

《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（征求意见稿）》

编制说明

《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》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：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

项目统一编号：2020-L-64

承担单位：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

编制组主要成员：季海冰、路新燕、刘劲松、王静、刘丹、
刘铮铮、陆佳锋、方婷轩、余磊、李贝

国家环境分析测试中心技术管理负责人：陈春榕、杜祯宇

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	2
2.1	镉的环境危害	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	3
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2	国内相关分析方法研究	8
3.3	文献资料调研结果	11
3.4	干扰及其消除的研究	13
3.5	仪器市场调研	14
4	标准制订的基本原则和技术路线	21
4.1	标准制订基本原则	21
4.2	标准制订的技术路线	22
5	方法研究报告	23
5.1	方法研究的目标	23
5.2	方法原理	23
5.3	试剂和材料	24
5.4	仪器和设备	25
5.5	样品	26
5.6	分析步骤	26
5.7	结果计算与表示	39
5.8	方法检出限和测定下限	40
5.9	方法精密度测试数据	41
5.10	方法正确度测试数据	42
5.11	质量保证和质量控制	51
6	方法比对	53
7	方法验证	54
7.1	方法验证	54
7.2	方法验证过程	55
7.3	方法验证结论	55
8	与开题报告的差异说明	56
9	参考文献	57
	附件一 方法验证报告	62

《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（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020年10月生态环境部发布《关于开展《海洋微塑料监测技术规范》等35项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号），下达了编制《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》标准的制订任务，项目统一编号为：2020-L-64。该标准列入2020年第二批绿色通道标准项目计划，承担单位为浙江省生态环境监测中心，参与单位为河南省生态环境监测和安全中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019年8月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成立了标准编制组，共同着手标准制订的前期工作。编制组填写了生态环境监测标准制订建议表，就标准编制工作大纲、编制分工和进度计划等进行了研讨部署。编制组成员中包括有分析工作经验和标准制修订工作经验的同志。

1.2.2 工作调研及资料查询

2019年8月，根据国家生态环境标准制订工作管理办法的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国内外相关的环境质量标准、污染物排放标准和分析方法标准等，在充分分析和借鉴现有技术的基础上，确定了标准制订的技术路线和主要研究内容。

1.2.3 开展实验研究工作、组织方法验证、编写标准文本和编制说明征求意见稿

2019年9月，标准编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）标准制订和技术路线设计要求，开展了细致的方法条件试验。根据实验结果，对方法检出限、精密度和准确度等重要技术指标进行了表征。同年10月至11月，选取了6家通过检验检测机构资质认定、具备验证条件且覆盖全国代表性地理区域的实验室，按照设计的验证方案开展了标准的方法验证工作。同年11月底，汇总相关验证数据，对数据的合理性进行验证后编写完成了验证汇总报告、方法标准文本及其编制说明征求意见稿初稿。

2020年12月生态环境部发布了《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）。针对标准修订的内容，编制组在原版基础上对相关术语进行了修改，增加了分析方法标准制修订技术路线、方法比对等内容，修正了正确度的概念。根据最新要求，补充了方法比对试验，并对方法的标准文本及其编制说明进行了修改。

2021年7月~2023年7月根据生态环境部环境标准研究所的修改意见，先后多次对标准

准文本和编制说明进行文字性修改。2023年8月生态环境部环境标准研究所组织了征求意见稿会前专家函审。根据专家意见，补充了检测了环境土壤、污染土壤、水系沉积物、近岸海洋沉积物和深海海洋沉积物等多种环境类型试样，验证基体对方法准确度的影响。同时针对参加验证仪器生产厂家个数过少以及样品取样量小、代表性不强等问题，补充2家仪器品牌。同时抽取了一批次实验室正在进行的场地调查土壤样品进行了精密度实验。

2024年9月18日，编制组组织召开了标准技术研讨会。根据专家意见，补充高含量校准曲线不同质量分数水平的正确度和精密度方法验证和海洋沉积物实际样品检测数据，并修改了标准文本中方法检出限、干扰消除、空白试样等章节的文字表述。

1.2.4 组织专家召开征求意见稿技术审查会

2025年3月标准技术管理部门变更为国家环境分析测试中心，组织、通过了第2次专家函审，编制组提请召开技术审查会。2025年5月16日，生态环境部生态环境监测司组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。专家听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组通过了标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见和建议：

1、进一步完善进样方式，细化操作步骤，明确校准曲线绘制方式；

2、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

根据会上专家意见，标准名称修改为《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》。修改标准文本和编制说明中进样方式的描述，细化操作步骤；增加采用土壤和沉积物固体标准物质绘制工作曲线、硝酸钡和磷酸二氢铵基体改进剂的浓度及其配制过程等内容，并根据 HJ 168—2020 和 HJ 565—2010 的相关要求对标准文本和编制说明进行修改和完善。

2 标准制订的必要性分析

2.1 镉的环境危害

2.1.1 镉的基本理化性质

镉，化学符号 Cd，原子序数 48，原子量 112.41，在元素周期表中位于第五周期 IIB 族。镉为银白色有光泽的金属，熔点 320.9℃，沸点 765℃，密度 8650 kg/m³。镉有韧性和延展性，在潮湿空气中缓慢氧化并失去金属光泽，加热时表面会形成棕色的氧化物层。若加热至沸点以上，会产生氧化镉烟雾。镉的氧化态为+1、+2。高温下镉与卤素反应激烈，形成卤化镉。也可与硫直接化合，生成硫化镉。氧化镉和氢氧化镉的溶解度都很小，它们溶于酸，但不溶于碱。镉在地壳中质量分数很低，主要呈硫镉矿形式；也有少量存在于锌矿中，是锌矿冶炼时的副产品。镉的世界储量估计为 900 万吨。亚洲是全球最大的初级镉金属产区，以中国、韩国、日本为主。镉的用途广泛，可与其他金属配对制成具有优良性能的合金，可用于对钢、铁、铜、黄铜和其他金属的电镀，也可用于制造体积小、容量大

的电池。镉的化合物还被大量用于生产颜料和荧光粉。硫化镉、硒化镉、碲化镉可用于制造光电池。

2.1.2 镉的环境危害

镉是动植物非必需的有毒元素。镉的毒性很大，会对呼吸道产生刺激，长期暴露会造成嗅觉丧失症、牙龈黄斑或渐成黄圈。镉化合物不易被肠道吸收，但经呼吸被体内吸收，积存于肝或肾脏造成危害，尤以对肾脏损害最为明显。镉还会导致骨质疏松和软化。日本报道因摄食被镉污染的水源引起的一种慢性镉中毒称为“痛痛病”。临床表现为背和腿疼痛、腹胀和消化不良，严重患者发生多发性病理性骨折，严重影响患者的劳动能力和生活质量。相关的流行病学研究还提示慢性镉中毒患者可能出现神经系统、免疫系统、生殖系统损害，以及肿瘤的高发。镉对土壤的污染，主要通过两种形式，一是工业废气中的镉随风向四周扩散，经自然沉降，富积于工厂周围土壤；另一种是使用含镉的工业废水灌溉农田，使土壤受到镉的污染。历史上镉污染事件时有发生。最著名的是1930年~1960年日本富山县神通川流域的耕地和水源受炼锌厂排放的含镉废水污染，导致当地大量居民得了痛痛病。2004年广东惠州两家电池厂员工共177名职工被查出血镉、尿镉超标，2人镉中毒。2009年湖南浏阳市镇头镇长沙湘和化工厂生产次氧化锌和硫酸锌，没有建设完善的排污设施导致超标排放含镉废水，造成镉污染。2012年1月广西龙江河遭泄漏的镉污染，波及河段约300公里。2013年广州餐饮环节食品抽检，四五成的湖南大米和米制品被检出镉超标。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 国内相关质量标准和评价标准

镉是我国实施排放总量控制的污染物指标之一。为了配套环境管理的需要，我国制订了一系列的质量标准和评价标准，其中土壤和沉积物相关的标准包括：

《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018），规定了农用地土壤污染风险筛选值和管制值，涉及镉元素^[1]；

《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600—2018），规定了保护人体健康的建设用地土壤污染风险筛选值和管制值，涉及镉元素^[2]；

《食品农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332—2006），规定了以土壤为基质种植食用农产品产地的土壤环境质量标准限值，涉及镉元素^[3]；

《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333—2006），规定了以土壤为基质种植温室蔬菜产地温室内土壤的环境质量标准限值，涉及镉元素^[4]；

《海洋沉积物质量》（GB 18668—2002），规定了海域各类使用功能的沉积物质量标准限值，涉及镉元素^[5]；

《农用污泥污染物控制标准》（GB 4284—2018），规定了城镇污水处理厂污泥农用时的污染物控制指标，以及取样、检测、监测方法，适用于城镇污水处理厂污泥应用于耕地、园地和牧草地时的污染控制，涉及镉元素^[6]。

上述各标准的镉限值见表1~表6。

表 1 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）

单位：mg/kg

项目		风险筛选值（表 1）				分析方法（表 4）
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5	
镉	水田	0.3	0.4	0.6	0.8	石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141 ^[7]
	其他	0.3	0.3	0.3	0.6	
项目		风险管制值（表 3）				分析方法（表 4）
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5	
镉		1.5	2.0	3.0	4.0	石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141 ^[7]

表 2 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》

（GB 36600—2018 表 1）

单位：mg/kg

项目	筛选值		管制值		分析方法
	第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地	
镉	20	65	47	172	石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141 ^[7]

表 3 《食品农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332—2006 表 1） 单位：mg/kg

项目		pH 值<6.5	pH 值 6.5~7.5	pH 值>7.5	分析方法
总镉	水作、旱作、果树等≤	0.30	0.30	0.60	石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141 ^[7]
	蔬菜 ≤	0.30	0.30	0.40	

表 4 《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333—2006 表 1） 单位：mg/kg

项目	评价指标限值			分析方法
	pH 值<6.5	pH 值 6.5~7.5	pH 值>7.5	
总镉≤	0.30	0.30	0.40	石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141 ^[7]

表 5 《海洋沉积物质量》（GB 18668—2002） 单位：mg/kg

项目	指标			分析方法
	第一类	第二类	第三类	
镉≤	0.50	1.50	5.00	无火焰原子吸收分光光度法、火焰原子吸收分光光度法 GB 17378.5 ^[8]

表 6 《农用污泥污染物控制标准》（GB 4284—2018 表 1） 单位：mg/kg

项目	污染物限值		分析方法
	A 级 污泥产物	B 级 污泥产物	
总镉<	3	15	石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141、

			常压消解后原子吸收分光光度法、常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法、微波高压消解后原子吸收分光光度法、微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法 CJ/T 221 ^[9]
--	--	--	---

2.2.2 其他国家和地区相关标准和限值

欧盟将镉列为高危害有毒物质和可致癌物质并予以规管；美国环境保护署限制排入湖、河、弃置场和农田的镉量并禁止杀虫剂中含有镉。国外的土壤环境质量标准多数针对建设用地，主要目标是保护人体健康和地下水安全；少数针对农用地，保护对象是人体健康和生态环境、农产品质量安全和作物生产等，主要基于人体健康风险和生态风险评估方法来制订。主要环境质量标准限值见表 7~9。

表 7 欧洲各国镉土壤环境质量标准 单位：mg/kg

指标	德国	奥地利	比利时	捷克	荷兰	斯洛伐克
参考值	0.2	0.3	0.2	0.5	0.8	0.8
警示值	0.5	2	3	10	0.8	5
干预值	1.1	10	30	20	12	20

表 8 加拿大土壤环境质量标准 单位：mg/kg

项目	农业用地		居住和公园用地		商业用地		工业用地	
	砂土	粘土	砂土	粘土	砂土	粘土	砂土	粘土
镉	1.4		10		22		22	

表 9 澳大利亚土壤环境质量标准 单位：mg/kg

项目	健康调查值				生态调查值	背景值
	A	D	E	F		
镉	20	80	40	100	3	1

2.2.3 生态环境管理重点工作涉及镉的监测要求

《“十三五”生态环境保护规划》中要求加大重金属污染防治力度，强化涉重金属工业园区和重点工况企业的重金属污染物排放及周边环境中的重金属监测。《“十四五”生态环境监测规划》中要求立足能力提升，紧紧围绕现代化生态环境治理体系建设目标，系统谋划生态环境体系改革创新，健全监测与评价体系，夯实基础能力、锻造铁军先锋，加快实现生态环境监测现代化。制订固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中的镉，检出限可满足我国土壤和沉积物环境风险管控标准中镉的测定要求。标准的实施对丰富镉的测试方法、加强土壤和沉积物重金属镉的生态环境质量保护能力、提高我国生态环境管理水平具有十分重要的意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外相关分析方法的特点、应用情况及发展趋势

国际上土壤重金属和沉积物中镉的检测技术已十分成熟。常用的检测方法主要包括原子吸收分光光度法（AAS）、原子荧光法（AFS）、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、X 射线荧光光谱法等，已颁布的相关检测标准汇总见表 10。

表 10 国外土壤和沉积物中元素的分析方法标准

国家/地区	标准编号	标准名称	方法检出限/浓度范围
ISO/TS	17073:2013(E)	土壤质量—王水和硝酸溶解液中痕量元素的测定—石墨炉原子吸收光谱法 ^[10]	/
ISO	22036:2008(E)	土壤质量—土壤提取物中痕量元素的测定—ICP-AES 法	镉等 34 个元素，镉：1 $\mu\text{g/L}$ ^[11]
ISO/TS	16965:2013(E)	土壤质量—痕量元素的测定 ICP-MS 法	0.1 mg/kg ^[12]
US EPA Method	6200	便携式 X-射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中元素的含量	含铅、镉在内 26 种元素 镉检出限：100 mg/kg ^[13]
US EPA Method	6010C	电感耦合等离子体发射光谱法	镉：2.3 $\mu\text{g/L}$ ^[14]
US EPA Method	7000B	火焰原子吸收分光光度法	镉：0.005 mg/L ^[15]
US EPA Method	7010	石墨炉原子吸收分光光度法	镉：0.1 $\mu\text{g/L}$ ^[16]
US EPA Method	6020C	电感耦合等离子体质谱法 ^[17]	/
BS ISO	7755-3.13:1998	土壤质量—化学方法—土壤王水萃取液中镉、铬、钴、铜、铅、锰、镍和锌含量测定—火焰和电热原子吸收分光光度法	0.5 mg/kg ^[18]
BS ISO	13196:2015	土壤质量—手持式或便携式能量色散 X 射线荧光法测定过筛土壤中元素	0.5 mg/kg ~60 mg/kg ^[19]
DIN CEN/TS	16170:2017	污泥、处置后生物废物和油—元素的测定 ICP-OES 法	铜锌镉等 67 个元素 0.1 mg/kg ~2.0 mg/kg ^[20]
DIN CEN/TS	16171:2017	污泥、处置后生物废物和油—元素的测定 ICP-MS 法	铜锌镉等 38 个元素 7 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ ^[21]
DIN CEN/TS	16172:2013	污泥、处置后生物废物和油—元素的测定 GF-AAS 法 ^[22]	/
DIN CEN/TS	16188:2012	污泥、处置后生物废物和油—土壤王水和硝酸消解液中元素的测定—火焰原子吸收分光光度法 ^[23]	/

注：“/”表示标准中未列出。

样品的前处理过程对检测结果的准确性至关重要。合适的前处理方法不仅要求能够准确、高效地分离出待测目标，而且还能去除样品基体中的干扰物质。国际上土壤和沉积物中金属的前处理方法标准见表 11。由表可见，各国关于土壤和沉积物中镉等重金属的前处

理方法绝大部分是将样品进行消解，以液态形式上机检测。消解方法以酸溶法为主、碱熔法为辅。碱熔法分解土样具有分解能力强、熔融物易于浸取、省时、简便等优点；但存在高纯试剂不易获得、制成的试样盐分高、粘度大、易堵塞喷雾器等一些难以解决的问题。因此，除个别元素（如 Si、Al 等）外，大多数情况一般都以酸溶法进行消解。酸溶消解方式包括电热板、石墨块、微波、马弗炉加热、振荡、超声波提取等。根据溶样的程度又可分为全量消解和非全量消解两种。国际各国元素的环境标准基本是评价其王水提取态浓度，因此美国、英国、德国和加拿大等常规工作均采用王水法进行非全量消解。仅少数国家、地区组织如美国环境保护署（US EPA）、国际标准化组织（ISO）、美国材料与试验协会（ASTM）建立了全量消解方法。

表 11 国外土壤和沉积物金属元素主要的前处理方法

国家/组织	标准编号	标准名称	消解方式	消解体系	备注
ISO	14869-1:2001 (E)	土壤质量—元素全量消解法—第一部分：氢氟酸和高氯酸消解	电热板	氢氟酸-高氯酸 ^[24]	全量
BS ISO	14869-3:2017	土壤质量—元素全量消解法—第三部分：加压微波氢氟酸、盐酸和硝酸消解	微波	氢氟酸-盐酸-硝酸 ^[25]	全量
US EPA Method	3050B	沉积物、污泥和土壤的酸消解法	电热板	硝酸-盐酸 ^[26]	/
US EPA Method	3051	沉积物、污泥、土壤和油的微波辅助酸消解法	微波	硝酸 ^[27]	/
US EPA Method	3052	微波辅助消解硅土和有机质样品	微波	硝酸-氢氟酸-过氧化氢 ^[28]	全量
ASTM	D4698-92 (2013)	土壤和沉积物中金属全量消解标准方法	马弗炉 电热板	方法 A：偏硅酸锂-四硅酸锂熔融法 方法 B：硝酸-氢氟酸-高氯酸 ^[29]	全量
ISO	11466:1995 (E)	土壤质量—痕量元素王水消解法	加热回流装置	王水 ^[30]	/
ISO	12914:2012 (E)	土壤质量—元素的测定 微波辅助王水消解法	微波	王水 ^[31]	/
BS EN	13650:2001	土壤改良剂和栽培基质中元素的王水消解法	加热回流装置	王水 ^[32]	/
BS EN	16174:2012	污泥、处理后生物废物和油—土壤王水消解液中元素的测定	电热板	王水 ^[33]	
DIN CEN/TS	16188:2012	污泥、处置后生物废物和油—土壤王水和硝酸消解液中元素的测定—火焰原子吸收分光光度法	电热板	王水 ^[23]	/
BS EN	16173:2012	污泥、处置后生物废物和油—土壤硝酸消解液中元素的测定	电热板	硝酸 ^[34]	/
ISO	16729:2013 (E)	土壤质量—元素的硝酸消解	微波	硝酸 ^[35]	/
BS ISO	17586:2016 (E)	土壤质量—痕量元素的稀硝酸提取	振荡	0.43 mol/L 硝酸 ^[36]	/
ASTM	D3974-09 (2023)	萃取沉积物中痕量元素的	电热板	方法 A：硝酸-盐	/

国家/组织	标准编号	标准名称	消解方式	消解体系	备注
		标准实施规程	振荡	酸; 方法 B: 盐酸 ^[37]	
ASTM	D5258-02 (2013)	使用密闭式微波炉加热法 从沉淀物中酸萃取元素的 标准实施规程	微波	硝酸 ^[38]	/
ASTM	E1726-01 (2009)	土壤中铅的电热板消解	电热板	硝酸-过氧化氢 ^[39]	/

对土壤和沉积物进行溶样处理虽然有消除基体干扰的优点，但在处理过程存在消解时间长、所用的腐蚀性试剂对操作人员造成健康损害和环境污染，且有样品沾污和损失的潜在风险等诸多问题。为解决这些问题，固体直接进样分析技术应运而生。目前国际上固体直接进样分析元素类的检测方法有《固体和液体中汞的测定 热分解汞齐化原子吸收分光光度法》（US EPA Method 7473）^[40]、《环境悬浮颗粒金属的测定 XRF 法》（US EPA IO-3.3）^[41]、《土壤质量 手持式或便携式能量色散 X 射线荧光法测定过筛土壤中元素》（BS EN ISO 13196—2015）^[19]等，其中 BS EN ISO 13196—2015 规定了采用 XRF 设备测定土壤中镉的方法。目前尚无固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中镉的标准方法颁布。

3.1.2 国外相关分析方法与本方法标准的关系

本标准方法采用固体直接进样结合石墨炉原子吸收分光光度法制订土壤和沉积物中镉的标准分析方法。石墨炉原子吸收分光光度法分析镉存在严重的基体干扰，标准方法在研制过程参考了 ISO/TS 17073 基体干扰相关内容，试验加入磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、硝酸钡、硝酸钡—硝酸镁混合溶液等基体改进剂对样品基体干扰的抑制作用。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况与发展趋势

国内生态环境监测行业已经建立了一套成熟、完善的土壤和沉积物中元素的监测方法标准体系。土壤样品采集、制备和保存方法标准为《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166—2004）^[42]和《土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南》（GB/T 32722—2016）^[43]。从地域来分，沉积物主要分海洋沉积物和陆地沉积物两大类，海洋沉积物样品采集和保存方法标准为《海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3—2007）^[44]和《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 442.4—2020）^[45]；地表水沉积物样品采集和保存方法标准为《水质 采样技术指导》（HJ 494—2009）^[46]；海洋沉积物送至实验室后按照《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）^[47]进行制备。同国外一样，国内土壤和沉积物中元素分析方法也包括原子吸收法（AAS）、原子荧光法（AFS）、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、X 射线荧光光谱法等，主要分析方法标准汇总见表 12。

表 12 国内土壤和沉积物中元素的分析方法标准

标准编号	标准名称	方法检出限/浓度范围
------	------	------------

GB/T 17140—1997	土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法	称取 0.5 g 样品，定容至 50 ml 时，镉：0.05 mg/kg ^[48]
GB/T 17141—1997	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	称取 0.5 g 样品，定容至 50 ml 时，镉：0.01 mg/kg ^[7]
GB/T 20260—2006	海底沉积物化学分析方法 第 10 节：微量、痕量成分分析 电感耦合等离子体质谱法	镉：0.17 mg/kg~0.70 mg/kg ^[49]
GB 17378.5—2007	海洋监测规范 第 8 节：无火焰原子吸收分光光度法、火焰原子吸收分光光度法	曲线测量范围：0.01 mg/L~0.05 mg/L、0.5 μg/L~2.5 μg/L
GB/T 22105—2008	土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法	不包含镉 ^[50]
GB/T 14506.30—2010	硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分：44 个元素量测定	镉：检出限 0.02 mg/kg，测量范围 0.02 mg/kg ~20 mg/kg ^[51]
HJ 803—2016	土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取—电感耦合等离子体质谱法	镉：0.07 mg/kg（电热板法） 0.09 mg/kg（微波消解法） ^[52]
HJ 1315—2023	土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法	取样量 0.1g，定容体积为 50 ml 时，镉：0.03 mg/kg ^[53]
HJ 491—2019	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	不包含镉 ^[54]
HJ 1080—2019	土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	不包含镉 ^[55]
HJ 737—2015	土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	不包含镉 ^[56]
HJ 680—2013	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法	不包含镉 ^[57]
HJ 923—2017	土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法	汞：0.2 μg/kg ^[58]
HJ 780—2015	土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	不包含镉 ^[59]
HJ 974—2018	土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法	不包含镉 ^[60]
DZ/T 0279.1—2016	区域地球化学样品分析方法第 1 部分：三氧化二铝等 24 个成分量测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法	不包含镉 ^[61]
DZ/T 0279.5—2016	区域地球化学样品分析方法第五部分：镉量测定 电感耦合等离子体质谱法	称取 0.1g 样品，定容至 50 ml 时，镉：0.021 mg/kg ^[62]
DZ/T 0279.18—2016	区域地球化学样品分析方法第十八部分：镉量测定 石墨炉原子吸收光谱法	称取 0.25g 样品，定容至 25ml 时，镉：0.05 mg/kg ^[63]
DZ/T 0279.33—2016	区域地球化学样品分析方法第三十三部分：镧、铈等 15 个稀土元素量测定 碱熔-离子交换—电感耦合等离子体发射光谱法	不包含镉 ^[64]
NY/T 4433—2023	农田土壤中镉的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法	以取样量为 0.1g 计，方法检出限为 0.001 mg/kg ^[65] 。
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	以取样量为 0.1g 计，方法定量限为 0.003 mg/kg，测定范围为 0.003 mg/kg~2.0 mg/kg ^[66] 。
DB 43/T 2637—2023	土壤中总镉的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法	以取样量为 0.1g 计，方法检出限为 0.001 mg/kg，测样浓度范围为 0.005 mg/kg~2.0 mg/kg ^[67] 。

查阅相关标准，国内土壤和沉积物中金属常见前处理方法见表 13。在 2015 年之前，国内元素类分析方法普遍采用酸化溶样为液态后再进行检测的方式，也建立了碱熔消解方法。与国外不同，国内土壤和沉积物环境标准控制限值均建立在对各元素总量毒性的研究基础上，因此标准的前处理方法基本以全量消解法为主。消解方式主要包括电热消解、微波消解、密闭罐式常压消解等。溶样试剂绝大多数采用盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸或硝

酸—氢氟酸—高氯酸混酸体系，少数使用了硝酸—氢氟酸、硝酸—高氯酸、硝酸—氢氟酸—双氧水等。对于易生成氯化物的元素如汞、砷、硒、锑、铅等，一般采用王水提取法。

对土壤和沉积物进行溶样处理虽然有消除基体干扰的优点，但长时间的前处理过程已经成为限制国内重金属检测工作提质增效的瓶颈。近些年固体进样逐渐成为检测技术领域发展的方向。2015年起环境行业主管部门先后颁布了采用 XRF 法直接测定土壤和沉积物固体粉末中 32 种无机元素（不包括镉）、催化热解—冷原子吸收分光光度法直接测定土壤和沉积物中总汞等标准方法；地质行业颁布了粉末压片—X 射线荧光光谱法测定区域地球化学样品中 24 个元素(不包含镉)标准方法。2020 年之后陆续颁布了有关固体进样原子吸收分光光度法直接测土壤和沉积物中镉的团体、地方和行业标准，包括 2020 年 3 月中国分析测试协会颁布的《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》（T/CAIA/SH015—2021），2023 年 6 月湖南省市场监督管理局颁布的《土壤中总镉的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法》（DB 43/T 2637—2023）和 2023 年 12 月农业农村部颁布的《农田土壤中镉的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法》（NY/T 4433—2023）。三个标准的原理均为将过 0.15 mm 筛的适量土壤粉末样直接导入电热蒸发器后热解释出镉送入氢火焰中原子化，对镉原子 228.8 nm 特征谱线产生吸收，在一定范围内吸收强度与镉的含量呈正比，以镉标准溶液建立标准曲线进行定量分析。标准方法检出限满足现行土壤和沉积物环境质量控制要求。

表 13 国内土壤和沉积物金属元素主要前处理方法

标准编号	分析方法	消解方式	消解体系	备注
GB/T 17140—1997	KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法	电热板	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
GB/T 17141—1997	石墨炉原子吸收分光光度法	电热板	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
GB/T 20260—2006	电感耦合等离子体质谱法	电热板	硝酸—氢氟酸	全量
GB 17378.5—2007	无火焰原子吸收分光光度法 火焰原子吸收分光光度法	电热板	硝酸—高氯酸	全量
GB/T 14506.30—2010	电感耦合等离子体质谱法	烘箱+电热板+烘箱	硝酸—氢氟酸	全量
GB/T 22105.1—2008、GB/T 22105.2—2008	原子荧光法	水浴锅	（1+1）王水	全量
GB/T 22105.3—2008	原子荧光法	电热板	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
HJ 491—2019	火焰原子吸收分光光度法	电热板、石墨消解法、微波	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
HJ 1080—2019	石墨炉原子吸收分光光度法	电热板、微波	硝酸—氢氟酸—双氧水	全量
HJ 737—2015	石墨炉原子吸收分光光度法	电热板、微波	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
HJ 803—2016	电感耦合等离子体质谱法	电热板、微波	盐酸—硝酸（王水）	/
HJ 1315—2023	电感耦合等离子体质谱法	电热板消解、微波或其他	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
HJ 680—2013	原子荧光法	微波	王水	全量

标准编号	分析方法	消解方式	消解体系	备注
HJ 923—2017	催化热解—冷原子吸收分光光度法	不消解、粉末进样	/	全量
HJ 832—2017	微波消解法	微波	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
HJ 780—2015	X 射线荧光光谱法	不消解、粉末压片进样	/	全量
NY/T 1613—2008	火焰、石墨炉原子吸收分光光度法	电热板	王水 ^[68]	/
NY/T 4433—2023	电热蒸发原子吸收光谱法	不消解、粉末进样	/	全量
DZ/T 0279.5—2016	电感耦合等离子体质谱法	电热板	硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
DZ/T 0279.18—2016	石墨炉原子吸收光谱法	电热板	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸	全量
DZ/T 0279.1—2016	X 射线荧光光谱法	不消解、粉末压片进样	/	全量
T/CAIA/SH015—2021	电热蒸发原子吸收光谱法	不消解、粉末进样	/	全量
DB 43/T 2637—2023	电热蒸发原子吸收光谱法	不消解、粉末进样	/	全量

3.2.3 国内相关分析方法与本方法标准的关系

我国土壤中重金属和沉积物中元素的标准方法体系已十分全面和成熟，本方法标准中样品采集、运输、保存和制备依据现行的 GB 17378.3、GB 17378.5、HJ 442.4、HJ 494 和 HJ/T 166 执行。分析方法仪器检测技术内容参考 GB/T 17141 研制，并增加质量保证和质量控制相关内容。考虑到石墨炉法线性范围窄的特点，本方法标准参照 HJ 923、NY/T 4433，建立高、低含量 2 条标准曲线。固体进样技术要求为本方法的重点研制内容，标准参照 HJ 923 对固体进样取样量进行试验，确保方法性能，使其满足现行检测质量要求。

3.3 文献资料调研结果

与溶液分析技术相比，固体样品分析具有简化样品预处理过程、缩短分析时间、避免在前处理过程中可能发生的损失、避免腐蚀性试剂的使用等优点。固体进样技术主要分成固体直接进样和悬浮物进样两种。前者为固体样品直接进仪器进行检测；后者又称为浆液进样，是在悬浮剂存在下载液体介质内通过搅拌或超声波作用将粉末固体样品制成悬浮液，然后将悬浮液直接引入电热原子化器进行检测，结合了固体进样和液体进样的优点。自 1971 年第一台商业化原子化器固体进样仪问世以来，固体进样技术在国内环境、食品、地质、生物和临床样品分析中得到越来越广泛的应用。徐子优^[69]使用持久性化学改进剂 Ir 对石墨管进行涂层处理，优化灰化温度为 500 ℃，原子化温度为 1300 ℃，取样量为 0.1~1.0 mg，固体直接进样石墨炉原子吸收光度法对环境土壤样品中镉进行测定。结果表明，方法检出限为 0.00266 ng，相对标准偏差 RSD≤10%，方法的准确度和精密度能满足环境土壤测试方法的要求。该法被应用于 2012 年北京农村土壤污染状况调查中镉的检测。苏补拽等^[70]采用固体直接进样法测定了内蒙古呼和浩特武川地区的土壤中铅，取样量为 0.2~2 mg，加入磷酸二氢铵为基体改进剂，提高灰化温度以消除基体干扰。以铅液体标准溶液建立标

准曲线,测定样品加标回收率范围为 92.0%~102.0%,精密度范围为 5.7%~8.4%,结果令人满意。季海冰^[71]采用固体直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤和沉积物中的镉,重点研究了样品的粒径、取样量和基体干扰对方法的影响。结果表明样品的粒径越细,测定结果的精密度越好。200 目粒径可达到满意的精密度结果,这与目前市售土壤和沉积物标准物质的粒径是一致的。样品的取样量范围建议为 0.2 mg~3.0 mg。土壤中常见的氯化镁、硝酸镁对测定有一定的干扰。该法测定土壤和沉积物样品的精密度范围为 2.4%~8.5%,标准土壤测定的相对误差范围为-17.5%~9.6%,结果准确可靠、操作简单、快速,相较于湿法消解,具有明显的技术优势。姜欣^[72]建立了固体进样石墨炉原子吸收法、测定污水厂污泥中铅镉的方法,以 1% (m/v) 磷酸二氢铵为基体改进剂,铅和镉的灰化温度设为 900 °C、700 °C,原子化温度均为 1700 °C,样品无需消解,直接通过石墨舟进样检测。该法测定污泥中铅和镉的检出限分别为 1.5 mg/kg 和 0.05 mg/kg。监测结果与湿法结果无显著性差异。汪素萍^[73]采用固体直接进样石墨炉原子吸收分析技术测定了鸡饲料中的锌和钴、杉针中的铅、食物中的铜和锰、蚌类组织中的铜、土壤中的砷和铬、麦粉中的镉和奶粉中的铁,结果表明固体直接进样技术特别适用痕量分析和易挥发元素、易被吸附元素的分析。孙普兵等^[74]建立了固体直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装纸中铅、镉的方法,测定 μg 和 mg 级固体样品的精密度在 3.3%~10.6%之间,铅、镉的检出限为 0.002 ng/ml 和 0.001 ng/ml。徐鹏等^[75]以 0.05%Pd(NO₃)₂+0.025%Mg(NO₃)₂ 作为基体改进剂,采用固体进样结合石墨炉原子吸收光谱技术对土壤中的镉含量进行了测定。国家标准物质测试结果与标准值相吻合,方法精密度优于 7.0%。镉方法检出限为 0.005 ng。

目前国外未颁布固体进样石墨炉原子吸收法直接测定土壤、沉积物中镉的国家或行业标准方法,但自上个世纪 70 年代起,固体进样结合石墨炉原子吸收法直接测定固体样品中元素的文献就开始陆续发表。Chakrabarti C L 等^[76]以氘灯扣背景,采用固体进样结合石墨炉原子吸收技术直接测定了 NBS 牛肝标准品中的铜、锌、铅、钴、铁和镉。重点讨论了平台石墨管和非平台石墨管对检测结果的影响,结果表明两者对测定结果无影响,但使用平台石墨管可有效提高测量精度。同时该文提出加入足够浓度的基体改进剂(NH₄)₂SO₄与镉生成高沸点的 CdSO₄,可比不加基体改进剂时提高镉的灰化温度 50~150 °C,在该灰化温度下更有利于去除基体的干扰。Reyes M N 等^[77]使用固体进样结合原子吸收分析粘稠植物油样,采用微量分析天平准确称取 0.5 mg 油样置于样品舟中,推入原子化器正确位置,测定油中镍和铜。使用标准水溶液建立分析曲线校正,线性范围分别是 20 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 和 25 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$,铜和镍的检出限分别是 0.001 $\mu\text{g/g}$ 和 0.002 $\mu\text{g/g}$,测量精密度优于 5%。Rodrigues L F 等^[78]采用固体直接进样石墨炉技术直接测定氧化铝基催化剂中镉、铜和铅,方法检出限分别是 0.2 ng/g, 22 ng/g 和 1.2 ng/g,比溶液进样的检出限改善达 20 倍。Detcheva A 等^[79]采用固体进样原子吸收法测定了海产品中汞、镉、锰、铅和锡,方法检出限范围为 0.0013 ng~0.07 ng, RSD 均小于 2%,分析标准物质标准值与测定值一致,在少数情况误差超过 10%,但置信区间重叠。M. Resano 等^[80]使用水性标准溶液,通过优化温度程序、添加基体改进剂、选择合适的样品取样量和使用 3 场模式塞曼效应进行背景校正等条件建立了检测生物、土壤、矿石精矿和聚合物中的银的方法,银的检出限为 2 ng/g,方法精密度在 $\pm 10\%$ 附近。Peter Török 等^[81]应用固体直接进样石墨炉原子吸收法测定 3 个

标准土壤中镉。以镉液体标样建立工作曲线, $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ 为基体改进剂, 测定波长为 228.8nm, 综合考虑峰型和灵敏度后选择灰化温度 700 °C, 原子化温度 1800 °C, 平行测定 10 次, 测定均值均在标准值不确定范围内, 方法检出限为 0.00376 mg/kg。

综上所述, 目前国内外对采用固体进样/石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤等复杂基体中镉等金属元素已进行了大量的基础研究。结果表明采用元素标准溶液建立校准曲线, 通过仪器参数优化、加入基体改进剂, 固体进样直接法测得结果能够满足常规的分析检测性能要求。本方法标准借鉴部分文献中优化固体进样时样品的取样量、建立校准曲线、优化仪器参数等内容, 制定方法研究的技术路线。

3.4 干扰及其消除的研究

石墨炉原子吸收分光光度法测定过程主要的干扰包括背景吸收干扰和基体干扰。背景吸收干扰主要是原子化过程中产生的分子吸收和固体微粒产生的干扰效应。一般原子化阶段高浓度基体挥发出来的气态分子, 盐的微粒以及石墨炉中产生的“烟雾”等都会产生分子吸收、光散射引起“假信号”。背景吸收往往使吸光度增大, 产生正误差。常见的处理方法是采用塞曼效应、氘灯、自吸收法等扣除背景干扰。基体干扰是指土壤和沉积物中共存元素影响被测元素的谱线强度, 发生在升温过程的各个阶段, 影响测试结果的准确性。一般采用加入基体改进剂消除基体干扰, 主要的消除机理为: (1) 与基体形成易挥发的化合物降低背景吸收; (2) 与基体形成难解离的化合物; (3) 与待测元素形成易分解的化合物; (4) 与待测元素形成热稳定的化合物; (5) 使待测元素形成热稳定的合金; (6) 形成强还原性环境, 改善原子化过程; (7) 改善基体的物理特性, 防止待测元素被基体包藏, 降低凝相干扰。目前石墨炉原子吸收分光光度法测土壤和沉积物中元素镉常用的基体改进剂见表 14, 主要包括磷酸铵盐 (包括磷酸氢二铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、钯盐 (Pd)、硝酸镁 ($\text{Mg(NO}_3)_2$)、钯盐—硝酸镁混合溶液 ($\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$)、磷酸二氢铵—硝酸镁混合溶液 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg(NO}_3)_2$) 等。磷酸铵盐的作用原理为铵根与土壤和沉积物基体中的氯化物生成氯化铵在较低的灰化温度下分解, 减少基体中氯化物的干扰, 同时形成还原性的氛围减少镉与氯形成氯化物; 磷酸根在石墨炉升温初期与镉生成磷酸盐, 升温后生成含氧磷酸络合物黏在石墨管表面上, 降低镉的挥发度, 使其可以在较高的温度下进行灰化。磷酸铵盐价格便宜, 去除基体干扰效果好, 是石墨炉原子吸收分光光度法测土壤和沉积物中镉、铅首选的基体改进剂。国家标准 GB/T 17141—1997 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为方法基改剂。刘善江^[83]比较了石墨炉法测定土壤中镉时多种常用基体改进剂的效果, 实验结果表明加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 时测定结果的吸光度最大, 但背景值也最高; 加入 $\text{Mg(NO}_3)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 混合基改时镉的吸光度偏低, 但背景值也较低; 而加入 $\text{Pd(NO}_3)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 混合基改的效果最差。最终建议使用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为基改剂。钯盐、硝酸镁及其混合基改剂的作用机理为在石墨炉程序升温干燥阶段 Pd 、 Mg 以氧化物的形式穿透到涂层下的石墨中, 灰化阶段待测元素与 Pd 、 Mg 形成非常牢固的共价键使被测元素能够承受更高的灰化温度, 原子阶段被气化形成吸收峰。其中钯盐为通用型基改剂, 适合大多数元素, 可有效提高待测元素的灰化温度, 且背景吸收峰较小。硝酸镁可单独使用, 也可与 Pd 盐、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等搭配使用, 也可提高待测元素的灰化温度。但有报道测镉时其

灵敏度和重现性不理想，同时还存在空白值高、会产生双峰现象、高背景吸收、对石墨管消耗大等问题。

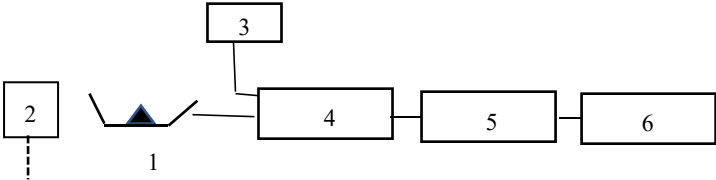
表 14 国内外标准和文献中石墨炉原子吸收法测土壤和沉积物中镉常用的基体改进剂

标准编号/作者	检测对象	前处理方式	基体改进剂	灰化温度 (℃)	原子化温度 (℃)
ISO/TS 17073:2013(E)	土壤	湿法消解	15 gPd/10 gMg(NO ₃) ₂	900	1100
	土壤	湿法消解	200 g NH ₄ H ₂ PO ₄ /10 g Mg(NO ₃) ₂	900	1800
US EPA Method 7010	土壤、淤泥、沉积物等	湿法消解	40%(NH ₄) ₂ HPO ₄	/	/
BS ISO 7755-3.13:1998	土壤	湿法消解	39 g/LPd	/	/
GB/T 17141—1997	土壤	湿法消解	5%(NH ₄) ₂ HPO ₄	500	1500
GB 17378.5—2007	海洋沉积物	湿法消解	无	/	/
DZ/T 0279.18—2016	区域地球化学样品	湿法消解	1%NH ₄ H ₂ PO ₄ /1%硫脲/0.2%EDTA-二钠盐	550	1600
NY/T 1613—2008	土壤	湿法消解	无	500	1500
彭瑞兴 ^[82]	土壤、沉积物	湿法消解	0.5%(NH ₄) ₂ HPO ₄	700	1550
刘善江等 ^[83]	土壤	湿法消解	5%(NH ₄) ₂ HPO ₄	900	1300
季天委等 ^[84]	土壤	湿法消解	5%(NH ₄) ₂ HPO ₄	500	1500
徐子优 ^[69]	土壤	固体进样	无基体，石墨管涂 Ir 处理	500	1300
姜欣 ^[72]	污泥	固体进样	1%NH ₄ H ₂ PO ₄	700	1700
徐鹏 ^[75]	土壤	固体进样	0.05%Pd(NO ₃) ₂ /0.025%Mg(NO ₃) ₂	800	1500
Peter Török 等 ^[81]	土壤	固体进样	石墨管涂钨处理， 20 μgPd/10 μgMg(NO ₃) ₂	400/700	1800
			石墨管涂钨处理， 25 μgPd	600	1800

注：“/”表示文中未列出。

3.5 仪器市场调研

编制组对目前国内外开展固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法测镉的仪器厂家进行了调研，主要有北分瑞利分析仪器有限公司、北京海光仪器有限公司、上海光谱仪器有限公司和德国耶拿分析仪器股份公司等。仪器工作原理基于石墨炉原子吸收分光光度法，用高精度电子天平称取适量经风干、研磨和过筛处理的土壤或沉积物粉末样品于石墨样品舟中，加入适量基体改进剂，用夹子夹住样品舟尾端送入石墨炉原子化器内进行检测。经干燥、灰化、原子化，形成的镉基态原子对 228.8nm 特征谱线产生选择性吸收，利用其吸光度值在一定范围内与镉的含量成正比进行定量检测。仪器结构示意图见图 1。



1-样品舟及样品 2-天平 3-光源 4-石墨炉原子化器 5-分光系统 6-自动化数据处理系统

图 1 固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度计结构示意图

原子吸收分光光度法是测定金属元素最经典的方法之一，在全国环境、质检、农业等检测部门和第三方检测机构等均具有较好的硬件基础。编制组收集了部分已开展或具备开展本标准方法仪器条件的机构名单及其仪器型号清单，详见表 15。表 15 列出检测机构共 334 家，其中生态环境监测行业 202 家，表明本标准方法在我国生态环境检测行业具有较好的应用前景。

表 15 部分已开展或具备开展条件的检测机构名单及其仪器型号

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
1	中科院上海应用物理研究所	德国耶拿 contrAA 700
2	上海农业技术推广中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
3	北京市工商局 (北京市食品安全监控中心)	德国耶拿 contrAA 700
4	北京市科学技术研究院资源 环境研究所	德国耶拿 contrAA 700P
5	民政部 101 所	德国耶拿 ZEE nit 650
6	北京农科院蔬菜所	德国耶拿 ZEE nit 650P
7	北京农学院	德国耶拿 ZEE nit 700
8	北京市生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
9	中国农科院区划所	德国耶拿 ZEE nit 700
10	北京微量化学研究所	德国耶拿 ZEE nit 700
11	辽宁省抚顺生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700
12	内蒙古自治区环境监测总站	德国耶拿 contrAA 700 + ZEE nit 700 + ZEE nit 650
13	内蒙古自治区巴彦淖尔市生态环境监测站	德国耶拿 contrAA 700
14	内蒙古自治区环境监测总站赤峰市分站	德国耶拿 contrAA 300 + ZEE nit 650P
15	国家海洋局南海环境监测中心	德国耶拿 contrAA 700
16	中华人民共和国青海出入境检验检疫局	德国耶拿 ZEE nit 700
17	黑龙江科技学院	德国耶拿 ZEE nit 700
18	北京工业大学	德国耶拿 contrAA 700
19	惠州出入境检验检疫局	德国耶拿 ZEE nit 700
20	山西省阳泉生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 700
21	内蒙古自治区乌海生态环境监测站	德国耶拿 contrAA 700
22	中策橡胶有限公司(朝阳轮胎)	德国耶拿 ZEE nit 700
23	重庆环卫三所	德国耶拿 contrAA 700
24	云南云天化集团	德国耶拿 contrAA 700
25	杭州市淳安生态环境监测站	德国耶拿 ZEE nit 700
26	淳安县食品药检检测中心	德国耶拿 ZEE nit 700 器
27	武义县食品药检检测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
28	浙江工商大学	德国耶拿 ZEE nit 700P
29	天台县环境监测站	德国耶拿 ZEE nit 700P
30	浙江省台州市生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 800
31	江西省生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
32	江西省环境科学设计研究院	德国耶拿 ZEE nit 700P
33	江苏省常州环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
34	常州市疾病预防控制中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
35	深圳海关工业品中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
36	深圳市坪山区疾病预防控制中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
37	北京微量化学所	德国耶拿 ZEE nit 700P

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
38	江苏省淮安园区环境监测站	德国耶拿 ZEE nit 650P
39	兰州大学	德国耶拿 ZEE nit 700P
40	山东省菏泽生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA700
41	江西省水产研究所	德国耶拿 ZEE nit 700P
42	南昌航空大学环化学院	德国耶拿 contrAA700
43	中科院物质结构研究所	德国耶拿 contrAA700
44	广东微生物所	德国耶拿 contrAA700
45	安徽省粮食监测站	德国耶拿 ZEE nit 700P
46	福建师范大学	德国耶拿 ZEE nit 650P
47	中科院宁波材料所	德国耶拿 contrAA 700
48	广西省生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 700
49	吉林农业大学	德国耶拿 contrAA 700
50	贵州省生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 700
51	毕节市疾病预防控制中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
52	辽宁省环境科学设计研究院	德国耶拿 ZEE nit 700P
53	辽宁省抚顺生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
54	国能沈阳电科院	德国耶拿 contrAA700
55	黑龙江省环境科学设计研究院	德国耶拿 ZEE nit 700P
56	安徽省生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
57	安徽省食品药品监督管理局	德国耶拿 ZEE nit 700P
58	河南省生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA700
59	河南省环境科学设计研究院	德国耶拿 contrAA700
60	河南省洛阳生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
61	河南省郑州生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 600
62	河南省三门峡生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA800
63	河南省济源生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 700
64	河南省濮阳生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
65	河南省安阳生态环境监测中心	德国耶拿 contrAA 800
66	南水北调渠首环境监测站	德国耶拿 contrAA 700
67	郑州市农产品检测中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
68	开封市农产品检测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
69	辽宁省生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
70	辽宁省生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700
71	辽宁省抚顺生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700
72	辽宁省葫芦岛生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700
73	吉林农业大学	德国耶拿 contrAA 700
74	浙江农业科学院质标所	德国耶拿 ZEE nit 700P
75	浙江农业科学院公共平台	德国耶拿 ZEE nit 700P
76	浙江省生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700
77	天津市大港环境保护监测站	德国耶拿 ZEE nit 700
78	广州市纤维产品检测院	德国耶拿 ZEE nit 700P
79	新会出入境检验检疫局	德国耶拿 ZEE nit 700P
80	北京市工商行政管理局	德国耶拿 ZEE nit 700P
81	北京食品安全监控中心	德国耶拿 contrAA 700
82	原子能院辐射安全所	德国耶拿 contrAA 700
83	北京市产品质检院	德国耶拿 contrAA 700
84	北京市产品质检院	德国耶拿 ZEE nit 700P、
85	北京农科院蔬菜所	德国耶拿 ZEE nit 650P
86	中国农科院资化所	德国耶拿 ZEE nit 700P 器
87	北京市朝阳区动物疾控中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
88	北京工业大学生物学院	德国耶拿 ZEE nit 700P
89	湖北省粮油检测中心	德国耶拿 contrAA 700
90	武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	德国耶拿 contrAA 800
91	湖北省襄阳生态环境监测中心	德国耶拿 ZEE nit 650P
92	新疆塔里木大学	德国耶拿 contrAA 800
93	新疆阿勒泰出入境	德国耶拿 contrAA 700
94	新疆石河子大学水建学院	德国耶拿 ZEE nit 650P

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
95	云南省盐产品检测站	德国耶拿 contrAA 700
96	云南省生态环境厅驻昆明市生态环境监测站	德国耶拿 contrAA 700
97	云南省生态环境科学研究院	德国耶拿 contrAA 700
98	云南农业大学	德国耶拿 contrAA 700
99	上海市环境科学院	德国耶拿 ZEE nit 700P
100	安徽省地质所	德国耶拿 ZEE nit 650P
101	华东师范大学	德国耶拿 ZEE nit 700P
102	中科院硅酸盐所	德国耶拿 ZEE nit 700P
103	陕西土地建设集团	德国耶拿 ZEE nit 700P
104	陕西省出入境检验检疫局	德国耶拿 contrAA 700
105	西安市疾病预防控制中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
106	长沙市农产品质量监测中心	德国耶拿 ZEE nit 700P
107	无锡深南电路有限公司	北分瑞利 WFX 220A
108	连云港荣鼎金属有限公司	北分瑞利 WFX 220A
109	南通伯源汽车零部件有限公司	北分瑞利 WFX 220A
110	无锡淡水渔业研究所有限公司	北分瑞利 WFX 220A
111	扬州康源乳业有限公司	北分瑞利 WFX 220A
112	南通醋酸化工有限公司	北分瑞利 WFX 220A
114	江苏大学	北分瑞利 WFX 220A
115	南京师范大学	北分瑞利 WFX 220A
116	姜堰龙沟电镀有限公司	北分瑞利 WFX 220A
117	淮安博大生物检测技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
118	昆山国森检测技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
119	江苏通标环保技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
120	江苏新测检测技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
121	南通龙洋水产有限公司	北分瑞利 WFX 220A
122	山东睦生堂药业有限公司	北分瑞利 WFX 220A
123	南通龙洋水产有限公司	北分瑞利 WFX 220A
124	上海瑞泰表面处理技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
125	安徽红四方化工集团有限公司	北分瑞利 WFX 220A
126	广德合鼎表面处理有限公司	北分瑞利 WFX 220A
127	安徽太平矿业有限公司	北分瑞利 WFX 220A
128	安徽神经学医院	北分瑞利 WFX 220A
129	苏州和谐电子有限公司	北分瑞利 WFX 220A
130	上海安力特科技有限公司	北分瑞利 WFX 220A
131	江苏正康检测技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
132	浙江钛石质量检测研究院	北分瑞利 WFX 220A
133	江苏省华东南工地质技术研究有限公司	北分瑞利 WFX 220A
134	浙江三和检测技术有限公司	北分瑞利 WFX 220A
135	浙江卧龙矿业有限公司	北分瑞利 WFX 220A
136	江苏新测检测科技有限公司	北分瑞利 WFX 220A
137	安徽农业大学	北分瑞利 WFX 220A
138	怡得乐电子杭州有限公司	北分瑞利 WFX 220A
139	浙江新纪元检测有限公司	北分瑞利 WFX 220A
140	中科国联湖州质检研究院有限公司	北分瑞利 WFX 220A
141	绿城农科检测技术有限公司	上海光谱
142	海关总署科技司	上海光谱
143	福建绿家环保有限公司	上海光谱
144	陕西精康环境检测有限公司	上海光谱
145	福建省天安环境检测评价有限公司	上海光谱
146	广西南宁剑凯环保科技有限公司	上海光谱
147	锐德检测技术(天津)有限公司	上海光谱
148	广元凯乐检测技术有限公司	上海光谱
149	四川良测检测技术有限公司	上海光谱
150	吉林省食品药品监督管理局	上海光谱
151	天津市东丽区环境保护监测站	上海光谱
152	陕西省商洛市丹凤县疾病预防控制中心	上海光谱

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
153	大湾区检测(深圳)有限公司	上海光谱
154	江西同辉环境检测有限公司	上海光谱
155	中国石油集团工程设计有限责任公司 华北分公司科研所	上海光谱
156	辽宁省农业科学院蚕业科学研究所	上海光谱
157	东乡县疾病预防控制中心	上海光谱
158	安徽拓维检测服务有限公司	上海光谱
159	江西恒顶食品有限公司	上海光谱
160	安徽龙图检验检测科技有限公司	上海光谱
161	陕西科仪阳光检测技术服务有限公司	上海光谱
162	天津众联环境监测服务有限公司	上海光谱
163	四川宜宾学院	上海光谱
164	陕西省宝鸡市产品质量监督检验所	上海光谱
165	广西壮族自治区农业科学院	上海光谱
166	四川省雅安市荣经县生态环境局	上海光谱
167	深圳龙澄高科技环保有限公司	上海光谱
168	西南科技大学	上海光谱
169	宝兴县疾病控制预防控制中心	上海光谱
170	中华人民共和国大连海关	上海光谱
171	中华人民共和国榆林海关	上海光谱
172	中华人民共和国厦门海关	上海光谱
173	中华人民共和国东山海关	上海光谱
174	中华人民共和国佛山海关	上海光谱
175	中华人民共和国江门海关	上海光谱
176	中华人民共和国合肥海关	上海光谱
177	中华人民共和国湛江海关	上海光谱
178	东莞华清检测技术有限公司	上海光谱
179	深圳博远检测技术有限公司	上海光谱
180	广东天生环保检测有限公司	上海光谱
181	汉中地矿局	上海光谱
182	北京奥达清环境检测有限公司	北京海光
183	中日友好环境保护中心 (生态环境部环境发展中心)	北京海光
184	中科环控环境监测(武汉)有限公司	北京海光
185	北京交运通达环境科技有限公司	北京海光
186	福建省龙岩市漳平生态环境局	北京海光
187	福建创投环境检测有限公司	北京海光
188	兰州资源环境职业技术大学环化学院	北京海光
189	甘肃省水环境监测中心	北京海光
190	平凉市生态环境局华亭分局	北京海光
191	甘肃泰恒职业卫生环境评价检测有限公司	北京海光
192	兰州国信环境能源科技有限责任公司	北京海光
193	甘肃省水环境监测中心定西分中心	北京海光
194	广东科清环境技术有限公司	北京海光
195	广东佳测环境检测科技有限公司	北京海光
196	广东同畅环境科技有限公司	北京海光
197	广东省浮云生态环境监测站	北京海光
198	广东臻鼎环境科技有限公司	北京海光
199	始兴县环境监测站	北京海光
200	淮安雅居乐环境服务有限公司	北京海光
201	广东智行环境监测有限公司	北京海光
202	武汉大学(肇庆)粤港澳环境技术研究院	北京海光
203	广东汇成安全健康环境咨询有限公司	北京海光
204	生态环境部华南环境科学研究所	北京海光
205	阳江市科成环境科技有限公司	北京海光
206	广东省建设工程质量安全检测总站有限公司	北京海光

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
	生态环境实验室	
207	广东粤北环境检测有限公司	北京海光
208	广州中德环境技术研究院有限公司	北京海光
209	阳江市康荣环境检测有限公司	北京海光
210	广东建环环境检测有限公司	北京海光
211	防城港市生态环境局	北京海光
212	广西华瑞环境检测有限公司	北京海光
213	贵州泰然环境科技有限责任公司	北京海光
214	贵州環之源环境科技有限公司	北京海光
215	贵州金科生态环境监测有限公司	北京海光
216	海之源环境科技(海南)有限公司	北京海光
217	海南众科环境检测有限公司	北京海光
218	海南绿屿环境科技有限公司	北京海光
219	河北省秦皇岛生态环境监测中心	北京海光
220	河北环境工程学院	北京海光
221	保定清朗环境监测有限公司	北京海光
222	唐山松和环境检测服务有限公司	北京海光
223	新疆广宇众联环境监测有限公司	北京海光
224	河北众标通环境检测有限公司	北京海光
225	唐山永正环境监测有限公司	北京海光
226	河北同修环境检测有限公司	北京海光
227	唐山瑞坤环境检测服务有限公司	北京海光
228	唐山明琨环境检测有限公司	北京海光
229	河南任通环境监测技术服务有限公司	北京海光
230	黑龙江绿宸环境监测有限公司	北京海光
231	黑龙江隆嘉环境检测有限公司	北京海光
232	黑龙江省高能环境检测有限公司	北京海光
233	齐齐哈尔市泰信环境检测服务有限公司	北京海光
234	哈尔滨指南针环境检测有限公司	北京海光
235	黑龙江省津环碧诚环境检测有限责任公司	北京海光
236	黑龙江环优环境检测有限公司	北京海光
237	黑龙江蔚正环境检测有限公司	北京海光
238	黑龙江星科环境监测有限公司	北京海光
239	哈尔滨谱华环境评价有限公司	北京海光
240	中科环控环境监测(武汉)有限公司	北京海光
241	吉林省安金环境安全技术有限公司	北京海光
242	无锡晨熙环境检测服务有限公司	北京海光
243	江苏润福环境检测有限公司	北京海光
244	江苏省盐城环境监测中心	北京海光
245	江苏秋泓环境检测有限公司	北京海光
246	南京市生态环境局	北京海光
247	扬州大学环境科学与工程学院	北京海光
248	苏州新能环境技术股份有限公司	北京海光
249	宿迁市宿豫生态环境局	北京海光
250	扬州泰润环境开发利用公司	北京海光
251	江苏宏远环境保护公司	北京海光
252	江苏宏祥环境资源利用公司	北京海光
253	苏州镓诺华太环境建设有限公司	北京海光
254	盐城净之本环境科技有限公司	北京海光
255	南通化学环境监测站有限公司	北京海光
256	南京泰宇环境检测有限公司	北京海光
257	赣州市南康生态环境局	北京海光
258	抚州市崇仁生态环境局	北京海光
259	赣州市会昌生态环境局	北京海光
260	江西省地质局第五地质大队生态环境研究院	北京海光
261	抚州市南城生态环境局	北京海光

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
262	新余市渝水生态环境局	北京海光
263	江西省地质环境监测总站	北京海光
264	江西省人居环境研究院	北京海光
265	宜春市樟树生态环境局	北京海光
266	江西省上饶生态环境监测中心	北京海光
267	江西省地质环境总站	北京海光
268	辽宁中科环境检测有限公司	北京海光
269	格林环境检测（辽宁）有限公司	北京海光
270	辽宁泽明环境监测有限公司	北京海光
271	辽宁钧胜环境检测有限公司	北京海光
272	辽宁丰鼎环境科技有限公司	北京海光
273	赤峰市生态环境局喀喇沁旗分局	北京海光
274	内蒙古绿美佳环境职业技术有限公司	北京海光
275	内蒙古通辽市开鲁县环境保护局	北京海光
276	内蒙古铭科环境检测有限公司	北京海光
277	内蒙古禾泰环境检测有限公司	北京海光
278	内蒙古凯枫环境科技有限公司	北京海光
279	宁夏回族自治区石油化工环境科学研究院股份有限公司	北京海光
280	宁夏盛世绿源环境检测有限责任公司	北京海光
281	山东评测环境科学研究院有限公司	北京海光
282	菏泽市生态环境局	北京海光
283	山东邦洁环境检测有限公司	北京海光
284	山东颐山环境技术有限公司	北京海光
285	淄博德安环境检测有限公司	北京海光
286	山东大学环境学院	北京海光
287	新疆齐新环境服务有限公司	北京海光
288	山东汇运环境科技有限公司	北京海光
289	枣庄市环境保护局薛城分局	北京海光
290	中博华创（东营）环境检测有限公司	北京海光
291	山东博川环境检测有限公司	北京海光
292	山东中泽环境检测有限公司	北京海光
293	山东宜达环境检测有限公司	北京海光
294	山东东晟环境检测有限公司	北京海光
295	昌邑天元嘉汇环境科技有限公司	北京海光
296	菏泽市牡丹区恒精环境检测有限公司	北京海光
297	青岛聚东环境检测有限公司	北京海光
298	山西省水环境监测中心阳泉分中心	北京海光
299	山西省水环境监测中心大同分中心	北京海光
300	山西省水环境监测中心	北京海光
301	陕西正为环境检测有限公司	北京海光
302	陕西森美佳境环境检测有限公司	北京海光
303	成都市锦江区生态环境局	北京海光
304	中国石油化工股份有限公司 西南环境保护技术中心	北京海光
305	邻水县环境监测站	北京海光
306	重庆新天地环境检测技术有限公司四川公司 （四川省川纺标检验认证有限公司）	北京海光
307	四川省阿坝藏族羌族自治州生态环境局	北京海光
308	四川省资阳生态环境监测中心站	北京海光
309	四川省眉山生态环境监测中心站	北京海光
310	四川省自贡生态环境监测中心站	北京海光
311	四川省凉山生态环境监测中心站	北京海光
312	四川省甘孜州生态环境局	北京海光
313	四川曦晖环境检测技术有限公司	北京海光
314	四川开春红环境检测技术有限公司	北京海光

序号	检测机构名单	仪器品牌及型号
315	中优环境检测成都有限责任公司	北京海光
316	四川妙微环境检测有限公司	北京海光
317	众诚天津环境检测技术服务有限公司	北京海光
318	天津久大环境检测有限公司	北京海光
319	天津中盛环境检测技术服务有限公司	北京海光
320	新疆齐新环境服务有限公司	北京海光
321	新疆广宇众联环境监测有限公司	北京海光
322	新疆新能源（集团）吐鲁番金越环境科技有限公司	北京海光
323	新疆庆博环境科技有限公司	北京海光
324	新疆能源（集团）准东环境发展有限公司	北京海光
325	新疆锡水金山环境科技有限公司	北京海光
326	浙江中昱环境工程股份有限公司	北京海光
327	重庆垫江生态环境监测站	北京海光
328	重庆高峰环境监测有限公司	北京海光
329	重庆市南川区生态环境监测站	北京海光
330	巫溪县生态环境监测站	北京海光
331	沙坪坝区生态环境监测站	北京海光
332	重庆智海环境检测技术有限公司	北京海光
333	重庆市巴南生态环境局环境监测站	北京海光
334	重庆西禾环境监测有限公司	北京海光

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订基本原则

（1）方法的检出限和测定范围必须满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

我国环境风险管控标准限值中涉及土壤、沉积物中镉范围为 0.3~172 mg/kg，其他国家镉标准限值范围为 0.2~100 mg/kg。国内外分析方法检出限范围为 0.001~0.17 mg/kg。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求进行方法检出限和测定范围的确定，本标准方法以取样量 0.5 mg 计，方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg，满足国内外环境质量标准控制要求，方法灵敏度达到国内外分析方法相同水平。

（2）方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。

采用有证标准物质和实际样品对方法进行正确度和精密度等技术参数表征。并在不同实验室（至少 6 家）间进行方法验证，确保本法采用的分析技术和技术指标准确可靠。

（3）方法具有普遍适用性、可操作性、易于推广使用。

石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中镉，技术成熟、灵敏度高、精密度好。与溶液进样相比，固体进样技术前处理操作简单、分析效率高，具有明显的技术优势。方法所需的分析仪器石墨炉原子吸收分光光度计目前在全国各级生态环境监测部门、高校、科研院所等检测机构已普遍使用。同时，我国土壤和沉积物有证标准物质种类丰富，数量达上百个，为开展固体进样测试工作提供了良好的标准溯源基础。因此本方法在全国范围内具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准的技术方案

(1) 通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库, 检索国际标准化组织、美国环境保护署等标准分析方法, 确定本法总体制订思路。

(2) 样品采集、运输和制备执行现行的土壤和沉积物监测技术规范 and 标准 (包括 GB 17378.3、GB 17378.5、GB/T 32722、HJ/T 166 和 HJ 442.4、HJ 494 等)。分析方法借鉴 GB/T 17141 和 HJ 923, 通过条件试验确定仪器分析参数、干扰消除和样品前处理方法等; 详细阐述质量控制和质量保证措施, 并对分析过程中每个环节可能存在的污染和干扰进行严格控制。

(3) 根据实验结果, 编写标准文本草案。组织至少 6 家实验室进行方法验证。结合验证过程发现的问题, 修改和完善标准文本草案及其编制说明。

4.2.2 标准的应用前景

固体直接进样应用于原子吸收分光光度计、冷原子吸收分光光度计、ICP-MS、X-射线荧光光谱仪的技术已十分成熟, 在环境、食品、地质、生物和临床样品分析中得到越来越广泛的应用, 目前已有大量的文献报道。在仪器硬件上, 标准方法所用的分析仪器原子吸收分光光度计在全国各级生态环境监测部门、高校、科研院所等检测机构普遍使用。在固体标准物质方面, 我国的土壤和沉积物标准物质种类丰富, 数量众多, 为开展固体进样测试工作提供了良好的标准溯源基础。因此本标准方法适合我国国情, 在我国环境监测市场中具有广泛的应用基础。而且, 与湿法消解相比, 固体进样结合石墨炉原子吸收分光光度法分析过程无需进行样品消解, 不使用腐蚀性酸性试剂, 具有简化前处理步骤、缩短分析时间、对环境污染小的突出优点, 符合生态环境监测技术绿色、低碳的发展方向。

4.2.3 技术路线

编制组在项目初期拟制订固体进样/石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中铅、镉的方法, 旨在作为现行国标《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997) 的补充。经过多次实验发现, 使用本法测量铅时其标准曲线上限约为 8 ng; 又因土壤的均匀性问题, 取样量不宜过小, 至少需要 0.20 mg 以上, 折算成铅质量分数测定上限为 40 mg/kg。而环境中土壤和沉积物样品铅的常见质量分数范围在几十 mg/kg 至几百 mg/kg, 因此固体进样石墨炉法的检测范围不适合于测土壤和沉积物中铅的测定。而土壤和沉积物中镉不存在硅晶格中, 易于熔出, 且镉为低温元素, 原子化率高; 环境中土壤和沉积物镉的质量分数低, 适合固体进样石墨炉原子吸收分光光度法直接测定, 因此编制组明确标准的研制对象仅为环境土壤和沉积物中镉。根据文献调研结果, 项目组拟定方法的研制重点为取样量、样品的粒径、标准曲线的适用性和基体干扰等方面, 具体技术路线见图 2。

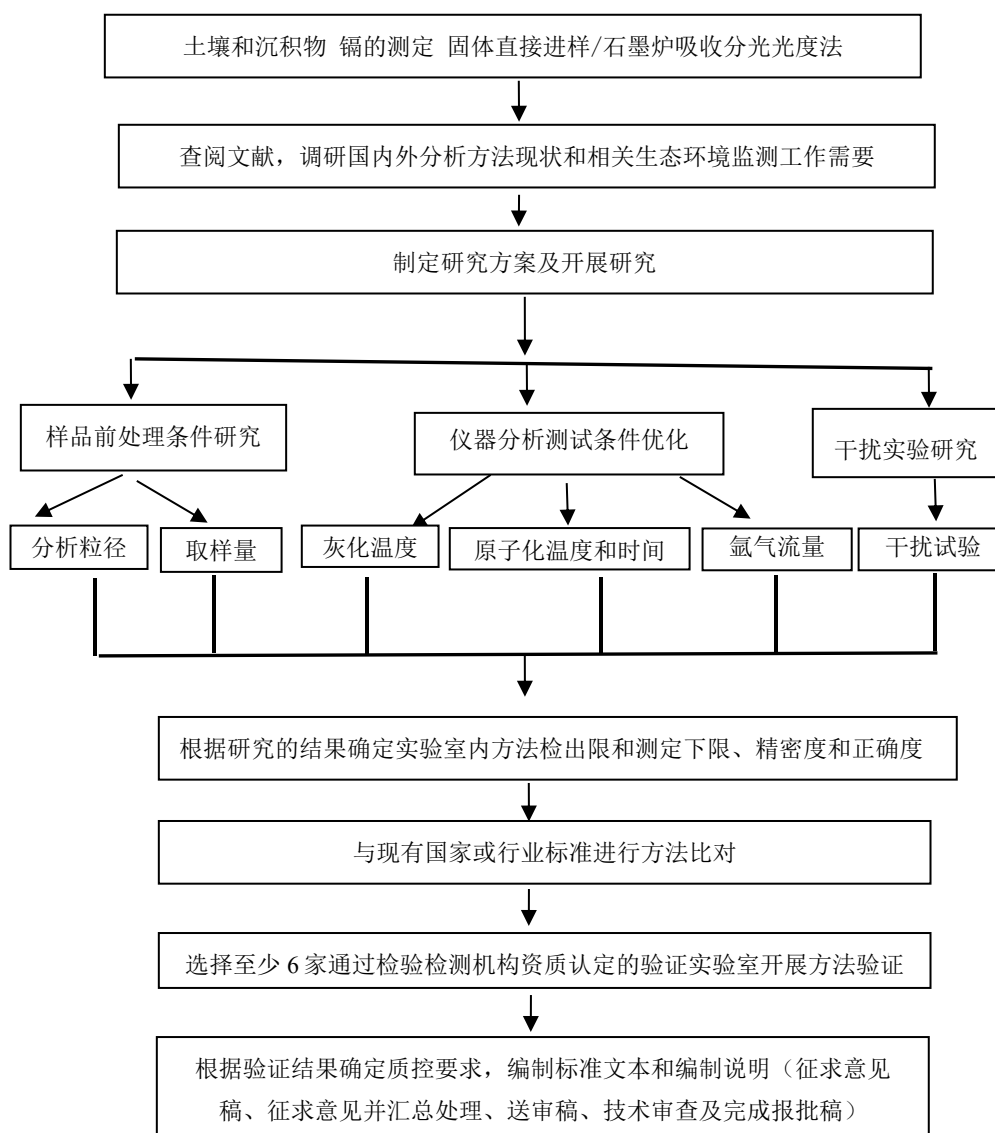


图 2 方法编制技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- 1) 研究建立土壤、沉积物中镉总量的固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法；
- 2) 标准满足我国土壤、沉积物环境质量控制标准要求，规定样品采集、样品保存、前处理、分析测定、质量保证和质量控制等内容。当取样量为 0.5 mg 时，方法的检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg，平行样品测定结果相对偏差 $\leq \pm 25\%$ ，标准物质测定结果与标准值的相对误差 $\leq \pm 25\%$ 。

5.2 方法原理

方法原理主要借鉴了《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（GB/T

17141—1997) 的描述方式, 并结合固体进样步骤描述如下: 称取适量土壤或沉积物于样品舟中, 导入石墨炉原子化器, 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。

5.3 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。

5.3.1 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42\text{ g/ml}$, $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

5.3.2 磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄]。

5.3.3 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄) 。

5.3.4 硝酸钯[Pd(NO₃)₂]。

5.3.5 硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]。

5.3.6 金属镉粉: 光谱纯。

临用时放在干燥器中充分干燥 48 h 以上。

5.3.7 硝酸溶液 I 。

硝酸 (5.3.1) 和水按 1:1 的体积比混合均匀。

5.3.8 硝酸溶液 II 。

硝酸 (5.3.1) 和水按 1:199 的体积比混合均匀。

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

参考 US EPA Method 7010, 称取 1 g (精确至 0.1 mg) 金属镉粉 (5.3.6) 用 20 ml 硝酸溶液 I (5.3.7) 加热至完全溶解, 冷却后用水定容至 1 L, 密封保存于聚乙烯瓶中。参照《土壤和沉积物 金属元素总量的测定 电感耦合等离子体》(HJ 1315—2023) 试验结果, 该标准储备液有效期为 2 a。或使用市售有证标准溶液。

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

用硝酸溶液 II (5.3.8) 逐级稀释镉标准贮备液 (5.3.9) 配制成 10.0 mg/L 的镉标准中间液。配制后转入聚乙烯瓶中密封保存, 4℃以下冷藏。

为了考察该标准溶液的保存期限, 编制组将配制好的 10.0 mg/L 镉标准中间液分别于配制当日、1 个月、3 个月、6 个月、9 个月、12 个月、15 个月时用硝酸溶液 II (5.3.8) 稀释至 5.0 µg/L 进行测试, 计算相对误差, 结果见表 16。由表 16 可见, 保存时间 0~15 个月内, 镉标准中间液测定结果相对误差为-5.6%~1.4%。以浓度变化相对误差控制在±5%以内为评判依据, 10.0 mg/L 标准中间液保存期限为 1 a。

表 16 不同保存时间下镉的测定结果

保存时间 (月)	镉测定浓度 (µg/L)	相对误差 (%)
0	5.07	1.4
3	5.00	0
6	5.02	0.40
9	4.98	-0.40
12	4.89	-2.2

保存时间（月）	镉测定浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	相对误差（%）
15	4.72	-5.6

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

准确移取 1.00 ml 镉标准中间液（5.3.10），用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至 100 ml。移入聚乙烯瓶中密封保存，根据《试验室质量控制规范 食品理化检测》（GB/T 27404—2008）附录 C 规定，该使用液 4℃ 以下冷藏可保存 30 d。

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

准确移取 5.00 ml 镉标准中间液（5.3.10），用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至 100 ml。移入聚乙烯瓶中密封保存，根据《试验室质量控制规范 食品理化检测》GB/T 27404—2008 附录 C 规定，该使用液 4℃ 以下冷藏可保存 30 d。

5.3.13 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（5.3.2），用水溶解并定容至 100 ml。参照市售磷酸氢二铵标准溶液的有效期，该溶液 4℃ 以下密封保存，有效期为 1 a。

5.3.14 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（5.3.3），用水溶解并定容至 100 ml。参照市售磷酸二氢铵标准溶液的有效期，该溶液 4℃ 以下密封保存，有效期为 1 a。

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

称取 0.10 g 硝酸钯（5.3.4），加 1 mL 硝酸（5.3.1）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。硝酸钯作为常规无机盐溶液，一般常温密封保存，有效期为 1 a。

5.3.16 硝酸钯—硝酸镁混合溶液： $\rho[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]=0.5\text{ g/L}$ ， $\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]=0.25\text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 硝酸钯（5.3.4），加 1 ml 硝酸（5.3.1）溶解。称取 0.0432 g 硝酸镁（5.3.5），用水溶解。将两种溶液混合，用水定容至 100 ml。也可用水稀释市售高浓度硝酸钯—硝酸镁混合标准溶液得到。根据 ISO/TS 17073:2013(E) 规定，该溶液常温下密封保存，有效期为 30 d。

5.3.17 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样容器：聚乙烯或玻璃材质。

5.4.2 尼龙筛：0.075 mm（200 目）、2 mm（10 目）。

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

5.4.4 电子天平：分度值为 0.01 mg 或更优。

5.4.5 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。

5.4.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 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。

5.5.2 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（5.4.2）筛后保存备用。

5.5.3 水分的测定

土壤样品（5.5.2）按照 HJ 613^[85]测定干物质含量，沉积物样品（5.5.2）按照 GB 17378.5 测定含水率。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器参数优化

5.6.1.1 石墨管选择

石墨炉原子吸收分光光度计测试样品时，试样在石墨管中被原子化，石墨管的性能影响分析的质量。常见石墨管可分为 4 类：普通石墨管、热解涂层石墨管，平台石墨管和特殊涂层石墨管。镉为低温原子化元素，4 种石墨管均适用。由于盛放土壤和沉积物样品的舟体要放入到石墨管中进行试验，为了保证样品舟放置平稳，有条件的试验室可选择平台石墨管。文献^[63]提出使用自行制备的涂铱（Ir）石墨管可减少土壤样品在镉分析过程烧结物的生成，提高石墨管的使用寿命。考虑到自行对石墨管进行涂层不仅步骤繁琐且涂层质量和精度难以保障，因此不推荐自行涂层，有条件的实验室可向专业生产厂家定制涂层石墨管。

5.6.1.2 测定波长和通带宽度选择

石墨炉原子吸收分光光度法一般选择待测元素的最灵敏共振线作为分析线，可保证测量具有高灵敏度；但如果测量高浓度样品，或为了消除邻近光谱线的干扰等，也可选次灵敏线。根据仪器推荐和文献资料，分析土壤和沉积物中镉一般均选用最灵敏线 228.8 nm。Peter Török^[75]用次灵敏线 326.1 nm 分析含量范围在 40~200 ng 的固废样品中的镉。以 0.5 mg 取样量计镉的质量分数范围为 80~400 mg/kg，该范围远高于常见环境中土壤和沉积物样品中镉的含量水平，因此本标准研制过程选择 228.8nm 进行分析。

原子吸收光谱通带宽度决定了进入原子吸收单色器的光通量和光谱带宽。较窄的通带宽度可以减少杂散光和提高光谱分辨率，但光通量也会降低，导致信号强度减弱。较宽的通带宽度则增加光通量，但会引入更多的杂散光和降低分辨率。常见的通带宽度选项有 0.2

nm、0.5 nm、0.8 nm 和 1.2 nm。对于测定波长邻近有光谱干扰时，为了确保测试的准确性通带宽度应选择最小值 0.2 nm。镉灵敏线 228.8nm 邻近无干扰谱线，兼顾测定灵敏度和标准曲线的线性范围，根据仪器厂家推荐，编制组选择推荐通带宽度为 0.5 nm。

5.6.1.3 灯电流选择

原子吸收的常见光源为空心阴极灯。它的灯电流决定了光源的强度。工作电流小，发射线半峰变窄，放电不稳定，光谱输出强度小，仪器灵敏度高；反之，灯电流大，发射线变宽，谱线轮廓变差，仪器灵敏度下降。灯的工作电流一般选择最大工作电流的 40%~60%，此区间电流下既能达到较好的灵敏度，同时精密度也能得到保证，信噪比较适宜。镉是低熔点金属，灯电流增大时其辐射谱线展宽显著并容易产生自吸，导致分析灵敏度大幅度下降。因此分析镉时一般使用较小的灯电流。不同品牌的镉空心阴极灯灯电流值差异较大，实验室在使用新灯时可选择厂家推荐区间的最小电流值，新灯使用一段时间后，仪器信号变得不稳定，再逐渐调高灯电流值。结合仪器厂家推荐，编制组在标准制订期间选用的灯电流值为 3 mA。

5.6.1.4 石墨炉升温程序优化

在石墨炉原子吸收分光光度法分析中，石墨炉的升温参数在整个分析中起着极为重要的作用。待测元素在原子化过程主要有四个升温阶段，分别是干燥、灰化、原子化和除残。

(1) 干燥阶段

干燥阶段的目的是去除试样中溶剂（包括水分），防止试液在原子化过程中发生飞溅或在石墨炉中流散面积太大。干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况决定，一般稍高于溶剂的沸点。加热方式视样品基体性质可采取一步或多步升温等方式。土壤的基体比较复杂，一般采用多步升温方式，参照《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）、《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1080—2019），本标准方法干燥阶段的升温程序为：初始温度→85 °C/20 s，85 °C→115 °C/20 s，115 °C→160 °C/15 s。

(2) 灰化阶段

石墨炉原子吸收分光光度法的主要干扰是样品基体的干扰。灰化阶段主要的作用即为破坏和蒸发除去样品中共存的基体组分，将基体和待测元素分开，以减少基体干扰。因此，灰化阶段的温度和时间是石墨炉法仪器参数优化的重点之一。编制组分别对 8.0 µg/L 镉标准溶液（进样量为 10 µl）、土壤标样 GSS-4（进样量 0.5 mg）和沉积物标样 GSS-34（进样量 0.5 mg）进行灰化温度和时间优化试验，每次检测时加入 5 µl 1.0%磷酸氢二铵作为基体改进剂。固定原子化温度为 1600 °C，改变灰化温度，观察镉的信号。由图 3 可见，镉标液、GSS-4 和 GSS-34 响应值变化趋势相似，灰化温度在 250 °C~550 °C 时三者响应值均保持在高位状态，650 °C 时信号开始下降，其中镉标液下降趋势最为显著，850 °C 时镉的信号几乎为 0。原则上灰化温度应选择能够产生最大吸收信号区间的最高温度，以达到最大程度地消除基体干扰的效果，因此编制组选择的灰化温度定为 550 °C。由图 4 可见，灰化时间的优化结果为 20 s。

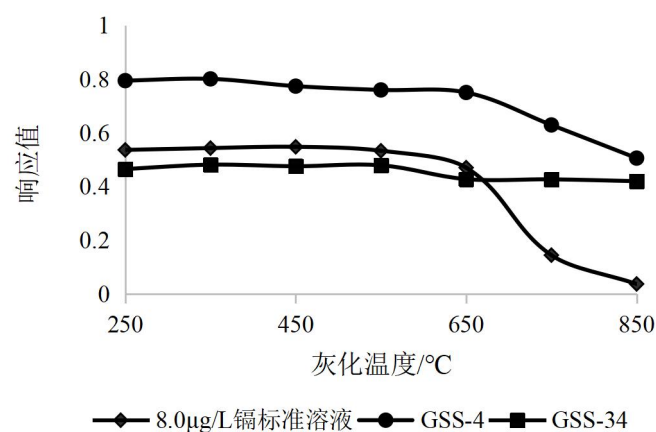


图 3 灰化温度优化实验结果

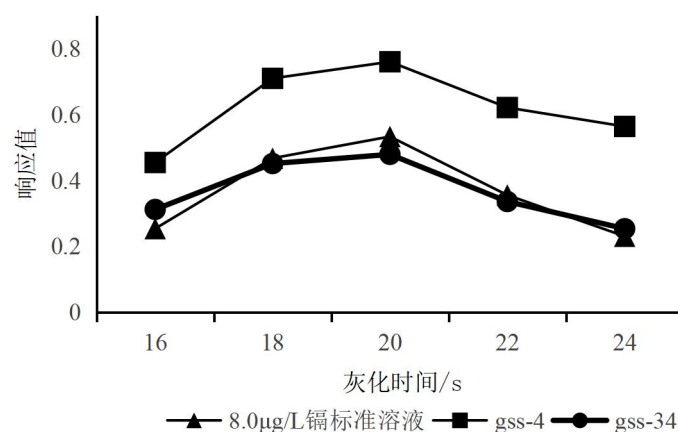


图 4 灰化时间优化试验

(3) 原子化阶段

石墨炉原子吸收分光光度法原子化阶段是将待测元素转化为基态原子，原子化温度的设置直接影响着待测元素的原子化效率。编制组固定灰化温度为 550 °C，分别对 8.0 μg/L 镉标准溶液（进样量为 10 μl）、土壤标样 GSS-4（进样量 0.5 mg）和沉积物标样 GSS-34（进样量 0.5 mg）进行原子化温度优化试验，每次检测时加入 5 μl 1.0% 磷酸氢二铵作为基体改进剂。从图 5 可见，原子化温度从 1000 °C 升至 1800 °C 时，镉标准溶液，土壤和沉积物样品仪器信号变化趋势相似，从 1000 °C 升至 1600 °C 时镉的吸光度值逐步增大，1600 °C ~ 1800 °C 时达到高值，信号趋于稳定。1000 °C ~ 1500 °C 时样品峰峰形扁平；1600 °C 后样品峰形尖锐对称，峰型理想。为了保证样品中的镉被完全原子化，且兼顾减少高温对石墨管的消耗，原则上原子化温度应选择能够产生最大吸收信号的最小温度，因此编制组选取原子化温度为 1600 °C。

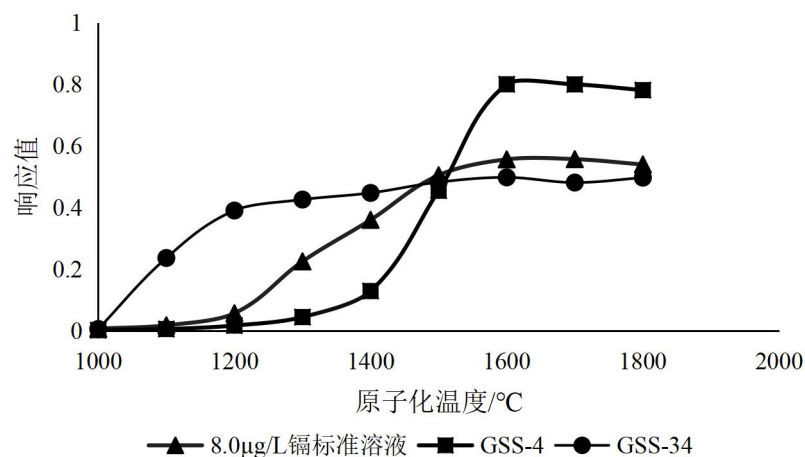


图 5 原子化温度试验结果

充分的原子化时间可保证样品中待测元素的原子化程度，有效提高方法的灵敏度。编制组固定灰化温度 550 °C 和原子化温度 1600 °C，试验了不同原子化时间对镉标准溶液（进样量为 10 μl）、土壤标样 GSS-4（进样量 0.5 mg）和沉积物标样 GSS-34（进样量 0.5 mg）测定结果的影响。由图 6 可见，原子化时间为 6 s 时，仪器响应值为最高。

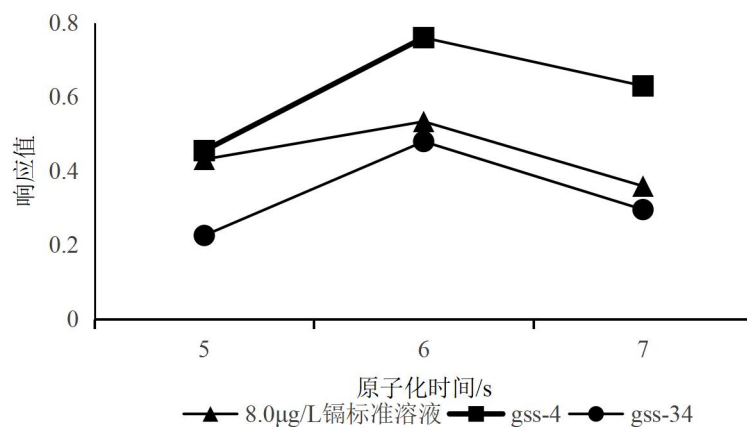


图 6 原子化时间试验结果

(4) 清除阶段

石墨炉仪器分析过程中，如果被测物质没有完全挥发或原子化时，会产生记忆效应。因此，原子化阶段之后应进行高温除残，消除石墨管中残余的基体和待测元素。清除温度至少要比被测元素的原子化温度高 200 °C~300 °C。一般设置范围为 2400 °C~2600 °C，清除时间为 3~4 s。仪器厂家不同，石墨管的最高承受温度也不同。编制组根据仪器厂家推荐，设定本标准方法的清除温度为 2400 °C，清除时间为 4 s。

为了进一步验证以 GSS-4、GSS-34 和镉标准溶液优化得出的仪器参数同样适用于其他样品，编制组又选取了 4 个硅铁钙主量元素质量分数高的标准土壤进行升温程序优化，得

到优化参数结果一致。表 17 列出了用于优化仪器参数的标准物质中主要元素质量分数情况。

表 17 用于优化仪器参数的标准物质采样地点及其主要元素质量分数情况

名称	类别	采样地区	Cd (mg/kg)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TFe ₂ O ₃ (%)
GSS-4	土壤	广西宜山石灰岩风化土	0.35±0.06	50.95±0.14	23.45±0.19	10.30±0.11
GSS-34	沉积物	海河流域	0.16±0.01	56.47±0.32	14.45±0.33	5.76±0.18
GSS-36	土壤	黑龙江富锦三江平原区	0.098±0.007	62.32±0.24	14.84±0.10	5.13±0.10
GSS-41	土壤	新疆阿克苏天山南麓冲洪平原区	0.174±0.0008	53.97±0.19	11.92±0.11	4.40±0.07
GSS-42	土壤	宁夏平罗河套平原	0.186±0.008	56.71±0.22	11.90±0.09	4.47±0.10
GSS-67	土壤	四川简阳	0.166±0.007	62.62±0.14	12.80±0.20	4.21±0.05

5.6.1.5 氩气流量优化

石墨炉原子吸收分光光度法在原子化时空气中的氧气易与石墨管或待测元素反应干扰测定，因此在分析时通常需要通入高纯氩气作为保护气。按是否通入石墨管内部，可分为内路气和外路气，两路气流可单独控制。外路气又称屏蔽气，其沿石墨管外壁流动，在升温及原子化过程中屏蔽空气中的氧气以保护石墨管的表面不被氧化，同时保护石墨管中的样品不与大气接触发生反应。外路气在整个工作期间通常是连续不断通气，流量固定（大部分厂商仪器设置在 0.1 L/min~0.3 L/min 之间的某个固定值）。内路气即俗称的载气，在原子化阶段从石墨管两端流入，再从石墨管中心进样孔流出，可有效除去在干燥和灰化过程中产生的基体蒸气，防止样品在观测窗上冷凝浓缩，同时保护已经原子化的自由原子不再被氧化。内路气通常又可分为 2 路，一路通氩气作为保护气，另一路还可以通一些活性气体做进一步反应。内气路的流量各家厂商仪器均设置有几个挡位可以进行调整。一般情况下石墨法分析时原子化阶段时内气路停止通气，目的是延长自由原子在吸收区内的平均停留时间，避免对原子蒸气造成稀释，提高测试灵敏度。

石墨炉原子吸收分光光度法存在标准曲线线性范围过窄的问题。液体进样分析方法测试高浓度的样品时可以用溶剂稀释至合适浓度再上机检测。而对于固体直接进样技术，减少称样量是常用的简便方法，但是称样量过低容易带来样品代表性和结果可靠性等问题。为了扩大方法标准的检测范围，对于高质量分数样品，编制组拟在样品分析原子化阶段通入一定流量的氩气稀释镉原子蒸气，达到降低测试灵敏度、扩展校准曲线线性范围的目的。保持仪器其他条件不变，实验了在原子化阶段打开内路气流量，观察不同流量对测定信号的影响。由表 18 可见，氩气流量 0.0 L/min 增到 1.35 L/min 时，40.0 µg/L 镉标准溶液仪器响应值显著下降，从 1.1506 降至 0.2059。根据检测结果，标准方法根据样品质量分数大小情况，建立高、低两条标准曲线。在分析低质量分数样品时，关闭原子化阶段内路气流；分析高质量分数样品时设置内路气流量为 1350 ml/min。各家仪器内路气流量可调节的大小不同，实际使用时应根据试样中镉的质量分数和仪器性能进行优化。

表 18 原子化阶段石墨炉内路气试验

序号	内路气 1 (ml/min)	内路气 2 (ml/min)	内路气总流量 (ml/min)	仪器响应值
1	0	0	0	1.1506
2	100	0	100	0.8933
3	1000	0	1000	0.2486
4	100	350	450	0.4489
5	1000	350	1350	0.2059

5.6.2 干扰与消除

石墨炉原子吸收分光光度法的基体效应比较显著和复杂。一类是指在原子化过程样品中基体蒸发，在短波长范围会出现分子吸收或光散射，产生背景吸收，可通过连续光源背景校正法、塞曼偏振光校正法、自吸收法等进行校正。另一类是指样品中的基体在原子化过程中的气相反应，会使被测元素的原子对特征辐射的吸收增强或减弱，以致产生正干扰或负干扰。文献报道石墨炉测镉时主要的干扰是由基体中的碱金属、碱土金属、氯化物和硝酸盐等^[86]引起。常见土壤和沉积物中钾、钠、钙、镁、铁以及主要阴离子硝酸盐和氯化物的质量分数水平约为 10^{-2} ，镉的质量分数水平为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ ；编制组以 100 μg 镉为试验对象，按其在土壤中的质量分数比例分别试验了加入 1 μg 和 10 μg 钾、钠、钙、镁、铁的氯化物和硝酸盐时镉响应值的变化，结果见表 19。

表 19 氯化物和硝酸盐对镉的干扰试验回收率测定结果 单位：%

干扰物	氯化铁	氯化镁	氯化钙	氯化钠	氯化钾	硝酸钙	硝酸钠	硝酸镁
1 μg	102	103	103	102	102	99.3	102	84.5
10 μg	95.8	78.1	95.3	101	104	100	105	91.7

由表 19 可见，加入 1 μg 和 10 μg 的氯化物（氯化铁、氯化钙、氯化钠、和氯化钾）和硝酸盐（硝酸钙和硝酸钠）对镉的信号无显著影响。加入 1 μg 氯化镁，镉的信号不变；加入 10 μg 氯化镁后，镉的信号下降了 21.9%，抑制作用显著。加入 1 μg 硝酸镁，镉的信号下降了 16.5%。土壤和沉积物中碱金属、碱土金属、氯化物和硝酸盐通常同时存在，且质量分数均较高（百分之一级别），对镉石墨炉信号的干扰作用是复合叠加的。在石墨炉原子吸收分析中，经常采用加入基体改进试剂，提高待测元素的灰化温度，在灰化阶段消除或减少干扰基体。GB/T 17141—1997 加入磷酸氢二铵或氯化铵等铵盐作为基体改进剂，铵根与基体中的氯化物生成氯化铵在 300 $^{\circ}\text{C}$ 灰化温度下分解，减少了基体中氯化物的干扰；磷酸根在石墨炉升温初期与镉生成磷酸盐，升温后生成含氧磷酸络合物黏在石墨管表面上，从而降低镉的挥发度，使其可以在较高的温度下进行灰化。编制组以 2.0 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液为试验对象，综合标准和文献调研结果，分别加入 5 μl 磷酸氢二铵溶液（5.3.13）^[7~72]、磷酸二氢铵溶液（5.3.14）^[70~72]、硝酸钡溶液（5.3.15）^[18]、硝酸钡—硝酸镁混合溶液（5.3.16）^[10~75] 4 种基体改进剂，优化灰化温度。由图 7 可见，未加入基体改进剂时，镉的响应值在灰化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 时最大，之后陡然下降。加入磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、硝酸钡和硝酸钡—硝酸镁混合溶液做基体改进剂，灰化温度大于 650 $^{\circ}\text{C}$ 时镉信号才开始损失。

因此，加入 4 种基体改进剂均能有效提高镉的灰化温度。

编制组统一设置灰化温度设为 550 ℃，原子化温度设为 1600 ℃，以土壤标样 GSS-4 和沉积物标样 GSD-2a 为研究对象试验这 4 种基体改进剂的实际作用。由表 20 可见，不加基体改进剂，550 ℃灰化温度时镉的测定回收率在 30%以下；加入磷酸氢二铵、磷酸二氢铵和硝酸钡后样品吸收峰明显增大，测定结果均在标准标准值不确定度范围内；加入硝酸钡一硝酸镁混合溶液产生双峰现象，回收率在 70%左右，效果不如其他 3 个基改剂。对于背景吸收峰，加入铵盐和硝酸钡一硝酸镁混合溶液时背景吸收峰较大，硝酸钡的背景峰最小。考虑到硝酸镁为易制爆试剂，购买时需要到公安部审批，手续比较繁琐，且有双峰现象、对石墨管消耗大，不推荐使用；钡盐基改剂测试效果最优，且背景干扰小，但其价格相对较贵，即使是进口试剂也存在不同批次间质量不稳定的问题，经验证后可使用；磷酸氢二铵价格便宜，购买方便，背景吸收峰可通过背景校正器进行有效校正，是石墨炉原子吸收分光光度法测土壤中镉公认首选的基体改进剂。根据以上试验结果，编制组选择与 GB/T17141—1997 一致，优先推荐使用磷酸氢二铵为本标准方法的基体改进剂，各实验室亦可根据实际情况选择使用硝酸钡、磷酸二氢铵等基体改进剂。

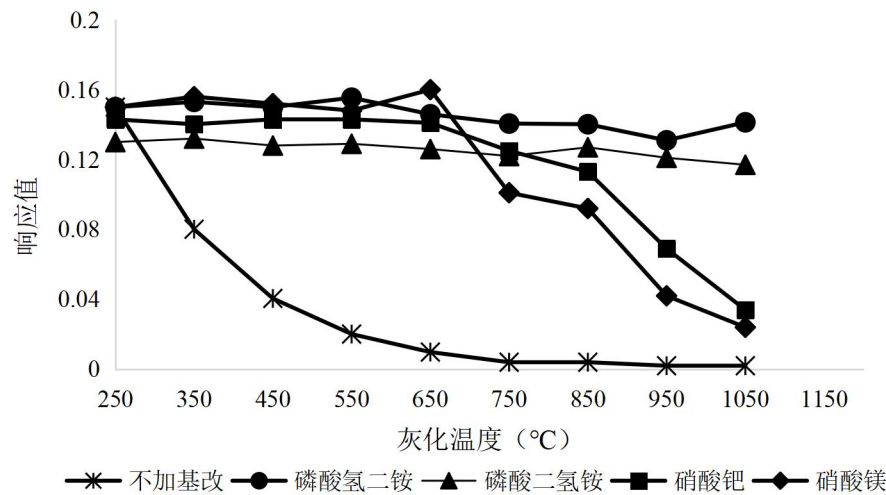


图 7 基体改进剂对镉灰化温度的影响

表 20 基体改进剂试验结果

基体改进剂	GSS-4			GSD-2a		
	背景吸光度	测定结果 (mg/kg)	回收率 (%)	背景吸光度	测定结果 (mg/kg)	回收率 (%)
无	0.1251	0.08	22.9	0.0599	0.02	18.5
磷酸氢二铵	0.2185	0.31	88.6	0.2222	0.10	92.9
磷酸二氢铵	0.3799	0.30	85.7	0.2980	0.10	92.9
硝酸钡	0.0457	0.34	97.1	0.0399	0.11	102
硝酸钡一硝酸镁	0.0726	0.25	71.4	0.0705	0.08	74.1
标准物质标准值	0.35±0.06			0.108±0.009		

综合上述仪器参数优化结果，编制组实验室选定的仪器参数见表 21。

表 21 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	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。	

不同仪器品牌和型号、不同石墨管类型，其适用的仪器测量条件均略有不同。各个实验室应参考仪器说明书进行优化试验后选取合适的仪器测量条件。编制组统计了 8 家验证实验室优化后的仪器参数结果供参考，详见表 22。

表 22 8 家验证单位采用的仪器参数设置

实验室编号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器厂家	德国耶拿	德国耶拿	德国耶拿	德国耶拿	德国耶拿	北分瑞利	上海光谱	北京海光
仪器型号	ZEE nit 650 P	ZEE nit 700 P	ZEE nit 700 P	contrAA 800	ZEE nit 700 P	WFX-220A	SP-3887AA	HGA-E50
测定波长 (nm)	228.8	228.8	228.8	228.8	228.8	228.8	228.8	228.8
灯电流 (mA)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	7.0
通带宽度 (nm)	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7
干燥温度 (°C)	110~160	85~160	85~160	85~160	110~190	100	90~130	80~110
干燥时间 (s)	55	55	55	55	85	20	60	20
灰化温度(°C)	600	450	550	550	350、800	650	650	400、750
灰化时间(s)	20	20	20	20	20	15	20	20、25
原子化温度(°C)	1300	1700	1700	1700	2400	2000	2200	2200
原子化时间 (s)	5	8	8	8	6	3	4	3
清除温度 (°C)	2400	2400	2400	2400	2500	2200	2400	2400
清除时间 (s)	4	4	4	4	4	2	2	2
原子化阶段内路气最大流量 (ml/min)	1350	1350	1350	1350	1350	800	250	300
加热方式	横向	横向	横向	横向	横向	纵向	纵向	纵向
定量方法	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积

扣背景方式	塞曼	塞曼	塞曼	中心像素扣除法	塞曼	氘灯	塞曼	氘灯
基体改进剂	硝酸钡	磷酸二氢铵	磷酸氢二铵	磷酸氢二铵	硝酸钡	硝酸钡	硝酸钡	硝酸钡

5.6.3 标准曲线的建立

5.6.3.1 参考标准系列溶液的配制

5.6.3.1.1 低含量标准系列溶液：分别准确移取 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（5.3.11），用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至 50 ml，摇匀，配制成当进样量为 10 μ l 时镉含量分别为 0 pg、20.0 pg、40.0 pg、80.0 pg、120 pg 和 160 pg 的标准曲线溶液系列。

5.6.3.1.2 高含量标准系列溶液：分别准确移取 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（5.3.12），用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至 50 ml，摇匀，配制成当进样量为 10 μ l 时镉含量分别为 0 pg、100 pg、200 pg、400pg、800 pg 和 1200 pg 的标准曲线溶液系列。

5.6.3.2 标准曲线的建立

由低浓度到高浓度依次移取 10 μ l 标准溶液（5.6.3.1.1）、5 μ l 磷酸氢二铵溶液（5.3.13）于样品舟（5.4.5）中送入石墨管内，测定吸光度。以镉的含量为横坐标，其对应的吸光度值为纵坐标，建立低含量标准曲线。编制组和验证实验室测得的标准曲线线性拟合结果和原子化阶段内路气流量设置值见表 23-1。低含量标准曲线包含 5 个非零含量点，拟合得到的线性方程相关系数均 $\geq$ 0.995。

表 23-1 低含量系列标准曲线汇总表

方法验证单位名称	仪器型号	原子化阶段内路气流量（ml/min）	标准曲线线性方程	相关系数
编制组实验室	ZEE nit 700	0	$A=0.0012C+0.0061$	0.9993
北京市生态环境监测中心	ZEE nit 650P	0	$A=0.00160C+0.0022$	0.9997
长沙市农产品质量监测中心	ZEE nit 700P	0	$A=0.00127C+0.0007$	0.9988
浙江省农业科学院	ZEE nit 700P	0	$A=0.00166C-0.0001$	0.9974
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	contrAA 800	0	$A=0.00163C+0.0016$	0.9973
北京市科学技术研究院资源环境研究所	ZEE nit 700P	0	$A=0.00388C+0.0016$	0.9990
中科国联湖州质检研究院有限公司	WFX 220A	0	$A=0.00209C+0.0105$	0.9979
绿城农科检测技术有限公司	SP-3887ZAA	50	$A=0.00141C+0.0105$	0.9990
北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所	HGA-E50	50	$A=0.00320C+0.0067$	0.9996

由低浓度到高浓度依次移取 10 μl 标准溶液（5.6.3.1.2）、5 μl 磷酸氢二铵溶液（5.3.13）于样品舟（5.4.5）中送入石墨管内，测定吸光度。以镉的质量为横坐标，其对应的吸光度值为纵坐标，建立高含量标准曲线。编制组和验证实验室测得的标准曲线线性拟合结果和原子化阶段内路气流量设置值见表 23-2。拟合得到的线性方程相关系数均 ≥ 0.995 。

表 23-2 高含量系列标准曲线汇总表

仪器型号	原子化阶段内路气流量 (ml/min)	标准曲线线性方程	相关系数
ZEE nit 700	1350	$A=0.000252C+0.0046$	0.9993
ZEE nit 650P	1350	$A=0.000105C+0.0017$	0.9993
ZEE nit 700P	1350	$A=0.000100C+0.0051$	0.9991
ZEE nit 700P	1350	$A=0.000196C+0.0051$	0.9991
contrAA 800	1350	$A=0.000156C+0.0033$	0.9994
ZEE nit 700P	1350	$A=0.000164C+0.0017$	0.9997
WFX 220A	800	$A=0.000429C+0.0213$	0.9985
HGA-E50	300	$A=0.000328C+0.0152$	0.9990

编制组还试验了用 5 个不同质量分数的土壤和沉积物固体标准物质绘制工作曲线。从低质量分数到高质量分数，依次称取 0.5 mg（精确到 0.01 mg）土壤或沉积物粉末试样、移取 5 μl 磷酸氢二铵溶液（5.3.13）于样品舟（5.4.5）中送入石墨管内，测定吸光度。以镉的含量为横坐标，其对应的吸光度值为纵坐标，建立工作曲线，结果见表 24。工作曲线线性良好，相关系数 >0.995 。镉标准溶液的信号峰普遍比较对称且尖锐，而固体标准物质的信号峰相对扁平，出峰时间略有拖延；但以峰面积计响应值，相同质量分数的固、液两类标准物质所得的响应值接近，得到的曲线的线性方程斜率值大小基本一致，这一现象与 Resano M 使用固体进样石墨炉法测生物、矿石和高分子聚合物等^[80]得出的结论一致。

考虑到实际检测过程高浓度固体标准物质比较难找；对于海洋沉积物，基体也不匹配，而采用标准溶液配制标准曲线系列更容易控制各个标准点之间的镉含量梯度，因此编制组建议与 NY/T4433—2023、HJ 923—2017、DB 43/T2637—2023 等固体进样标准方法保持一致，优先以镉标准溶液建立标准曲线进行定量分析。有条件的试验室也可选择使用土壤和沉积物标准物质建立镉的工作曲线。

表 24 固体标准物质绘制的低含量系列工作曲线情况

标样 编号	标样类型	取样量 (mg)	镉的含量 (μg)	响应值 A	线性回归方程	相关系数 r
/	/	0	0	-0.0007	$A=0.0013C-0.0037$	0.9986
GSS-7	广东徐闻玄武岩砖红壤	0.387	31.0	0.0312		
GSS-34	海河流域沉积物	0.462	73.9	0.0853		
GSS-30	赣州流域沉积物	0.402	105	0.1358		
GSS-4	广西宜山石灰岩风化土	0.414	145	0.1786		
GSS-27	江苏张家岗长江沉积物	0.308	182	0.2246		

5.6.4 试样的测定

液体进样法测试土壤和沉积物中元素时，取样量一般为 0.1 g~1 g。而固体进样方法常见的取样量为零点几到几百个毫克。固体直接进样/石墨炉原子吸收分光光度法与取样量有关的因素主要有以下 4 点：1) 固体直接进样器内置天平的称样范围。经查阅固体直接进样器天平的说明书，最大称样量为 2 g。2) 承载样品的石墨舟的容积。根据实际称量，石墨舟最大可承载土壤样品的质量约为 0.05 g。3) 石墨炉原子化器对样品的热解能力。一般干燥和灰化的总时间小于 2 min，镉的灰化温度小于 1000 ℃，这么短的热解时间和低的灰化温度下，石墨炉原子化器对固体的热解能力有限，因此样品分析量不能过大。4) 原子吸收分光光度法的线性范围大小。原子吸收光谱根据朗伯比尔定律进行定量分析，其标准曲线的线性范围比较窄（一般为 1 个数量级）。根据文献调研，粉质样品测定的正确度还与试样的取样量及其粒径密切相关^[87-89]。编制组对本法的取样量和分析粒径进行了详细研究。

土壤一般可分为壤土、黏土和砂土三种类型，沉积物主要分陆地沉积物和海洋沉积物。选取 3 个土质的土壤、河流沉积物和海洋沉积物共 5 个实际样品进行风干、研磨处理，分别过 60 目（孔径为 0.42 mm），100 目（孔径为 0.15 mm）和 200 目（孔径为 0.075 mm），各重复上机测定 11 次，以相对标准偏差计算相对均匀度因子 H_E ，计算公式如下：

$$H_E = \text{RSD} \times \sqrt{m} \tag{1}$$

式中， H_E 为相对均匀度因子；RSD 为 n 个测定值的相对标准偏差； m 为 n 个样品的平均质量（mg）。

目前最小取样量的计算模型有 Pauwels 模型、纪氏模型等。编制组以 Pauwels 模型进行讨论，计算公式如下：

$$M = (k_2' \times \text{RSD}/\text{UNC})^2 \times m \tag{2}$$

式中， M 为最小取样量（mg）； k_2' 为正态分布常数；UNC 为总体相对不确定度。
参照《土壤监测技术规范》（HJ/T 166—2014）原子吸收光谱法测定土壤中镉的正确度规定（详见表 25），以表中室内相对误差最小值设定 UNC 值为 25%。

表 25 土壤监测技术规范 HJ/T 166—2004（表 13-1）

监测项目	样品质量分数范围 (mg/kg)	精密度		正确度			适用的分析方法
		室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	室内相对误差 (%)	室间相对误差 (%)	
镉	<0.1	35	40	75~110	35	40	原子吸收光谱法
	0.1~0.4	30	35	85~110	30	35	
	>0.4	25	30	90~105	25	30	

表 26 相对均匀度因子和最小取样量计算结果（n=11）

土质类别	目数	测定均值 (mg/kg)	相对标准偏差 RSD (%)	平均质量 m (mg)	均匀度因子 H_E	最小取样量 $M_{25\%}$ (mg)
------	----	-----------------	-------------------	---------------------	----------------	--------------------------

壤土	60	0.109	12	0.593	8.9	0.97
	100	0.129	8.8	0.604	6.8	0.57
	200	0.111	5.6	0.688	4.6	0.26
黏土	60	0.091	8.3	0.569	6.3	0.47
	100	0.095	7.4	0.587	5.7	0.39
	200	0.095	5.1	0.542	3.8	0.17
砂土	60	0.245	14	0.589	10.9	1.44
	100	0.238	7.0	0.557	5.2	0.33
	200	0.255	4.4	0.561	3.3	0.13
河流 沉积物	60	0.068	13	0.578	9.9	1.18
	100	0.064	6.4	0.543	4.7	0.27
	200	0.062	5.5	0.463	3.7	0.17
海洋 沉积物	60	0.246	10	0.602	7.8	0.73
	100	0.235	8.2	0.496	5.8	0.40
	200	0.242	5.6	0.546	4.1	0.21
注： m ：重复测定 11 次的平均取样量； $M_{25\%}$ ：在 UNC 为 $\pm 25\%$ 时的最小取样量； $k_2' = 2.752$ （ $P=0.95$ ， $\alpha=0.05$ ， $n=11$ ）。						

由表 26 可见，5 个样品 3 个目数的测试均值无显著差异，但是其测试精密度随着目数从 60 目提高到 200 目显著提升。样品均匀度因子 H_E 值除了 60 目砂土的大于 10 外，其他 H_E 值均小于 10，满足常规分析均匀度的要求。考虑目前市售的土壤和沉积物标准物质的粒径均为 200 目，而样品 200 目的精密度均为最佳，编制组选择标准方法的试样粒径为 200 目。

根据 Pauwels 模型计算结果，表 26 中 5 个样品不同目数中 200 目试样的 M 计算值均为最小，均在 0.2 mg 附近，分别为 0.26 mg、0.17 mg、0.13 mg、0.17 mg 和 0.21 mg。这与 U Kurfurst^[90]、M. A. Belarra 等^[91]提出固体直接进样石墨炉法和激光烧蚀-ICP-MS 法最小取样量为 0.1 mg；M. Resano 等^[79]用固体进样石墨炉法测铜镍硫化矿时最小取样量为 0.125 mg 接近。由于在总不确定度中没有扣除仪器和称量等误差，实际 M 值可能比估算值更低。为了进一步确认标准方法试样的实际最小取样量，编制组以土壤和沉积物国家标准物质作为对象进行了试验，结果见表 27。

表 27 取样量对测定结果的影响

样品 编号	取样量 (mg)	测定值 1 (mg/kg)	测定值 2 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	相对偏差 (%)	相对误差 (%)	HJ/T 166-2004 允许相对 误差 (%)
土壤 GSS-8 0.13±0.02	0.1	0.198	0.174	0.19	6.5	43.1	±30
	0.2	0.181	0.171	0.18	2.8	35.4	
	0.3	0.142	0.143	0.14	0.4	9.6	
	0.4	0.130	0.112	0.12	7.4	-6.9	
	0.5	0.128	0.121	0.12	2.8	-4.2	
	0.6	0.110	0.125	0.12	6.4	-9.6	
	0.7	0.139	0.142	0.14	1.1	8.1	
	1.0	0.134	0.143	0.14	3.2	6.5	
	1.5	0.126	0.127	0.13	0.4	-2.7	

	2.0	0.087	0.076	0.08	6.7	-37.3	
	2.5	2.074	0.067	0.07	5.0	-45.8	
	3.0	0.063	0.066	0.06	2.3	-50.4	
沉积物 GSD-25 0.093±0.008	0.1	0.123	0.133	0.128	3.9	37.5	±35
	0.2	0.097	0.101	0.099	2.0	6.5	
	0.3	0.115	0.088	0.102	13.3	9.1	
	0.4	0.097	0.098	0.098	0.5	4.8	
	0.5	0.097	0.096	0.097	0.5	3.8	
	0.6	0.085	0.093	0.089	4.5	-4.3	
	0.7	0.095	0.093	0.094	1.1	1.1	
	1.0	0.102	0.090	0.096	6.3	3.2	
	1.5	0.083	0.079	0.081	2.5	-12.9	
	2.0	0.070	0.065	0.068	3.7	-27.4	
	2.5	0.065	0.063	0.064	1.6	-31.2	
	3.0	0.063	0.064	0.064	0.8	-31.7	

由表 27 可见，取样量从 0.1 mg 到 3.0 mg，不同取样量的测试结果均具有较好的精密度，但正确度与取样量有关，表现为先大后变小再变大：取样量在 0.20 mg 以下，测定结果为较大的正误差，分别为 43.1%、35.4%、37.5%和 6.5%；取样量在 0.2 mg~1.5 mg 范围内，测试结果相对误差在±10%以内，正确度良好，且取样量在 0.5 mg 附近时相对误差和精密度均趋于最小；取样量大于 1.5 mg 后，测试结果为较大的负误差。对于取样量在 0.10 mg~0.20 mg 时，测定结果较大的正误差可能是因为承载样品的石墨舟、环境等的响应信号叠加到了样品的响应信号上导致。而当 GSS-8 取样量大于 1.50 mg、GSD-25 大于 2.00 mg 时镉的含量已超过仪器标准曲线的线性范围，测定结果的计算值显著偏低。综合上述测定结果和 Pauwels 模型理论计算结果，编制组选定做样时取样量为 0.5 mg，并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。

为了进一步验证取样量的代表性，编制组随机选取了某次场地调查任务中同一个批次 18 个实际土壤样品进行精密度和正确度测试。将样品风干研磨过 200 目筛，进样量为 0.5 mg，按照与标准曲线建立相同的仪器条件进行样品测定。由表 28 可见，本法平行双样测试结果的相对偏差范围为 0%~6.7%，精密度良好；与 GB/T 17141—1997 湿法消解石墨炉原子吸收分光光度法的测试结果相比，两个方法测试结果的相对偏差范围为 0%~17%，正确度结果令人满意。

综上，编制组拟定试样的具体测定过程为：称取 0.5 mg（精确到 0.01 mg）试样（5.5.2）于样品舟中，按照与建立标准曲线相同的仪器条件（5.6.1）进行试样的测定。取样量根据试样质量分数大小可适当调整，推荐范围为 0.2 mg~1.5 mg。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定。

表 28 实样测试精度和正确度试验

样品编号	第 1 次 (mg/kg)	第 2 次 (mg/kg)	相对偏差 (%)	测定均值 (mg/kg)	GB/T17141 检测结果 (mg/kg)	两个方法测定结果 相对偏差 (%)
------	------------------	------------------	-------------	-----------------	------------------------------	----------------------

1	0.75	0.76	0.66	0.76	0.82	3.8
2	0.84	0.81	1.8	0.82	0.83	0.6
3	0.13	0.14	3.7	0.14	0.18	12
4	0.14	0.15	3.4	0.14	0.16	6.7
5	0.18	0.19	2.7	0.18	0.16	5.9
6	0.09	0.09	0	0.09	0.09	0
7	0.07	0.07	0	0.07	0.05	17
8	0.12	0.12	0	0.12	0.10	9.1
9	0.66	0.66	0	0.66	0.75	6.4
10	0.08	0.07	6.7	0.08	0.10	11
11	0.03	0.03	0	0.03	0.04	14
12	0.11	0.12	4.3	0.12	0.13	4.0
13	0.13	0.12	4.0	0.12	0.17	17
14	0.10	0.11	4.8	0.10	0.11	4.8
15	0.13	0.12	4.0	0.12	0.13	4.0
16	0.07	0.08	6.7	0.08	0.09	5.9
17	0.29	0.25	7.4	0.27	0.33	10
18	1.67	1.54	4.0	1.60	1.95	9.9

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

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

5.7.1.1 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：

$$w_1 = \frac{m - m_0}{m_1 \times w_{dm}} \times 1000 \quad (3)$$

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，%。

5.7.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中镉的质量分数按照公式（4）计算：

$$w_2 = \frac{m - m_0}{m_1 \times (1 - w_{H_2O})} \times 1000 \quad (4)$$

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，%。

5.7.2 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。

5.8 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，编制组先采用石英砂进行方法检出限测试。但实际测试后发现所购石英砂镉质量分数太高（0.180 mg/kg），不符合做方法检出限的样品的浓度值或含量应为估计方法检出限值 3~5 倍的要求。经酸洗、高温灼烧等纯化处理后，镉质量分数仍无法明显下降。而空白试验未检测出镉。根据 HJ 168—2020）附录 A 规定，称取 10 pg 镉实际土壤试样于样品舟中，加入基体改进剂，送入石墨管中进行测试，连续平行测试 7 次。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（5）计算方法检出限（MDL）。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \tag{5}$$

式中： n ——样品平行测定次数；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%的 t 分布（单侧）；
 S —— n 次平行测定的标准偏差。

连续分析 7 个样品，在 99%的置信区间， $t_{(n-1,0.99)}$ 取值为 3.143。方法检出限测试结果见表 29。测试样品测定均值为 11.6 pg，计算得到的质量检出限为 3.6 pg，两者比值为 3.2，满足 HJ 168-2020 有关方法检出限空白试验时样品浓度应在计算出的方法检出限 3~5 倍的要求。以取样量为 0.5 mg 计，实验室测得镉的方法检出限为 0.008 mg/kg。

表 29 实验室方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		镉
测定结果 (pg)	1	11.8
	2	12.2
	3	12.2
	4	11.5
	5	9.1
	6	12.1
	7	12.5
平均值 $\bar{x}_i$ (pg)		11.6
标准偏差 S_i (pg)		1.16
t 值		3.143
方法质量检出限 (pg)		4
方法检出限 (mg/kg)		0.008
方法测定下限 (mg/kg)		0.03

以低含量标准曲线最低点 20.0 pg 为测定对象，连续测定 7 次，以 3 倍测定偏差和校准

曲线斜率比值计算仪器检出限，数据详见表 30。以最小取样量为 0.5 mg 计，仪器检出限为 0.003 mg/kg。比较仪器检出限和实验室方法检出限，取较大值 0.008 mg/kg 为实验室最终方法检出限。以 4 倍检出限作为测定下限，镉的测定下限为 0.03 mg/kg。以标准曲线最高点 1200 pg 为上限，方法的测定范围为 0.03 mg/kg~2.4 mg/kg。

表 30 仪器检出限测试数据表

平行样品编号		镉
仪器响应值	1	0.03328
	2	0.03202
	3	0.03178
	4	0.03208
	5	0.03153
	6	0.03228
	7	0.03281
标准偏差 S		0.00061
校准曲线斜率		0.00157
仪器含量检出限 (pg)		1.2
仪器检出限 (mg/kg)		0.003

本标准方法检出限（0.008 mg/kg）与现有国标《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（GB/T 17141—1997）的检出限（0.01 mg/kg）相近，方法灵敏度满足《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）土壤污染风险筛选和管制评判；《食品农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332—2006）和《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333—2006）的土壤环境质量评判、《海洋沉积物质量标准》（GB 18668—2002）海洋沉积物质量评判、《农用污泥污染物控制标准》（GB 4284—2018）A 级污泥质量评判等土壤和沉积物环境质量管理监测要求。

5.9 方法精密度测试数据

编制组选取土壤标准物质（GBW07404（GSS-4）和 GBW07408（GSS-8））、沉积物标准物质（GBW07314 和 GBW07303a（GSD-3a））、土壤实际样品（环境棕壤、污染场地土壤）、水系沉积物实际样品（淮河流域沉积物、青海沉积物），按方法进行测定 6 次平行测试。由表 31 可见，实验室内镉平行测定的相对标准偏差范围为 2.3%~8.7%，6 次测定中最大值和最小值间相对偏差范围为 2.1%~10%，精密度良好，满足 HJ/T 166—2004 规定的质控要求。

表 31 方法精密度测试结果

平行样编号		土壤 GSS-8	土壤 GSS-4	海洋沉积物 GBW07314	沉积物 GSD-3a
测定结果 (mg/kg)	1	0.12	0.36	0.17	0.48
	2	0.11	0.36	0.17	0.48
	3	0.11	0.36	0.16	0.48
	4	0.12	0.35	0.17	0.46

	5	0.11	0.36	0.16	0.46
	6	0.11	0.34	0.17	0.46
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.11	0.36	0.17	0.47
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.0052	0.0084	0.0052	0.011
相对标准偏差 RSD (%)		4.7	2.3	3.1	2.3
最大测定值 (mg/kg)		0.12	0.36	0.17	0.48
最小测定值 (mg/kg)		0.11	0.34	0.16	0.46
最大相对偏差 (%)		4.3	2.9	3.0	2.1
平行样编号		环境土壤 实际样 1	污染企业周边 土壤实际样 2	淮河流域 沉积物	青海 沉积物
测定结果 (mg/kg)	1	0.11	0.39	0.06	0.18
	2	0.12	0.36	0.06	0.18
	3	0.11	0.38	0.05	0.21
	4	0.11	0.36	0.05	0.22
	5	0.12	0.35	0.06	0.19
	6	0.12	0.36	0.06	0.21
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.11	0.37	0.06	0.20
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.0055	0.015	0.0052	0.017
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	4.1	8.7	8.5
最大测定值 (mg/kg)		0.12	0.39	0.06	0.22
最小测定值 (mg/kg)		0.11	0.35	0.05	0.18
最大相对偏差 (%)		4.3	5.4	9.1	10

5.10 方法正确度测试数据

采用本法对国内在售 64 个不同地域、不同污染程度的土壤、沉积物（包括水系沉积物、近岸海洋沉积物和深海沉积物）标准物质进行检测，结果见表 32。除 GSS-74（标准标准值低于本法拟定方法测定下限）外，其他 63 个试样 6 次测定均值与标准物质标准值的相对误差范围为-24%~14%，测定相对标准偏差 RSD 范围为 0~20%，结果在 HJ/T 166—2004 规定的质控检测要求范围内。

表 32 方法正确度测试结果

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
土壤	黑龙江西林 铅锌矿区暗 棕壤	GSS-1	4.5	4.1	7.0	4.3±0.4	-4.7	±25
			4.3					
			4.0					
			3.7					
			4.0					
			4.3					
	陕西洛川黄 土	GSS-8	0.12	0.11	4.6	0.13±0.02	-15	±30
			0.11					
			0.11					
			0.12					

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.11					
			0.11					
	广西宜山石灰岩风化土	GSS-4	0.36	0.36	2.4	0.35 ± 0.06	2.9	± 30
			0.36					
			0.36					
			0.35					
			0.36					
			0.34					
	广东阳春多金属矿区黄色土壤	GSS-6	0.14	0.14	2.9	0.13 ± 0.03	7.7	± 30
			0.14					
			0.14					
			0.14					
			0.15					
			0.15					
	广东徐闻玄武岩砖红壤	GSS-7	0.07	0.07	5.7	0.08 ± 0.02	-12	± 35
			0.07					
			0.08					
			0.07					
			0.07					
			0.07					
	珠江三角洲	GSS-16	0.26	0.26	2.9	0.25 ± 0.02	4.0	± 30
			0.27					
			0.26					
			0.25					
			0.26					
			0.25					
	新疆北部	GSS-12	0.15	0.15	2.7	0.15 ± 0.02	0	± 30
			0.16					
			0.15					
			0.15					
			0.15					
			0.15					
	黑龙江富锦三江平原区	GSS-36	0.108	0.098	8.9	0.098 ± 0.007	0	± 35
			0.107					
			0.091					
			0.086					
			0.097					
			0.100					
	湖南郴州柿竹园矿区下游	GSS-38	2.6	3.2	10	2.8 ± 0.2	14	± 25
			3.4					
			3.5					
			3.2					
			3.2					
			3.5					
	新疆阿克苏	GSS-41	0.164	0.165	6.8	0.174 ± 0.008	-5.2	± 30

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
	天山南麓冲 洪积平原		0.168					
			0.157					
			0.171					
			0.150					
			0.182					
	宁夏平罗河 套平原区	GSS-42	0.159	0.162	5.5	0.186±0.008	-13	±30
			0.179					
			0.158					
			0.162					
			0.153					
	甘肃高台河 西走廊带	GSS-43	0.106	0.109	6.0	0.121±0.006	-9.9	±30
			0.105					
			0.106					
			0.109					
			0.106					
	内蒙古四子 王旗白乃庙 矿区外围	GSS-44	0.044	0.054	20	0.057±0.006	-5.3	±35
			0.072					
			0.044					
			0.051					
			0.061					
	黑龙江牡丹 江	GSS-45	0.054	0.114	11	0.127±0.007	-10	±30
			0.128					
			0.125					
			0.094					
			0.115					
	内蒙古呼伦 贝尔牙克石 市	GSS-46	0.106	0.067	17	0.074±0.005	-9.5	±35
			0.116					
			0.055					
			0.086					
			0.058					
	黑龙江牡丹 江	GSS-47	0.066	0.067	7.4	0.078±0.009	-14	±35
			0.064					
			0.072					
			0.069					
			0.061					
	内蒙古锡林 郭勒盟	GSS-48	0.073	0.035	16	0.042±0.005	-17	±35
			0.061					
			0.066					
			0.070					
			0.030	0.035	16	0.042±0.005	-17	±35
			0.045					
			0.034					
			0.031					

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.037					
			0.033					
	内蒙古额济纳旗	GSS-49	0.21	0.18	10	0.18±0.01	0	±30
			0.17					
			0.16					
			0.18					
			0.18					
			0.20					
	新疆阿勒泰	GSS-50	0.116	0.103	9.0	0.108±1.005	-4.6	±30
			0.103					
			0.107					
			0.108					
			0.091					
			0.094					
	新疆哈密	GSS-51	0.17	0.20	13	0.19±0.01	5.3	±30
			0.18					
			0.24					
			0.20					
			0.22					
			0.20					
	新疆和田	GSS-52	0.146	0.163	5.9	0.138±0.007	-18	±30
			0.165					
			0.165					
			0.170					
			0.159					
			0.173					
	新疆且末	GSS-53	0.177	0.160	7.5	0.160±0.005	0	±30
			0.149					
			0.152					
			0.149					
			0.162					
			0.171					
	西藏阿里	GSS-54	0.124	0.130	8.3	0.130±0.006	0	±30
			0.134					
			0.142					
			0.130					
			0.113					
			0.140					
	西藏改则	GSS-55	0.117	0.113	7.0	0.109±0.005	-3.7	±30
			0.102					
			0.122					
			0.105					
			0.118					
			0.116					
	西藏那曲	GSS-56	0.051	0.058	9.2	0.066±0.009	-12	±35

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.058					
			0.060					
			0.062					
			0.065					
			0.053					
	西藏日喀则	GSS-57	0.08	0.09	9.4	(0.08)	-12	±35
			0.09					
			0.09					
			0.08					
			0.08					
	西藏灵芝	GSS-58	0.10	0.16	6.8	0.18±0.01	-11	±30
			0.16					
			0.16					
			0.15					
			0.18					
	甘肃嘉峪关	GSS-59	0.15	0.125	11	0.146±0.005	-14	±30
			0.16					
			0.127					
			0.125					
			0.130					
	青海格尔木	GSS-60	0.147	0.096	7.8	0.113±0.005	-15	±30
			0.107					
			0.115					
			0.089					
			0.102					
	河南安阳	GSS-61	0.092	0.16	4.8	0.18±0.02	-11	±30
			0.097					
			0.090					
			0.108					
			0.15					
	山东菏泽	GSS-62	0.16	0.152	7.5	0.156±0.007	-2.6	±30
			0.17					
			0.152					
			0.140					
			0.153					
	陕西汉中	GSS-63	0.147	0.27	11	0.29±0.03	-6.9	±30
			0.25					
			0.26					
			0.31					
			0.29					

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.23					
			0.26					
	河南南阳	GSS-64	0.074	0.082	8.8	0.104±0.005	-21	±35
			0.086					
			0.093					
			0.079					
			0.083					
			0.075					
	江苏宜兴	GSS-65	0.193	0.144	20	0.171±0.011	-16	±30
			0.138					
			0.157					
			0.127					
			0.122					
			0.124					
	四川雅安	GSS-66	0.30	0.26	11	0.28±0.03	-7.1	±30
			0.27					
			0.26					
			0.21					
			0.26					
			0.27					
	四川简阳	GSS-67	0.148	0.158	7.1	0.166±0.007	-4.8	±30
			0.150					
			0.172					
			0.154					
			0.151					
			0.172					
	重庆涪陵	GSS-68	0.115	0.113	6.5	0.131±0.005	-14	±30
			0.107					
			0.114					
			0.105					
			0.113					
			0.126					
	江西九江	GSS-69	0.108	0.118	11	0.131±0.005	-9.9	±30
			0.097					
			0.118					
			0.131					
			0.124					
			0.128					
	浙江龙泉	GSS-70	0.02	<0.02	/	(0.03)	/	±35
			0.02					
			<0.02					
			0.02					
			<0.02					
			<0.02					
	贵州铜仁	GSS-71	0.113	0.108	9.4	0.104±0.011	3.8	±30

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.121					
			0.104					
			0.115					
			0.106					
			0.092					
	湖南邵阳	GSS-72	0.39	0.37	12	0.36 ± 0.03	2.8	± 30
			0.38					
			0.43					
			0.29					
			0.38					
			0.36					
	贵州安顺	GSS-73	0.84	0.74	10	0.69 ± 0.05	7.2	± 25
			0.65					
			0.75					
			0.65					
			0.79					
			0.74					
	江西赣州	GSS-74	0.02	0.02	0	(0.04)	-50.0	± 35
			0.02					
			0.02					
			0.02					
			0.02					
			0.02					
	福建漳州	GSS-75	0.092	0.098	10	0.114 ± 0.003	-14	± 35
			0.080					
			0.103					
			0.100					
			0.104					
			0.107					
	云南保山	GSS-76	0.27	0.31	7.9	0.30 ± 0.03	3.3	± 30
			0.30					
			0.34					
			0.31					
			0.31					
			0.33					
	广东梅州	GSS-77	0.090	0.088	8.7	0.098 ± 0.005	-10	± 35
			0.084					
			0.078					
			0.100					
			0.091					
			0.084					
	云南玉溪	GSS-78	0.14	0.13	8.9	0.17 ± 0.01	-24	± 35
			0.13					
			0.13					
			0.12					

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.12					
			0.15					
	广西百色	GSS-79	0.20	0.20	13	0.21 ± 0.01	-4.8	± 30
			0.23					
			0.22					
			0.16					
			0.18					
			0.21					
	广西梧州	GSS-80	0.032	0.032	4.2	0.042 ± 0.005	-24	± 35
			0.033					
			0.032					
			0.034					
			0.030					
			0.033					
	广东花都	GSS-81	0.053	0.050	4.1	0.055 ± 0.009	-9.1	± 35
			0.050					
			0.049					
			0.048					
			0.053					
			0.050					
	海南文昌	GSS-82	<0.02	<0.02	/	(0.03)	/	± 35
			<0.02					
			<0.02					
			<0.02					
			<0.02					
			<0.02					
沉积物	近海海洋	GBW07314	0.17	0.17	3.1	0.20 ± 0.04	-15	± 30
			0.17					
			0.16					
			0.17					
			0.16					
			0.17					
	浙江省象山 东海滩涂沉 积物	GSS-23	0.15	0.14	3.6	0.15 ± 0.02	-7.1	± 30
			0.14					
			0.14					
			0.15					
			0.14					
			0.14					
	江西德兴斑 岩型铜矿区	GSD-3a	0.48	0.47	2.3	0.50 ± 0.04	-6.0	± 25
			0.48					
			0.48					
			0.46					
			0.46					
			0.46					
	海河流域	GSS-34	0.16	0.15	4.2	0.16 ± 0.01	-6.2	± 30

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
			0.15					
			0.15					
			0.15					
			0.14					
			0.15					
	长江流域	GSS-29	0.29	0.28	2.7	0.28±0.02	0	±30
			0.29					
			0.28					
			0.28					
			0.28					
			0.27					
	赣江流域	GSS-30	0.28	0.28	2.3	0.26±0.02	7.1	±30
			0.28					
			0.27					
			0.28					
			0.28					
			0.29					
	汉水流域	GSS-31	0.34	0.34	1.2	0.34±0.02	0	±30
			0.34					
			0.34					
			0.34					
			0.35					
			0.34					
	黑龙江流域	GSS-35	0.11	0.11	9.1	0.11±0.01	0	±30
			0.13					
			0.12					
			0.11					
			0.11					
			0.10					
	黑龙江伊春 小西林铅锌 矿区	GSD-17	3.65	3.67	1.9	4.3±0.5	-15	±25
			3.55					
			3.72					
			3.66					
			3.75					
			3.70					
	江西大茅山 花岗岩区	GSD-18	0.09	0.09	6.0	0.095±0.010	-5.6	±30
			0.08					
			0.09					
			0.09					
			0.08					
			0.09					
	黑龙江牡丹 江花岗岩区	GSD-20	0.21	0.21	3.0	0.22±0.01	-4.5	±30
			0.21					
			0.20					
			0.21					

类别	采集地点	标准编号	测定值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	RSD (%)	推荐值 (mg/kg)	相对误差 (%)	HJ/T 166 允许相对误差 (%)
	青海省平安县	GSD-2a	0.22	0.10	5.2	0.108±0.009	-7.4	±35
			0.21					
			0.11					
			0.11					
			0.10					
			0.10					
			0.10					
			0.11					
	深海海洋	GBW07316	0.21	0.24	17	(0.25)	-4.0	±30
			0.22					
			0.24					
			0.32					
			0.24					
			0.21					

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 空白

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，其测定结果应低于方法测定下限。标准编制组和验证实验所用的新购空白石墨舟均未检出镉。高质量分数的样品分析后镉的残留是导致空白升高的主要原因。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。

5.11.2 标准曲线和核查

目前生态环境行业石墨炉原子吸收分光光度法分析标准（如《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1080—2019）、《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）、《水质 铟的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1193—2021）、《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 748—2015）、《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 750—2015）、《固体废物 铍 镍 铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 752—2015）、《固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 767—2015）等）中标准曲线均要求至少包含 5 个非零含量点，曲线线性相关系数应 ≥ 0.995 。本标准亦照此执行。连续分析测试时，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。表 33 列举了部分验证实验室的核查结果，中间点回测值与标准值的相对误差均在 $\pm 10\%$ 以内。

表 33 高、低含量两条标准曲线连续校准中间点回测结果

实验室编号	中间点 镉质量数 (pg)	回测值 (pg)	相对偏差%	中间点 镉质量数 (pg)	回测值 (pg)	相对偏差%
1#	80.0	76.0	-5.0		379	-5.3

		75.0	-6.3	400	396	-1.0
		83.0	3.8		411	2.8
		85.0	6.3		388	-3.0
		81.0	1.3		425	6.3
		79.0	-1.3		419	4.8
2#	80.0	74.0	-7.5	400	370	-7.5
		75.0	-6.3		379	-5.3
		85.0	6.3		390	-2.5
		81.0	1.3		411	2.8
		79.0	-1.3		426	6.5
		83.0	3.8		419	4.8
3#	80.0	81.0	1.3	400	396	-1.0
		83.0	3.8		369	-7.8
		78.0	-2.5		384	-4.0
		77.0	-3.8		402	0.5
		86.0	7.5		417	4.3
		85.0	6.3		410	2.5
4#	80.0	81.0	1.3	400	385	-3.8
		83.0	3.8		379	-5.3
		78.0	-2.5		410	2.5
		82.0	2.5		412	3.0
		76.0	-5.0		380	-5.0
		74.0	-7.5		421	5.3
5#	80.0	82.0	2.5	400	377	-5.8
		86.0	7.5		386	-3.5
		78.0	-2.5		409	2.3
		83.0	3.8		423	5.8
		79.0	-1.3		391	-2.3
		81.0	1.3		428	7.0

5.11.3 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个平行样。编制组和 8 家验证实验室对 6 个标准物质和 4 个实际样品 6 次重复测试，以 6 次测定结果中最大值和最小值的相对偏差作为平行双样相对偏差进行统计。编制组和 8 家验证实验室镉的平行双样相对偏差范围分别为 2.1%~10%、1.8%~22%。据此，编制组建议平行双样相对偏差值应在±25%以内。

5.11.4 标准物质测定

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个有证标准物质。编制组对 64 个土壤、沉积物标样进行测定，与标准值的相对误差范围为-24%~14%；8 家验证实验室对 6 个土壤、沉积物标准物质统一进行测定，与标准值的相对误差范围为-20%~15%。对比 HJ/T 166 对测定结果准确度的要求，结合 9 家实验室检测结果，编制组建议标准物质测定结果与其标准值的相对误差应在±25%以内。

6 方法比对

本法适用对象是土壤和沉积物。编制组以土壤、水系沉积物、海洋沉积物 3 类样品为分析对象，各采集了 7 个质量分数水平接近的样品，采用本法与现行方法进行方法比对试验，具体样品来源和分析方法见表 34。根据 HJ 168—2020 附录 B 的规定，对新建方法和经典方法的测定结果进行显著性差异检验。3 类样品的配对记录测定结果详见表 35-1～表 35-3。

表 34 方法比对采用的方法

类别	采样地点	比对方法
土壤	土壤详查样品，地点不详	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 17141—1997
海洋沉积物	黄海流域	海底沉积物化学分析方法 GB/T 20260—2006
水系沉积物	台州、衢州、绍兴等水库	土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法 HJ 1315—2023

表 35-1 土壤样品配对测定记录表 单位：mg/kg

序号	本方法 测定值（A）	GB/T 17141 测定值（B）	配对差值 （d=A-B）	配对差值的算术平 均值 $\bar{d}$ 和标准差 S_d	t	$t_{\text{临界值}}$
1	0.11	0.13	-0.02	$\bar{d}=-0.014$ $S_d=0.019$	1.950	2.447
2	0.15	0.15	0			
3	0.14	0.15	-0.01			
4	0.07	0.08	-0.01			
5	0.26	0.25	0.01			
6	0.36	0.38	-0.02			
7	0.20	0.25	-0.05			

表 35-2 海洋沉积物样品配对测定记录表 单位：mg/kg

序号	本方法 测定值（A）	GB/T 20260 测定值（B）	配对差值 （d=A-B）	配对差值的算术平 均值 $\bar{d}$ 和标准差 S_d	t	$t_{\text{临界值}}$
1	0.06	0.05	0.01	$\bar{d}=-0.0057$ $S_d=0.011$	1.371	2.447
2	0.07	0.07	0			
3	0.07	0.07	0			
4	0.06	0.07	-0.01			
5	0.06	0.06	0			
6	0.06	0.08	-0.02			
7	0.06	0.08	-0.02			

表 35-3 湖库沉积物样品配对测定记录表 单位：mg/kg

序号	本方法 测定值（A）	HJ 1315 测定值（B）	配对差值 （d=A-B）	配对差值的算术平 均值 $\bar{d}$ 和标准差 S_d	t	$t_{\text{临界值}}$
----	---------------	-------------------	-----------------	-------------------------------------	-----	------------------

1	0.50	0.43	0.07	$\bar{d}=0.02$ $S_d=0.056$	0.945	2.447
2	0.55	0.48	0.07			
3	0.58	0.50	0.08			
4	0.43	0.50	-0.07			
5	0.37	0.36	0.01			
6	0.48	0.48	0			
7	0.27	0.29	-0.02			

查 t 检验临界表, 当自由度 $n=7$ 时, 3 类样品测定结果的 t 值计算结果分别为 1.950、1.371、0.945, 均小于 $t_{(6,0.95)}=2.447$, 双侧检验结果 $P>0.05$, 表明检测 3 类样品时两种方法的结果均无显著性差异。

7 方法验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 的要求, 组织 8 家通过检验检测机构资质认定的实验室进行验证。根据影响方法精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求, 编制方法验证报告, 验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度和正确度等。

7.1 方法验证

7.1.1 验证单位

针对标准实施后预计会开展相关工作的行业, 编制组组织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、武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室、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等 8 家实验室参与方法验证。验证实验室分别位于我国东、南、西、北不同地区, 覆盖环境、质检、农业、高等院校、第三方检测机构等多个行业类型。

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 要求, 填报实验室基本情况、方法检出限及测定下限、方法精密度、正确度等测试数据。在方法验证前, 操作人员需熟悉方法原理、操作步骤及流程, 确保其能独立完成整个实验。方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器设备及分析步骤均应符合方法相关要求。

7.1.2.1 方法检出限、测定下限测定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 附录 A 中 A.1.1a) 方法的规定, 编制组统一提供实际土壤试样为测试对象, 连续测定 7 次, 每次移取 10 pg 土壤试样, 按照与建立标准曲线时相同的仪器测试条件进行测定。计算 7 次测定的标准偏差 S , 按公式 $MDL=S \times 3.143/0.50$ 计算方法检出限, 以 4 倍检出限计算方法的测定下限。

7.1.2.2 方法精密度测定

编制组提供覆盖高、低含量两条标准曲线各 3 个镉含量水平的土壤和沉积物有证标准物质（包括 GBW07404（GSS-4）、GBW07408（GSS-8）、GBW07557（GSS-66）、GBW07401a（GSS-1a）、GBW07314、GBW07364（GSD-21））、土壤实际样品（环境土壤、污染场地土壤）、沉积物实际样品（河流沉积物、海洋沉积物）等统一样品进行方法精密度验证。验证实验室按方法进行 6 次平行测试，分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。其中标准物质统一购买，实际样品由编制组在实验室内风干、研磨、过 200 目筛处理后发放。

7.1.2.3 方法正确度测定

编制组提供覆盖高、低含量两条标准曲线各 3 个质量分数水平的土壤和沉积物有证标准物质（包括 GBW07404（GSS-4）、GBW07408（GSS-8）、GBW07557（GSS-66）、GBW07401a（GSS-1a）、GBW07314、GBW07364（GSD-21））统一样品进行方法正确度验证。验证实验室按照方法对统一样品平行测定 6 次，计算测定均值及其相对误差。

7.2 方法验证过程

按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，对验证实验室的操作人员详细介绍方法过程和方法验证内容，确保其熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。对验证过程中有疑问的部分进行解答或指导，统一发送验证样品。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 E，提供验证报告表格。具体的方法验证报告汇总见附录一。本标准在进行方法验证时，选择了覆盖国内市场进口、国产品 4 个主流厂家的石墨炉原子吸收分光光度计，基本能反映目前该类型仪器的测试水平，并以编制组实验室和 8 家验证实验室测定方法检出限的最大值作为本法的检出限。在统计方法验证数据时，采用《测量方法与结果的准确性（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2—2004）中的柯克伦检验和格布拉斯检验剔除异常值。

7.3 方法验证结论

7.3.1 方法检出限

以取样量为 0.5 mg 计，8 家验证单位测定土壤和沉积物中镉的方法检出限分别为 0.02 mg/kg、0.009 mg/kg、0.006 mg/kg、0.006 mg/kg、0.008 mg/kg、0.006 mg/kg、0.009 mg/kg 和 0.005 mg/kg，测定下限分别为 0.08 mg/kg、0.036 mg/kg、0.024 mg/kg、0.024 mg/kg、0.032 mg/kg、0.024 mg/kg、0.036 mg/kg 和 0.02 mg/kg。

以编制组实验室和 8 家验证实验室中测定结果的最大值为标准的方法检出限和测定下限，分别是 0.02 mg/kg 和 0.08 mg/kg。

7.3.2 方法精密度

8 家验证实验室数据全部采用。

8家实验室分别对镉质量分数为 $0.35\text{ mg/kg} \pm 0.06\text{ mg/kg}$ 、 $0.13\text{ mg/kg} \pm 0.02\text{ mg/kg}$ 、 $0.28\text{ mg/kg} \pm 0.03\text{ mg/kg}$ 和 $2.5\text{ mg/kg} \pm 0.2\text{ mg/kg}$ 的土壤有证标准物质统一样品，镉质量分数为 $0.20\text{ mg/kg} \pm 0.04\text{ mg/kg}$ 和 $0.76\text{ mg/kg} \pm 0.03\text{ mg/kg}$ 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 0.11mg/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的环境土壤样品、0.37 mg/kg的污染场地土壤、0.06 mg/kg的河流沉积物、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。

1家实验室因仪器故障未参加2024年底组织的高含量标准曲线不同质量分数水平的精密度和沉积物实样测试验证工作。

7.3.3 方法正确度

8家验证实验室数据全部采用。

8家实验室分别对镉质量分数为 $0.35\text{ mg/kg} \pm 0.06\text{ mg/kg}$ 、 $0.13\text{ mg/kg} \pm 0.02\text{ mg/kg}$ 、 $0.28\text{ mg/kg} \pm 0.03\text{ mg/kg}$ 和 $2.5\text{ mg/kg} \pm 0.2\text{ mg/kg}$ 的土壤有证标准物质，镉质量分数为 $0.20\text{ mg/kg} \pm 0.04\text{ mg/kg}$ 和 $0.76\text{ mg/kg} \pm 0.03\text{ mg/kg}$ 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 $6.7\% \pm 6.8\%$ 。

8 与开题报告的差异说明

本标准绿色通道项目，无开题论证环节。

9 参考文献

- [1] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 15618—2018[S].
- [2] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 36600—2018[S].
- [3] 国家环境保护总局. 食品农产品产地环境质量评价标准: HJ/T 332—2006[S].
- [4] 国家环境保护总局. 温室蔬菜产地环境质量评价标准: HJ/T 333—2006[S].
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋沉积物质量: GB 18668—2002[S].
- [6] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 农用污污染物控制标准: GB 4284—2018[S].
- [7] 国家环境保护局. 国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141—1997[S].
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析: GB 17378.5—2007[S].
- [9] 中华人民共和国建设部. 城市污水处理厂污泥检验方法: CJ/T 221—2005 [S].
- [10] Soil Quality — Determination of trace elements in aqua regia and nitric acid digests — Graphite furnace atomic absorption spectrometry method: ISO/TS 17073:2013[S].
- [11] Soil Quality — Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES): ISO 22036:2008[S].
- [12] Soil Quality — Determination of Elements using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS): ISO/TS 16965:2013[S].
- [13] Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentration of Elemental Concentration in Soil and Sediment: EPA Method 6200[S].
- [14] Inductively Coupled Plasma — Atomic Emission Spectrometry: EPA Method 6010C[S].
- [15] Flame Atomic Absorption Spectrophotometry: EPA Method 7000B[S].
- [16] Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry: EPA Method 7010[S].
- [17] Inductively Coupled Plasma — Mass Spectrometry: EPA Method 6020C[S].
- [18] Soil quality — Part 3: Chemical methods-Section 3.13: Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in Aqua Regia extracts of soil — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods: BS 7755-3.13: 1998 ISO 11047: 1998[S].
- [19] Soil quality — Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument: BS EN ISO 13196:2015[S].
- [20] Sludge, treated biowaste and Soil — Determination of elements using inductively plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): DIN CEN/TS 16170:2017[S].
- [21] Sludge, treated biowaste and soil — Determination of Elements Using Inductively Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS): DIN CEN/TS 16171:2017[S].

- [22] Sludge, treated biowaste and soil — Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS): DIN CEN/TS 16172:2013[S].
- [23] Sludge, treated biowaste and soil — Determination of elements in Aqua Regia and nitric acid digests-Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS): DIN CEN/TS 16188:2012[S].
- [24] Soil quality — Dissolving for the determination of total elemental contents-Part 1: Dissolving with hydrofluoric acid and perchloric acid: ISO 14869-1: 2001(E)[S].
- [25] Soil quality — Dissolving for the determination of total element contents-Part 3:Dissolving with hydrofluoric acid, hydrochloric acid and nitric acid using the pressurized microwave Technique:ISO 14869-3:2017[S].
- [26] Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils: EPA Method 3050B[S].
- [27] Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils: EPA Method 3051A[S].
- [28] Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices: EPA Method 3052[S].
- [29] Standard Practice for Total Digestion of Sediments Samples for Chemical Analysis of Various Metals: ASTM D4698-92(2013)[S].
- [30] Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia: ISO 11466-1995[S].
- [31] Soil quality — Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements: ISO 12914:2012[S].
- [32] Soil improvers and growing media — Extraction of aqua regia soluble elements: BS EN 13650—2001[S].
- [33] Sludge, treated biowaste and soil — Digestion of aqua regia soluble fractions of elements: BS EN 16174:2012[S].
- [34] Sludge, treated biowaste and soil — Digestion of nitric acid soluble fractions of elements: BS EN 16173:2012[S].
- [35] Soil quality — Digestion of nitric acid soluble fractions of elements: ISO 16729: 2013[S].
- [36] Soil quality — Extraction of trace elements using diluted metric acid: BS ISO 17586: 2016[S].
- [37] Standard Practices for Extraction of Trace Elements from sediments: ASTM D3974-09(2023)[S].
- [38] Standard Practice for Acid — Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating: ASTM D5258-02(2013)[S].
- [39] Standard Practice of Soil Samples by Hotplate Digestion for Subsequent Lead Analysis: ASTM E1726-01(2009)[S].
- [40] Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrometry: EPA Method 7473[S].
- [41] Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy: EPA IO-3.3[S].
- [42] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004 [S].

- [43] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南: GB/T 32722—2016[S].
- [44] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输: GB 17378.3—2007[S].
- [45] 生态环境部. 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 442.4—2020[S].
- [46] 环境保护部. 水质 采样技术导则: HJ 494—2009[S].
- [47] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析: GB 17378.5—2007[S].
- [48] 国家环境保护局. 国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17140—1997[S].
- [49] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海底沉积物化学分析方法: GB/T 20260—2006[S].
- [50] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定: GB 22105—2008[S].
- [51] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定: GB/T 14506.30—2010[S].
- [52] 环境保护部. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取—电感耦合等离子体质谱法: HJ 803—2016[S].
- [53] 生态环境部. 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 1315—2023[S].
- [54] 生态环境部. 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法: HJ 491—2019[S].
- [55] 生态环境部. 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: HJ 1080—2019[S].
- [56] 环境保护部. 土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: HJ 737—2015[S].
- [57] 环境保护部. 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 680—2013[S].
- [58] 环境保护部. 土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解—冷原子吸收分光光度法: HJ 923—2017[S].
- [59] 环境保护部. 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法: HJ 780—2015[S].
- [60] 生态环境部. 土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 974—2018[S].
- [61] 中华人民共和国国土资源部. 区域地球化学样品分析方法第一部分: 三氧化二铝等 24 个成分量测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法: DZ/T 0279.1—2016[S].
- [62] 中华人民共和国国土资源部. 区域地球化学样品分析方法第五部分: 镉量测定 电感耦合等离子体质谱法: DZ/T 0279.5—2016[S].
- [63] 中华人民共和国国土资源部. 区域地球化学样品分析方法第十八部分: 镉量测定 石墨

- 炉原子吸收光谱法: DZ/T 0279.18—2016[S].
- [64] 中华人民共和国国土资源部.区域地球化学样品分析方法第三十三部分: 镧、铈等 15 个稀土元素量测定 碱熔-离子交换-电感耦合等离子体发射光谱法: DZ/T 0279.33—2016[S].
- [65] 中华人民共和国农业农村部.农田土壤中的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法.NY/T 4433—2023[S].
- [66] 中国分析测试协会. 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: T/CAIA/SH015—2021[S].
- [67] 湖南省市场监督管理局. 土壤中总镉的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法: DB 43/T 2637—2023[S].
- [68] 中华人民共和国农业部. 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法: NY/T 1613—2008[S].
- [69] 徐子优. 固体直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中镉元素[J]. 中国无机分析学, 2013, 3(3): 8-12.
- [70] 苏补拽, 马建疆. 石墨炉原子吸收固体进样测定土壤中重金属[J]. 内蒙古石油工, 2015, 4: 14-15.
- [71] 季海冰. 固体进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤和沉积物中镉[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(10): 1118-1121.
- [72] 姜欣. 固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定污水处理厂污泥中铅和镉[J]. 化学工程师, 2018, 273(6): 31-32.
- [73] 汪素萍. 直接固体进样石墨炉原子吸收分析技术在农产品检测中的应用[J]. 现代科学仪器, 2006, 1: 39-41.
- [74] 孙普兵, 刘建宇, 刘文丽等. 直接固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装纸中铅镉[J]. 检验检疫科学, 2007, 17(5): 24-26.
- [75] 徐鹏, 王青柏, 姜雅红. 固体进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中重金属[J]. 分析试验室, 2015, 34(5): 554-557.
- [76] Chakrabarti C L , Wan C C , Li W C . Direct determination of traces of copper, zinc, lead, cobalt, iron and cadmium in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the solid sampling and the platform techniques[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 1980, 35(2):93-105.
- [77] Reyes M N , Campos R C.Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Talanta , 2006 , 70(5): 929-932.
- [78] Rodrigues L F , Mattos J C , V L . Dressler, et al . Determination of cadmium , copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochim. Acta , 2007 , 62B(9): 933-938.
- [79] Datcheva A, Grobecker K H. Determination of Hg, Cd, Mn, Pb and Sn in seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2006, 61:

454-459.

- [80] Resano M, Aramendía M, García-Ruiz E, Crespo C, Belarra MA. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels[J]. *Anal Chim Acta*. 2006;571(1):142-149.
- [81] Peter Török; Mária Žemberyová. A study of the direct determination of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in certified reference materials of soils by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*. 2011;66(1), 93-97.
- [82] 彭瑞兴. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤和底泥中的铅、镉[J]. *光谱实验室*, 2003, 20(5):739-741.
- [83] 刘善江, 田野, 姚志东. 石墨炉原子吸收法测定土壤中 Cd 的试验条件及基改剂优化[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(21):172-176.
- [84] 季天委, 张琴. 微波消解-石墨炉原子吸收法在土壤铅、镉含量分析中的应用[J]. *浙江农业学报*, 2009, 21(2):164-167.
- [85] 环境保护部. 土壤 干物质和水分的测定 重量法: HJ 613—2011[S].
- [86] 魏复盛, 齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 192-193, 276-277.
- [87] Kempeners L, Janssens K, Jochum K.P et al. Micro-heterogeneity Study of Trace Elements in USGS, MPI-DING and NIST Glass Reference Materials by Means of Synchrotron Micro-XRF[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(4):350-357.
- [88] Pauwels J, Vandecasteele C. Determination of the Minimum Sample Mass of a Solid CRM to be Used in Chemical Analysis[J]. *Fresen J Anal Chem*, 1993, 345(2):121-123.
- [89] Rossbach M, Grobecker K H. Homogeneity Studies of Reference Materials by Solid Sampling - AAS and INAA[J]. *Accredit Qual Assur*, 1999, 4(12): 498-503.
- [90] U Kurfurst. Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling using GF-AAS And ETV-ICP[M]. Springer, Berlin, 1998:143-150.
- [91] M.A. Belarra, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/ atomization: what for and how?[J]. *Trends in Anal. Chem.*, 2002, 21(12): 828-839.

方法验证报告

方法名称：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

项目承担单位：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

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、武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室、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

项目负责人及职称：季海冰 高工

通讯地址：杭州市西湖区学院路 117 号 电话：0571-89975338

报告编写人及职称：季海冰 高工

报告日期：2024 年 12 月 31 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的规定，组织 8 家通过检验检测机构资质认定的实验室对《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》进行方法验证，其中实验室 1 为北京市生态环境监测中心、2 为长沙市农产品质量监测中心、3 为浙江省农业科学院、4 为武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室、5 为北京市科学技术研究院资源环境研究所、6 为中科国联湖州质检研究院有限公司、7 为绿城农科检测技术有限公司、8 为北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所。

附表 1-1.1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	参加分析 工作年限
北京市生态环境监测中心	陈维	女	42	高级工程师	分析化学	20
长沙市农产品质量监测中心	肖贝	男	58	农艺师	计算机应用	20
浙江省农业科学院	王钢军	男	53	助理研究员	生物学	25
	张俐华	女	37	实验员	动物生产学	8
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	高冠斌	男	37	教授	材料科学与工程	14
	殷 强	男	28	工程师	药学	6
北京市科学技术研究院资源环境研究所	程雅楠	女	36	助理研究员	化学工程	13
	李洋	男	38	工程师	环境工程	16
	侯卓	女	35	工程师	环境工程	12
绿城农科检测技术有限公司	章路	男	35	工程师	生物科学	12
	孙文闪	男	39	高级工程师	环境工程	13
	段晓婷	女	33	工程师	农业资源利用	5
	叶文容	女	31	工程师	制药工程（生物方向）	8
中科国联湖州质检研究院有限公司	王凯还	男	36	实验室主任	化学工程与工艺	11
	沈云飞	男	38	工程师	精细化工工艺	15
北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所	杨英	女	38	工程师	生物工程	12
	李银莲	女	29	初级工程师	工业分析与检测	6
	刘胜凡	女	26	/	工业分析与检测	3
	高岩	男	40	/	环境工程	5

附表 1-1.2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	性能状况
北京市生态环境监测中心	原子吸收分光光度计	ZEEnit 650P	良好
	电子天平	SSA 600(分度值为 0.001 mg)	良好
长沙市农产品质量监测中心	原子吸收分光光度计	ZEEnit 700P	良好

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	性能状况
	电子天平	SSA 600(分度值为 0.001 mg)	良好
浙江省农业科学院	原子吸收分光光度计	ZEE nit 700P	良好
	电子天平	SSA 600(分度值为 0.001 mg)	良好
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	原子吸收分光光度计	contrAA 800	良好
	电子天平	SSA 600(分度值为 0.001 mg)	良好
北京市科学技术研究院资源环境研究所	原子吸收分光光度计	ZEE nit 700P	良好
	电子天平	SSA 600(分度值为 0.001 mg)	良好
中科国联湖州质检研究院有限公司	原子吸收分光光度计	WFX 220A	良好
	电子天平	XPE105(分度值为 0.01 mg)	良好
绿城农科检测技术有限公司	原子吸收分光光度计	SP-3887ZAA	良好
	电子天平	BT125D(分度值为 0.01 mg)	良好
北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所	原子吸收分光光度计	HGA-E50	良好
	电子天平	MEI55DU/02(分度值为 0.01 mg)	良好

附表 1-1.3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	厂家	规格
北京市生态环境监测中心	硝酸	默克	分析纯
	镉标准溶液	安捷伦科技有限公司	1000 mg/L
	硝酸钡	默克	优级纯
长沙市农产品质量监测中心	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	镉标准溶液	中国计量科学研究院	100 mg/L
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
浙江省农业科学院	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	镉标准溶液	国家环境保护总局标准样品研究所	100 mg/L
	磷酸氢二铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	镉标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	100 mg/L
	磷酸氢二铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
北京市科学技术研究院资源环境研究所	硝酸	赛默飞世尔科技(中国)有限公司	分析纯
	镉标准溶液	国家环境保护总局标准样品研究所	100 mg/L
	硝酸钡	西亚试剂	优级纯
中科国联湖州质检研究院有限公司	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	镉标准溶液	中国计量科学研究院	100 mg/L
	硝酸钡	Sigma-Aldrich	优级纯
绿城农科检测技术有限公司	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	镉标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	100 mg/L
	硝酸钡	默克	优级纯

北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	镉标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	100 mg/L
	硝酸钯	默克	优级纯

附表 1-1. 4a 标准曲线汇总表(低含量)

方法验证单位名称	仪器型号	标准曲线方程式	相关系数
北京市生态环境监测中心	ZEEnit 650P	$A=0.00160C+0.0022$	0.9997
长沙市农产品质量监测中心	ZEEnit 700P	$A=0.00127C+0.0007$	0.9988
浙江省农业科学院	ZEEnit 700P	$A=0.00166C-0.0001$	0.9974
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	contrAA 800	$A=0.00163C+0.0016$	0.9973
北京市科学技术研究院资源环境研究所	ZEEnit 700P	$A=0.00388C+0.0016$	0.9990
中科国联湖州质检研究院有限公司	WFX 220A	$A=0.00209C+0.0105$	0.9979
绿城农科检测技术有限公司	SP-3887ZAA	$A=0.00141C+0.0163$	0.9990
北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所	HGA-E50	$A=0.00320C+0.0067$	0.9996

附表 1-1. 4b 标准曲线汇总表(高含量)

方法验证单位名称	仪器型号	标准曲线线性方程	相关系数
北京市生态环境监测中心	ZEEnit 650P	$A=0.000105C+0.0017$	0.9993
长沙市农产品质量监测中心	ZEEnit 700P	$A=0.000100C+0.0051$	0.9991
浙江省农业科学院	ZEEnit 700P	$A=0.000196C+0.0051$	0.9991
武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室	contrAA 800	$A=0.000156C+0.0033$	0.9994
北京市科学技术研究院资源环境研究所	ZEEnit 700P	$A=0.000164C+0.0017$	0.9997
中科国联湖州质检研究院有限公司	WFX 220A	$A=0.000429C+0.0213$	0.9985
北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所	HGA-E50	$A=0.000328C+0.0152$	0.9990

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168—2020, 8 家实验室按照分析步骤, 连续 7 次平行测定 10 pg 土壤试样, 以测定结果的相对偏差计算方法的检出限和测定下限, 结果汇总见附表 1-2。

附表 1-2 方法检出限、测定下限测试数据表

实验室编号		1	2	3	4	5	6	7	8
测定次数	1	10.9	9.89	7.59	9.36	6.87	9.23	10.3	9.35
	2	10.8	7.02	7.99	6.84	8.89	8.13	11.7	10.7

(pg)	3	10.8	9.25	8.11	8.77	7.53	9.76	11.6	9.68
	4	11.7	8.20	6.60	8.94	7.34	9.08	8.96	9.25
	5	7.56	6.61	5.99	7.44	8.05	8.44	9.29	8.88
	6	7.86	9.91	7.08	9.09	10.3	9.87	8.86	8.78
	7	11.5	7.63	7.87	8.70	6.98	10.7	10.6	8.00
平均值 $\bar{x}_i$ (pg)		10.2	8.36	7.32	8.45	7.99	9.32	10.2	9.23
标准偏差 S_i (pg)		1.71	1.35	0.80	0.94	1.23	0.88	1.3	0.84
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
质量检出限 (pg)		6	5	3	3	4	3	5	3
方法检出限 (mg/kg)		0.02	0.009	0.006	0.006	0.008	0.006	0.009	0.005
测定下限 (mg/kg)		0.08	0.036	0.024	0.024	0.032	0.024	0.036	0.020
注：以取样量为 0.5 mg 计。									

1.3 方法精密度测试数据

2019 年 10 月、2024 年 8 月和 12 月，验证实验室采用高（校准曲线线性范围上限 90% 附近的含量）、中（校准曲线中间点附近含量）、低（测定下限附近的含量）3 个不同质量分数水平、共计 6 个有证标准物质统一样品，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数；同时，对适用范围内 4 个样品类型（包括环境土壤、污染场地土壤、水系沉积物和海洋沉积物）各选取 1 个实际样品，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算样品测定的平均值、相对偏差、相对标准偏差等参数。验证结果见附表 1-3。

附表 1-3 精密度测试数据 (mg/kg)

GSS-8 土壤标准物质									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.12	0.12	0.13	0.14	0.12	0.13	0.13	0.0082	6.3
2	0.13	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.13	0.0075	5.8
3	0.13	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.0052	4.0
4	0.12	0.12	0.14	0.14	0.11	0.12	0.12	0.012	10
5	0.12	0.12	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.0089	8.1
6	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.0055	4.6
7	0.15	0.14	0.11	0.15	0.16	0.14	0.14	0.017	12
8	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13	0.12	0.12	0.0082	6.8
GB07314 海洋沉积物标准物质									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.16	0.18	0.18	0.18	0.18	0.20	0.18	0.013	7.2
2	0.21	0.19	0.19	0.21	0.22	0.21	0.20	0.012	6.0
3	0.18	0.18	0.20	0.20	0.19	0.18	0.19	0.0098	5.2
4	0.17	0.18	0.18	0.17	0.20	0.21	0.18	0.016	8.9
5	0.18	0.18	0.16	0.18	0.16	0.16	0.17	0.011	6.5
6	0.20	0.24	0.22	0.20	0.19	0.23	0.21	0.020	9.5
7	0.24	0.24	0.22	0.23	0.22	0.20	0.22	0.015	6.9
8	0.18	0.17	0.15	0.15	0.16	0.17	0.16	0.012	7.5
GSS-4 土壤标准物质									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			

1	0.32	0.34	0.34	0.36	0.36	0.36	0.35	0.016	4.6
2	0.42	0.38	0.37	0.42	0.39	0.36	0.39	0.025	6.4
3	0.39	0.38	0.40	0.38	0.40	0.41	0.39	0.012	3.1
4	0.37	0.36	0.39	0.40	0.41	0.40	0.39	0.019	4.9
5	0.33	0.32	0.31	0.31	0.33	0.31	0.32	0.0098	3.1
6	0.37	0.33	0.36	0.32	0.30	0.30	0.33	0.030	9.1
7	0.40	0.30	0.37	0.41	0.36	0.40	0.37	0.041	11
8	0.36	0.33	0.32	0.34	0.36	0.33	0.34	0.017	5.0
GSS-66 土壤标准物质									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.31	0.23	0.33	0.34	0.30	0.36	0.31	0.045	14
2	0.24	0.30	0.24	0.29	0.23	0.23	0.26	0.032	12
3	0.23	0.31	0.27	0.28	0.25	0.32	0.28	0.034	12
4	0.31	0.29	0.32	0.29	0.31	0.29	0.30	0.013	4.3
5	0.30	0.27	0.28	0.24	0.32	0.27	0.28	0.028	10
6	0.28	0.31	0.25	0.26	0.27	0.24	0.27	0.025	9.3
8	0.28	0.29	0.22	0.27	0.27	0.28	0.27	0.025	9.3
GSD-21 沉积物标准物质									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.65	0.73	0.75	0.56	0.73	0.81	0.70	0.088	12
2	0.68	0.63	0.76	0.71	0.73	0.78	0.72	0.055	7.6
3	0.62	0.69	0.66	0.78	0.71	0.76	0.70	0.060	8.6
4	0.79	0.77	0.84	0.83	0.85	0.86	0.82	0.036	4.3
5	0.83	0.72	0.89	0.68	0.77	0.65	0.76	0.092	12
6	0.81	0.80	0.79	0.83	0.84	0.79	0.81	0.021	2.6

8	0.83	0.84	0.85	0.86	0.83	0.85	0.84	0.012	1.4
GSS-1a 土壤标准物质									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	2.83	2.56	2.77	2.84	2.22	2.72	2.66	0.24	9.0
2	2.18	2.66	2.21	2.91	2.54	2.79	2.55	0.30	12
3	2.33	2.83	2.69	2.08	2.57	2.34	2.47	0.27	11
4	2.90	2.63	2.94	2.96	2.88	2.89	2.87	0.12	4.2
5	2.38	2.82	2.80	2.32	2.86	2.53	2.62	0.24	9.2
6	2.75	2.56	2.65	2.78	2.55	2.69	2.66	0.095	3.6
8	2.47	2.80	2.62	2.78	2.55	2.82	2.67	0.15	5.6
环境棕壤实际样品									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.10	0.0052	5.2
2	0.11	0.10	0.11	0.15	0.10	0.10	0.11	0.019	17
3	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.0041	4.1
4	0.11	0.10	0.09	0.10	0.11	0.12	0.10	0.010	10
5	0.12	0.13	0.10	0.11	0.13	0.12	0.12	0.012	10
6	0.11	0.12	0.10	0.13	0.12	0.10	0.11	0.012	11
7	0.12	0.11	0.10	0.11	0.10	0.12	0.11	0.0089	8.1
8	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13	0.12	0.12	0.0082	6.8
污染场地土壤实际样品									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.38	0.39	0.39	0.37	0.38	0.39	0.38	0.0082	2.2
2	0.37	0.39	0.38	0.40	0.36	0.32	0.37	0.028	7.6

3	0.37	0.36	0.38	0.36	0.36	0.36	0.36	0.0084	2.3
4	0.35	0.35	0.39	0.37	0.36	0.38	0.37	0.016	4.3
5	0.39	0.36	0.35	0.38	0.36	0.34	0.36	0.019	5.3
6	0.36	0.34	0.41	0.38	0.42	0.39	0.38	0.030	7.9
8	0.36	0.33	0.32	0.34	0.36	0.33	0.34	0.017	5.0
水系沉积物实际样品									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.0075	12
2	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.0055	9.2
3	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.0082	14
4	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.0075	12
5	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.05	0.06	0.0082	14
6	0.07	0.08	0.06	0.07	0.08	0.07	0.07	0.0075	11
8	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0052	8.7
海洋沉积物实际样品									
实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	0.27	0.26	0.24	0.21	0.22	0.22	0.24	0.024	10
2	0.22	0.26	0.20	0.21	0.24	0.23	0.23	0.022	9.6
3	0.22	0.22	0.29	0.21	0.27	0.21	0.24	0.034	14
4	0.19	0.21	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.0075	3.8
5	0.23	0.26	0.23	0.27	0.25	0.23	0.24	0.018	7.5
6	0.23	0.21	0.20	0.21	0.20	0.22	0.21	0.012	5.7
8	0.22	0.20	0.20	0.18	0.19	0.22	0.20	0.016	8.0
注：7号实验室因仪器故障，未参加2024年底组织的高含量标准曲线精密度、正确度和沉积物实样的补充验证工作。									

1.4 方法正确度测试数据

2019年10月、2024年8月和12月，验证实验室采用高、中、低3个不同质量分数的统一样品（4个土壤标准物质（GBW07404（GSS-4）、GBW07408（GSS-8）、GBW07557（GSS-66）、GBW07401a（GSS-1a））和2个沉积物标准物质（GBW07314、GBW07364（GSD-21）），按照全程序每个样品至少平行测定6次，计算样品的相对误差。验证结果见附表1-4。

附表 1-4.1 正确度测试数据

验证单位：1*北京市生态环境监测中心		测试日期：2019年10月、2024年12月			
样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.32	0.12	0.16	0.31
	2	0.34	0.12	0.18	0.23
	3	0.34	0.13	0.18	0.33
	4	0.36	0.14	0.18	0.34
	5	0.36	0.12	0.18	0.30
	6	0.36	0.13	0.20	0.36
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.35	0.13	0.18	0.31
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₁ (%)		0	0	-10	9.7
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.65	2.83		
	2	0.73	2.56		
	3	0.75	2.77		
	4	0.56	2.84		
	5	0.73	2.22		
	6	0.81	2.72		
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.70	2.66		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₁ (%)		-7.9	6.4		
注：1为实验室编号。					

附表 1-4.2 正确度测试数据

验证单位：2*长沙市农产品质量监测中心		测试日期：2019年10月、2024年12月			
样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.42	0.13	0.21	0.24
	2	0.38	0.13	0.19	0.30
	3	0.37	0.12	0.19	0.24

	4	0.42	0.13	0.21	0.29
	5	0.39	0.14	0.22	0.23
	6	0.36	0.14	0.21	0.23
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.39	0.13	0.20	0.26
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₂ (%)		+11	0	0	-7.1
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.68	2.18		
	2	0.63	2.66		
	3	0.76	2.21		
	4	0.71	2.91		
	5	0.73	2.54		
	6	0.78	2.79		
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.72	2.55		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₂ (%)		-5.3	2.0		
注：2 为实验室编号。					

表 1-4.3 正确度测试数据

验证单位： 3* 浙江省农业科学院 测试日期： 2019 年 10 月、2024 年 12 月

样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.39	0.13	0.18	0.23
	2	0.38	0.13	0.18	0.31
	3	0.40	0.14	0.20	0.27
	4	0.38	0.14	0.20	0.28
	5	0.40	0.13	0.19	0.25
	6	0.41	0.13	0.18	0.32
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.39	0.13	0.19	0.28
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₃ (%)		+11	0	-5.0	0
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.62	2.33		
	2	0.69	2.83		
	3	0.66	2.69		
	4	0.78	2.08		
	5	0.71	2.57		
	6	0.76	2.34		
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.70	2.47		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₂ (%)		-7.9	-1.2		
注：3 为实验室编号。					

附表 1-4.4 正确度测试数据

验证单位：4*武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 测试日期：2019 年 10 月、2024 年 12 月

样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.37	0.12	0.17	0.31
	2	0.36	0.12	0.18	0.29
	3	0.39	0.14	0.18	0.32
	4	0.40	0.14	0.17	0.29
	5	0.41	0.11	0.20	0.31
	6	0.40	0.12	0.21	0.29
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.39	0.12	0.18	0.30
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₄ (%)		+11	-7.7	-10	7.1
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.79	2.90		
	2	0.77	2.63		
	3	0.84	2.94		
	4	0.83	2.96		
	5	0.85	2.88		
	6	0.86	2.89		
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.82	2.87		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₂ (%)		7.9	15		
注：4 为实验室编号。					

附表 1-4.5 正确度测试数据

验证单位：5*北京市科学技术研究院资源环境研究所 测试日期：2019 年 10 月、2024 年 12 月

样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.33	0.12	0.18	0.30
	2	0.32	0.12	0.18	0.27
	3	0.31	0.10	0.16	0.28
	4	0.31	0.10	0.18	0.24
	5	0.33	0.11	0.16	0.32
	6	0.31	0.11	0.16	0.27
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.32	0.11	0.17	0.28
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₅ (%)		-8.6	-15	-15	0
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.83	2.18		
	2	0.72	2.82		
	3	0.89	2.80		
	4	0.68	2.32		

	5	0.77	2.86		
	6	0.83	2.18		
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.76	2.62		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₂ (%)		0	4.8		
注：5 为实验室编号。					

附表 1-4. 6 正确度测试数据

验证单位： 6*中科国联湖州质检研究院有限公司 测试日期： 2019 年 10 月、2024 年 12 月

样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.37	0.13	0.20	0.28
	2	0.33	0.13	0.24	0.31
	3	0.36	0.12	0.22	0.25
	4	0.32	0.12	0.20	0.26
	5	0.30	0.12	0.19	0.27
	6	0.30	0.13	0.23	0.24
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.33	0.12	0.21	0.27
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₆ (%)		-5.7	-7.7	5.0	-3.6
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.81	2.75		
	2	0.80	2.56		
	3	0.79	2.65		
	4	0.83	2.78		
	5	0.84	2.55		
	6	0.79	2.69		
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.81	2.66		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₂ (%)		6.6	6.4		
注：6 为实验室编号。					

附表 1-4. 7 正确度测试数据

验证单位： 7*绿城农科检测技术有限公司 测试日期： 2024 年 8 月

样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.40	0.15	0.24	
	2	0.30	0.14	0.24	
	3	0.37	0.11	0.22	
	4	0.41	0.15	0.23	
	5	0.36	0.16	0.22	
	6	0.40	0.14	0.20	
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.37	0.14	0.22	
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	
相对误差 RE ₆ (%)		5.7	7.7	10	
注：7 为实验室编号。					

附表 1-4.8 正确度测试数据

验证单位： 8*北京市农林科学院草业花卉与景观生态研究所 测试日期： 2024 年 8 月、2024 年 12 月

样品编号		GBW07404 (GSS-4)	GBW07408 (GSS-8)	GBW07314	GBW07557 (GSS-66)
测定 结果 (mg/kg)	1	0.36	0.11	0.18	0.28
	2	0.33	0.11	0.17	0.29
	3	0.32	0.11	0.15	0.22
	4	0.34	0.12	0.15	0.27
	5	0.36	0.13	0.16	0.27
	6	0.33	0.12	0.17	0.28
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.34	0.12	0.16	0.27
标准物质标准值 (mg/kg)		0.35±0.06	0.13±0.02	0.20±0.04	0.28±0.03
相对误差 RE ₆ (%)		-2.9	-7.7	-20	-3.6
样品编号		GBW07364 (GSD-21)	GBW07401a (GSS-1a)		
测定 结果 (mg/kg)	1	0.83	2.47		
	2	0.84	2.80		
	3	0.85	2.62		
	4	0.86	2.78		
	5	0.83	2.55		
	6	0.85	2.82		
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.84	2.67		
标准物质标准值 (mg/kg)		0.76±0.03	2.5±0.2		
相对误差 RE ₂ (%)		11	6.8		
注：8 为实验室编号。					

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限、测定下限汇总见附表 2-1。按取样量为 0.5 mg 计，8 家实验室方法质量检出限范围为 3 pg~6 pg, 质量测定下限范围为 12 pg~24 pg；方法检出限范围为 0.005 mg/kg~0.02 mg/kg，方法测定下限范围为 0.020 mg/kg~0.08 mg/kg。

结论：根据编制组实验室和 8 家验证实验室的验证结果，以所测最大值为本标准的检出限和测定下限。则本标准的方法质量检出限为 6 pg，质量测定下限为 24 pg。以 0.5 mg 取样量计，方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

附表 2-1 方法检出限和测定下限汇总表

实验室编号	质量检出限 (pg)	质量测定下限 (pg)	方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	6	24	0.02	0.08
2	5	20	0.009	0.036

3	3	12	0.006	0.024
4	3	12	0.006	0.024
5	4	16	0.008	0.032
6	3	12	0.006	0.024
7	5	20	0.009	0.036
8	3	14	0.005	0.020

2.2 方法精密度数据汇总

8家实验室方法精密度数据汇总表见附表 2-2。

附表 2-2 精密度测试数据汇总表 (mg/kg)

GBW07404（GSS-4）土壤标准物质													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.35	0.39	0.39	0.39	0.32	0.33	0.37	0.34	0.36	0.029	8.1	0.09	0.12
S_i	0.016	0.025	0.012	0.019	0.0098	0.030	0.041	0.071					
RSD _i	4.6	6.4	3.1	4.9	3.1	9.1	11	4.9					
GBW07408（GSS-8）土壤标准物质													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.13	0.13	0.13	0.12	0.11	0.12	0.14	0.12	0.12	0.0093	7.8	0.03	0.04
S_i	0.0082	0.0075	0.0052	0.012	0.0089	0.0055	0.017	0.0082					
RSD _i	6.3	5.8	4.0	10	8.1	4.6	12	7.0					
GBW07314 沉积物标准物质													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.18	0.20	0.19	0.18	0.17	0.21	0.22	0.16	0.19	0.020	11	0.04	0.07
S_i	0.013	0.012	0.0098	0.016	0.011	0.020	0.015	0.011					
RSD _i	7.2	6.0	5.2	8.9	6.5	9.5	6.9	7.5					
GSS-66 土壤标准物质													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.31	0.26	0.28	0.30	0.28	0.27	/	0.27	0.28	0.019	6.8	0.08	0.09
S_i	0.045	0.032	0.034	0.013	0.028	0.025	/	0.025					
RSD _i	14	12	12	4.3	10	9.3	/	9.3					
GSD-21 沉积物标准													

项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.70	0.72	0.70	0.82	0.76	0.81	/	0.84	0.76	0.054	7.1	0.11	0.19
S_i	0.0088	0.0055	0.0060	0.036	0.092	0.021	/	0.012					
RSD _i	1.2	7.6	8.6	4.3	12	2.6	/	1.4					
GSS-1a 土壤标准物质													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	2.66	2.55	2.47	2.87	2.62	2.66	/	2.67	2.64	0.13	4.9	0.60	0.65
S_i	0.24	0.30	0.27	0.12	0.24	0.095	/	0.15					
RSD _i	9.0	12	11	4.2	9.2	3.6	/	5.6					
环境棕壤实际样品													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.10	0.11	0.10	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.0076	6.9	0.03	0.03
S_i	0.0052	0.019	0.0041	0.010	0.012	0.012	0.0089	0.0082					
RSD _i	5.0	17	4.1	10	10	11	8.1	6.8					
污染场地土壤实际样品													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.38	0.37	0.36	0.37	0.36	0.38	/	0.34	0.37	0.0089	2.4	0.06	0.06
S_i	0.0082	0.028	0.0084	0.016	0.019	0.030	/	0.017					
RSD _i	2.2	7.6	2.3	4.3	5.3	7.9	/	5.0					
水系沉积物实际样品													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	/	0.06	0.06	0.0041	6.8	0.02	0.02
S_i	0.0075	0.0055	0.0082	0.0075	0.0082	0.0075	/	0.0052					
RSD _i	12	9.2	14	12	14	11	/	8.7					

海洋沉积物实际样品													
项目	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7	实验室 8	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
$\bar{x}_i$	0.24	0.23	0.24	0.20	0.24	0.21	/	0.20	0.22	0.018	8.2	0.06	0.06
S_i	0.024	0.022	0.034	0.0075	0.018	0.012	/	0.016					
RSD _i	10	9.6	14	3.8	7.5	5.7	/	8.0					

结论：8家实验室对4个土壤、2个沉积物有证标准物质和2个土壤、2个沉积物实际样品进行测定，实验室内相对偏差范围分别为3.1%~11%、4.0%~12%、4.3%~14%、3.6%~12%、5.2%~9.5%、1.2%~12%、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8.1%、7.8%、6.8%、4.9%、11%、7.1%、6.9%、2.4%、6.8%和8.2%；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、0.11 mg/kg、0.03 mg/kg、0.06 mg/kg、0.02 mg/kg和0.06 mg/kg；再现性限分别为0.12 mg/kg、0.04 mg/kg、0.09 mg/kg、0.65 mg/kg、0.07 mg/kg、0.19 mg/kg、0.03 mg/kg、0.06 mg/kg、0.02 mg/kg和0.06 mg/kg。

2.3 平行双样相对偏差

8家验证实验室对6个有证标准物质和4个实际样品进行6次平行测定，以平行测定结果中最大值和最小值的相对偏差作为平行双样相对偏差，测试数据计算结果见附表2-3。

结论：标准物质和实际样品平行双样相对偏差范围为1.8%~22%。

附表2-3 平行双样相对偏差测试数据汇总表（%）

实验室编号	GSS-4	GSS-8	GBW07314	GSS-66	GSD-21
1	5.9	7.7	11	22	18
2	7.7	7.7	7.3	13	11
3	3.8	3.7	5.3	16	11
4	6.5	12	11	4.9	5.5
5	3.1	9.1	5.9	14	16
6	10	4.0	12	13	3.1
7	15	19	9.1	/	/
8	5.9	8.3	9.1	14	1.8
实验室编号	GSS-1a	环境棕壤	污染场地土壤	水系沉积物	海洋沉积物
1	12	4.8	2.6	17	12
2	14	20	11	9.1	13
3	15	4.8	2.7	14	16
4	5.9	14	5.4	17	5.0
5	10	13	6.8	17	8.0
6	4.3	13	11	14	7.0
7	/	9.1	/	/	/
8	6.6	8.3	5.9	9.1	10

2.4 正确度数据汇总

8家实验室正确度验证结果见附表2-4。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 $6.7\% \pm 6.8\%$ 。

附表 2-4 正确度数据汇总表

实验室 编号	GSS-4		GSS-8		GBW07314	
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE _i (%)
1	0.35	0	0.13	0	0.18	-10
2	0.39	11	0.13	0	0.20	0
3	0.39	11	0.13	0	0.19	-5.0
4	0.39	11	0.12	-7.7	0.18	-10
5	0.32	-8.6	0.11	-15	0.17	-15
6	0.33	-5.7	0.12	-7.7	0.21	5.0
7	0.37	5.7	0.14	7.7	0.22	10
8	0.34	-2.9	0.12	-7.7	0.16	-20
测定均值 (mg/kg)	0.36		0.12		0.19	
$\overline{RE}$ (%)	7.0		5.7		9.4	
$2S_{RE}$ (%)	8.2		10.6		12.4	
实验室 编号	GSS-66		GSD-21		GSS-1a	
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE _i (%)
1	0.31	9.7	0.70	-7.9	2.66	6.4
2	0.26	-7.1	0.72	-5.3	2.55	2.0
3	0.28	0	0.70	-7.9	2.47	-1.2
4	0.30	7.1	0.82	7.9	2.87	15
5	0.28	0	0.76	0	2.62	4.8
6	0.27	-3.6	0.81	6.6	2.66	6.4
8	0.27	-3.6	0.84	11	2.67	6.8
测定均值 (mg/kg)	0.28		0.76		2.64	
$\overline{RE}$ (%)	4.4		6.7		6.1	
$2S_{RE}$ (%)	7.4		6.8		9.0	

3 方法验证结论

所有验证数据均采用。

本标准的方法检出限和测定下限：以取样量为 0.5 mg 计，方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

8 家实验室对土壤和沉积物统一样品进行了测定，方法的重复性限、再现性限等精密度指标见附表 3-1，方法的相对误差指标见附表 3-2。本法具有较好的重复性和再现性，方法检出限、精密度和正确度各项特性指标均达到预期要求。

附表 3-1 土壤和沉积物中镉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: 标准土壤样品编号。1: GBW07404 (GSS-4); 2: GBW07408 (GSS-8); 3: GBW07557 (GSS-66); 4: GBW07401a (GSS-1a)。 注 2: 标准沉积物样品编号。1: GBW07314; 2: GBW07364 (GSD-21)。 注 3: 实际土壤样品编号。1: 环境土壤; 2: 污染场地土壤。 注 4: 实际沉积物样品编号。1: 河流沉积物; 2: 海洋沉积物。						

附表 3-2 土壤和沉积物中镉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
注 1: 标准土壤样品编号。1: GBW07404 (GSS-4); 2: GBW07408 (GSS-8); 3: GBW07557 (GSS-66); 4: GBW07401a (GSS-1a)。 注 2: 标准沉积物样品编号。1: GBW07314; 2: GBW07364 (GSD-21)。						