



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

土壤和沉积物 镉的测定

固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法

Soil and sediment—Determination of cadmium—Direct solid sampling

/Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 方法精密度和正确度.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》《中华人民共和国海洋保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中镉的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中镉的固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准附录A为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省生态环境监测中心、河南省生态环境监测和安全中心。

本标准验证单位：北京市生态环境监测中心、长沙市农产品质量监测中心、浙江省农业科学院、武汉理工大学、北京市科学技术研究院资源环境研究所、中科国联湖州质检研究院有限公司、绿城农科检测技术有限公司、北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 镉的测定 固体直接进样/

石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硝酸具有腐蚀性和强氧化性，配制过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中镉的固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中镉的测定。

当取样量为 0.5 mg 时，本标准方法检出限为 0.02 mg/kg，测定范围为 0.08 mg/kg~2.40 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第5部分：沉积物分析
GB/T 32722	土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 442.4	近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测
HJ 494	水质 采样技术指导
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

称取适量土壤或沉积物于样品舟中，导入石墨炉原子化器内，经干燥、灰化、原子化，形成的镉基态原子对 228.8 nm 特征谱线产生选择性吸收，其吸光度值在一定范围内与镉含量成正比。

4 干扰和消除

加入磷酸氢二铵等基体改进剂、提高灰化温度可消除样品基体中氯化物等的干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为蒸馏水或去离子

水。

5.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/ml}$, $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

5.2 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 。

5.3 磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)。

5.4 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ 。

5.5 金属镉粉: 光谱纯。

临用前应放在干燥器中充分干燥 48 h 以上。

5.6 硝酸溶液 I。

硝酸 (5.1) 和水按 1:1 的体积比混合均匀。

5.7 硝酸溶液 II。

硝酸 (5.1) 和水按 1:199 的体积比混合均匀。

5.8 镉标准贮备液: $\rho(\text{Cd})=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1 g (精确至 0.1 mg) 金属镉 (5.3) 用 20 ml 硝酸溶液 I (5.6) 加热至完全溶解, 冷却后用水定容至 1 L, 转入聚乙烯瓶中密封, 可保存 2 a。或使用市售有证标准溶液。

5.9 镉标准中间液: $\rho(\text{Cd})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液 II (5.7) 逐级稀释镉标准贮备液 (5.8), 配制称 10.0 mg/L 的镉标准中间液。转入聚乙烯瓶中密封保存, 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

5.10 镉标准使用液 I: $\rho(\text{Cd})=100 \mu\text{g/L}$ 。

准确吸取 1.00 ml 镉标准中间液 (5.9), 用硝酸溶液 II (5.7) 定容至 100 ml。转入聚乙烯瓶中密封保存, 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.11 镉标准使用液 II: $\rho(\text{Cd})=500 \mu\text{g/L}$ 。

准确吸取 5.00 ml 镉标准中间液 (5.9), 用硝酸溶液 II (5.7) 定容至 100 ml。转入聚乙烯瓶中密封保存, 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.12 磷酸氢二铵溶液: $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.00 g 磷酸氢二铵 (5.2), 用水溶解并定容至 100 ml。4 °C 以下密封冷藏, 可保存 1 a。

5.13 磷酸二氢铵溶液: $\rho(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.00 g 磷酸二氢铵 (5.3), 用水溶解并定容至 100 ml。4 °C 以下密封冷藏, 可保存 1 a。

5.14 硝酸钯溶液: $\rho[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]=1 \text{ g/L}$ 。

称取 0.1 g 硝酸钯, 加 1 mL 硝酸 (5.1) 溶解, 用水定容至 100 ml。也可用水稀释市售的高浓度硝酸钯有证标准溶液配制得到。常温密封, 可保存 1 a。

5.15 氩气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样容器: 聚乙烯或玻璃材质。

6.2 尼龙筛: 孔径 0.075 mm (200 目)、2 mm (10 目)。

6.3 石墨炉原子吸收分光光度计: 配有镉空心阴极灯或具有 228.8 nm 的其他光源。

- 6.4 电子天平：分度值为 0.01 mg 或更优。
- 6.5 样品舟：石墨材质，与石墨炉原子吸收分光光度计石墨管配套。
- 6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 和 GB/T 32722 的相关规定采集和保存,沉积物样品按照 HJ 494、GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关规定采集和保存。

7.2 试样的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），分别按照 HJ/T 166 和 GB 17378.5 的相关要求制备土壤和沉积物样品。土壤样品一份用于测定干物质含量，另一份用于制备试样。沉积物样品一份用于测定含水率，另一份用于制备试样。试样过 200 目（6.2）筛后保存备用。

7.3 水分的测定

土壤样品按照 HJ 613 测定干物质含量，沉积物样品按照 GB 17378.5 测定含水率。

8 分析步骤

8.1 仪器测量条件

不同型号仪器的最佳测量条件不同，可根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态。仪器参考测量条件见表 1。

表 1 仪器参考测量条件

元素	镉 (Cd)
测定波长 (nm)	228.8
灯电流 (mA)	3.0
通带宽度 (nm)	0.5
干燥温度 (°C) /时间 (s)	85/20、115/20、160/15
灰化温度 (°C) /时间 (s)	550/20
原子化温度 (°C) /时间 (s)	1600/6
清除温度 (°C) /时间 (s)	2400/4
原子化阶段内路气流量 (ml/min) *	1350
载气	氩气
定量方法	以峰面积计
背景扣除方式	塞曼、氘灯或其他
注：*原子化阶段内路气流量在分析低质量分数样品时设为零，分析高质量分数样品时设为参考值。	

8.2 标准曲线的建立

8.2.1 参考标准系列溶液的配制

8.2.1.1 低含量标准系列溶液：分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、6.00 ml 和 8.00 ml 镉标准使用液 I（5.10），用硝酸溶液 II（5.7）定容至 50 ml，摇匀，配制成当进样量为 10 μ l 时镉含量为 0 pg、20.0 pg、40.0 pg、80.0 pg、120 pg 和 160 pg 的标准系列溶液。

8.2.1.2 高含量标准系列溶液：分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、8.00 ml 和 12.0 ml 镉标准使用液 II（5.11），用硝酸溶液 II（5.7）定容至 50 ml，摇匀，配制成当进样量为 10 μ l 时镉含量为 0 pg、100 pg、200 pg、400 pg、800 pg 和 1200 pg 的标准系列溶液。

8.2.2 标准曲线的建立

由低浓度到高浓度依次移取 10 μ l 标准系列溶液（8.2.1.1）或（8.2.1.2）、5 μ l 磷酸氢二铵溶液（5.12）于样品舟（6.5）中，送入石墨管内，测量吸光度。以各标准系列溶液的镉含量为横坐标，相应吸光度为纵坐标，建立低含量或高含量标准曲线。

注：根据实际情况也可用土壤和沉积物标准物质建立镉的工作曲线。

8.3 试样测定

称取 0.5 mg 试样（7.2）（精确至 0.01 mg）、移取 5 μ l 磷酸氢二铵溶液（5.12）于样品舟（6.5）中，送入石墨管内，按照与建立标准曲线相同的仪器条件（8.1）进行试样测定。取样量可根据试样中镉质量分数的大小适当调整，推荐范围为 0.2 mg~1.5 mg。

8.4 空白试验

样品舟中不加试样，按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中镉的质量分数按照公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{m - m_0}{m_1 \times w_{dm}} \times 1000 \quad (1)$$

式中： w_1 ——土壤中镉的质量分数，mg/kg；

m ——由标准曲线查得试样中镉的含量，pg；

m_0 ——由标准曲线查得空白试验镉的含量，pg；

m_1 ——称取试样的质量，mg；

w_{dm} ——土壤样品干物质含量，%。

9.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中镉的质量分数按照公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{m - m_0}{m_1 \times (1 - w_{H_2O})} \times 1000 \quad (2)$$

式中： w_2 ——沉积物中镉的质量分数，mg/kg；

m ——由标准曲线查得试样中镉的含量，pg；

m_0 ——由标准曲线查得空白试验镉的含量，pg；

m_1 ——称取试样的质量，mg；

w_{H_2O} ——沉积物样品含水率，%。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数保留与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

8 家实验室分别对镉质量分数为 0.35 mg/kg±0.06 mg/kg、0.13 mg/kg±0.02 mg/kg、0.28 mg/kg±0.03 mg/kg 和 2.5 mg/kg±0.2 mg/kg 的土壤有证标准物质统一样品，镉质量分数为 0.20 mg/kg±0.04 mg/kg 和 0.76 mg/kg±0.03 mg/kg 的沉积物有证标准物质统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 3.1%~11%、4.0%~12%、4.3%~14%、3.6%~12%、5.2%~9.5%和 1.2%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、7.8%、6.8%、4.9%、11%和 7.1%；重复性限分别为 0.09 mg/kg、0.03 mg/kg、0.08 mg/kg、0.60 mg/kg、0.04 mg/kg 和 0.11 mg/kg；再现性限分别为 0.12 mg/kg、0.04 mg/kg、0.09 mg/kg、0.65 mg/kg、0.07 mg/kg 和 0.19 mg/kg。

8 家实验室分别对镉质量分数为 0.11 mg/kg 的环境土壤、0.37 mg/kg 的污染场地土壤、0.06 mg/kg 的河流沉积物和 0.22 mg/kg 的海洋沉积物统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 4.1%~17%、2.2%~7.9%、8.7%~14%和 3.8%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、2.4%、6.8%和 8.2%；重复性限分别为 0.03 mg/kg、0.06 mg/kg、0.02 mg/kg 和 0.06 mg/kg；再现性限分别为 0.03 mg/kg、0.06 mg/kg、0.02 mg/kg 和 0.06 mg/kg。

精密度结果参见附录 A 中表 A.1。

10.2 正确度

8 家实验室分别对镉质量分数为 0.35 mg/kg±0.06 mg/kg、0.13 mg/kg±0.02 mg/kg、0.28 mg/kg±0.03 mg/kg 和 2.5 mg/kg±0.2 mg/kg 的土壤有证标准物质，镉质量分数为 0.20 mg/kg±0.04 mg/kg 和 0.76 mg/kg±0.03 mg/kg 的沉积物有证标准物质统一样品进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-8.6%~11%、-15%~7.7%、-7.1%~9.7%、-1.2%~15%、-20%~

10%和-7.9%~11%，相对误差最终值分别为 $7.0\% \pm 8.2\%$ 、 $5.7\% \pm 10.6\%$ 、 $4.4\% \pm 7.4\%$ 、 $6.1\% \pm 9.0\%$ 、 $9.4\% \pm 12.4\%$ 和 $6.7\% \pm 6.8\%$ 。

正确度结果参见附录 A 中表 A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少做 2 个空白试验，测定结果应低于方法测定下限。分析完高质量分数的样品后，应对样品舟进行反复空烧，直至测定结果低于方法测定下限。

11.2 标准曲线应至少包含 5 个非零含量点，相关系数 ≥ 0.995 。

11.3 每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应进行 1 次标准系列中间点核查，测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制标准曲线。

11.4 每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

11.5 每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个土壤或沉积物标准物质，其测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 25\%$ 以内。

12 注意事项

12.1 对于试样镉含量超出标准曲线测量范围时，应调整仪器参数重新建立标准曲线，或改用其他标准方法进行测试。

12.2 磷酸二氢铵（5.13）、硝酸钡（5.14）等也可做方法的基体改进剂，实验室可根据实际情况验证有效后使用。

附 录 A
(资料性附录)
方法精密度和正确度

A.1 精密度

8 家实验室对不同类型的土壤和沉积物统一样品中的镉进行了测定，方法的重复性限和再现性限等精密度指标见表 A.1。

表 A.1 土壤和沉积物方法精密度汇总数据

样品类型	样品编号	测定平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
土壤	标样 1	0.36	3.1~11	8.1	0.09	0.12
	标样 2	0.12	4.0~12	7.8	0.03	0.04
	标样 3	0.28	4.3~14	6.8	0.08	0.09
	标样 4	2.64	3.6~12	4.9	0.60	0.65
	实际样品 1	0.11	4.1~17	6.9	0.03	0.03
	实际样品 2	0.37	2.2~7.9	2.4	0.06	0.06
沉积物	标样 1	0.19	5.2~9.5	11	0.04	0.07
	标样 2	0.76	1.2~12	7.1	0.11	0.19
	实际样品 1	0.06	8.7~14	6.8	0.02	0.02
	实际样品 2	0.22	3.8~14	8.2	0.06	0.06
注 1：实际土壤样品编号。1：环境土壤；2：污染场地土壤。						
注 2：实际沉积物样品编号。1：河流沉积物；2：海洋沉积物。						

A.2 正确度

8 家实验室对不同类型的土壤和沉积物有证标准物质中的镉进行了测定，方法的正确度数据见表 A.2。

表 A.2 土壤和沉积物方法正确度汇总数据

样品类型	样品编号	标准值 (mg/kg)	测定 均值 (mg/kg)	相对误差 范围 (%)	相对误差 均值 (%)	相对误差 最终值 (%)
土壤	标样 1	0.35±0.06	0.36	-8.6~11	7.0	7.0±8.2
	标样 2	0.13±0.02	0.12	-15~7.7	5.7	5.7±10.6
	标样 3	0.28±0.03	0.28	-7.1~9.7	4.4	4.4±7.4
	标样 4	2.5±0.2	2.64	-1.2~15	6.1	6.1±9.0
沉积物	标样 1	0.20±0.04	0.19	-20~10	9.4	9.4±12.4
	标样 2	0.76±0.03	0.76	-7.9~11	6.7	6.7±6.8