



T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/SH013-2021

土壤 镉的测定 火焰原子荧光光谱法

Soil—Determination of cadmium
—Flame atomic fluorescence spectrometry

2021-3-10 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—2020 的规则起草。

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本标准起草及验证单位：北京金索坤技术开发有限公司、河北省地质实验测试中心、核工业二三〇研究所、中国冶金地质总局山东局测试中心、华北有色地质勘查局燕郊中心实验室、承德华勘五一四地矿测试研究有限公司（华北地质勘查局承德 514 地质大队）、国土资源部南昌矿产资源监督检测中心、江西省地质科学研究所实验室、吉林省有色金属地质勘查局六〇八队、湖南省地质调查院测试中心。

本标准主要起草人：高树林、邱红绪、岳启建、张玉强、于阗、姚福存、李绪涛、胡小明、胡明、李悟庆、杨建博、李志华、陈小迪。

土壤镉的测定火焰原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了火焰原子荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中镉的方法。

本标准适用于土壤和水系沉积物中镉的测定，根据不同称样量和定容体积，最终溶液的测定范围：0.01 μg/L~100 μg/L。

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。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 602 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0279.5-2016 区域地球化学样品分析方法第5部分：镉量测定电感耦合等离子体质谱法

JJF 1507-2015 标准物质的选择与应用

3 原理

火焰原子荧光光谱法测定镉，是将样品溶液以气动雾化方式直接引入传输室，经原子化器原子化后，在镉高强度特征锐线光源激发（双阴极空心阴极灯）下，使待测原子实现能级跃迁，在由高能态返回基态的过程中释放原子荧光，待测原子荧光信号强度与其浓度成正比。通过测量荧光信号强度计算试样溶液中镉元素浓度。

4 试剂和溶液

除另有说明外，所有试剂纯度均为分析纯，水应符合 GB/T 6682 中一级水的规定。

4.1 试剂

4.1.1 硝酸（HNO₃）优级纯，CAS 号 7697-37-2。

4.1.2 氢氟酸（HF）优级纯，CAS 号 7664-39-3。**危险——氢氟酸有毒且有腐蚀性，防止皮肤接触！**

4.1.3 高氯酸（HClO₄）优级纯，CAS 号 7601-90-3。**危险——高氯酸是强氧化性物质！**

4.1.4 氧化钙（CaO），CAS 号 1305-78-8。

4.1.5 氧化镁（MgO），CAS 号 1309-48-4。

4.1.6 硝酸铝（Al(NO₃)₃·9H₂O），CAS 号 13473-90-0。

4.1.7 丙烷气体（C₃H₈）：纯度>98%。

4.2 溶液配制

4.2.1 硝酸溶液（1+99）：取 1.0 mL 硝酸（4.1.1）用水定容至 100 mL。

4.2.2 硝酸溶液（5+95）：取 5.0 mL 硝酸（4.1.1）用水定容至 100 mL。

4.2.3 背景调试液：称取 80 mg 氧化钙（4.1.4）、10 mg 氧化镁（4.1.5）、740 mg 硝酸铝（4.1.6），溶解于水中，加入硝酸溶液（4.1.1）15mL，定容至 500mL。

4.3 标准品

金属镉（Cd）标准品，纯度为 99.99%（质量分数），或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.4 标准溶液的配制

4.4.1 镉标准储备液（1000 mg/L）：用金属镉标准品（4.3），按 GB/T 602 方法配制；或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.4.2 镉标准中间液（10 mg/L）：移取 1.0 mL 镉标准储备液（4.4.1）置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2.1）定容至刻度，稀释成 10 mg/L 的镉标准中间液。

4.4.3 镉标准中间液（100 μg/L）：移取 1.0 mL 镉标准储备液（4.4.2）置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2.1）定容至刻度，稀释成 100 μg/L 的镉标准中间液。

4.4.4 镉标准系列溶液 1：准确移取镉标准中间液（4.4.3）0 mL，0.10 mL，0.50 mL，1.00 mL，3.00 mL，5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2.1）定容至刻度，即得到质量浓度分别为 0 μg/L，0.10μg/L，0.50 μg/L，1.00 μg/L，3.00 μg/L，5.00 μg/L 的镉标准系列溶液，镉标准系列溶液。现用现配。

4.4.5 镉标准系列溶液 2：准确移取镉标准中间液（4.4.2）0 mL，0.10 mL，0.30 mL，0.50 mL，0.70 mL，1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2.1）定容至刻度，即得到质量浓度分别为 0 μg/L，10.0μg/L，30.0μg/L，50.0μg/L，70.0μg/L，100.0μg/L 的镉标准系列溶液。镉标准系列溶液现用现配。

5 仪器和设备

5.1 玻璃器皿：均需以体积分数 50%的硝酸浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用一级水冲洗三遍后，晾干备用。

5.2 火焰原子荧光光谱仪。

5.3 天平：感量为 0.1mg 和 1 mg。

5.4 聚四氟乙烯烧杯。

6 试样制备

6.1 试样粒径应小于 74 μm。

6.2 试样在 105 °C 干燥 2h，装入磨口玻璃瓶中保存。

7 试验步骤

7.1 试料

称取 0.1g~0.5 g 试样，精确至 0.0001 g。

7.2 空白试验

随同试料进行空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶。

7.3 试料分解

将试料（7.1）置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中，少量水润湿，加入 10 mL 硝酸（4.1.1），5 mL 氢氟酸（4.1.2），2 mL 高氯酸（4.1.3），盖上烧杯盖，于 150 °C 控温电热板上加热 1 h 后，揭去烧杯盖，升温至 240 °C，直至高氯酸白烟冒尽，取下。趁热加入 6 mL 硝酸溶液（4.2.2）冲洗杯壁，在电热板上微热 5 min~10 min 至溶液清亮，取下冷却。将溶液转入 25 mL 或 50 mL 有刻度值带塞的试管中，用去离子水稀释至刻度，摇匀，待测。

7.4 仪器参考条件

参考条件见附录 A。

7.5 校准曲线

将镉标准系列溶液（4.4.4 或 4.4.5）按浓度由低到高的顺序进行测定，以标准系列溶液中镉的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度值为纵坐标，制作校准曲线，要求线性相关系数 $r^2 \geq 0.99$ 。

7.6 试样溶液的测定

使用镉质量浓度为 0 μg/L 的镉标准系列溶液（4.4.3）和背景调试液（4.2.3），进行背景测试，建立背景扣除条件。测定样品溶液扣除背景后的荧光强度值，与校准曲线比较进行定量计算。如果超出校准曲线范围，可用硝酸溶液（4.2.1）稀释后再测量。

8 试验数据处理

检测结果按公式（1）进行计算：

$$\omega_{(Cd)} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times V \times f}{m \times 10^3} \dots\dots\dots (1)$$

式中： ω ——样品中镉的质量分数，μg/g；
 ρ_1 ——样品上机溶液中镉的质量浓度，μg/L；
 ρ_2 ——空白溶液中镉的质量浓度，μg/L；
 V ——样品溶液定容体积，mL；
 f ——样品稀释倍数；
 m ——样品质量，g。

计算结果以重复性条件下 3 次独立测定值中 2 个最接近的测定值的的算术平均值报出结果，并保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 实验室间测试

附录 B 中表 B.1 统计了实验室间协同测定结果，适用于本分析浓度范围和基质之内的样品，表 B.2 统计了分析方法精密度。

9.2 重复性限

在重复性条件下获得的两次独立测定结果，在表 B.1 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 15%。

9.3 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测定结果，在表 B.1 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 15%。

10 结果质量控制

在进行样品测试时，应使用质量控制物质（优先使用有证标准物质）对测量结果的正确度和精密度进行检查和控制，具体程序参照JJF 1507-2015中7.4、7.5、8.1所述。

附 录 A
(资料性附录)
火焰原子荧光光谱法参考条件

火焰原子荧光光谱法参考条件参见表A.1。

表A.1 火焰原子荧光光谱法参考条件

仪器参数	数值	仪器参数	数值
光电倍增管电压	-300 V~-450 V	原子化器高度	10 mm~14 mm
灯电流	60 mA~80 mA	空气 1 流量	5.9 L/min~6.1 L/min
积分时间	4 s~5 s	丙烷气流量	200 mL/min~240 mL/min
检测方式	扣背景方式	空气 2 流量	1100 mL/min~1300 mL/min
工作方式	浓度直读		

附录 B
(资料性附录)
精密度数据

B.1 概述

本标准的重复性限值和再现性限值由 10 家实验室合作，按照 ISO 5752-1，ISO 5752-2 和 ISO 5752-6 标准，分别对不同水平浓度镉自然污染物样品进行测试，并对实验数据进行统计分析，表 B.1 统计了实验室间合作测定结果，表 B.2 统计分析方法精密度。

B.2 精密度数据

表 B.1 实验室间协同实验测定结果

参数	土壤				沉积物			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
实验室数目	10	10	10	8	10	10	10	10
参加统计实验室数目	9	9	9	7	9	9	9	9
离群实验室数目	1	1	1	1	1	1	1	1
平均值, m (mg/kg)	0.067	0.108	0.14	0.26	0.17	0.34	2.3	5.6
重复性标准偏差, S_r (mg/kg)	0.0043	0.0053	0.0058	0.0080	0.0072	0.0086	0.0547	0.1110
重复性限, r (mg/kg)	0.0120	0.0148	0.0162	0.0225	0.0202	0.0241	0.1532	0.3109
再现性标准偏差, S_R (mg/kg)	0.0043	0.0063	0.0081	0.0086	0.0111	0.0136	0.1128	0.2448
再现性限, R (mg/kg)	0.0120	0.0177	0.0227	0.0240	0.0311	0.0381	0.3158	0.6854

表 B.2 精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cd	0.066 mg/kg~5.6 mg/kg	$r = 0.0552m + 0.0100$	$R = 0.1240m + 0.0045$