

中华人民共和国农业行业标准

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

Determination of cadmium in farmland soil—Solid sampling electrothermal
vaporization atomic absorption spectrometry

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部科技教育司提出。

本文件由农业农村部农业资源环境标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、南开大学环境科学与工程学院、湖南省微生物研究所、浙江省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：穆莉、刘潇威、胡献刚、毛雪飞、孙翔宇、季海冰、师荣光、赵玉杰、戴礼洪、肖笛、胡浩、李军幸、朱璇。



农田土壤中镉的测定 固体进样电热蒸发原子吸收光谱法

1 范围

本文件规定了农田土壤中镉含量的固体进样电热蒸发原子吸收光谱测定方法。

本文件适用于农田土壤中镉含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

NY/T 395 农田土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

土壤样品导入电热蒸发器后,在空气氛围中经干燥、灰化,去除水分和有机质,在氮氢混合气体氛围中热解释放出镉,经氮氢扩散火焰原子化后,检测 228.8 nm 波长处的吸光度值,外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。实验室用水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

5.2 硝酸(HNO_3 ,CAS 号:7697-37-2): $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

5.3 硝酸溶液:准确量取 5 mL 的硝酸(5.2)至 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度并混匀。

5.4 镉标准储备液(100.0 mg/L):经国家认证并授予证书的标准物质。

5.5 镉标准中间液(1.00 mg/L):准确吸取 1.00 mL 镉标准储备液(5.4),用硝酸溶液(5.3)定容至 100 mL,4 °C 冷藏备用。

5.6 石英砂:75 μm ~150 μm 粒径的石英砂经 850 °C 灼烧 2 h,冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存备用。

5.7 氯化钠(NaCl ,CAS 号:7647-14-5):分析纯。

5.8 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$,CAS 号:77-92-9):分析纯。

5.9 工作气体:空气,经 2.5 μm 滤膜过滤;氢气,纯度不低于 99.99%(V:V)。

6 仪器和设备

6.1 固体直接进样测镉仪:由直接进样单元和检测单元两部分构成。直接进样单元具有电热蒸发器和催化热解炉,配备镍或石英等材质进样舟;检测单元为原子吸收光谱仪,配备镉空心阴极灯和光电倍增管。

6.2 分析天平:感量为 0.000 1 g。

7 样品

7.1 水分的测定

土壤样品干物质测定按照 HJ 613 的规定执行。

7.2 试样制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物,按照 NY/T 395 的规定对土壤样品进行缩分、干燥,研磨至全部通过 0.149 mm(100 目)尼龙筛,混合均匀,置于洁净、干燥的容器中。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

8 试验步骤

8.1 测试条件

固体直接进样测镉仪运行参考条件见附录 A。每次测定前需对所用的进样舟进行空白测定,进样舟的空白值应低于方法检出限,宜选用仪器自带的高温净化程序。

8.2 校准曲线

8.2.1 标准系列工作溶液的配制

准确吸取镉标准中间液(5.5)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,用硝酸溶液(5.3)分别定容至 10 mL,制成质量浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L 的镉标准系列工作溶液。当进样量为 100 μ L,镉的质量分别为 0 ng、10.0 ng、20.0 ng、40.0 ng、60.0 ng、80.0 ng、100.0 ng。

8.2.2 校准曲线的建立

由低浓度到高浓度顺次对镉标准系列工作溶液进行测定,以各标准系列工作溶液中镉的质量(ng)为横坐标,以其吸光度值为纵坐标,绘制镉校准曲线,线性回归系数(R^2) \geq 0.995。

8.3 样品测定

测试前在进样舟中平铺一层与待测试样进样量相同的热释试剂,之后在进样舟中准确称取不少于 0.03 g(精确至 0.000 1 g)试样,按照 8.1 的要求进行测定,获得相应的吸光度值,通过校准曲线计算镉的质量。每次开机后,首先测定校准曲线浓度范围内的 1 个有证标准物质的镉含量,测量值应在证书标准值范围内;否则,应重新建立校准曲线。若测定结果超出校准曲线范围上限,应减少进样量,或者重新制定线性范围更宽的校准曲线再进行测定。同时,使用石英砂(5.6)替代试样做空白试验,每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批时)至少做 1 个空白实验。

注:热释试剂为充分混匀的氯化钠(5.7)与柠檬酸(5.8),二者质量比为 7 : 3。

9 试验数据处理

试样中镉元素的含量 ω ,以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m \times m_{dm} \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω —— 样品中镉含量的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);
- m_1 —— 根据校准曲线计算出试样中镉质量的数值,单位为纳克(ng);
- m_0 —— 空白中镉质量的数值,单位为纳克(ng);
- m —— 称取试样质量的数值,单位为克(g);
- m_{dm} —— 样品中干物质含量的数值,单位为百分号(%);
- 1 000 —— 单位换算系数。

当测定结果大于或等于 0.100 mg/kg 时,保留 3 位有效数字;当测定结果小于 0.100 mg/kg 时,保留至小数点后第 3 位。

10 精密度

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批时)应测定至少 1 个平行样,平行样品测定结果的精密度应符合表 1 的要求。

表 1 方法的精密度要求

序号	试样中镉元素的含量	在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值
1	$\omega > 0.100 \text{ mg/kg}$	$\leq 15\%$
2	$0.010 \text{ mg/kg} < \omega \leq 0.100 \text{ mg/kg}$	$\leq 20\%$
3	$\omega \leq 0.010 \text{ mg/kg}$	$\leq 30\%$

11 检出限和定量限

当进样量为 0.1 g 时,方法检出限为 0.001 mg/kg,定量限为 0.003 mg/kg。

12 环境与安全要求

- 12.1 含镉废气应有收集系统,严禁直接排入实验室和大气环境。
- 12.2 对于实验过程中使用的氢气等危险工作气体,应注意检查气体钢瓶或发生器没有气体泄漏。

附录 A

(资料性)

固体直接进样测镉仪运行参考条件

A.1 直接进样单元运行参考条件

见表 A.1。

表 A.1 直接进样单元运行参考条件

序号	仪器程序	时间 s	起始温度 ℃	升温速度 ℃/s	目标温度 ℃	数据采集	气体种类	气体流量 mL/min
1	干燥	5	450	0	450	否	空气	500
2	热解	80	450	6	800	否	空气	400
3	催化/检测	90	800	0	850	是	空气	400
4	催化/检测	90	800	0	850	是	氢气	450
5	冷却	5	850	0	450	否	空气	500

A.2 检测单元运行参考条件

见表 A.2。

表 A.2 检测单元运行参考条件

仪器参数	指标值
分析波长, nm	228.8
灯电流, mA	5.0
光电倍增管负高压, V	260
原子化器	氮氢扩散火焰