

房合书, 周民兰, 杨帆, 等. 共沉淀原子吸收石墨炉法测定食用盐中的镉含量[J]. 净水技术, 2025, 44(9): 196-205.  
FANG H S, ZHOU M L, YANG F, et al. Determination of cadmium content in edible salt by method of co-precipitation atomic absorption graphite furnace[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(9): 196-205.

# 共沉淀原子吸收石墨炉法测定食用盐中的镉含量

房合书<sup>1,\*</sup>, 周民兰<sup>2</sup>, 杨帆<sup>1</sup>, 丁梅<sup>1</sup>, 彭昌龙<sup>1</sup>, 黄于富<sup>1</sup>

(1. 贵州毕节水务有限责任公司, 贵州毕节 551700; 2. 大方县农业农村局, 贵州毕节 551600)

**摘要** 【目的】针对直接使用原子吸收分光光度计石墨炉法测定食用盐中镉含量时存在的氯化钠基体干扰严重(加标回收率仅 30%~50%)、检测误差大等问题,文章提出一种基于共沉淀富集镉离子同时降低基体干扰的创新方法。【方法】通过镉离子能在碱性条件下生成氢氧化镉的特性,引入硝酸铁作为共沉淀剂,用氨水调节样品溶液 pH 值至 9.0,使生成的氢氧化镉和氢氧化铁形成稳定的沉淀物,小心吸走含高浓度氯化钠的上清液,酸化溶解沉淀物,用原子吸收分光光度计石墨炉法测定,同时结合电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行方法验证。【结果】改良方法使加标回收率显著提升至 104%,相对标准偏差为 2.4%,且与 ICP-MS 测定结果的相对标准偏差仅为 0.03%。【结论】该方法通过共沉淀过程消除了样品中氯化钠的干扰,同时实现了镉元素的富集,大大降低了试验的检测下限,提高了测定的精准度。此研究还为高盐基质样品中痕量重金属的精准检测提供了高效解决方案,显著提升了检测灵敏度、准确度和精密度。

**关键词** 食用盐 原子吸收石墨炉法 共沉淀法 镉含量 痕量测定 硝酸铁

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)09-0196-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.09.024

## Determination of Cadmium Content in Edible Salt by Method of Co-Precipitation Atomic Absorption Graphite Furnace

FANG Heshu<sup>1,\*</sup>, ZHOU Minlan<sup>2</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>, DING Mei<sup>1</sup>, PENG Changlong<sup>1</sup>, HUANG Yufu<sup>1</sup>

(1. Guizhou Bijie Water Co., Ltd., Bijie 551700, China;

2. Agricultural and Rural Affairs Bureau of Dafang County, Bijie 551600, China)

**Abstract** [Objective] Addressing the issues of severe matrix interference from sodium chloride (with a recovery rate of only 30% to 50%) and significant detection errors in the direct determination of cadmium content in edible salt using the graphite furnace method of atomic absorption spectrophotometry, this paper proposed an innovative method based on co-precipitation for enriching cadmium ions while reducing matrix interference. [Methods] Leveraging the characteristic that cadmium ions could form cadmium hydroxide under alkaline conditions, iron nitrate was introduced as a co-precipitant. The pH of the sample solution was adjusted to 9.0 with ammonia water, enabling the formation of stable precipitates of cadmium hydroxide and iron hydroxide through co-precipitation. The supernatant containing high concentrations of sodium chloride was carefully aspirated, and the precipitate was acidified and dissolved for determination using the graphite furnace method of atomic absorption spectrophotometry. [Methods] Validation was also conducted using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). [Results] The improved method significantly increased the recovery rate to 104%, with a relative standard deviation of 2.4%. Furthermore, the relative standard deviation with ICP-MS measurement result was only 0.03%. [Conclusion] This method eliminates the interference from sodium chloride in the sample through the co-precipitation process, while achieving enrichment of cadmium elements, significantly lowering the detection limit of the experiment, and improving the accuracy of determination. This study also provides an efficient solution for the precise detection of trace heavy metals in high-salt matrix samples, significantly enhancing detection sensitivity, accuracy, and precision.

**Keywords** edible salt atomic absorption graphite furnace method co-precipitation method cadmium content trace determination

[收稿日期] 2025-04-23

[基金项目] 2024 年度无研发活动规上工业企业扶持计划项目:食用盐中镉含量的测定方法改进[黔科统研[2024]344 号]

[通信作者] 房合书(1989—),男,主要从事水质检测等工作,E-mail:afhsz1@126.com。

ferric nitrate

食用盐作为人们日常生活中不可或缺的调味品,其主要成分氯化钠在维持人体正常生理机能方面发挥着至关重要的作用。食用盐通常从海水、地下岩(矿)盐沉积物、天然卤(咸)水中获取。然而,在食用盐生产加工过程中,往往会残留包括铅、镉、钡等多种重金属<sup>[1-2]</sup>。其中,镉作为一种具有显著毒性的重金属毒物,不仅能够引发人体的急、慢性中毒,还具备致畸、致癌、致突变的潜在危害<sup>[3]</sup>。机体摄入镉的最主要途径为饮食,因此,监测食用盐中镉的含量是控制人体镉摄入量,预防和减少镉对人体危害的重要措施<sup>[4]</sup>。我国规定食用盐中镉的标准限值为 0.5 mg/kg,可以使用原子吸收分光光度计石墨炉法进行测定<sup>[5-6]</sup>。2019 年,李建伟等<sup>[4]</sup>通过加入磷酸二氢铵改进剂使用石墨炉法测定食用盐中 Cd<sup>2+</sup>;2022 年,袁堃等<sup>[1]</sup>以磷酸二氢铵和抗坏血酸为改进剂用石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中镉的含量,实际试验验证表明,直接用原子吸收分光光度计石墨炉法时,因氯化钠干扰,样品加标回收率仅为 30%~50%,误差大不准确;加入硝酸铵、磷酸二氢铵等改进剂后,加标回收率仍低于 80%,测定结果依旧不理想,说明食用盐中镉含量测定方法仍需深入探索与改进。

文章依据 Cd<sup>2+</sup> 能于碱性环境下生成氢氧化镉沉淀的特性,以 1% 硝酸为样品基体,硝酸铁作共沉淀剂,用氨水调 pH 值到 9.0,溶液中的 Cd<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 结合生成的氢氧化镉和 Fe(OH)<sub>3</sub> 共沉淀后,除去上清液,将沉淀物酸化再进行测定。此方法不仅切实有效地消除了样品中存在的氯化钠干扰,还能够使镉元素得以富集,提高了测试样品中的镉浓度,从而降低食用盐中镉含量测定的检出限,进而提高了试验的准确性与精密度。此外,本方法所用测试试剂为无机盐,毒性低、环境影响小,兼具节能环保特性。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 主要试验药品和仪器

仪器:GGX-830 原子吸收分光光度计,北京海光仪器有限公司;BS224S 万分之一天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;DB-2EFS 智能型石墨电热板,上海力辰邦西仪器科技有限公司;TST-UPB-10L 超纯水机,石家庄泰斯特仪器设备有限公司;7800

ICP-MS, Agilent;KS-500DE 液晶超声波清洗器,昆山洁力美超声仪器有限公司;移液枪,大龙兴业试验仪器(北京)股份公司。

药品及其信息:硝酸质量分数为 65.0%~68.0%,优级纯,川东化工;氨水质量分数为 25.0%~28.0%,分析纯,成都金山;硝酸铁,优级纯,国药试剂;阴离子型聚丙烯酰胺,相对分子质量为 300 0000,国药试剂;氢氧化钠,优级纯,国药试剂;硝酸钾,分析纯,天津科密欧;氧化锌,工作基准试剂,天津科密欧;硝酸镁,优级纯,天津科密欧;硝酸铝,分析纯,成都金山;硝酸钙,分析纯,天津科密欧;铜粉,质量分数≥99.99%,天津光复;硝酸铵,分析纯,天津风船;盐酸,优级纯,川东化工;镉标准储备溶液质量浓度为 1 000 mg/L,坛墨质检;水质镉标准样品,生态环境部标准样品研究所,标准样品编号为 GSB 07-1185-2000,批次为 201435,质量浓度为 (9.66±0.63) μg/L;高纯氩气;食用盐样品 SYY01,云南省盐业有限公司。

所用玻璃器皿均放入含洗涤剂的超声波清洗仪中超声 0.5 h,用纯水冲洗干净后放入 20% 硝酸中浸泡 24 h 以上,再用纯水冲洗干净使用。所用纯水均为超纯水机纯化后达到《分析实验室用水及试验方法》(GB/T 6682—2008)的二级水要求。

### 1.2 仪器参数

镉空心阴极灯,波长为 228.8 nm;狭缝宽为 0.2 nm;灯电流为 8 mA;负高压为 275 V;位置为 0.0 mm;进样量为 15 μL;积分时间为 2 s,石墨炉升温程序如表 1 所示。

表 1 石墨炉升温程序  
Tab. 1 Heating Procedure for Graphite Furnace

| 步骤  | 温度/℃  | 升温时间/s | 保持时间/s | 内气流量/<br>(mL·min <sup>-1</sup> ) |
|-----|-------|--------|--------|----------------------------------|
| 干燥  | 80    | 10     | 10     | 300                              |
|     | 100   | 10     | 10     | 300                              |
| 灰化  | 400   | 15     | 10     | 300                              |
| 原子化 | 1 800 | 1      | 2      | 0                                |
| 净化  | 2 700 | 1      | 1      | 300                              |

### 1.3 溶液配制

0.5 mol/L 硝酸铁:20.199 5 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶解后转移到 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 浓硝酸,

用纯水定容,得到 0.5 mol/L 硝酸铁溶液。

1 g/L 阴离子型聚丙烯酰胺:取 0.250 6 g 阴离子型聚丙烯酰胺于 250 mL 烧瓶中,加入 200 mL 纯水于磁力搅拌器上加热搅拌溶解,冷却至室温,转移到 250 mL 容量瓶中,用纯水定容,得到 1 g/L 阴离子型聚丙烯酰胺。

氨水溶液(体积分数为 20%):取 20 mL 浓氨水加入 80 mL 纯水,混匀。

硝酸溶液(体积分数为 50%):取 25 mL 浓硝酸加入 25 mL 纯水,混匀。

硝酸设备清洗溶液(体积分数为 1%):取 10 mL 浓硝酸于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水定容。

100  $\mu\text{g/L}$  标准使用液:取 1 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 的镉标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容,得到 10 mg/L 镉标准中间液;取 1 mL 质量浓度为 10 mg/L 的镉标准中间液于 100 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容,得到 100  $\mu\text{g/L}$  标准使用液。

标准样品使用液:按标准样品证书方法,取 10 mL 标准样品于 250 mL 容量瓶中,用 1%硝酸定容,得到质量浓度为  $(9.66 \pm 0.63)$   $\mu\text{g/L}$  的标准样品使用液。

电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)试样:称取固体试样 1.003 0 g,加 2 mL 浓硝酸,加纯水至 100 mL,85  $^{\circ}\text{C}$  回流至 20 mL,冷却后定容至 100 mL,得到测试样品。

试样:称取固体试样 25.043 1 g 于 250 mL 烧杯中,加入 150 mL 纯水和 10 mL 硝酸,加热煮沸 2 min,冷却后转入 250 mL 容量瓶中,用纯水定容,得到 100 g/L(浓度为 1.71 mol/L)的食用盐测试溶液。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 共沉淀剂筛查

试验制备了含 1%硝酸的 0.08 mol/L 硝酸钾、硝酸锌、硝酸钠、硝酸镁、硝酸铝、硝酸钙、硝酸铁、硝酸铜、硝酸铵和盐酸,分别用原子吸收分光光度计石墨炉法于镉空心阴极灯的 228 nm 下测定,在  $\text{Cd}^{2+}$  出峰时间段内,将各元素吸光度处理为相差 0.1,如图 1 所示。试验表明,0.08 mol/L 的  $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$  出峰时间和出峰强度与  $\text{Cd}^{2+}$  的吸收谱图高度重合,而直接测定样品时食用盐中的  $\text{Na}^{+}$  为 1.71 mol/L,其将严重干扰镉的测定。因此,直接测定时,加标回收

率只有 30%~50%,而且标准加入法的结果与准确值也差距很大。其他金属离子在食用盐中的含量相对较低,干扰较小,因此,降低样品中  $\text{Na}^{+}$  的浓度,将能显著提高样品测定的准确性。谱图还表明,0.08 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$  在整个  $\text{Cd}^{2+}$  积分区间内没有吸收值,对  $\text{Cd}^{2+}$  的测定没有干扰,可用于镉含量测定的共沉淀剂。

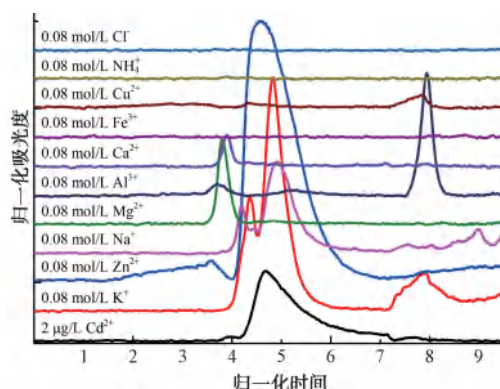


图 1 基体为 1%硝酸,镉空心阴极灯波长 228.8 nm 下 0.08 mol/L 不同元素的吸收情况

Fig. 1 Absorption of Different Elements at 0.08 mol/L at a Wavelength of 228.8 nm in a Cadmium Hollow Cathode Lamp with a Substrate of 1% Nitric Acid

### 2.2 最佳共沉淀量的确定

在 10 个 250 mL 量杯中加入纯水定容至 250 mL,分别加入 0.75 mL 质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的镉标准溶液和一定量的 0.5 mol/L 硝酸铁搅拌均匀,用 pH 计测定,氨水溶液(1.3 小节)调 pH 值到 9.5,使得  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  完全沉淀,小心吸走上清液至 25 mL 以下,加入 0.61 mL 硝酸,待溶解后,转移到 25 mL 容量瓶中,用纯水定容,得到硝酸铁浓度为 0.003、0.005、0.007、0.010、0.015、0.020、0.025、0.030、0.035、0.040 mol/L,且其中含 3  $\mu\text{g/L}$  镉和 1%硝酸的样品。用原子吸收分光光度计石墨炉法测定结果如图 2 所示,随着硝酸铁浓度的升高, $\text{Cd}^{2+}$  的吸光度越大,共沉淀效果越好,这是因为随着铁离子浓度增加,产生的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  增多,其通过吸附和网捕作用将  $\text{Cd}^{2+}$  富集到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀中<sup>[7-8]</sup>,硝酸铁浓度高于 0.01 mol/L 后, $\text{Cd}^{2+}$  共沉淀量达到最大,考虑到高浓度硝酸铁对试验的影响和经济性,故选择 0.01 mol/L 硝酸铁作为共沉淀剂浓度。

### 2.3 pH 对共沉淀的影响

取 0.50 mL 浓度为 0.50 mol/L 的硝酸铁溶液



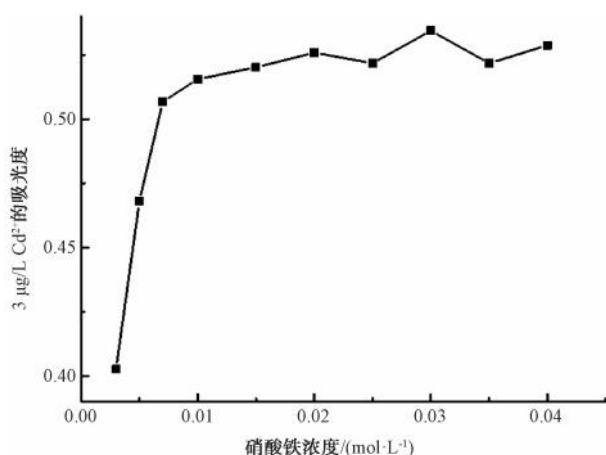


图2 不同浓度的硝酸铁对镉共沉淀的影响

Fig. 2 Effect of Different Concentrations of Iron Nitrate on Cadmium Co-Precipitation

于250 mL量杯中加入纯水到250 mL,加入0.75 mL质量浓度为100 μg/L的镉标准溶液,用氨水溶液(1.3小节)调pH值到6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5,吸走上清液至20 mL以下,加入0.61 mL浓硝酸,待固体溶解后转移到25 mL容量瓶中定容,得到不同pH值下0.01 mol/L硝酸铁和3 μg/L Cd<sup>2+</sup>共沉淀后的测试溶液,测定结果如图3所示。pH值为6.5时,硝酸铁与Cd<sup>2+</sup>的共沉淀较少,随着pH增加,沉淀量增多,Cd<sup>2+</sup>更加趋于沉淀完全;当pH值大于10.5后,由于Fe(OH)<sub>3</sub>溶解,沉淀了减少,共沉淀作用减弱,测得的Cd<sup>2+</sup>吸光度减小<sup>[9]</sup>。为保证体系中Fe<sup>3+</sup>产生最多沉淀物使Cd<sup>2+</sup>完全沉淀,故后续试验将在pH值为9.0下进行。

#### 2.4 Na<sup>+</sup>对镉含量测定的影响

取0.799 2 g氢氧化钠溶于50 mL纯水,转移到100 mL容量瓶中,按 $n(\text{H}^+) : n(\text{OH}^-) = 1.1 : 1$ 反应,需1.447 mL浓硝酸,再补加1 mL浓硝酸,定容,摇匀,得到0.2 mol/L含1%硝酸的硝酸钠溶液。用10 mL比色管将该溶液作为母液制备不同浓度的硝酸钠溶液,使Na<sup>+</sup>浓度为0、0.000 5、0.001 0、0.002 0、0.004 0、0.006 0、0.008 0、0.010 0、0.020 0、0.040 0、0.060 0、0.080 0、0.100 0、0.120 0、0.140 0、0.160 0、0.180 0、0.200 0 mol/L,并测定其吸光度,如图4所示。当Na<sup>+</sup>浓度低于0.004 mol/L时,吸光度相对较低,只有一个峰;随着浓度增加,吸光度增高,且峰分裂为多个,可能是由于随着Na<sup>+</sup>的浓度升高,其在石墨炉中受热不均,造成前面Na<sup>+</sup>原子化后,后面又有

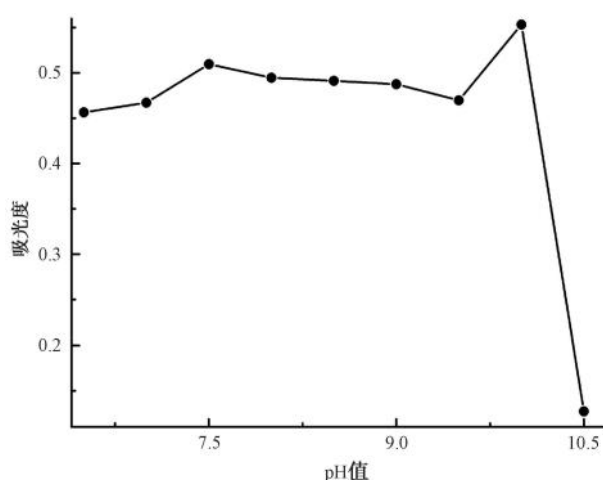
图3 不同pH值对0.01 mol/L硝酸铁3 μg/L Cd<sup>2+</sup>共沉淀的影响

Fig. 3 Effect of Different pH Values on Co-Precipitation of 0.01 mol/L Iron Nitrate and 3 μg/L Cadmium Ions

少量Na<sup>+</sup>原子化;同时原子化的原子可能再次化合并形成原子蒸气,之后再次被原子化,从而在谱图中表现为不规则的峰型<sup>[10]</sup>。图4(b)中信号处理方式峰高时,Na<sup>+</sup>浓度大于0.15 mol/L后,其峰高变化不大,但通过峰面积积分处理后,其面积不断增大,表明Na<sup>+</sup>完全被原子化的时间在不断增加。制备的样品质量浓度为100 g/L时,Na<sup>+</sup>浓度为1.71 mol/L,图4中最高浓度为0.18 mol/L,相当于实际样品稀释10倍后测定,其Na<sup>+</sup>峰已完全掩盖2 μg/L Cd<sup>2+</sup>峰,无法进行直接测定;当Na<sup>+</sup>浓度为0.01 mol/L以下,其吸光度下降到0.030 8以下,对Cd<sup>2+</sup>含量的测定影响小,故使用共沉淀法时,应通过多次洗涤沉淀物,从而将样品中Na<sup>+</sup>浓度降到0.01 mol/L以下,以除去Na<sup>+</sup>对Cd<sup>2+</sup>测定的干扰,再进行测定。因此,将1.3小节中制备的试样按2.10小节方法通过2次共沉淀,测试样将被稀释180倍以上,即可使测试试样中Na<sup>+</sup>降到0.01 mol/L以下,消除Na<sup>+</sup>的干扰。

#### 2.5 样品稳定性试验

取0.50 mL浓度为0.50 mol/L的硝酸铁溶液于250 mL量杯中加入纯水到250 mL,加入0.75 mL质量浓度为100 μg/L的镉标准溶液,用氨水溶液(1.3小节)调pH值到9.0,吸走上清液至20 mL以下,加入0.61 mL浓硝酸,待固体溶解后转移到25 mL容量瓶中定容,得到浓度为0.01 mol/L硝酸铁和质量浓度为3 μg/L Cd<sup>2+</sup>共沉淀后的测试溶液,分别在1、5、10、30、60、90、120、150、180、210、240、300、

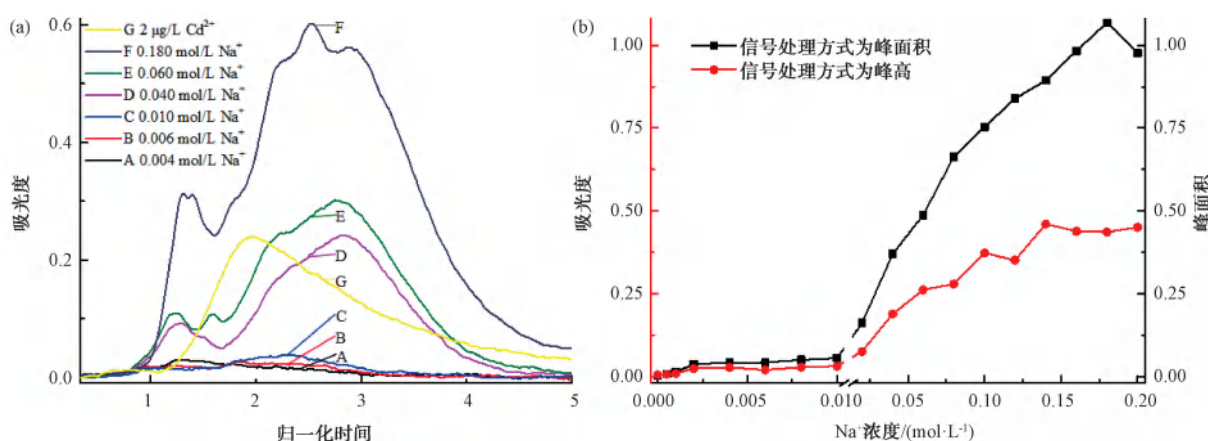


图4 (a) 在镉空心阴极灯下,不同浓度的 Na<sup>+</sup>在波长为 228.8 nm 处以峰高为信号处理方式的光谱图;

(b) 在镉空心阴极灯下,不同浓度的 Na<sup>+</sup>在波长为 228.8 nm 处的吸光度和峰面积

Fig. 4 (a) Spectra at 228.8 nm Wavelength under Cadmium Hollow Cathode Lamp, Showing Sodium Ions at Different Concentrations with Peak Height as the Signal Processing Method; (b) Absorptivity and Peak Area at 228.8 nm Wavelength under Cadmium Hollow Cathode Lamp for Sodium Ions at Different Concentrations

420、600、900、1 200、1 440 min 时测定 Cd<sup>2+</sup> 吸光度,结果如图 5 所示。试验现象表明,样品制备后 1 h 内,样品颜色由棕黄色转变为无色,原因是体系中 Fe(OH)<sub>3</sub> 未完全反应为硝酸铁,微小的 Fe(OH)<sub>3</sub> 包裹 Cd<sup>2+</sup> 造成吸光度偏低,随着氢氧化物反应为硝酸盐, Cd<sup>2+</sup> 得以完全释放,但随着时间推移,3 h 后, Cd<sup>2+</sup> 逐渐沉积于玻璃壁,造成体系中 Cd<sup>2+</sup> 浓度降低,吸光度降低<sup>[11]</sup>。因此,样品静置 1~3 h 测定,其吸光度最大,效果最好。后续试验采用静置 1 h 的样品进行测定。

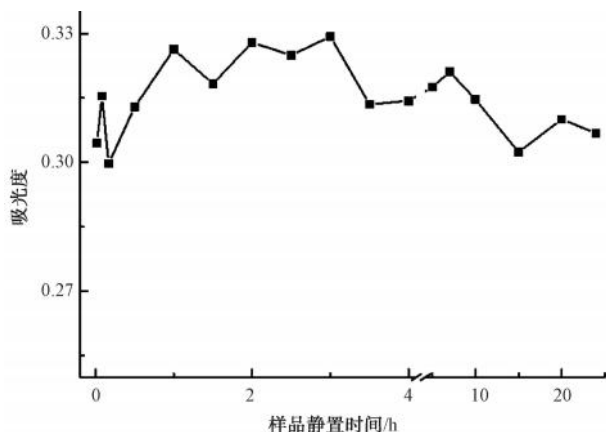


图5 样品静置时间对测定结果的影响

Fig. 5 Impact of Samples Standing Time on Detection Results

## 2.6 设备条件优化

### 2.6.1 灰化温度

用 2.5 小节制备的样品,原子化温度为 1 800 ℃,净化温度为 2 700 ℃,改变灰化温度,对最佳灰

化温度进行探索,结果如图 6 所示。灰化温度为 150~950 ℃时样品中 Cd<sup>2+</sup> 的吸光度相对标准偏差为 2.7%,表明在此温度范围内测定结果稳定性良好。随着灰化温度进一步升高,吸光度降低,原因是温度大于 950 ℃后, Cd<sup>2+</sup> 在灰化阶段开始原子化,原子化阶段 Cd<sup>2+</sup> 的含量相对减少,吸光度降低;灰化温度升高到 1 200 ℃时,灰化阶段 Cd<sup>2+</sup> 已经大量原子化,在原子化阶段剩余 Cd<sup>2+</sup> 很少,其吸光度低<sup>[12]</sup>。因此,其灰化温度应设置为 150~950 ℃,本文后续试验灰化温度设置为 400 ℃。

### 2.6.2 原子化温度

用 2.5 小节制备的样品,灰化温度为 400 ℃,净化温度为 2 700 ℃,改变原子化温度,对最佳原子化温度进行探索,结果如图 7(a) 所示,样品吸光度随原子化温度的升高而升高,当温度升高到 1 600 ℃后,吸光度达到最大,原子化温度为 1 600~2 400 ℃时,样品中镉吸光度相对标准偏差 2.2%,表明该温度范围内原子化程度均很彻底,测定结果稳定。如图 7(b) 所示,当温度达到 2 150 ℃时,在 Cd<sup>2+</sup> 峰后面新增 1 个小的吸收峰,该吸收峰可能是 Fe<sup>3+</sup> 在该温度下原子化形成的吸收峰<sup>[10]</sup>,故本试验的最佳原子化温度应设定为 1 600~2 100 ℃,遵循信号好、温度低原则<sup>[12]</sup>,本文后续试验原子化温度设定为 1 800 ℃。

### 2.6.3 净化温度

用 2.5 小节制备的样品,灰化温度为 400 ℃,原

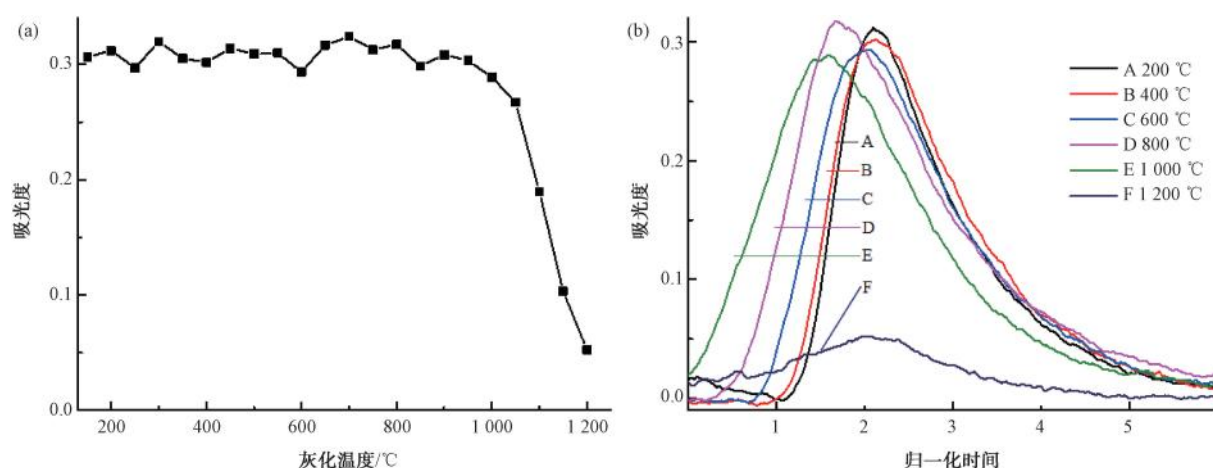


图6 (a) 样品吸光度随灰化温度的升高而变化; (b) 部分样品吸光度随灰化温度升高而变化的谱图

Fig. 6 (a) Variation of Sample Absorbance with Increasing Ashing Temperature; (b) Spectral Plots  
Depicting Absorbance Variation of Representative Samples with Increasing Ashing Temperature

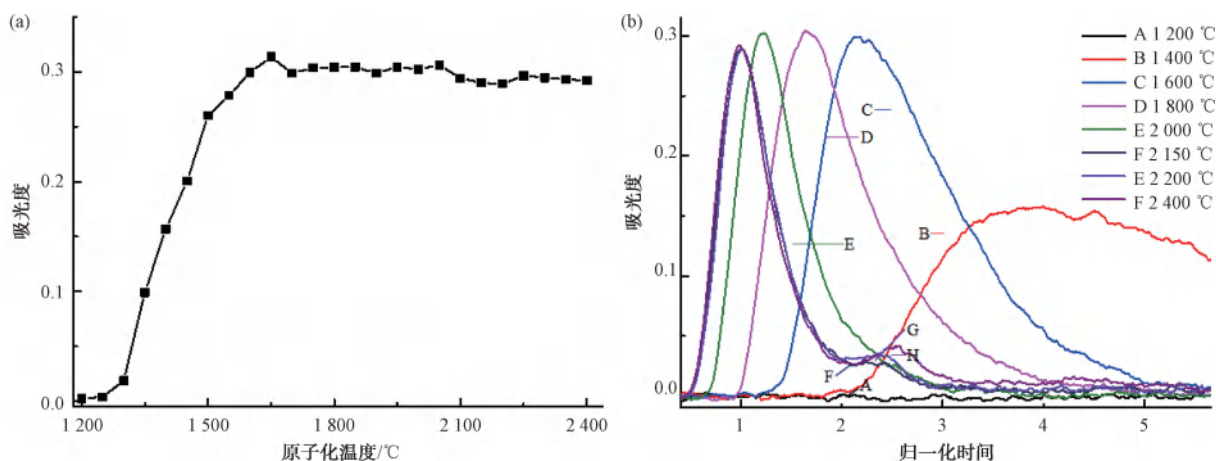


图7 (a) 样品吸光度随原子化温度的升高而变化; (b) 部分样品吸光度随原子化温度的升高而变化的谱图

Fig. 7 (a) Sample Absorbance Changes with Atomization Temperature Increasing; (b) Spectral Profiles  
Depicting Absorbance Changes of Selected Samples versus Atomization Temperature Increasing

子化温度为 1 800 °C, 改变净化温度, 对最佳净化度进行探索, 结果如图 8 所示。由于样品中含有 0.01 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$ , 经过灰化和原子化后,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  分解为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 然后被还原为铁的氧化物, 进而还原为铁单质<sup>[13]</sup>, 净化温度为 1 900~2 350 °C 时, 前面的样品中  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  分解还原的铁的氧化物沉积在石墨管中, 其会吸附  $\text{Cd}^{2+}$  使得镉的吸光度降低。由图 7 (b) 可知, 温度达到 2 150 °C 后, 铁的氧化物被还原为铁单质并开始原子化, 净化温度达到 2 400 °C 后, 石墨管中铁的氧化物减少, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附作用减弱, 样品吸光度达到最大<sup>[10]</sup>, 原子化温度为 2 400~2 900 °C 时, 样品中镉吸光度相对标准偏差为 2.6%, 因此, 可将净化温度设定于此温度范围内。

为使石墨管中铁的氧化物不影响后续试验和延长石墨管使用寿命, 本文后续试验净化温度选择为 2 700 °C。

## 2.7 方法验证

### 2.7.1 标准曲线及其检出限

取 6 支 250 mL 量杯加入 250 mL 纯水, 先加入 0.5 mL 浓度为 0.50 mol/L 的硝酸铁溶液, 分别加入 0.000、0.125、0.25、0.375、0.50、0.625 mL 质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的镉标准溶液, 搅拌均匀, pH 计探头插入量杯中, 再边搅拌, 边缓慢加入氨水溶液 (20%), 调 pH 值到  $9.00 \pm 0.10$ , 静置沉淀, 吸走上清液剩 20 mL 左右, 加入 0.61 mL 硝酸溶液 (50%), 沉淀溶解后, 转移到 25 mL 容量瓶中, 静置 1 h, 样品

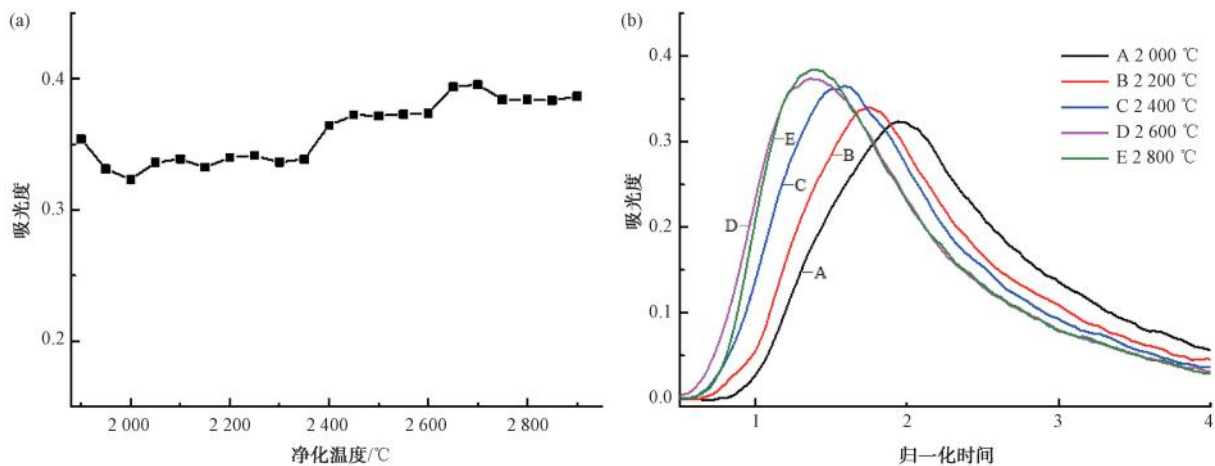


图8 (a) 样品吸光度随净化温度的升高而变化; (b) 部分样品吸光度随净化温度的升高而变化的谱图

Fig. 8 (a) Sample Absorbance Changes with Purification Temperature Increasing; (b) Spectrum Showing Absorbance Variation of Representative Samples in Response to Purification Temperature Increasing

转为无色透明溶液,得到质量浓度为0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5  $\mu\text{g/L}$  的系列标准溶液。

按1.2小节设置原子吸收分光光度计参数,待仪器预热稳定后,分别测试该系列标准溶液的吸光度。测得吸光度分别为0.002 5、0.062 4、0.134 6、0.192 2、0.255 4、0.322 6,以镉的质量浓度( $\mu\text{g/L}$ )为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制镉含量标准曲线和计算线性回归方程,如图9所示。该方法的线性回归方程为 $y=0.1278x+0.0018$ ,线性相关系数 $r^2$ 为0.999 4,曲线符合标准方法要求<sup>[14]</sup>。

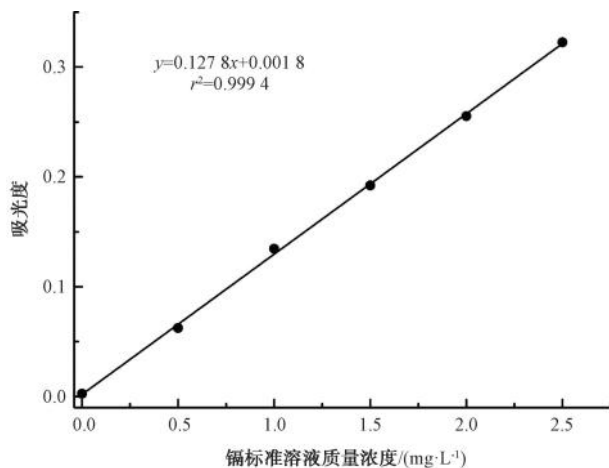


图9 共沉淀原子吸收石墨炉法标准曲线

Fig. 9 Standard Curve of Co-Precipitation Atomic Absorption Graphite Furnace Method

由于空白样品中未测定出 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸收峰,根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ

168—2020)<sup>[15]</sup>中附录 A1.1.b,按照样品分析的全部步骤,对浓度为估计方法检出限值(0.15  $\mu\text{g/L}$ )3.33 倍的0.50  $\mu\text{g/L}$  空白加标样品进行10次平行测试,吸光度分别为0.064 3、0.063 5、0.063 2、0.065 0、0.063 8、0.064 5、0.064 5、0.065 3、0.066 1和0.065 2,代入曲线得镉质量浓度分别为0.489 0、0.482 8、0.480 4、0.494 5、0.485 1、0.490 6、0.490 6、0.496 9、0.503 1、0.496 1  $\mu\text{g/L}$ ,按《环境监测分析方法标准制修订技术导则》附录 A1.1.b 中公式计算出检出限为0.02  $\mu\text{g/L}$ ,样品浓度不在计算出的方法检出限3~5 倍,调整浓度到预估方法检出限的4 倍,对0.6  $\mu\text{g/L}$  空白加标样品进行10次平行测试,吸光度分别为0.074 1、0.072 8、0.075 0、0.072 2、0.073 8、0.073 3、0.073 3、0.072 2、0.075 5、0.073 3,对应镉的质量浓度分别为0.565 7、0.555 6、0.572 8、0.550 9、0.563 4、0.559 5、0.559 5、0.550 9、0.576 7、0.559 5  $\mu\text{g/L}$ ,将前一批测定的方差(即 $S^2$ )与本批测定的方差相比较,较大者记为 $S_A^2$ ,较小者记为 $S_B^2$ , $S_A^2/S_B^2=1.49<3.05$ ,计算方法检出限为0.02  $\mu\text{g/L}$ 。试样(100  $\text{g/L}$ )经2次共沉淀稀释180 倍后,方法检出限为0.002  $\text{mg/kg}$ ,远低于国标限值(0.5  $\text{mg/kg}$ )<sup>[5]</sup>,表明该方法测定下限低,准确度高。

## 2.7.2 准确度和精密度试验

按2.7.1小节样品分析的步骤,用0.6、1.5、2.2  $\mu\text{g/L}$  空白加标样品分别进行6次测试,结果为0.565 7、0.555 6、0.572 8、0.550 9、0.563 4、0.559 5



$\mu\text{g/L}$ ; 1.406 9、1.464 8、1.482 8、1.425 7、1.397 5、1.505 5  $\mu\text{g/L}$ ; 2.170 6、2.208 1、2.179 2、2.176 8、2.179 2、2.170 6  $\mu\text{g/L}$ , 对应的相对标准偏差为 1.4%、3.0% 和 0.6%; 回收率平均值为 93.6%、96.5% 和 99.1%, 表明该方法的精密度和准确度良好。

## 2.8 基体干扰验证

将 1.3 小节中制备的 ICP-MS 试样用 ICP-MS 测试, 结果为 0.227  $\mu\text{g/L}$ , 换算后该样品中的镉质量分数为 0.022 63  $\text{mg/kg}$ 。与共沉淀原子吸收石墨炉法测得的结果 (0.022 62  $\text{mg/kg}$ ) 相比, 其相对标准偏差为 0.03%, 这表明通过  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  共沉淀除去  $\text{Na}^+$  后, 样品采用原子吸收石墨炉法测定时, 其基体干扰明显消失。

## 2.9 标准样品测定

取 5 mL 标准样品使用液, 按 2.10 小节所述前处理方法制备测试样。标准样品测定结果为 10.03  $\mu\text{g/L}$ , 其在标准样品证书值 [(9.66 $\pm$ 0.63)  $\mu\text{g/L}$ ] 范围内。结果表明, 标准曲线拟合度良好, 且分析方法准确度符合要求。

## 2.10 样品测定

分别取 1.3 小节制备的食用盐试液 10 mL 于已加入 200 mL 纯水的 A、B 2 个量杯中, A 杯中加入含 1% 硝酸的 0.5 mol/L 硝酸铁 0.5 mL, 搅拌均匀, 用

氨水溶液 (1.3 小节) (pH 计测量) 调 pH 值到 9.0 $\pm$ 0.1, 静置沉淀, 沉淀后, 吸走上清液至 25 mL 以下, 加纯水到 250 mL, 加入 1 g/L 聚丙烯酰胺 2.5 mL, 搅拌均匀, 静置沉淀, 吸走上清液至 20 mL 以下, 加入 0.61 mL 硝酸溶液 (1.3 小节), 溶解后, 转移至 25 mL 容量瓶中, 用纯水定容, 得到测试样品。A 杯样品测定后, 根据其结果计算加标量, 向 B 溶液中加入 1~3 倍质量浓度的镉标准溶液 1.0  $\mu\text{g/L}$ , 按 A 杯样品制备方法制得加标样品。

2.7.1 小节测得标准系列样品后, 再测定实际样品, 将测定结果代入式 (1) 中进行计算, 结果如表 2 所示。

$$\rho = \frac{10^{-3} \times cV_2V_0}{mV_1} \quad (1)$$

其中:  $\rho$ ——食用盐中镉质量分数,  $\text{mg/kg}$ ;  
 $m$ ——样品称样量,  $\text{g}$ ;  
 $V_0$ ——配制样品时的定容体积,  $\text{mL}$ ;  
 $V_1$ ——移取测定样品的量,  $\text{mL}$ ;  
 $V_2$ ——共沉淀后, 转移到容量瓶后定容的体积 ( $V_2=25$ ),  $\text{mL}$ ;  
 $c$ ——原子吸收分光光度计石墨炉法测定的结果,  $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 共沉淀原子吸收石墨炉法测定食用盐中镉含量

Tab. 2 Determination of Cadmium Content in Edible Salt by Co-Precipitation Atomic Absorption Graphite Furnace Method

| 样品编号                        | 计算结果                    |                         |                         |                         | 相对标准偏差 |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
|                             | 平行 1                    | 平行 2                    | 平行 3                    | 平均值                     |        |
| SY01                        | 0.899 1 $\mu\text{g/L}$ | 0.909 2 $\mu\text{g/L}$ | 0.910 8 $\mu\text{g/L}$ | 0.906 4 $\mu\text{g/L}$ | 0.7%   |
| SY01 加标 1.0 $\mu\text{g/L}$ | 1.939 0 $\mu\text{g/L}$ | 1.983 6 $\mu\text{g/L}$ | 1.928 8 $\mu\text{g/L}$ | 1.950 5 $\mu\text{g/L}$ | 1.5%   |
| SY01 加标回收率                  | 104%                    | 107%                    | 102%                    | 104%                    | 2.4%   |
| SY01 镉质量分数                  | 0.022 44 $\text{mg/kg}$ | 0.022 69 $\text{mg/kg}$ | 0.022 73 $\text{mg/kg}$ | 0.022 62 $\text{mg/kg}$ | 0.7%   |

由表 2 可知, 样品测定结果为 0.906 4  $\mu\text{g/L}$ , 相对标准偏差为 0.7%, 样品加标回收率为 104%, 回收率高于 100%, 一可能是在吸取上清液和洗涤沉淀过程中造成的误差, 二是设备本身引起的偏差。测定结果表明, 该方法具有优异的精密度和准确性, 换算后样品中镉质量分数为 0.022 62  $\text{mg/kg}$ , ICP-MS 测定结果为 0.022 63  $\text{mg/kg}$ , 两者相对标准偏差仅为 0.03%, 表明基体干扰已通过共沉淀预处理有效消除。该方法通过选择性分离目标物与基质组分, 显著降低了样品基质对检测信号的干扰, 确保

检测结果与 ICP-MS 法的高度一致性。此外, 镉质量分数为 0.022 62  $\text{mg/kg}$  的测定结果灵敏度达到痕量级别 (方法检出限为 0.002  $\text{mg/kg}$ ), 完全满足食品中污染物限量检测需求。

## 3 结论

文章先是对共沉淀剂进行筛查, 发现  $\text{Fe}^{3+}$  不干扰镉含量的测定, 可作共沉淀剂, 同时发现  $\text{Na}^+$  对镉含量测定的干扰最大。接着确定了 0.01 mol/L 硝酸铁为最佳共沉淀量, 且 pH 值控制为 9.0 利于  $\text{Cd}^{2+}$  完全沉淀。样品制备后于 1~3 h 内测定效果



好,试验还对灰化、原子化、净化温度等设备条件进行优化,以保障测定准确性。

方法验证方面,标准曲线的相关系数  $r^2$  为 0.999 4,表明线性关系良好;标准曲线检出限为 0.02  $\mu\text{g/L}$ ,对应样品检出限为 0.002  $\text{mg/kg}$ ,满足痕量分析要求;平行样品测定值为 10.03  $\mu\text{g/L}$ ,测定值在标准样品证书值(9.66 $\pm$ 0.63)  $\mu\text{g/L}$  范围内,表明标准曲线拟合度良好,且分析方法准确度符合要求;空白加标 0.6、1.5、2.2  $\mu\text{g/L}$  的相对标准偏差为 1.4%、3.0%、0.6%,回收率为 93.6%、96.5%、99.1%,表明该方法精密度和准确度试验结果良好;共沉淀原子吸收石墨炉法测定的结果为 0.022 62  $\text{mg/kg}$ ,ICP-MS 测定结果为 0.022 63  $\text{mg/kg}$ ,其相对标准偏差为 0.03%,表明基体干扰已通过共沉淀预处理有效消除。

共沉淀原子吸收石墨炉法能有效测定食用盐中镉含量,为相关检测工作提供可靠依据。此方法不仅有效地消除了样品中存在的氯化钠干扰,还能够使其中的镉元素得以富集,提高测试样品里镉的浓度,从而降低了食用盐中镉含量测定的检出限,进而提高了测量的准确性与精密度。此外,本方法所用试验试剂均为无机盐,毒性低微、环境友好,兼具节能与环保优势。

### 参考文献

- [1] 袁堃,周懿瑶,赵超群,等. 石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中镉的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2022, 58(4): 465-469.
- YUAN K, ZHOU S Y, ZHAO C Q, et al. Determination of Cd in edible salt by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(4): 465-469.
- [2] 刘文武,蔡钰清. 一种用于食盐中铅和镉含量测定方法的研究[J]. 现代信息技术, 2023, 7(21): 153-161.
- LIU W W, CAI Y Q. Research on a determination method for lead and cadmium in table salt [J]. Modern Information Technology, 2023, 7(21): 153-161.
- [3] 张晓波,郑力源. 食用盐产品中镉的测定[J]. 中国井矿盐, 2018, 49(4): 32-33.
- ZHANG X B, ZHENG L Y. Testing cadmium in salt productions [J]. China Well and Rock Salt, 2018, 49(4): 32-33.
- [4] 李建伟,荀春. 石墨炉法测定食用盐中镉离子[J]. 中国井矿盐, 2019, 50(3): 43-45.
- LI J W, XUN C. Determination of cadmium ion in edible salt by graphite furnace method[J]. China Well and Rock Salt, 2019,

50(3): 43-45.

- [5] 中华人民共和国国家标准质量监督检验检疫总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 食用盐: GB/T 5461—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Edible salt: GB/T 5461—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB 5009.15—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard—Determination of cadmium in foods: GB 5009.15—2014 [S]. Beijing: China Standards Press, 2015.
- [7] 石影, 訾言勤. 定量化学分离方法 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
- SHI Y, ZI Y Q. Quantitative separation techniques in chemistry [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2001.
- [8] 武汉大学. 分析化学(第六版)上册 [M]. 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- Wuhan University. Analytical chemistry (6th edition) volume 1 [M]. 6th ed. Beijing: Higher Education Press, 2016.
- [9] 王敏, 曾秀琼. 分析化学手册 2: 化学分析 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- WANG M, ZENG X Q. Handbook of analytical chemistry 2 chemical analysis [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [10] 郑国经, 罗立强, 符斌, 等. 分析化学手册 3A: 原子光谱分析 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- ZHENG G J, LUO L Q, FU B, et al. Handbook of analytical chemistry 3A: Atomic spectroscopy analysis [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [11] 金惠玉, 张筠, 任德财, 等. 食品分析中容器对铜、镉离子吸附作用的影响 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(10): 69-72.
- JIN H Y, ZHANG Y, REN D C, et al. Effect of the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  in food analysis container [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(10): 69-72.
- [12] 陈新, 罗琼, 胡建民, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定麦麸颗粒中镉 [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(7): 684-688.
- CHEN X, LUO Q, HU J M, et al. Determination of cadmium in wheat bran pellets by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(7): 684-688.
- [13] 孟长功. 无机化学 [M]. 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2018.
- MENG C G. Inorganic chemistry [M]. 6th ed. Beijing: Higher

- Education Press, 2018.
- [14] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第3部分:水质分析质量控制:GB/T 5750.3—2023[S]. 北京:中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water-part 3: Water analysis quality control: GB/T 5750.3—2023[S]. Beijing: China Standards Press, 2023.
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制定技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京:中国标准出版社, 2020.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards: HJ 168—2020 [S]. Beijing: China Standards Press, 2020.
- 
- (上接第 156 页)
- [11] 王双零, 许娜, 胡宇婷, 等. 城市雨洪灾害模拟与预警技术研究综述[J]. 项目管理技术, 2023, 21(11): 55–61.
- WANG S L, XU N, HU Y T, et al. Review of urban stormwater hazard simulation and early warning technology [J]. Project Management Technology, 2023, 21(11): 55–61.
- [12] 洪德松, 容义平, 冯先锋, 等. 全域系统化理念下的内涝防治实施方案编制思考——以深圳市某中心城区为例[J]. 净水技术, 2024, 43(s1): 247–253.
- HONG D S, RONG Y P, FENG X F, et al. Thoughts on the implementation plan for urban flood prevention and control under the concept of systematization: Case of a central city in Shenzhen City[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(s1): 247–253.
- [13] 徐宗学, 叶陈雷, 廖如婷. 城市洪涝灾害协同治理:研究进展与应用案例[J]. 地球科学进展, 2023, 38(11): 1107–1120.
- XU Z X, YE C L, LIAO R T. Integrated management technology for urban flooding/waterlogging disaster: Research progress and case study[J]. Advances in Earth Science, 2023, 38(11): 1107–1120.
- [14] 朱呈浩, 夏军强, 陈倩, 等. 基于 SWMM 模型的城市洪涝过程模拟及风险评估[J]. 灾害学, 2018, 33(2): 224–230.
- ZHU C H, XIA J Q, CHEN Q, et al. SWMM-based urban flood modelling and risk evaluation[J]. Journal of Catastrophology, 2018, 33(2): 224–230.
- [15] 刘嵩, 杨志, 赵强, 等. 基于 MIKE FLOOD 耦合模型的深圳黄沙河片区内涝风险评估和改造分析[J]. 安徽建筑大学学报, 2024, 32(3): 65–72.
- LIU S, YANG Z, ZHAO Q, et al. Urban flooding risk assessment and countermeasure in Huangsha River Area in Shenzhen based on MIKE FLOOD coupling model[J]. Journal of Anhui Jianzhu University, 2024, 32(3): 65–72.
- [16] 卓小燕, 孙翔. 基于 MIKE 模型的城市内涝风险评估与整治方案效果研究[J]. 水利规划与设计, 2023(10): 34–40.
- ZHUO X Y, SUN X. Risk assessment of urban waterlogging based on MIKE model and study on the effect of remediation scheme[J]. Water Resources Planning and Design, 2023(10): 34–40.
- [17] 李保建, 王林, 余俊. 基于 MIKE URBAN 模型的管道排水能力评估[J]. 净水技术, 2022, 41(2): 111–117.
- LI B J, WANG L, YU J. Evaluation of pipelines drainage capacity based on MIKE URBAN model [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(2): 111–117.
- [18] 刘兴坡, 夏澄非, 柴耀智, 等. 基于 MIKE FLOOD 的巢湖市主城区现状排水能力与内涝风险评估[J]. 净水技术, 2020, 39(4): 59–66.
- LIU X P, XIA C F, CHAI Y Z, et al. Evaluation of current drainage capacity and waterlogging risk for Chaohu City based on MIKE FLOOD [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(4): 59–66.
- [19] 夏军强, 董柏良, 周美蓉, 等. 城市洪涝中人体失稳机理与判别标准研究进展[J]. 水科学进展, 2022, 33(1): 153–163.
- XIA J Q, DONG B L, ZHIOU M R, et al. Review on instability mechanisms and criteria of human body in floodwaters [J]. Advance in Water Science, 2022, 33(1): 153–163.
- [20] 张中和. 给水排水设计手册 第5册:城镇排水[M]. 2版. 北京:中国建筑工业出版社, 2004.
- ZHANG Z H. Water supply and drainage design manual, volume 5: Urban drainage [M]. 2nd ed. Beijing: China Architecture & Building Press, 2004.
- [21] 江西省水文局. 江西省暴雨洪水查算手册[R]. 南昌:江西省水文局, 2010.
- Hydrological Bureau of Jiangxi Province. Jiangxi Province's manual for checking rainstorm and flood information [R]. Nanchang: Hydrological Bureau of Jiangxi Province, 2010.