

宋辛祎, 许春雪, 安子怡, 等. 天然水样品中碘化物分析方法探讨[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 587-597. doi: 10.15898/j.ykcs.202211230224.

SONG Xinyi, XU Chunxue, AN Ziyi, et al. Discussion on the Analysis Method of Iodide in Natural Water Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 587-597. doi: 10.15898/j.ykcs.202211230224.

## 天然水样品中碘化物分析方法探讨

宋辛祎<sup>1</sup>, 许春雪<sup>1,2\*</sup>, 安子怡<sup>1,2</sup>, 孙红宾<sup>1</sup>, 陈宗定<sup>1,2</sup>, 刘崑<sup>1,2</sup>, 郑宇琦<sup>1</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 水作为人体摄入碘元素的主要来源, 准确测定其中的碘化物含量具有现实意义。目前常用于水样中碘化物分析的方法主要有离子色谱法、气相色谱法、比色法、分光光度法等, 不同方法的测定结果会受到实际样品基质以及实验条件等因素的影响。本项目组织了 38 家实验室采用离子色谱法、淀粉分光光度法、催化还原分光光度法、电感耦合等离子体质谱法 4 种方法对天然水样中的碘化物含量进行测定, 不同方法的测定值之间存在明显差异, 数据间离散度较大, 浓度在 51.40~124.00mg/L 范围内变化。基于此, 本文采用 HPLC-ICP-MS 法对样品中的碘化物进行了定量分析, 并通过考察该方法的精密度和正确度, 在保证结果准确性的前提下, 将碘化物测定结果与各家实验室结果进行比对。对比结果表明, 对于碘离子, 离子色谱法的测定值(83.38 $\mu$ g/L)与 HPLC-ICP-MS 的测定值基本一致(78.32 $\mu$ g/L), 高浓度碘化物比色法的测定值(92.95 $\mu$ g/L)、硫酸铈催化分光光度法的测定值(101.84 $\mu$ g/L)和 ICP-MS 法的测定值(103.13 $\mu$ g/L)均高于 HPLC-ICP-MS 法的测定值。针对该结果, 本文从各方法的原理和实验条件出发, 探讨数据间存在差异的原因, 阐述了水样中碘酸根离子、重金属离子等其他组分的存在, 以及实验条件的选择均会对碘化物测定结果产生影响, 并给出了不同情况下碘化物分析方法选择的建议。

**关键词:** 碘化物; 碘形态; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法; HPLC-ICP-MS; 天然水

**要点:**

- (1) 将高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法应用于水样中碘形态的定量分析, 避免了碘酸根离子对碘化物测定结果准确度的影响。
- (2) 当水样中存在碘酸根离子时, 使用高浓度碘化物比色法和电感耦合等离子体质谱法会导致碘化物的测定结果偏高。
- (3) 当水样中存在碘酸根离子时, 可选择使用硫酸铈催化分光光度法和离子色谱法, 但需要考虑样品浓度、基质干扰组分、实验条件等因素的影响。

中图分类号: P578.3+2; O661.1

文献标识码: A

碘元素是人体不可或缺的微量元素, 参与维生素、甲状腺激素等的合成<sup>[1]</sup>, 有助于人体健康, 但是碘元素含量过高或过低都会对人体造成损伤。高剂量的碘酸钾会对机体造成一定损害<sup>[2]</sup>; 碘化物的含量过高也会对人类的甲状腺、神经等造成危害, 积累到

一定浓度会增加患心血管疾病的概率。《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中将水中碘化物归为毒理学指标, 其中 I 类和 II 类地下水中碘化物含量应不超过 0.04mg/L。《水源性高碘地区和地方性高碘甲状腺肿病区的划定》(GB/T 19380—2003)中规

收稿日期: 2022-11-23; 修回日期: 2023-02-10; 接受日期: 2023-04-06

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221838); 中国地质调查局地质调查项目(DD20230546)

第一作者: 宋辛祎, 硕士研究生, 主要从事元素形态分析。E-mail: [sxy2935731544@163.com](mailto:sxy2935731544@163.com)。

通信作者: 许春雪, 博士, 研究员, 主要从事地质实验测试及标准化研究。E-mail: [xuchunxue1980@163.com](mailto:xuchunxue1980@163.com)。

定饮用水中碘化物含量小于  $10\mu\text{g/L}$  为低碘, 超过  $150\mu\text{g/L}$  为高碘<sup>[3]</sup>。因此, 水作为人体摄入碘元素的主要来源, 准确检测其中的碘化物含量具有现实意义。

碘化物是指含碘为-1价的化合物, 包括金属碘化物和非金属碘化物, 绝大多数碘化物易溶于水, 以离子状态存在。水中的碘元素主要以碘离子( $\text{I}^-$ )和碘酸根离子( $\text{IO}_3^-$ )存在, 我们通常认为水溶液中的碘化物即为碘离子。长期以来, 研究人员一直关注着环境水体中痕量碘的分析。测定碘总量的常用方法有容量法<sup>[4-5]</sup>、光度法<sup>[6-7]</sup>、极谱法、色谱法<sup>[8]</sup>、原子发射光谱法(AES)<sup>[9-10]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等<sup>[11-16]</sup>。目前常用的碘化物分析方法有硫酸铈催化分光光度法<sup>[17-18]</sup>、高浓度碘化物比色法<sup>[19]</sup>、离子色谱法<sup>[20]</sup>、气相色谱法等<sup>[21-22]</sup>。利用碘离子的物理化学性质, 针对不同样品中碘化物含量的测定, 中国制定并出台了一系列的国家标准和行业标准, 如《地下水水质分析方法 第55部分: 碘化物的测定 催化还原分光光度法》(DZ/T 0064.55—2021)、《地下水水质分析方法 第56部分: 碘化物的测定 淀粉分光光度法》(DZ/T 0064.56—2021)等。近年随着元素形态分析的发展, 碘形态的研究也逐渐受到关注。国内外常用的碘形态分析方法主要有高效液相色谱(HPLC)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术<sup>[23-25]</sup>等。HPLC-ICP-MS结合了高效液相色谱的分离能力以及质谱的低检出限和高选择性, 在碘形态分析方面具有明显优势。采用该方法分析水溶液中碘形态时, 无需复杂的前处理过程, 所需试剂简单、样品量少, 并且可在较短时间内实现碘酸根离子和碘离子的完全分离。侯艳霞等<sup>[2]</sup>采用 HPLC-ICP-MS 法测定饮用水中碘含量, 12min 内实现了碘形态分析, 碘酸根离子和碘离子的检出限分别为  $0.09\mu\text{g/L}$  和  $0.13\mu\text{g/L}$ 。刘葳等<sup>[26]</sup>采用 HPLC-ICP-MS 法测定地下水中碘形态含量, 通过改变溶液的存储介质, 在 10min 内实现了碘酸根离子和碘离子的分离, 检出限分别为  $0.035\mu\text{g/L}$  和  $0.025\mu\text{g/L}$ 。因此, 采用 HPLC-ICP-MS 法能有效地实现较短时间内各碘形态含量的准确分析。

近来, 本项目组织 38 家实验室采用 4 种检测方法——离子色谱法(IC)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、催化还原分光光度法 [SP(催化)] 和淀粉分光光度法 [SP(淀粉)], 对天然水样品中的碘化物含量进行了测定, 从各家实验室的结果汇总来看, 数据间的离散度较大, 测定结果在  $51.40\sim 124.00\mu\text{g/L}$

之间变化。为了进一步探究分析结果差异的原因, 本实验采用文献中报道的 HPLC-ICP-MS 法对样品中的碘形态含量进行测定, 将该方法的碘离子测定值与各家实验室的碘化物测定值进行对比, 分析实验室结果存在偏差的可能原因, 讨论各种分析方法的优缺点及适用范围, 并给出不同情况下碘化物分析方法选择的建议。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要设备

Agilent 1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); ML204T 电子分析天平 [梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; Handy step touch 电动移液枪 [普兰德(上海)贸易有限公司]; pH-3C pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司); GM-0.33A 隔膜真空泵(天津津腾试验设备有限公司); KQ-250DE 数控超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 实验样品和标准物质

实验样品: 由采自江西省南昌市军山湖的湖水样品经  $0.45\mu\text{m}$  水系滤膜过滤后, 添加一定量的碘离子标准溶液制备而成, 样品编号为 JSH-2。采样地军山湖为饮用水源地保护区, 水质良好, 水质状况可达 I 类、II 类水。向 38 家实验室分发样品前进行了  $^{60}\text{Co}$  辐射灭菌和均匀性检验, 结果表明样品的微生物指标和均匀性符合要求。向每个实验室提供 5 瓶样品, 以安瓿瓶包装, 每瓶 20mL, 收样后于  $22\pm 5^\circ\text{C}$  条件下保存。

标准物质: 基于样品 JSH-2 中碘形态的含量水平, 选用碘酸钾溶液标准物质 GBW08621(国家海洋局第二海洋研究所和国家标准物质研究中心共同研制;  $\text{IO}_3^-$  证书值  $21.17\pm 0.21\mu\text{g/L}$ )、水中碘离子溶液标准物质 GBW(E)082815(中国计量科学研究院研制;  $\text{I}^-$  证书值  $100\pm 10\mu\text{g/L}$ )。

### 1.3 主要试剂和标准溶液

碘化钾(粉末): 纯度  $\geq 99.99\%$ , 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

碘酸钾(粉末): 分析纯, 纯度  $\geq 99.8\%$ , 购自国药集团化学试剂有限公司。

碳酸铵(粉末): 高效液相色谱级, 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

标准储备溶液: 准确称取  $0.1000\text{g}$  碘化钾和碘酸钾粉末, 用超纯水定容至 100mL 容量瓶中, 分别配制成  $764.50\text{mg/L}$ (以 I 计)碘化钾标准储备液和

593.00mg/L(以 I 计)碘酸钾标准储备液。

标准工作溶液: 分别量取碘酸根离子和碘离子的标准储备溶液 0.10mL 至 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。如表 1 所示, 配制成系列标准工作溶液(编号: 标准系列 1~5), 现用现配。

实验室用水均为超纯水(电阻率>18MΩ·cm), 实验室所用器皿均在 20% 硝酸中浸泡 24h 以上, 超纯水冲洗 3 遍, 备用。

### 1.4 实验方法

38 家实验室共采用 4 种方法进行碘化物测定, 各家实验室的方法采用情况如表 2 所示。所使用的国家标准和行业标准主要有《地下水水质分析方法 第 55 部分: 碘化物的测定 催化还原分光光度法》(DZ/T 0064.55—2021)、《地下水水质分析方法 第 56 部分: 碘化物的测定 淀粉分光光度法》(DZ/T 0064.56—2021)、《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2006)、《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2016)等。各实验室在重复性条件下对每瓶样品测试两次, 并且在实验过程中采用空白试验、标准物质和加标回收等方法进行了质量控制, 最终计算结果平均值。

本文参考胡梦娜等<sup>[27]</sup>的碘形态分析方法, 基于自身实验室条件, 采用 HPLC-ICP-MS 法进行湖水样

品中的碘形态分析。选择 Dionex IonPac AS14 阴离子交换柱, 以 50mmol/L 碳酸铵溶液(pH=9.8)作为流动相, 测定系列标准溶液及样品溶液中的碘离子和碘酸根离子, 样品平行测定三次, 检测过程中用空白样和标准物质 [GBW08621、GBW(E)082815] 进行质量控制。以碘酸根离子和碘离子质量浓度(*c*)与对应峰面积(*A*)绘制标准工作曲线, 最终通过待测样品的峰积分面积, 计算求得相应的浓度值。检测仪器均按照相关规定和参数进行调试。

## 2 结果

### 2.1 实验室间结果统计分析

根据 CNAS 标准(CNAS-CL03、CNAS-GL002)和国家标准(GB/T 28043—2019)中的数据处理方法, 对各家实验室的结果进行统计分析, 具体统计结果见表 3、表 4 和图 1。结果表明, 各实验室数据中不存在离群值和歧离值, 结果统计呈正态分布, 且所有数据的评价结果均为满意(|*Z*|<3)。但是从稳健统计法的结果看, 最小值(51.40μg/L)与最大值(124.00μg/L)的离散度较大, 结果之间存在明显差异。

#### 2.1.1 异常值分析——格拉布斯检验(Grubbs)

由格拉布斯检验结果可知, 所有检测结果的平均值为 92.31μg/L, 格拉布斯统计量(*G<sub>p</sub>*)和检验统计量(*G<sub>1</sub>*)均小于 5% 临界值。因此我们认为, 该组数据中不存在离群值和歧离值。

#### 2.1.2 数据总体分布——稳健统计

本文采用稳健统计方法对实验室间数据进行总体分析。以中位值作为指定值, 标准化四分位距作为评定的标准偏差, 计算结果如表 4 所示。可知, 该组数据的中位值为 95.00μg/L, 最小值为 51.40μg/L,

表 1 碘形态标准溶液系列浓度

Table 1 Standard solution serial concentration of iodine species.

碘形态	标准系列				
	1	2	3	4	5
KI(μg/L, 以 I 计)	7.65	19.11	38.23	76.45	152.90
KIO <sub>3</sub> (μg/L, 以 I 计)	0.59	2.97	5.93	14.83	59.30

表 2 各家实验室的碘化物分析方法采用情况

Table 2 Adoption of iodide analysis methods of 38 laboratories.

检测方法	参考方法	实验室编号	实验室个数
离子色谱法 (IC)	《水质 碘化物的测定 离子色谱法》 (HJ 778—2015)	1、6、12、13、14、15、18、20、21、23、 29、30、31、32、36、38	16
催化还原分光光度法 [SP(催化)]	《地下水水质分析方法 第 55 部分: 碘化物的测定 催化还原分光光度法》 (DZ/T 0064.55—2021); 《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2006)	4、5、7、9、10、26、33、35、37、40	10
淀粉分光光度法 [SP(淀粉)]	《地下水水质分析方法 第 56 部分: 碘化物的测定 淀粉分光光度法》 (DZ/T 0064.56—2021); 《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2016); 《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2006)	2、8、11、16、 19、24、28	7
电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中 硼溴碘(NJTC/DM07-CH18-1)	3、17、22、25、39	5

表 3 实验室间碘化物含量测定值的格拉布斯检验结果

Table 3 Results of Grubbs test for determination of iodide content between laboratories.

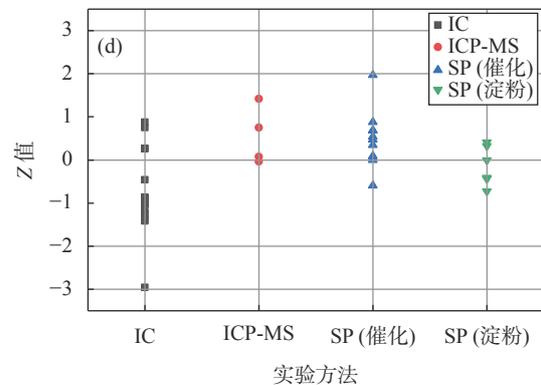
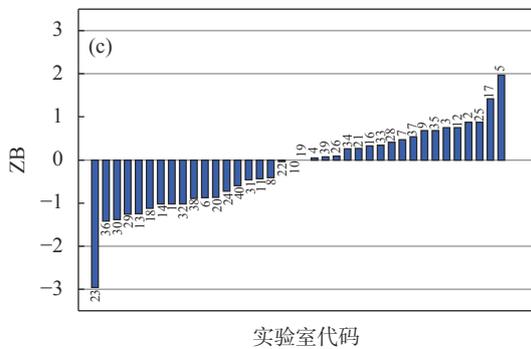
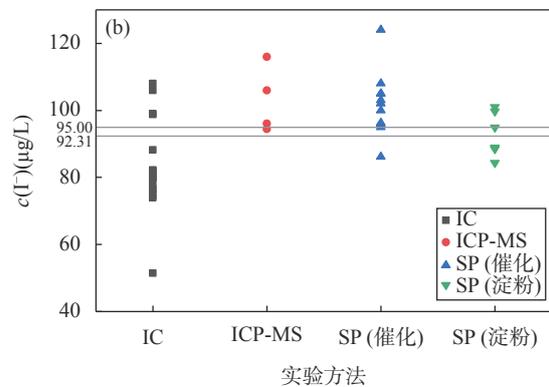
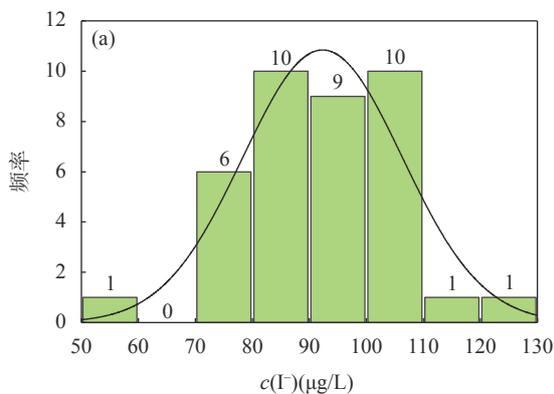
统计参数	结果值	大小比较	评价
结果平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	92.31	-	-
标准差 $s$ ( $\mu\text{g/L}$ )	13.98	-	-
格拉布斯统计量 $G_p$	2.27	<3.0250	正确值
检验统计量 $G_1$	2.93	<3.0250	正确值

注：上 5% 临界值：3.0250；上 1% 临界值：3.3690( $p=39$ )。对于一个离群观测值的格拉布斯检验，大于 1% 临界值的为离群值，大于 5% 临界值的为歧离值。

表 4 实验室间碘化物含量测定值的稳健统计法计算结果

Table 4 Results of the robust statistics method for determination of iodide content between laboratories.

统计参数	计算结果	统计参数	计算结果
个案数	38	上四分位数 $Q_1$	81.35
中位值	95.00 $\mu\text{g/L}$	下四分位数 $Q_3$	102.25
众数	80.00 $\mu\text{g/L}$	四分位距 $IQR(Q_3-Q_1)$	20.90
标准偏差	13.98	标准化四分位距	15.49
		$NIQR(0.7413 \times IQR)$	16.31
最小值	51.40 $\mu\text{g/L}$	稳健 $CV(\%)$	0.887
最大值	124.00 $\mu\text{g/L}$	( $NIQR/\text{中位值} \times 100\%$ )	
偏度	-0.355	峰度	



a—频率分布直方图；b—实验结果分布图；c—标准化偏倚条形图；d—Z 值结果分布图。

图1 实验室间数据处理与结果评价

Fig. 1 Statistic treatment and performance evaluation by interlaboratory comparison.

最大值为 124.00 $\mu\text{g/L}$ 。最小值与最大值之间离散度较大，且与中位值有明显差异。偏度为-0.355，说明数据整体呈正态分布；峰度为 0.887，说明该组数据总体分布与正态分布相比较陡峭，为尖顶峰。

2.1.3 实验室数据统计评价

各家实验室的测定结果汇总列于表 5，表明实验室间结果平均值为 92.31 $\mu\text{g/L}$ ，中位值为 95.00 $\mu\text{g/L}$ 。图 1 分别为实验室间数据的频率分布直方图、实验

结果分布图、标准化偏倚条形图以及 Z 值结果分布图。由图 1a 可知，该组数据整体上呈现正态分布，且大部分结果值分布在 80.00~110.00 $\mu\text{g/L}$  之间；由图 1b 可知，离子色谱法(IC)测试结果的分散度较大，电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和 SP(催化)法的测试结果普遍高于该组各种方法测试数据的平均值(92.31 $\mu\text{g/L}$ )及中位值(95.00 $\mu\text{g/L}$ )，SP(淀粉)法的测试结果分布在平均值及中位值的两侧；由图 1 中 c、

d可知,各家实验室及各类方法的评价结果均为满意 ( $|Z| < 3$ )。

## 2.2 HPLC-ICP-MS 法分析结果

本文采用 HPLC-ICP-MS 法所得的标准物质及实际样品中各碘形态含量的测定结果如表 6 所示,表中的总无机碘含量为碘酸根离子和碘离子浓度值之和。由表 6 可知,两标准物质的测量值均与证书值基本保持一致,说明了实验结果的准确度和可靠性。实际样品的三次测量结果间具有良好一致性,相对标准偏差(RSD)为 1.99%,证明该方法的精密度良好。由图 2 可知,在该实验条件下,碘形态混合标准溶液 [ $c(\text{IO}_3^-)=59.30\mu\text{g/L}$ ,  $c(\text{I}^-)=76.45\mu\text{g/L}$ ] 中的  $\text{IO}_3^-$  和  $\text{I}^-$  在 12min 内被完全分离开,色谱峰峰型良好。 $\text{IO}_3^-$  和  $\text{I}^-$  分别在 0~60 $\mu\text{g/L}$  和 0~150 $\mu\text{g/L}$  范围内线性关系良好,标准工作曲线方程分别为  $y=94179.1x-16503.5$  和  $y=82452.9x-53508.1$ , 相关性系数  $r$  分别为 0.99997 和 0.99897。测定结果表明,样品 JSH-2 中碘元素主要以碘离子和碘酸根离子两种形态存在,经计算得碘离子的平均含量为 78.32 $\mu\text{g/L}$ , 碘酸根离子的平均含量约为 12.08 $\mu\text{g/L}$ , 总无机碘的平均含量为 90.40 $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.3 结果比对

碘化物是指含碘为-1价的化合物,包括金属碘化物和非金属碘化物,绝大多数碘化物易溶于水,以离子状态存在。本文中 HPLC-ICP-MS 测定的碘离子(以 I 计)含量即为待测地下水样品中碘化物含量。

将本文采用 HPLC-ICP-MS 法所得的样品碘化物测定值与实验室间结果进行对比,结果如表 7 所示,离子色谱法(IC)的碘化物测定平均值(83.38 $\mu\text{g/L}$ )与 HPLC-ICP-MS 法的碘离子测定值(78.32 $\mu\text{g/L}$ )较为接近,SP(催化)法和 SP(淀粉)法的碘化物测定值均比 HPLC-ICP-MS 法的碘离子测定值高,并且 SP(淀粉)法的碘化物测定值(92.95 $\mu\text{g/L}$ )与 HPLC-ICP-MS 法所得的总无机碘值(90.04 $\mu\text{g/L}$ )接近。另外,由于样品 JSH-2 中碘以碘离子和碘酸根离子两种形态存在,ICP-MS 法实际测得的是总碘量(表 5),其结果平均值(103.13 $\mu\text{g/L}$ )明显高于 HPLC-ICP-MS 法的  $\text{I}^-$  测定值(78.32 $\mu\text{g/L}$ )。

## 3 讨论

### 3.1 结果差异分析

通过分析表 7 中的数据,将 4 种碘化物分析方法的测定结果分别与 HPLC-ICP-MS 法的碘化物测定值进行对比得知,离子色谱法的碘化物测定平均值与 HPLC-ICP-MS 法的碘离子测定值较为接近,硫

表 5 各实验室对样品 JSH-2 碘化物含量的分析结果

Table 5 Analytical results of sample JSH-2 by different laboratories.

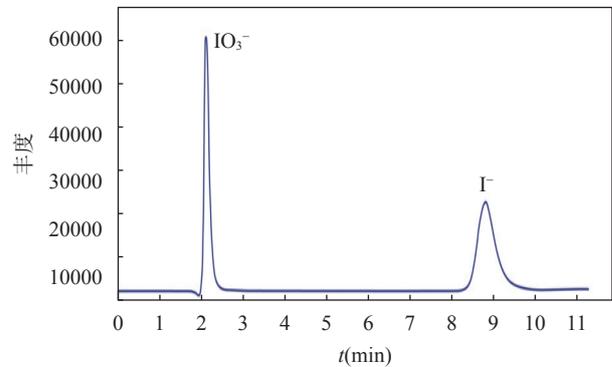
样品 JSH-2 分析方法	各实验室采用 不同方法测定 结果平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	各实验室测 定结果平均 值( $\mu\text{g/L}$ )	各实验室采用 不同方法测定 结果中位值 ( $\mu\text{g/L}$ )	各实验室测 定结果中位 值( $\mu\text{g/L}$ )
IC	83.38		80.00	
SP(催化)	101.84	92.31	102.00	95.00
SP(淀粉)	92.95		92.00	
ICP-MS	103.13		101.05	

表 6 HPLC-ICP-MS 法的样品碘形态含量分析结果

Table 6 Analytical results of the iodine species of samples by HPLC-ICP-MS.

样品编号	碘形态测定值( $\mu\text{g/L}$ )		总无机 碘含量( $\mu\text{g/L}$ )	总无机碘 平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD(%) ( $n=3$ )
	$\text{I}^-$	$\text{IO}_3^-$			
JSH-2	79.42 79.03 76.49	12.06 12.36 11.83	91.48 91.39 88.32	90.40	1.99
GBW08621	-	20.60	20.60	-	-
GBW(E)082815	97.10	-	97.10	-	-

注: GBW08621:  $\text{IO}_3^-$ 证书值为  $21.17\pm 0.21\mu\text{g/L}$ ; GBW(E)082815:  $\text{I}^-$ 证书值为  $100\pm 10\mu\text{g/L}$ 。



The concentration of two iodine species in mixed standard solution:  $c(\text{IO}_3^-)=59.30\mu\text{g/L}$ ,  $c(\text{I}^-)=76.45\mu\text{g/L}$ ; anion-exchange column: Dionex IonPac AS14; mobile phase:  $\text{pH}=9.8$ ,  $50\text{mmol/L}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

图2 混合标准溶液中两种碘形态的色谱分离图

Fig. 2 Chromatogram of two iodine species in mixed standard solution by HPLC-ICP-MS.

表 7 样品 JSH-2 的分析结果对比

Table 7 Comparison of analytical results in sample JSH-2.

样品 JSH-2 分析方法	$\text{I}^-$ 测定平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	$\text{IO}_3^-$ 测定平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	总无机碘含量 ( $\mu\text{g/L}$ )
HPLC-ICP-MS	78.32	12.08	90.04
IC	83.38	-	-
SP(催化)	101.84	-	-
SP(淀粉)	92.95	-	-

酸铈催化分光光度法、高浓度碘化物比色法以及 ICP-MS 法的测定结果平均值均高于 HPLC-ICP-MS 法的碘离子测定值。基于此,我们尝试从各方法的原理和实验条件出发,分析结果间存在差异的原因。

HPLC-ICP-MS 法是依据碘形态在固定相上保留时间的差异来进行分离,再利用质谱进行定量分析。本文的实验结果表明,该联用技术能够有效地分离样品中的碘离子和碘酸根离子,并且实验过程中通过对实际样品重复测定和标准物质的质量控制,证明了结果的准确可靠,能够满足实际水样中碘化物的定量分析。

离子色谱法的测定结果(83.83 $\mu\text{g/L}$ )与 HPLC-ICP-MS 法的测定结果(78.32 $\mu\text{g/L}$ )接近,但是不同实验室数据间的离散度较大,测定结果在 51.40~108.00 $\mu\text{g/L}$  之间变化。行业标准 HJ 778—2015 中建立的离子色谱法,是利用碘离子在阴离子色谱柱中保留时间定性,再利用电导检测器进行定量。通过文献调研表明,样品中的金属离子、高盐类浓度<sup>[28]</sup>,以及检测器类型<sup>[29]</sup>等均会影响检测的准确度和灵敏度。本实验的检测对象是湖水样品,不需要复杂的前处理操作,基于此我们分析一方面可能与实验室选择的样品预处理、色谱柱、检测器等实验条件相关;另一方面可能是由于样品中其他组分对测试结果产生干扰。具体原因有待进一步分析。

其他三种方法的测定结果均高于 HPLC-ICP-MS 法的测定值,我们针对不同方法的分析原理和实验条件分别展开了以下原因分析。硫酸铈催化还原分光光度法测定碘化物,是利用碘离子对亚砷酸还原四价铈离子的催化作用,通过分光光度法来间接测定碘离子浓度,通常用于测定低浓度碘化物样品,标准 DZ/T 0064.55—2021 中指出该方法的测定范围为 1~16 $\mu\text{g/L}$ 。该动力学分光光度法的操作条件不易控制,多数催化反应是在加热条件下进行的,反应一段时间后必须采取措施终止反应,时间的控制会影响最后的测定结果<sup>[30]</sup>。并且,其标准曲线整体向下弯曲,不呈现良好的线性关系<sup>[31]</sup>,因此当碘化物的响应值较高时,会使其浓度值偏高。从各实验室结果来看,湖水样品中碘化物的测定值集中分布在 95.00~105.00 $\mu\text{g/L}$  内,明显高于该方法的使用范围,因此会导致最终测定结果偏高;高浓度碘化物比色法常用于测定高浓度碘化物样品,行业标准 DZ/T 0064.56—2021 中指出该方法的测定范围为 25~500 $\mu\text{g/L}$ 。该方法是利用饱和溴水对碘离子的氧化作用,将碘离子氧化成碘酸根离子后,再采用淀粉比色法来对碘酸根离子进行定量。由原理可知,分析

过程中并未考虑样品本身是否存在碘酸根离子,因此当原样中存在碘酸根离子时,其测定结果实际为无机碘总量。从 HPLC-ICP-MS 法的测定结果来看,该湖水水样中本身存在碘酸根离子,因此高浓度碘化物比色法的碘化物测定结果会比实际值偏高;ICP-MS 法是利用不同种元素间质荷比的差异来进行分离分析,因此只能测定元素总量<sup>[32-35]</sup>,而无法进行形态分析。从本文的形态分析结果来看,样品 JSH-2 中存在碘酸根离子,因此采用 ICP-MS 法实际测得的应为碘总量,而非碘化物含量。

### 3.2 方法适用性

各碘化物检测方法均是依据碘离子的物理化学性质进行定量分析的,但由于实际样品基质间的差异,SP(淀粉)法和 ICP-MS 法只适用于待测样中仅存在碘离子形态的情况。并且,SP(淀粉)法适用于碘化物浓度在 25~500 $\mu\text{g/L}$  范围内的样品(DZ/T 0064.56—2021),含量高于此范围时可稀释后测定;当采用 ICP-MS 法进行测定时,可选择与其他分离技术联用,以提高方法的选择性,如采用 IC-ICP-MS 法<sup>[36-37]</sup>、HPLC-ICP-MS 法<sup>[38]</sup>等。当样品中存在碘离子和碘酸根离子两种形态时,应选用 IC 法、SP(催化)法或 HPLC-ICP-MS 法。其中,使用 IC 法时应考虑样品预处理、色谱柱等实验条件的选择,以及样品中其他组分的干扰,如采用 Na 型或 H 型阳离子交换柱去除水样中的干扰物质( $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)<sup>[39]</sup>,采用二维色谱达到去除干扰离子并富集待测离子的效果<sup>[40]</sup>,使用高效阴离子色谱柱如 IonPac AS 型强亲水性阴离子色谱柱进行分离,采用脉冲安培检测器<sup>[41]</sup>、ICP-MS 等灵敏度较高的仪器进行检测;SP(催化)法通常适用于低浓度(1~16 $\mu\text{g/L}$ )碘化物样品的检测(DZ/T 0064.55—2021),当含量高于此范围时可稀释后测定;HPLC-ICP-MS 法不局限于分析物中碘的形态,可实现多种形态同时分析,具有较低的检出限和较宽的线性范围,并且前处理步骤简单,能够满足不同条件下天然水样中碘化物的定量分析。

## 4 结论

本文将 HPLC-ICP-MS 法的碘化物测定结果与 38 家实验室的碘化物测定结果进行了对比,基于各方法的原理和实验条件,对不同方法测定值间存在差异的原因进行了探讨。分析表明,当水样中有碘酸根离子存在时,高浓度碘化物比色法的测定值会偏高,该方法实际测得的是总无机碘含量;ICP-MS 法的测定值也会偏高,实际测得的是总碘量;硫酸铈催化分光光度法的测定结果不会受碘酸根离子影响,

但适用于浓度在 1~16 $\mu\text{g/L}$  范围内的样品。

针对以上方法, 本文给出了不同情况下碘化物分析方法选择的建议。此外, 离子色谱法的测定结果会受到色谱柱、检测器等实验条件以及样品中其

他组分的影响, 对此处有待进一步研究。

**致谢:** 在此对参与实际水样中碘化物测定的 38 家实验室表示衷心的感谢!

## Discussion on the Analysis Method of Iodide in Natural Water Samples

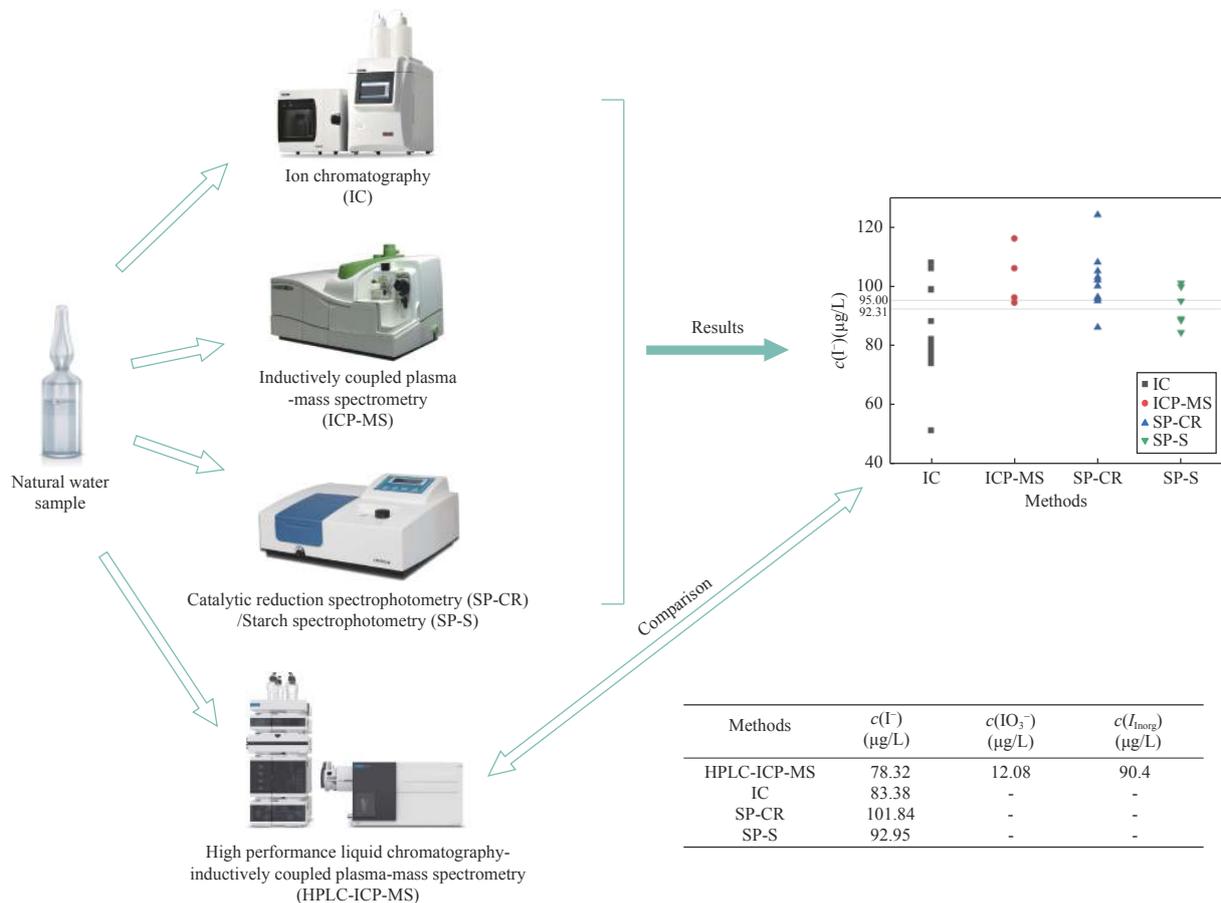
SONG Xinyi<sup>1</sup>, XU Chunxue<sup>1,2\*</sup>, AN Ziyi<sup>1,2</sup>, SUN Hongbin<sup>1</sup>, CHEN Zongding<sup>1,2</sup>, LIU Wei<sup>1,2</sup>, ZHENG Yuqi<sup>1</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. The Key Laboratory of Eco-Geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry was applied to the quantitative analysis of iodine species in water samples, which is not affected by iodate ions on the accuracy of iodide determination results.
- (2) When iodate ions are present in water samples, starch spectrophotometry and inductively coupled plasma mass spectrometry may lead to a high result of iodide determination.
- (3) When iodate ions are present in water samples, catalytic reduction spectrophotometry and ion chromatography can be used to analyze the concentration of iodide, but the influence of sample concentration level, matrix interference components, experimental conditions and other factors should be considered.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** As the main source of iodine intake, water is of practical significance to detect the content of iodide accurately. At present, the common methods for the analysis of iodide in water samples include ion chromatography, gas chromatography, colorimetry, spectrophotometry. The analysis results of different methods can be affected by the actual sample matrix and experimental conditions. Our project team organized 38 laboratories to determine the content of iodide in natural water samples by ion chromatography, starch spectrophotometry, catalytic reduction spectrophotometry, and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), the results showed that there were significant differences among the measured values by different methods, and the data were obviously dispersed.

**OBJECTIVES:** To discuss the reasons for the differences between the results of different methods and give suggestions on the selection of iodide analysis methods under different conditions, based on the principles and conditions of each method.

**METHODS:** Four analysis methods, including ion chromatography, starch spectrophotometry, catalytic reduction spectrophotometry, and ICP-MS, were used to determine the content of iodide of the groundwater sample by 38 laboratories. High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) was used to determine the content of iodide by our own laboratory.

**RESULTS:** (1) HPLC-ICP-MS can be used to effectively separate iodide and iodate ions in water samples. Through the quality control of the experimental process by blank samples, standard reference materials and replicate samples, the analytical results of this method were accurate and reliable. The determination results of iodide in JSH-2 samples were  $78.32\mu\text{g/L}$ .

(2) The determination values of iodide by ion chromatography ( $83.38\mu\text{g/L}$ ) were consistent with those by HPLC-ICP-MS ( $78.32\mu\text{g/L}$ ). However, the data of ion chromatography between different laboratories were obviously dispersed. The determination values of iodide by the starch spectrophotometry ( $92.95\mu\text{g/L}$ ), catalytic reduction spectrophotometry ( $101.84\mu\text{g/L}$ ) and ICP-MS ( $103.13\mu\text{g/L}$ ) were higher than those by HPLC-ICP-MS.

(3) The reasons for the differences between the results of different methods were discussed, based on the principles and conditions of each method:

① The determination results of ion chromatography may be affected by the selection of experimental conditions, such as sample pretreatment, chromatographic column and detector, and other interfering components.

② It is not considered whether there is iodate ion in the sample itself in the starch spectrophotometry. Therefore, when there are iodate ions in the water sample, the determination result is actually the total content of inorganic iodine.

③ The standard working curve of the catalytic reduction spectrophotometry is bent downward as a whole and does not show a good linear relationship. Therefore, when the response value of iodide is high, the concentration value will be high.

④ ICP-MS is only used to determine the total content of elements, and cannot be used for elemental speciation analysis. There are iodate ions in the samples of this experiment, so the determination results of ICP-MS should be the total content of iodine, rather than the content of iodide.

**CONCLUSIONS:** When iodate ions are present in water samples, starch spectrophotometry and ICP-MS may lead to a high result of iodide determination. Among them, starch spectrophotometry is usually suitable for samples with

an iodide concentration of 25-500 $\mu\text{g/L}$ , and ICP-MS can be combined with other separation techniques to improve method selectivity. When iodate ions are present in water samples, catalytic reduction spectrophotometry and ion chromatography can be used to analyze the concentration of iodide, but the influence of sample concentration level, matrix interference components, experimental conditions and other factors should be considered. HPLC-ICP-MS can be applied to the quantitative analysis of iodine species in water samples, which can avoid the influence of iodate ions on the accuracy of iodide determination results.

**KEY WORDS:** iodide; iodine speciation; high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry; HPLC-ICP-MS; natural water

## 参考文献

- [1] 张伟娜. 环境水体中碘的存在形态及其影响因素研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.  
Zhang W N. Studies on speciation and influencing factors of iodine in environmental water system[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [2] 侯艳霞, 刘丽萍, 杜振霞. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中碘酸根和碘离子[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(11): 1262-1265.  
Hou Y X, Liu L P, Du Z X. HPLC-ICP-MS determination of iodate and iodide in drinking water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(11): 1262-1265.
- [3] 宫霞, 蓝倩云, 黄玲. 上海市饮用水中微量元素碘含量的检测与分析[J]. 环境工程, 2015, 33(S1): 989-991.  
Gong X, Lan Q Y, Huang L. Detection and analysis of trace elements in Shanghai iodine content in drinking water[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(S1): 989-991.
- [4] 陈惠琴, 林梅艳, 张琦, 等. 直接滴定法检测碘盐应注意的问题[J]. 医学动物防制, 2008, 24(3): 237-239.  
Chen H Q, Lin H Y, Zhang Q, et al. Problems in direct titration method for iodized salt detection[J]. Journal of Medical Pest Control, 2008, 24(3): 237-239.
- [5] 谢复青. 银量法测定混合卤化物中的碘离子[J]. 理化检验(化学分册), 1995, 31(3): 153-156.  
Xie F Q. Determination of iodine ion in mixed halide by silver metric method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 1995, 31(3): 153-156.
- [6] 杨娟, 张卫兵, 顾俊, 等. 过硫酸铵-砷铈催化分光光度法测定强化碘盐中碘的含量[J]. 食品科技, 2022, 47(8): 272-276.  
Yang J, Zhang W B, Gu J, et al. Determination of iodine in fortified iodine salt by ammonium persulfate-arsenic-cerium catalytic spectrophotometry[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(8): 272-276.
- [7] 李叶, 魏竞智, 夏卫文, 等. 砷铈催化分光光度法测定盐碘含量的方法研究[J]. 中华地方病学杂志, 2022, 41(4): 323-326.  
Li Y, Wei J Y, Xia W W, et al. Determination of iodine in salt by arsenic-cerium catalytic spectrophotometry[J]. Chinese Journal Endemiology, 2022, 41(4): 323-326.
- [8] Błażewicz A, Klatka M, Dolliver W, et al. Determination of total iodine in serum and urine samples by ion chromatography with pulsed amperometric detection—Studies on analyte loss, optimization of sample preparation procedures, and validation of analytical method[J]. Journal of Chromatography B, 2014, 962: 141-146.
- [9] Moreda-Pineiro A, Romarís-Hortas V, Bermejo-Barrera P. A review on iodine speciation for environmental, biological and nutrition fields[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(11): 2107-2152.
- [10] Milinovic J, Rodrigues C, Diniz M, et al. Determination of total iodine content in edible seaweeds: Application of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy[J]. Algal Research, 2021, 53: 102149.
- [11] Pan Y, Zhang X. Total organic iodine measurement: A new approach with UPLC/ESI-MS for off-line iodide separation/detection[J]. Water Research, 2013, 47(1): 163-172.
- [12] Romarís-Hortas V, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P. Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination[J]. Talanta, 2009, 79(3): 947-952.
- [13] 郑聪, 王金花, 高峰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食用藻类植物中碘含量[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 202-205.  
Zheng C, Wang J H, Gao F, et al. Determination of iodine content in edible algae by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Food Science, 2011, 32(8): 202-205.

- [14] 刘崴, 杨红霞, 李冰. 碘分析方法研究进展[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(2): 127-136.  
Liu W, Yang H X, Li B. Recent development of method for iodine analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(2): 127-136.
- [15] 陈俊良, 杨红霞, 刘崴, 等. HPLC-ICP-MS法研究内蒙古锡盟和新疆塔城高碘地区地下水的总碘及碘形态特征[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 614-623.  
Chen J L, Yang H X, Liu W, et al. Study on the total iodine and iodine speciation characteristics in Xilingol League, Inner Mongolia and Tacheng, Xinjiang high iodine area by HPLC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 614-623.
- [16] Kanoh H, Konishi T. Analytical methods for iodine and iodides[M]//Iodine Chemistry and Applications, 2014: 15-23.
- [17] 李伟, 熊健, 布多, 等. 光度法测定食盐中碘含量[J]. *应用化工*, 2017, 46(4): 801-803.  
Li W, Xiong J, Bu D, et al. Spectrophotometric method determination of iodine in edible salt[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(4): 801-803.
- [18] 杨小媛, 蔡羽嘉, 范柯. 铈铈催化分光光度法测定人体尿样中碘含量方法研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(12): 1694-1697.  
Yang X Y, Cai Y J, Fan K. Research on a method for determination of urinary iodine by  $As^{3+}$ - $Ce^{4+}$  catalytic spectrophotometry[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2014, 24(12): 1694-1697.
- [19] 薛磊, 张谦栋, 李家宁, 等. 对生活饮用水中碘化物高浓度比色测定方法的探讨[J]. *山东化工*, 2022, 51(15): 125-128.  
Xue L, Zhang Q D, Li J N, et al. Discussion on the colorimetric determination method of high concentration of iodide in domestic drinking water[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(15): 125-128.
- [20] 薛智凤, 王高红, 尚卫, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定地下水中碘化物[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(2): 338-345.  
Xue Z F, Wang G H, Shang W, et al. Determination of iodide in groundwater by suppressed conductance-ion chromatography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(2): 338-345.
- [21] 杨瑞丰. 地表水中碘化物含量测定方法研究[J]. *水资源开发与管理*, 2019, 42(7): 29-32.  
Yang R F. Study on determination method of iodine content in surface water[J]. *Water Resources Development and Management*, 2019, 42(7): 29-32.
- [22] 刘立萍, 陈卫强, 罗丹, 等. 气相色谱法测定矿泉水中的碘化物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(12): 4786-4789.  
Liu L P, Chen W Q, Luo D, et al. Determination of iodide in mineral water by gas chromatography[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(12): 4786-4789.
- [23] Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Speciation of iodate and iodide in seawater by non-suppressed ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1842-1846.
- [24] 张翼, 徐子刚, 姚琪, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定不同形态碘元素[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2009, 36(4): 439-441.  
Zhang Y, Xu Z G, Yao Q, et al. Determination of iodine species by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2009, 36(4): 439-441.
- [25] 陈绍占, 刘丽萍, 张妮娜, 等. 饮用水中溴和碘形态的离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(10): 920-923.  
Chen S Z, Liu L P, Zhang N N, et al. Determination of bromine and iodine species in drinking water by ion chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Environment and Health*, 2016, 33(10): 920-923.
- [26] 刘崴, 杨红霞, 李冰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. *分析化学*, 2007, 35(4): 571-574.  
Liu W, Yang H X, Li B, et al. Study on speciation stabilities of iodine in underground water by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(4): 571-574.
- [27] 胡梦娜, 周启星, 陈翠红, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中不同形态的无机碘[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(11): 1389-1392.  
Hu M N, Zhou Q X, Chen C H, et al. Determination of different inorganic iodine species in soils by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(11): 1389-1392.
- [28] 杨贤, 王斌. 紫外检测离子色谱法测定海水中的碘离子[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(4): 38-40.  
Yang X, Wang B. Determination of iodine ion in seawater by ion chromatography with ultraviolet detection[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(4): 38-40.
- [29] 刘克纳, 牟世芬, 柴成文. 离子色谱法测定微量碘的检

- 测器应用研究[J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(8): 337-338, 342.
- Liu K N, Mou S F, Chai C W. The application various detectors to the IC-determination of iodide[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2001, 37(8): 337-338, 342.
- [30] 陈玉锋. 油田水中溴、碘离子分析方法的改进和研究[D]. 青海: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2007.
- Chen Y F. Improvement and research on the determination of iodide, bromide in the oilfield produced water[D]. Qinghai: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, 2007.
- [31] 张会娟, 谢雅兰, 王朝亚. 测定饮用水中碘化物的含量——离子色谱法和化学法的比较[J]. *城镇供水*, 2017(6): 35-38.
- Zhang H J, Xie Y L, Wang C Y. Measurement of iodide content in drinking water-comparison of ion chromatography and chemical methods[J]. *City and Town Water Supply*, 2017(6): 35-38.
- [32] 温权, 曾胜波, 梁肇海, 等. 直接稀释-电感耦合等离子体质谱法测尿中碘[J]. *中国地方病防治*, 2020, 35(2): 166-168.
- Wen Q, Zeng S B, Liang Z H, et al. Direct determination of iodine in urine samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Disease*, 2020, 35(2): 166-168.
- [33] Mesko M F, Toralles I G, Crizel M G, et al. Bromine and iodine determination in edible seaweed by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion[J]. *Química Nova*, 2014, 37(6): 964-968.
- [34] Macours P, Aubry J C, Hauquier B, et al. Determination of urinary iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2008, 22(2): 162-165.
- [35] Rosen V V, Garber O G, Chen Y. Iodine determination in mineral water using ICP-MS: Method development and analysis of brands available in Israeli stores[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 111: 104600.
- [36] Michalke B, Witte H. Characterization of a rapid and reliable method for iodide biomonitoring in serum and urine based on ion chromatography-ICP-mass spectrometry[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2015, 29: 63-68.
- [37] Xie R, Johnson W, Spayd S, et al. Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 578(2): 186-194.
- [38] Romarís-Hortas V, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro J, et al. Speciation of the bio-available iodine and bromine forms in edible seaweed by high performance liquid chromatography hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 745: 24-32.
- [39] 郭芳芳, 戴超, 张书玉. 离子色谱法测定水中碘离子含量[J]. *化工管理*, 2017(35): 192.
- Guo F F, Dai C, Zhang S Y. Determination of iodide ion content in water by ion chromatography[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017(35): 192.
- [40] 林立, 王海波, 史亚利. 二维离子色谱法同时测定环境水样中的碘离子、硫氰酸根和高氯酸根[J]. *色谱*, 2013, 31(3): 281-285.
- Lin L, Wang H B, Shi Y L. Determination of iodide, thiocyanate and perchlorate ions in environmental water by two-dimensional ion chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(3): 281-285.
- [41] 墨淑敏, 梁立娜, 蔡亚岐, 等. 高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测器测定多种基体中痕量碘离子的方法[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(1): 105-108.
- Mo S M, Liang L N, Cai Y Q, et al. Determination of trace level of iodide in different matrices by high performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detector[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006, 25(1): 105-108.