石墨炉原子吸收光谱法测定养殖用水中镉

胡 薇 扬

（南京市水产科学研究所　江苏南京　210036）

摘 要　石墨炉原子吸收光谱法测定养殖用水中镉，较火焰法灵敏度高，检出限低，但由于养殖用水中　基体比较复杂，因此在石墨炉原子吸收光谱法测定中，由基体引起的背景吸收干扰往往比较严重，为此利用氘灯进行背景校正，用美国 EPA 方法对方法检出限进行验证，检出限为 3.1×10^{-4}mg/L，小于国家标准方法的 1.0×10^{-3}mg/L，同时进行高低浓度加标回收测定，低浓度加标回收率平均为 97%，精密度为 1%，高浓度加标回收率平均为 88%，精密度为 1%。证明该方法完全能满足检测工作需要。

关键词　检出限 加标回收 石墨炉法 氘灯扣背景 镉

1　实验部分

1.1　仪器

1.1.1　原子吸收分光光度计　北京普析通用仪器有限公司产品，TAS-986 型（具氘灯扣背景方式）。

1.1.2　可调式电热板：东台市电器厂。

1. 2　试剂

1.2.1　镉标准溶液:浓度为 500mg/L；

1.2.2　优级纯 HNO_3，南京化学试剂厂；

1.2.3　优级纯 $HClO_4$，上海金鹿化工有限公司；

1.2.4　0.2% HNO_3，由优级纯 HNO_3 配制；

1.2.5　实验用水为超纯水(电阻大于 18 欧姆)。

1.3　测定条件

表 1.　仪器工作条件

元素	波长 /nm	灯电流/mA		光谱带宽 /nm	进样体积 /μL
		元素灯	氘灯		
Cd	228.8	2.1	15.1	0.4	10

表 2. 石墨炉升温程序(℃/s)

元素	干燥	灰化	原子化	清洗
Cd	100/35	350/15	1500/3	1700/2

1.4　样品处理

样品处理按照 GB/T 7475-1987《水质 铜 锌 铅 镉的测定-原子吸收分光光度法》中直接法进行。

1.5　方法检出限及加标回收试验

1.5.1　依据　按照美国 EPA 规定

1.5.2　定义　能够测量和以 99%置信度报告的某物质被检出的最低浓度.即此时报告的假阳性率≤1%.

1.5.3 基本假定　假定在加标的低浓度范围内(通常为 1-5 倍预期的最低检出限)测定的标准偏差为常数,测定的数据呈正态分布.

1.5.4　操作步骤

1.5.4.1　检出限

1．方法　水样中加入 Cd 标准溶液，使浓度成 0.5ng/mL，共 7 份，与水样同时处理。测定结果分别为：0.53、0.67、0.49、0.46、0.65、0.44、0.47 ng/mL。

2．公式

$$MDL=SD\times t((n-1),(1-\alpha\approx0.99))$$

式中：n---用加标水平为预期的 MDL 的 1-5 倍的样品的平行测定次数

SD---n 次测定结果的标准偏差.

t---自由度为 n-1,置信度为 1-α=99%时的 t-分布,当 n=7 时,α=0.01,值为 3.14。

表 3　检出限　mg/L

SD	T 值	检出限
0.1	3.14	3.1×10^{-4}

1.5.4.2　加标回收率、重现性与精密度

按低浓度 0.001mg/L 和高浓度 0.004mg/L 两个浓度水平（3 个/天）进行加标回收试验,连续测定 3 天,结果见表 4。

表 4.　加标回收与精密度

日期	加标水平/mg/L	回收率/%			平均回收率/%	精密度/%	
		1	2	3		SD	RSD
16日	0.001	96	96	97	96	1	1
	0.004	90	91	89	90	1	1
17日	0.001	99	96	95	97	2	2
	0.004	86	88	88	87	1	1
18日	0.001	99	99	95	98	2	2
	0.004	88	88	88	88	0	0
3 天均值	0.001	98	97	96	97	1	1
	0.004	88	89	88	88	1	1

2　结果与讨论

2.1　检出限

石墨炉原子吸收光谱法扣背景测定养殖用水中 Cd 的检出限为 3.1×10^{-4}mg/L，远远低于国标萃取火焰原子吸收光谱法测 Cd 的 1.0×10^{-3}mg/L 的检出限。

2.2　加标回收率

低浓度加标的回收率为 97-98%，平均回收率为 97%，精密度为 1%；高浓度加标的回收率为 88-90%，平均回收率为 88%，精密度为 1%。

3　结论

石墨炉原子吸收光谱法—氘灯扣背景测定养殖用水中 Cd，除了灵敏度高，检出限比国标萃取火焰法低，标准添加回收率及重现性好以外，还克服了养殖用水中基体复杂，背景干扰多等影响，本方法适合于养殖用水中镉的测定。

参考文献

[1] 中国化学工业出版社-化学与应用化学出版中心《应用原子吸收与原子荧光光谱分析》

[2] 中国环境科学出版社《水和废水监测分析方法》（第四版）

[3] 中国环境科学出版社《原子吸收光谱及其在环境分析中的应用》

[4] U.S. Environmental Protection Agency 1997 Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants (Appendix B, Part 136, Definition and Procedures for the Determination of the Method Detection Limit) U.S. Code of Federal Regulations, Title 40", revised July 1, **1997:** P.265~267