

中华人民共和国海洋行业标准

HY/T ××××—201×

海水中镉的测定 原子荧光法

Determination of cadmium in seawater by atomic fluorescence spectrometry

(报批稿)

201×-××-××发布

201×-××-××实施

自然资源部发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所提出。

本标准由全国海洋标准化技术委员会（SAC/TC 283）归口。

本标准起草单位：自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所、国家海水及苦咸水利用产品质量监督检验中心、天津海洋环境监测中心站。

本标准主要起草人：李艳苹、刘小骐、屠建波、冯晏辉、赵剑超、潘献辉、郝军、张秋丰、何荣、徐冠球、王翠翠、刘洋。

海水中镉的测定 原子荧光法

1 范围

本标准规定了海水中镉的原子荧光测定方法。

本标准适用于大洋、近岸、河口区海水和海水利用产生的排放水中可溶性镉含量的测定。

镉的检出限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ，检测下限为 0.040 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、储存与运输

3 原理

在酸性条件下，水样中的镉与硼氢化钾反应生成镉的挥发性物质，由载气带入石英原子化器，在特制镉空心阴极灯的激发下产生原子荧光，其荧光强度在一定范围内与被测定溶液中镉的浓度成正比，与标准系列比较定量。

4 试剂和材料

分析方法中，除特殊规定外，均使用优级纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。

4.2 硝酸溶液 (1+1): 1 体积硝酸 (见 4.1) 与 1 体积水混匀。

4.3 硝酸溶液 (1+99): 1 体积硝酸 (见 4.1) 与 99 体积水混匀。

4.4 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。

4.5 钴溶液 (0.10 mg/mL-Co): 称取 0.403 8 g 六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶于少量水中，并稀释至 100 mL，摇匀备用。临用时稀释 10 倍至 0.10 mg/mL 。

4.6 硫脲溶液 (10 g/L): 称取 1.0 g 硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)，溶于水中，并稀释至 100 mL。

4.7 焦磷酸钠溶液: 称取 2.0 g 焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，溶于水中，并稀释至 100 mL。

4.8 硼氢化钾溶液 (40 g/L): 称取 1.25 g 氢氧化钾 (KOH) 溶于少量水中，加入硼氢化钾 (KBH_4) 10.0 g，用水稀释至 250 mL，摇匀，使用前配制。

4.9 载流: 移取 7.6 mL 盐酸 (4.4) 加入少量水，加入 10 mL 钴溶液 (4.5)，用水稀释至 500 mL，摇匀备用。

4.10 镉标准储备液 (1.00 g/L-Cd): 称取 0.500 0g 金属镉 (纯度 99.99%)，用 5 mL 硝酸溶液 (4.2) 加热溶解，冷却后转入 500 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.3) 稀释至标线，摇匀。也可使用国家有证标准物质溶液。

4.11 镉标准中间液 (10.0 mg/L): 用单标线吸量管移取 5 mL 镉标准储备液 (4.10) 于 500 mL 容量瓶中，用硝酸 (4.3) 稀释至标线，摇匀。

4.12 镉标准使用液 I (0.500 mg/L): 用单标线吸量管移取 5 mL 镉标准中间液 (4.11) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸 (4.3) 稀释至标线，摇匀。

4.13 镉标准使用液 II (50.0 $\mu\text{g/L}$): 用单标线吸量管移取 5 mL 镉标准使用溶液 I (4.12) 于 50 mL 容量

瓶中，用硝酸（4.3）稀释至标线，摇匀。

5 仪器设备

试验所用的计量器具应经过计量检定机构检定合格后方可使用。

- 5.1 原子荧光光度计。
- 5.2 原子荧光专用的镉空心阴极灯。
- 5.3 高纯氩气：纯度不低于 99.9%。
- 5.4 分析天平：实际分度值 0.000 1 g。
- 5.5 滤膜：孔径 0.45 μm 纤维滤膜。
- 5.6 抽滤瓶：1000 mL。
- 5.7 比色管：容量 25 mL。
- 5.8 单标线容量瓶：容量 50 mL、100 mL、500 mL。
- 5.9 分度吸量管：容量 0.25 mL、10 mL。
- 5.10 单标线吸量管：容量 5 mL、10 mL。
- 5.11 微量移液器。
- 5.12 其它一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

按照 GB 17378.3 的相关规定进行样品的采集，水样采集后尽快通过 0.45 μm 滤膜过滤，其滤液用硝酸（4.1）调至 pH 小于 2，于聚乙烯瓶中保存。

7 试验步骤

- 7.1 开机，通氩气，调节仪器的设置参数，点火后稳定 30 min 以上，使仪器达到最佳工作状态。
- 7.2 为了消除铜、铅对镉测定的干扰，采用标准加入法测定。取 6 支 25 mL 干燥洁净的比色管，分别移入 25 mL 待测样品，用分度吸量管（或微量移液器）分别向前四管加入镉标准使用液 II（4.13）0.00 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.25 mL，分别向后两管加入镉标准使用溶液 I（4.12）0.05 mL、0.10 mL，使所加入的镉元素浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$ ，0.10 $\mu\text{g/L}$ ，0.20 $\mu\text{g/L}$ ，0.50 $\mu\text{g/L}$ ，1.0 $\mu\text{g/L}$ ，2.0 $\mu\text{g/L}$ ，其中未加入镉标准使用液的样品作为标准加入法工作曲线的零点。
- 7.3 分别向各工作曲线溶液中加入 0.45 mL 盐酸（4.4）、0.5 mL 钴溶液（4.5）、2.5 mL 硫脲溶液（4.6）、1.0 mL 焦磷酸钠溶液（4.7），混匀。
- 7.4 取 25 mL 水，移入 25 mL 比色管中，按照试验步骤 7.3.2 加入试剂，作为标准空白 I_0 。
- 7.5 按选定的仪器工作条件，在标准加入法模式下，依次吸入标准空白及工作曲线系列溶液，分别测定荧光强度 I_0 和 I_1 ，以荧光强度 $I_1 - I_0$ 为纵坐标，加入的镉元素浓度为横坐标绘制工作曲线。

8 试验数据处理

工作曲线反向延长所得到的横坐标轴上的负值的绝对值即为样品中镉的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。由计算机控制的原子荧光光度计，软件自动给出工作曲线和样品中镉的浓度。

9 精密度与正确度

镉含量为 0.194 $\mu\text{g/L}$ 时，6 个实验室 6 次重复测量的结果重复性（r）为 0.051 $\mu\text{g/L}$ ，重复性相对标准偏差为 9.3%；再现性（R）为 0.052 $\mu\text{g/L}$ ，再现性相对标准偏差为 9.5%；回收率为 73%~110%。

镉含量为 0.739 $\mu\text{g/L}$ 时，6 个实验室 6 次重复测量的结果重复性（r）为 0.092 $\mu\text{g/L}$ ，重复性相对标准偏差为 4.4%；再现性（R）为 0.097 $\mu\text{g/L}$ ，再现性相对标准偏差为 4.6%；回收率为 83%~104%。

10 注意事项

本方法执行中应注意以下事项：

- 测试使用所有器皿必须用硝酸溶液（1+3）浸泡 24 h 以上，使用前用水洗净；
- 配制标准溶液与检测样品应使用相同盐酸；
- 工作曲线的范围可根据样品浓度进行调整，若荧光值达到仪器限值，应将样品进行稀释后测定。