、2.5 mL的 10000 mg/L氯元素标准溶液，加入超纯水定容至50mL，得到0、50、100、200、400、500 mg/L的标准曲线系列溶液。

（2）四甲基氯化铵（TMAC， $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ ）：称取0.5g 四甲基氯化铵于50mL离心管中，加入少量超纯水充分溶解后，用超纯水定容至50 mL。分别取1mL定容后的溶液于10 ml离心管中，加入0、0.2、0.3、0.4、0.5、0.7 mL的 10000 mg/L氯元素标准溶液，再加入超纯水定容至10mL，得到加标 0、200、300、400、500、700 mg/L的加标标准曲线系列溶液。

4.1.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息填写至表4-1-2。

表4-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
天平	十万分之一	良好
天平	百万分之一	良好
ICP-OES	PerkinElmer Avio200	良好

4.1.2.3 样品的前处理

称取0.01 g（精确到0.1 mg）双氯芬酸钠（ $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ ）于10mL离心管中，加入少量超纯水充分溶解后，直接上机测试。

称取0.1 g（精确到0.1 mg）四甲基氯化铵（TMAC， $C_4H_{12}NCl$ ）于50mL离心管中，加入少量超纯水充分溶解后，用超纯水定容至10 mL，再稀释2倍上机测试。

称取0.1 g（精确到0.1 mg）1-丁基-3-甲基咪唑氯盐（ $C_8H_{15}ClN_2$ ）于50mL离心管中，加入少量超纯水充分溶解后，用超纯水定容至50 mL，直接上机测试。

4.1.2.4 仪器参考条件

仪器工作条件见表4-1-3。

表4-1-3 仪器工作条件

工作参数	使用近红外区域谱线
等离子体气流速	12 L/min
辅助气流速	0.2 L/min
载气流速	0.65 L/min
RF 功率	1500 W
中心管内径	2.0 mm
蠕动泵转速	1.5 mL/min
观测方式	径向
波长选择	858.597 nm

4.1.3 验证结果

4.1.3.1 方法线性范围及校准曲线的绘制

按浓度由低到高的顺序分别进样标准系列溶液，以浓度为横坐标，响应值以峰面积为纵坐标，绘制曲线。详细信息见表4-1-4，表4-1-5，表4-1-6，表4-1-7，图4-1-1，图4-1-2。

表4-1-4 双氯酚酸钠和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐标准系列

标准系列	BLK	STD1	STD2	STD 3	STD 4	STD 5
浓度(mg/L)	0	50	100	200	400	500

表4-1-5 四甲基氯化铵标准系列

标准系列	BLK	Unkown sample	Addition1	Addition2	Addition3	Addition4	Addition5
浓度(mg/L)	0	/	200	300	400	500	700

表4-1-6 双氯酚酸钠和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐标准曲线的线性方程

线性范围	线性方程参数		
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
C1 858.597	26.3	-37.6	0.999551

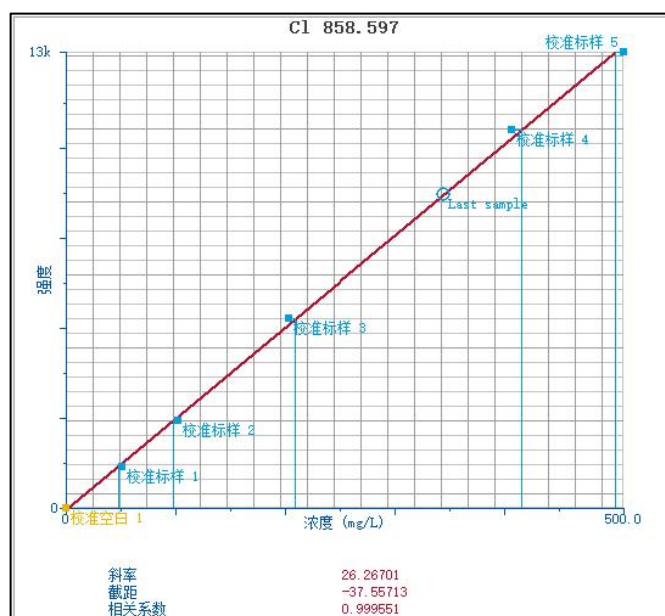


图4-1-1 双氯酚酸钠和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐标准曲线

表4-1-7 四甲基氯化铵标准曲线的线性方程

线性范围	线性方程参数		
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
Cl 858.597	27.7	0	0.999437

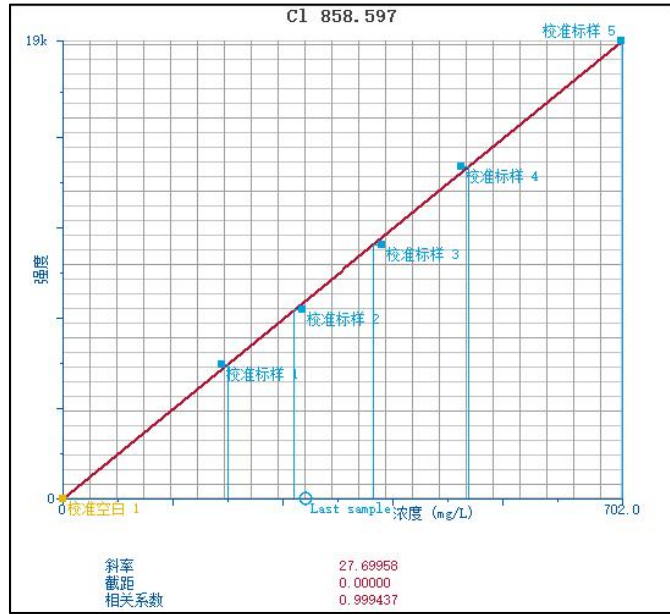


图4-1-2 四甲基氯化铵标准曲线图

4.1.3.2 检出限、定量限

测试11个不同空白溶液，以3倍响应值标准偏差对应的浓度作为仪器的检出限，以10倍响应值标准偏差对应的浓度作为仪器的定量限。

表4-1-8 仪器检出限及定量限 (mg/L)

元素名称	检出限	定量限
Cl 858.597	1.51	5.04

4.1.3.3 方法精密度及正确度

采用有证物质双氯芬酸钠 (100334-201803)、四甲基氯化铵 (K23D8A51413)、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 (M19GS142148) 进行试验，同时处理7份，检测结果见表2-1-9和表2-1-10。

表4-1-9 精密度试验结果

样品名称	元素	1 wt%	2 wt%	3 wt%	4 wt%	5 wt%	6 wt%	7 wt%	平均值 wt%
双氯芬酸钠	Cl	22.3	22.8	21.6	22.7	21.1	22.6	21.8	22.1
1-丁基-3-甲基咪唑氯盐	Cl	19.8	19.7	19.7	19.6	20.3	20.1	20.0	19.9
四甲基氯化铵	Cl	31.8	31.4	31.8	31.5	31.2	31.1	31.9	31.5

表4-1-10 正确度试验结果

标准物质 编号及名称	元素	标示值 (wt%)	测定结果 均值 (wt%)	SD (wt%)	RSD (%)
双氯芬酸钠	Cl	22.3	22.1	0.649	2.93
1-丁基-3-甲基咪唑氯盐	Cl	19.7	19.9	0.243	1.22
四甲基氯化铵	Cl	32.1	31.5	0.315	1.00

4.1.4 小结

实验结果表明：使用该方法测定水溶性有机物中氯含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

4.2 水溶性有机化合物中氯的测定

4.2.1 基本信息

表4-2-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司广州分公司
验证人员	梁少霞
验证完成日期	2023.06.09
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

4.2.2 实验方法

4.2.2.1 试剂与材料

4.2.2.1.1 超纯水：18.2MΩ·2M⁻¹。

4.2.2.1.2 氯元素标准溶液：10000 mg/L（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院）。

4.2.2.1.3 标准系列的配制：

四戊基氯化铵（C₂₀H₄₄ClN）和四丙基氯化铵（C₁₂H₂₈ClN）：取 0、0.25、0.5、1、2、2.5 mL的 10000 mg/L氯元素标准溶液，加入超纯水定容至50 mL，得到0、50、100、200、400、500 mg/L的标准曲线系列溶液。

4.2.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息填写至表4-2-2。

表4-2-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
天平	十万分之一	良好
ICP-OES	PerkinElmer Avio200	良好

4.2.2.3 样品的前处理

分别称取0.1 g（精确到1 mg）四戊基氯化铵（C₂₀H₄₄ClN）、四丙基氯化铵（C₁₂H₂₈ClN）于50 mL离心管中，加入少量超纯水、加热充分溶解后，用超纯水定容至50 mL，直接上机测试。

4.2.2.4 仪器参考条件

仪器工作条件见表4-2-3。

表4-2-3 仪器工作条件

工作参数	使用近红外区域谱线
等离子体气流速	12 L/min
辅助气流速	0.2 L/min
载气流速	0.65 L/min
RF 功率	1500 W
中心管内径	2.0 mm
蠕动泵转速	1.5 mL/min
观测方式	径向
波长选择	858.597 nm

4.2.3 验证结果

4.2.3.1 方法线性范围及校准曲线的绘制

按浓度由低到高的顺序分别进样标准系列溶液，以浓度为横坐标，响应值以峰面积为纵坐标，绘制曲线。详细信息见表4-2-4，表4-2-5，图4-2-1。

表4-2-4 氯标准系列

标准系列	BLK	STD1	STD2	STD 3	STD 4	STD 5
浓度(mg/L)	0	50	100	200	400	500

表4-2-5 氯标准曲线的线性方程

线性范围	线性方程参数		
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
Cl 858.597	38.188	-149.839	0.999707

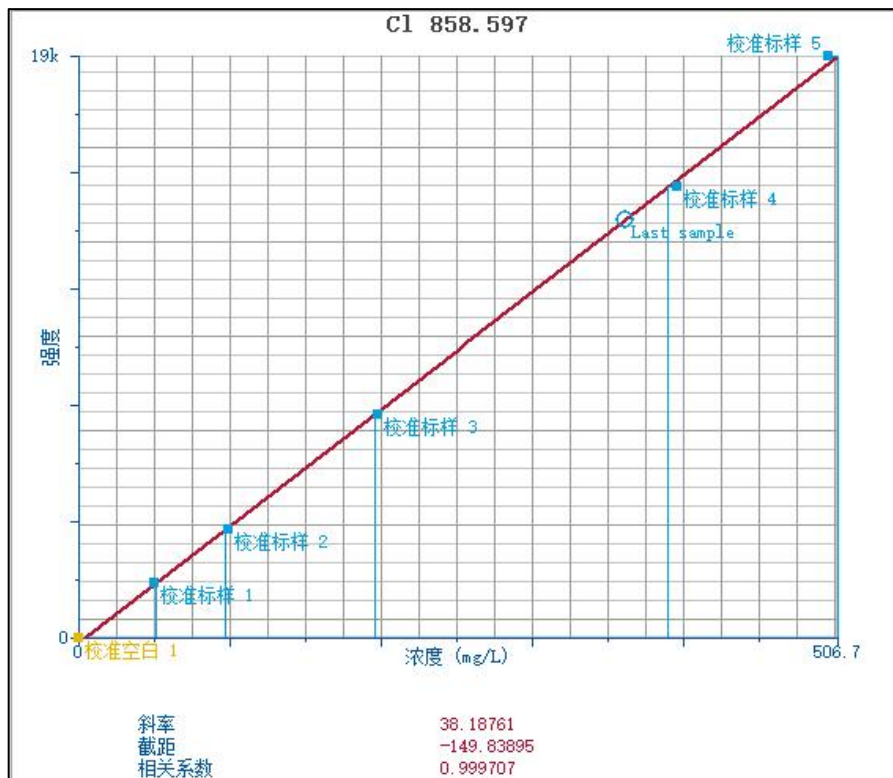


图4-2-1 氯标准曲线

4.2.3.2 检出限、定量限

测试11个不同空白溶液，以3倍响应值标准偏差对应的浓度作为仪器的检出限，以10倍响应值标准偏差对应的浓度作为仪器的定量限。

表4-2-6 仪器检出限及定量限 (mg/L)

元素名称	检出限	定量限
Cl 858.597	1.01	3.35

4.2.3.3 方法精密度及正确度

采用有证物质四戊基氯化铵 (C14410346)、四丙基氯化铵 (C23021210) 进行试验, 同时处理7份, 检测结果见表4-2-7和表4-2-8。

表4-2-7 精密度试验结果

样品名称	元素	1 wt%	2 wt%	3 wt%	4 wt%	5 wt%	6 wt%	7 wt%	平均值 wt%
四戊基氯化铵	Cl	10.8	10.5	10.4	10.4	10.0	10.3	10.2	10.4
四丙基氯化铵	Cl	15.6	15.9	16.5	16.5	16.4	15.8	16.4	16.2

表4-2-8 正确度试验结果

标准物质 编号及名称	元素	标示值 (wt%)	测定结果均值 (wt%)	SD (wt%)	RSD (%)
四戊基氯化铵	Cl	10.4	10.4	0.253	2.43
四丙基氯化铵	Cl	16.0	16.2	0.377	2.33

4.2.4 小结

实验结果表明: 使用该方法测定水溶性有机物中氯含量时, 线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低, 能满足测试要求。

4.3 水溶性有机化合物中溴的测定

4.3.1 基本信息

表4-3-1 基本信息表

验证项目	水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
验证单位	珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司广州分公司
验证人员	梁少霞
验证完成日期	2023.06.09
遵守本方法规定的程度	遵守
测定过程中的异常现象	无

4.3.2 实验方法

4.3.2.1 试剂与材料

4.3.2.1.1 超纯水：18.2 MΩ·2: ⁻¹。

4.3.2.1.2 溴元素标准溶液：10000 mg/L（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院）。

4.3.2.1.3 标准系列的配制：

取 0、0.25、0.5、0.75、1、2 mL的 1000 mg/L溴元素标准溶液，加入超纯水定容至50 mL，得到0、50、100、150、200、400 mg/L的标准曲线系列溶液。

4.3.2.2 仪器和设备

仪器和设备详细信息填写至表4-3-2。

表4-3-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况
天平	百万分之一	良好
ICP-OES	PerkinElmer Avio200	良好

4.3.2.3 样品的前处理

称取0.050 g（精确到0.1 mg）四戊基溴化铵（(C₅H₁₁)₄NBr）、四丙基溴化铵（C₁₂H₂₈BrN）于50mL离心管中，加入少量超纯水加热充分溶解后，用超纯水定容至50 mL直接上机测试。

4.3.2.4 仪器参考条件

仪器工作条件见表4-3-3。

表4-3-3 仪器工作条件

工作参数	使用近红外区域谱线
等离子体气流速	12 L/min
辅助气流速	0.2 L/min
载气流速	0.65 L/min
RF 功率	1500 W
中心管内径	2.0 mm
蠕动泵转速	1.5 mL/min
观测方式	轴向
波长选择	Br 863.866 nm

4.3.3 验证结果

4.3.3.1 方法线性范围及校准曲线的绘制

按浓度由低到高的顺序分别进样标准系列溶液，以浓度为横坐标，响应值以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。详细信息见表4-3-4，表4-3-5，图4-3-1。

表4-3-4 Br标准系列

标准系列	BLK	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
浓度(mg/L)	0	50	100	150	200	400

线性范围	线性方程参数		
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
Br 863.866	198.918	-1415.816	0.999322

表4-3-5 溴元素标准曲线的线性方程

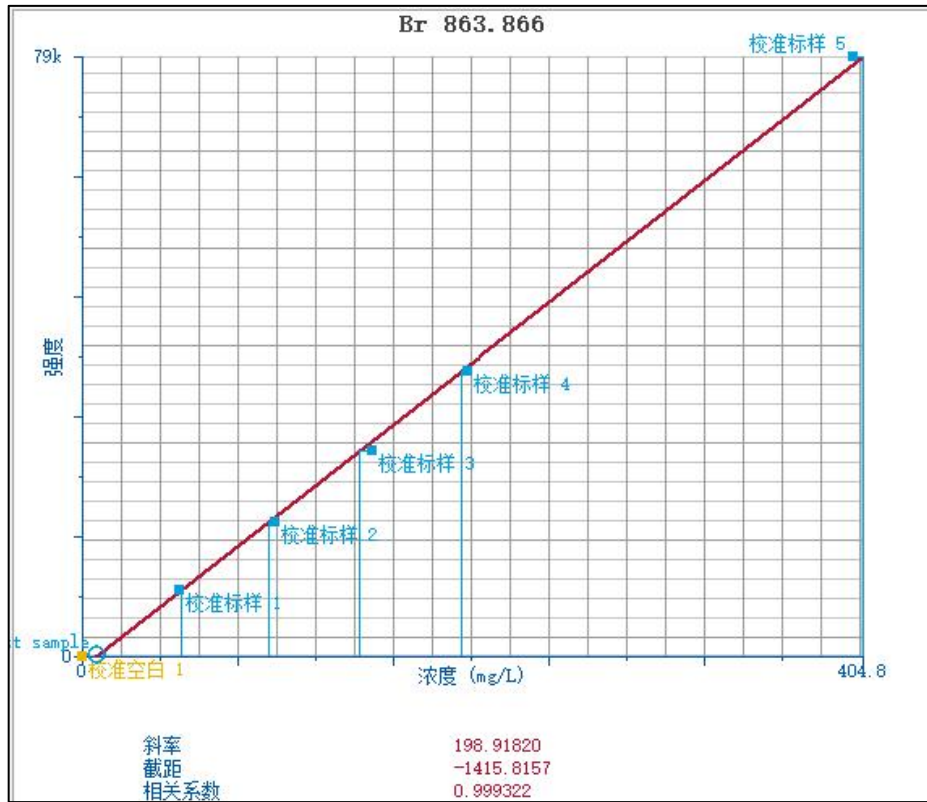


图4-3-1 溴元素标准曲线

4.3.3.2 检出限、定量限

测试11个不同空白溶液，以3倍响应值标准偏差对应的浓度作为仪器的检出限，以10倍响应值标准偏差对应的浓度作为仪器的定量限。

表4-3-6 仪器检出限及定量限 (mg/L)

元素名称	检出限	定量限
Br 863.866	0.907	3.02

4.3.3.3 方法精密度及正确度

采用有证物质四戊基溴化铵 ($(C_5H_{11})_4NBr$)、四丙基溴化铵 ($C_{12}H_{28}BrN$)，同时处理7份，检测结果见表4-3-7和表4-3-8。

表4-3-7 精密度试验结果

标准物质 编号及名称	元素	1 wt%	2 wt%	3 wt%	4 wt%	5 wt%	6 wt%	7 wt%	平均值 wt%
四戊基溴化铵	Br	20.3	19.6	20.5	20.7	19.6	19.5	20.2	20.1
四丙基溴化铵	Br	30.0	29.9	29.7	30.0	29.4	29.2	30.4	29.8

表4-3-8 正确度试验结果

标准物质 编号及名称	元素	标示值 (wt%)	测定结果均值 (wt%)	SD (wt%)	RSD (%)
四戊基溴化铵	Br	20.7	20.1	0.500	2.49
四丙基溴化铵	Br	29.7	29.8	0.405	1.36

4.3.4 小结

实验结果表明：该方法测量有机物中溴含量时，线性范围宽、准确度高、精密度高、检出限低，能满足测试要求。

五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比

国外标准中，同时测定氯、溴的现行有效标准为11个，其中多个为等效标准，并且无电感耦合等离子体光谱/质谱法标准；用电感耦合等离子质谱法测定碘的标准有4个，分析对象为食品和饲料；无同时测定氯、溴、碘的现行有效标准。

六、与国内现行法律、法规、政策及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准符合国家相关法律、法规、规章及相关标准。

七、重大意见分歧的处理依据和结果

本标准的编写过程中无重大意见分歧。

八、预期的社会效益及贯彻实施标准的要求、措施等建议

本标准拟采用直接溶解的方式，通过ICP-OES对水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素进行直接检测。该方法简捷、快速、精密、准确、可靠，可应用于农业、医药、化工、食品等行业中涉及水溶性有机化合物中氯、溴、碘元素测定。