



T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/SH015-2021

土壤 镉的快速测定

固体直接进样电热蒸发原子吸收光谱法

Soil—Determination of Cadmium

—Solid Sampling Electrothermal Vaporization Atomic Absorption Spectrometry

2020-3-10 发布

2021-3-31 实施

中国分析测试协会发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中国分析测试协会提出。

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：长沙开元弘盛科技有限公司，农业农村部环境保护科研监测所，浙江省生态环境监测中心、湖南省微生物研究院，南开大学环境科学与工程学院，中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

本标准主要起草人：穆莉、冯礼、文胜、季海冰、孙翔宇、周冰玉、毛雪飞、胡献刚、杨沁雨

本标准为首次发布。

土壤 镉的快速测定 固体直接进样电热蒸发原子吸收光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤环境中镉的电热蒸发原子吸收光谱法。

本标准适用于土壤中镉含量的测定。

当取样量为0.1 g时，方法定量限为0.003mg/kg，测定范围为0.003 mg/kg~2.0 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注明日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

具体标准名称如下：

GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 电热蒸发器 electrothermal vaporization device

可实现固（液）体样品中目标元素汽化的电加热装置。

3.2 样品舟 sample boat

用于装载固（液）体样品的舟形结构载体。

3.3 热解 pyrolysis

在设定的温度和设定的气体中加热样品，使其热分解的过程。

4 方法原理

土壤样品导入电热蒸发器后，空气流下加热样品除去水分和有机质，氮氢混合气中热解样品释出的镉送入氢火焰中原子化，镉原子对228.8 nm特征谱线产生吸收，在一定浓度范围内，吸收强度与镉的浓度成正比，外标法定量。

5 试剂与材料

5.1 实验用水满足GB/T 6682二级水要求。

5.2 市售镉元素标准储备溶液： $\rho(\text{Cd})=100\ \mu\text{g/mL}$ 有证标准物质。

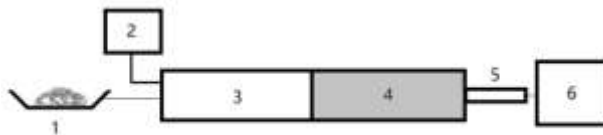
5.3 镉标准工作溶液， $\rho(\text{Cd})=1.0\ \mu\text{g/mL}$

取1.00 mL 镉标准储备液（5.2）用水（5.1）定容至100 mL，混匀，常温下可保存1个月。

6 仪器设备

6.1 测镉仪：配备改性镍舟、燃烧管、热解管、原子吸收分光光度计。

参考工作流程图，见图1。



1-样品舟及样品；2-燃烧和热解气体；3-燃烧炉；4-热解炉；5-火焰原子化器；6-原子吸收分光光度计。

图1 测镉仪结构示意图

6.2 镉空心阴极灯。

6.3 分析天平：感应量 0.0001g。

注：火焰原子化器5与热解炉4之间用500℃以上高温管路连接，热解炉4内石英管装填有高岭土、氧化镁、氧化铝等颗粒态填料，可显著提高方法的精密度。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 166，采集和保存土壤样品。样品采集后，风干保存备用。

7.2 试样的制备

按照 HJ/T 166，将采集的样品在实验室风干或低温烘干（40℃以下），然后破碎、过孔径 0.15 mm（100目）筛，保存备用。

注：如需测定土壤样品的干物质含量，可按照 HJ 613 执行。

8 测定

8.1 标准曲线的制定

依次准确吸取空白溶液与镉标准工作溶液（5.3）5μL、10μL、20μL、50μL、100μL、200μL于7个样品舟中顺序测定，记录每个浓度水平得到的积分吸光度（峰面积），以镉的绝对质量为0ng、5ng、10ng、20ng、50ng、100ng、200 ng为横坐标，积分吸光度(峰面积)为纵坐标绘制校正标准曲线。

8.2 样品测定

8.2.1 仪器和测定参数

仪器参数条件参见附录 A。

8.2.2 测定

称取0.1 g样品（精确至0.0001 g）（7.2）于样品舟中，按照8.2.1推荐的方法程序和仪器条件测定样品。如测得的样品中镉超出标准曲线范围，对取样量在0.03 g~0.3 g间进行调整。

9 实验数据处理

试样中镉的含量 ω ，单位为毫克每千克（mg/kg），按式（1）计算：

$$\omega = \frac{m_1}{m \times m_{dm} \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

ω ——样品中总镉的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

m_1 ——由标准曲线计算所得的样品中总镉的含量，单位为纳克（ng）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

m_{dm} ——样品的干物质含量，%；

测定结果小数位数的保留，最多保留三位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的：

——样品中镉质量分数大于1.00 mg/kg时，10%；

——样品中镉质量分数大于0.100 mg/kg且小于或等于1.00 mg/kg时，15%；

——样品中镉质量分数大于0.010 mg/kg且小于或等于0.100 mg/kg时，20%；

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的：

——样品中镉质量分数大于1.00 mg/kg时，15%；

——样品中镉质量分数大于0.100 mg/kg且小于或等于1.00 mg/kg时，20%；

——样品中镉元素质量分数大于0.010 mg/kg且小于或等于0.100 mg/kg时，25%；

10.3 实验室间测试的重复性和再现性

实验室间协作测定结果的精密度数据见附录A中表A.3。

11 质量控制

11.1 可选择合适的已知镉质量分数的土壤类标准物质验证仪器准确度、稳定性。

11.2 每次实验前需对所用的样品舟进行空白测定，空样品舟的测得值应低于方法定量限。

附录A

(资料性附录)

固体直接进样电热蒸发原子吸收光谱法测定镉的参考条件

A.1 测镉仪器参数条件见表A.1。

表A.1 测镉仪器参数

分析波长	228.8 nm
灯电流	5.0 mA
PMT 负高压	-400 V
原子化器	氢火焰
空气流量	300 mL/min ~500 mL/min
氢气流量	250 mL/min ~350mL/min
热解管温度	650°C~800°C
催化管温度	650°C~850°C

A.2 分析方法参考程序见表A.2。

表 A.2 分析方法参考程序

序号	程序类型	时间 <i>t</i> /s	起始温度 <i>t</i> /°C	升温速度 <i>v</i> /°C/s	目标温度 <i>t</i> /°C	数据 采集	气体 种类
1	干燥	30	450	0	450	否	空气
2	去有机质	60-80	450	6	800	否	空气
3	热解/检测	60-100	800	0	800	是	N ₂ +H ₂ *
4	气体切换	5	800	0	450	否	空气

*设定流量的氢气和空气在管路中点燃，氧气被氢气消耗，在线除去燃烧生成的水后获得N₂+H₂。

A.3 实验室间合作测定结果的精密度数据

本标准的重复性限和再现性限由 6 家实验室合作，按照 ISO 5752-1、ISO 5752-2 和 ISO 5752-6 标准进行协同试验，分别对不同水平浓度镉自然污染土壤样品进行测定，并对实验数据进行统计分析。实验室间协同试验测定结果的精密度数据见表 A.3。应用本方法进行土壤中重金属镉含量的分析，方法精密度符合性评价数据见表 A.4。

表 A.3 实验室间协同测定结果的精密度数据

步骤/条件	土壤					
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
实验室数目	6	6	6	6	6	6
参加统计实验室数目	6	6	6	6	6	6
离群实验室数目	0	0	0	0	0	0
平均值, w (mg/kg)	0.0503	0.101	0.133	0.204	0.494	1.16
重复性标准偏差, S_r (mg/kg)	0.0015	0.0024	0.0031	0.0043	0.0085	0.015
重复性限, r (mg/kg)	0.0041	0.0066	0.0086	0.013	0.024	0.041
再现性标准偏差, S_R (mg/kg)	0.0024	0.0042	0.0053	0.0076	0.017	0.030
再现性限, R (mg/kg)	0.0068	0.012	0.015	0.022	0.047	0.082

表 A.4 方法精密度符合性评价数据

样品名称/ 编号	测试结果 (mg/kg)		平均值 \bar{Y} (mg/kg)	指定值 μ_0 (mg/kg)	$U_{\text{标样}}$ (mg/kg)	精密度 (mg/kg)			准确度 (mg/kg)	
	Y_1	Y_2				$ Y_1 - Y_2 $	r	R	$ \bar{Y} - \mu_0 $	CD'
土壤 1	0.050	0.049	0.050	0.058	0.011	0.001	0.012	0.015	0.008	0.017
土壤 2	0.092	0.089	0.090	0.079	0.012	0.003	0.016	0.020	0.011	0.020
土壤 3	0.15	0.15	0.15	0.16	0.03	0	0.03	0.04	0.01	0.05
土壤 4	0.53	0.53	0.53	0.50	0.05	0	0.08	0.10	0.03	0.09
土壤 5	1.54	1.55	1.54	1.49	0.07	0.01	0.15	0.23	0.05	0.17