

《养殖海水 镉的测定 电感耦合等离子体质  
谱法》标准编制说明

一、工作简况 .....	3
二、目的和意义 .....	3
三、相关检测方法研究及起草过程 .....	3
四、制定（修订）标准的原则和依据 .....	4
五、分析条件的选择与优化 .....	4
5.1 方法研究的目标 .....	4
5.2 方法原理 .....	4
5.3 试剂 .....	4
5.4 仪器和设备 .....	5
5.5 样品 .....	5
5.6 前处理条件 .....	5
5.7 方法特性说明 .....	5
5.8 再现性和重现性判定 .....	6
5.8.1 镉样品数值统计 .....	6
5.8.2 样品镉含量平均值统计 .....	7
5.8.3 镉含量标准差统计 .....	7
六、其他情况说明 .....	9
七、贯彻标准的措施 .....	9

## 一、工作简况

重金属镉是一种对人体危害极大的有毒重金属，因此镉及其化合物进入机体后将对神经、造血、消化、肾脏、心血管和内分泌等多个系统造成危害，若含量过高则会引起镉中毒。

出口部分养殖海水产品的重金属镉含量多次被韩国国立水产部官方通报重金属镉超标，水产品重金属镉超标的主要原因是养殖海水中重金属镉超标，为避免被国外连续通报，出口前的国内养殖海域中海水中重金属镉的检测显得格外重要；

因国内自日本进口的活水产品也多次检出重金属镉超标，进口时运输、养殖用海水的检测也越来越被关注；

国标中对于海水的检测方法主要是根据《GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分：海水分析》的要求采用原子吸收分光光度法，但是该方法因试验周期长等原因给货物通关造成不便，因此亟需一种涵盖范围广、测定周期短的标准方法。电感耦合等离子体质谱分析技术(ICP-MS)作为无机微量元素分析应用的先进技术，具有较高的灵敏度和精密度，在生物、土壤、食品等领域的重金属分析已经得到广泛应用，在海水及海水产品中的检验也有广泛的应用前景。

## 二、目的和意义

随着海水产品进出口贸易的不断增加，重金属镉的检测对产品的进出口影响较大，近年来，我国进出口水产品镉的检出次数不断增加，海水产品中镉的富集主要是由于海水中重金属含量的不断累积造成的。镉在体内形成镉硫蛋白，通过血液到达全身，并有选择性地蓄积于肾、肝中，是一种对人体危害极大的有毒重金属。在日益严峻的食品安全形势下，增强对海水中重金属镉的检测的相关标准建立和指导是非常必要的。

## 三、相关检测方法研究及起草过程

国家标准、地方标准中关于海水中重金属的检测多采用原子吸收、原子荧光光度法等方法，但是电感耦合等离子体质谱法与上述方法相比，具有预处理简单，检测周期短的优势，检测限更低，在实际使用过程中被推荐使用。

第一阶段是前期的资料收集整理过程。该标准前期资料收集工作由

王俊钧承担，收集资料的内容包括目前主要的海水中重金属的检测方法，近年来海水产品的进口情况，以及周边主要实验室对于海水中重金属检验的主要方法等。

第二阶段陈坤主要承担技术方面的内容；确定主要的前处理方法和质谱参数等内容，并经过具体试验论证和比对实验室送检过程。

第三阶段为起草阶段，最终完成了标准的征求意见稿。

#### 四、制定（修订）标准的原则和依据

标准编制遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，尽可能与国际通行标准接轨，注重标准的可操作性，本标准严格按照《GB/T 1.1—2009 标准化工作导则 第1部分 标准的结构和编写规则》、《GB/T 20001.4—2001 标准编写规则 化学分析方法》、《GB/T 6379.2—2004/ISO 5725.2—1994 测量方法与结果的准确度(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》、《JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定》的规定进行编写和表述。

#### 五、分析条件的选择与优化

##### 5.1 方法研究的目标

本法适用于养殖用海水中重金属镉的测定。

##### 5.2 方法原理

试样稀释 10 倍经硝酸消解后，用电感耦合等离子体质谱法测定，内标校正，标准工作曲线法定量。

##### 5.3 试剂

除非另有说明，分析中仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

5.3.1 硝酸（ $\rho$  约 1.42g/mL）

5.3.2 硝酸（1+24）

5.3.3 氩气（ $\psi > 99.99\%$ ）

5.3.4 镉标准溶液（10ug/L）

由镉标准溶液（1g/L）逐级稀释制成，现用现配。

5.3.5 内标溶液（500ug/L）

由镉溶液标准物质（10mg/L）以硝酸（5.3.2）逐级稀释制成。

5.3.6  $^7\text{Li}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{205}\text{Tl}$  调节溶液（均为 1ug/L）由  $^7\text{Li}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{205}\text{Tl}$  溶液标准物质（10mg/L）以硝酸（5.3.2）逐级稀释制成。

## 5.4 仪器和设备

电感耦合等离子体质谱仪。

## 5.5 样品

海水（以 0.45 $\mu\text{m}$  纤维滤膜过滤后，经加硝酸酸化至 pH<2，储存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶）。

## 5.6 前处理条件

通过调整质谱仪的分辨率，减少丰度较大的同位素产生的拖尾峰干扰；使用氦模式，通过使用碰撞反应池技术，降低基体干扰背景；编辑元素镉的干扰校正方程对测定结果进行校正，见表 1。

表 1 干扰校正方程

同位素	干扰校正方程
$^{114}\text{Cd}$	$[\text{Cd}] = [\text{Cd}] - 0.02683 \times [\text{Cd}]$

## 5.7 方法特性说明

以硝酸（5.3.2）逐级稀释镉标准溶液，依次配置镉元素的标准曲线系列，见表 3。

表 2 标准工作溶液的元素浓度

元素	标准系列质量浓度 (ug/L)						
镉标准溶液	0.0	0.1	0.4	0.8	2	3	5

以样品浓度为 X，响应丰度值为 Y，做出海水中镉的标准曲线，回归方程见表 4。实验结果表明，在实验浓度或含量范围内呈线性响应。虽然各物质的相关系数 > 0.999，但作为化学分析方法具有许多不确定因素，基于分析方法标准化的考虑，规定各物质的线性拟合的相关系数  $\geq 0.999$ 。

表 3 标准曲线方程

项目	标准曲线方程	相关系数 r	线性范围 ug/L
镉	Y= 8904.2X+61.035	>0.999	0.1-5

## 5.8 再现性和重现性判定

### 5.8.1 镉样品数值统计

将空白样品及加标样品分别送至荣成出入境检验检疫技术中心，威海海关综合技术服务中心，莱州海关综合技术服务中心，潍坊海关综合技术服务中心，山东时进检测服务有限公司，威海海翔食品检测服务有限公司，进行检测 6 个平行样，分别加标水平为添加浓度 0.5ug/L、1.0 ug/L、1.5 ug/L、2.5ug/L、5ug/L。

表 4 镉含量测定的原始数据

实验室	添加量/ug/L				
	0.5	1.0	1.5	2.5	5.0
荣成检验检疫局综合技术服务中心	0.515	0.925	1.412	2.425	4.785
	0.532	0.915	1.432	2.375	4.731
	0.535	1.031	1.555	2.575	5.425
	0.475	0.981	1.385	2.412	5.121
	0.475	0.974	1.505	2.631	4.745
	0.463	0.981	1.451	2.525	4.785
威海出入境检验检疫局检验检疫技术中心	0.525	1.131	1.625	2.605	4.985
	0.471	1.121	1.435	2.725	4.941
	0.531	1.081	1.545	2.561	5.415
	0.521	1.095	1.541	2.511	5.365
	0.541	1.101	1.575	2.615	5.115
	0.535	1.015	1.471	2.355	5.371
莱州出入境检验检疫局综合技术服务中心	0.485	1.105	1.621	2.415	5.145
	0.451	1.101	1.661	2.621	4.764
	0.541	0.945	1.435	2.621	5.512
	0.475	1.115	1.645	2.412	4.864
	0.491	1.025	1.585	2.612	5.235
	0.471	1.061	1.605	2.705	5.051
潍坊出入境检验检疫局综合技术服务中心	0.475	1.085	1.605	2.401	5.145
	0.595	1.075	1.595	2.631	4.885
	0.535	1.01	1.53	2.445	4.765
	0.525	1.06	1.605	2.401	4.771
	0.505	1.065	1.505	2.501	4.925
	0.541	1.011	1.471	2.665	5.041
山东时进检测服务有限公司	0.535	1.121	1.555	2.481	5.215
	0.575	0.975	1.451	2.631	4.881
	0.571	0.965	1.561	2.525	5.475
	0.531	1.111	1.571	2.711	5.281
	0.521	0.995	1.651	2.565	4.925

	0.461	1.035	1.635	2.395	5.385
威海海翔食品检测服务有限公司	0.525	0.951	1.531	2.615	5.135
	0.465	1.031	1.565	2.435	4.811
	0.575	1.111	1.411	2.451	5.405
	0.511	1.055	1.551	2.411	5.381
	0.501	0.965	1.565	2.561	5.355
	0.485	0.965	1.651	2.621	5.045

### 5.8.2 样品镉含量平均值统计

镉含量的平均值经计算结果列于表 5 中，单位为 ug/L

表 5 海水中镉含量的单元平均值

实验室	添加量/ ug/L				
	0.5	1.0	1.5	2.5	5.0
	平均值 y <sub>ij</sub>	平均值 y <sub>ij</sub>	平均值 y <sub>ij</sub>	平均值 y <sub>ij</sub>	平均值 y <sub>ij</sub>
荣成	0.499	0.9675	1.457	2.491	4.932
威海	0.521	1.091	1.532	2.562	5.199
莱州	0.486	1.059	1.592	2.564	5.095
潍坊	0.529	1.051	1.552	2.507	4.922
时进	0.532	1.034	1.571	2.551	5.194
海翔	0.510	1.013	1.546	2.516	5.189

### 5.8.3 镉含量标准偏差统计

各个平行测定结果的标准差 S<sub>ij</sub> 经计算列于表 6 中，计算方法如下

表 6 海水中镉含量测定结果的标准偏差

实验室	添加量/ ug/L				
	0.5	1.0	1.5	2.5	5.0
	标准偏差	标准偏差	标准偏差	标准偏差	标准偏差
荣成	0.032	0.042	0.063	0.10	0.28
威海	0.025	0.041	0.069	0.12	0.21
莱州	0.030	0.065	0.082	0.12	0.27
潍坊	0.041	0.033	0.058	0.12	0.15
时进	0.038	0.068	0.071	0.11	0.24
海翔	0.038	0.063	0.078	0.09	0.24

### 5.8.4 样品镉含量检验统计量值计算

当 n=6, p=5 时, 柯克伦检验 5% 临界值为 0.506, 1% 临界值为 0.588;

对添加 0.5ug/L, 实验室潍坊的标准偏差最大, S<sub>max</sub>=0.04133,  $\sum S_i^2=0.007165$ ; 实验检验统计量值=0.238;

对添加 1.0ug/L, S<sub>max</sub>=0.068,  $\sum S_i^2=0.020$ ; 实验检验统计量值 C=0.27;

对添加 1.5ug/L, S<sub>max</sub>=0.082,  $\sum S_i^2=0.0032$ ; 实验检验统计量值 C=0.22;

对添加 2.5ug/L, S<sub>max</sub>=0.12,  $\sum S_i^2=0.075$ ; 实验检验统计量值 C=0.20;

对添加 5.0ug/L,  $S_{\max}=0.28$ ,  $\Sigma S_i^2=0.33$  ; 实验检验统计量值  $C=0.24$ .  
上述实验统计量均小于显著性水平  $\alpha=0.05$  的临界值, 说明各实验室方差的一致性。

### 5.8.5 重现性和再现性计算

以添加 0.5ug/L 这一水平为例

$$T_1 = \Sigma n_i \bar{y}_i = 1.8465$$

$$T_2 = \Sigma n_i (\bar{y}_i)^2 = 9.48$$

$$T_3 = \Sigma n_i = 36$$

$$T_4 = \Sigma n_i^2 = 216$$

$$T_5 = \Sigma (n_i - 1) s_i^2 = 0.0358$$

$$S_r = \frac{T_5}{T_3 - p} = 0.0340$$

$$S_L^2 = \left[ \frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - S_r^2 \right] \left[ \frac{T_3(p-1)}{T_2^3 - T_4} \right] = 0.0001$$

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 = 0.0365$$

$$\bar{m} = \frac{T_1}{T_3} = 0.512$$

$$S_r = 0.0340$$

$$S_R = 0.0365$$

类似的可对添加 1.0ug/L, 1.5ug/L, 2.5ug/L, 5.0ug/L 进行计算, 结果列于表 7 中

表 7 精密度与 m 的关系

水平 j	$P_j$	$M_j$	$S_r$	$S_R$
添加 0.5ug/L	6	0.513	0.034	0.036
添加 1.0ug/L	6	1.043	0.057	0.061
添加 1.5ug/L	6	1.558	0.072	0.070
添加 2.5ug/L	6	2.532	0.110	0.107
添加 5.0ug/L	6	5.088	0.232	0.252

### 5.8.6 镉含量测定的重复性和再现性结论

测量方法精密度的重复性和再现性可表述如下:

表 8 含量范围及重复性和再现性方程

测定元素	含量范围	重复性限 $S_r$	再现性限 $S_R$
镉	0.5~5.0ug/L	$r = 0.1233\bar{\rho} + 0.0177$	$R = 0.1311\bar{\rho} + 0.0249$



## 六、其他情况说明

1. 采用国际标准的程度及对比情况
2. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系  
符合现行法律、法规和强制性标准的规定。
3. 重大分歧意见的处理经过和依据  
无。

## 七、贯彻标准的措施

建议该项标准作为海水养殖用水检验过程中的一项重要工作内容，鉴于电感耦合等离子体质谱法具有检测时间短、检测结果准等优势，需要对整个电感耦合等离子体质谱法的检验过程予以规范，以明确采用该方法检验海水实验室的整个检验规程。建议在海水中重金属镉的检测过程中采用该方法。