中国地质调查局地质调查技术标准

DD2005-03

生态地球化学评价样品分析技术要求（试行）

中国地质调查局

2005 年 10 月

目　次

前言 …… 3
1 范围……4
2 规范性引用文件……4
3 总则……4
4 土壤样品中元素有效态及可浸提性分析……5
4.1 元素有效态及元素的浸提性分析项目选择……5
4.2 样品的制备 ……5
4.3 质量要求 ……5
4.4 质量控制…… 8
5 土壤样品形态分析……9
5.1 元素的形态划分 …… 9
5.2 元素形态分析项目 …… 10
5.3 样品的制备 …… 10
5.4 质量要求 ……10
5.5 质量控制…… 11
6 土壤、水样品元素价态分析……12
6.1 价态分析……12
6.2 元素价态分析项目选择……12
6.3 样品的制备……12
6.4 质量要求……12
6.5 质量控制 ……13
7 生物样品分析……13
7.1 生物样品分析项目选择 …… 13
7.2 生物样品的实验室处理 …… 13
7.3 质量要求 ……17
7.4 质量控制…… 18
8 水质样品分析……18

8.1 水质样品类别划分 18
8.2 水质样品分析元素 18
8.3 水质样品金属元素的测定 18
8.4 样品的贮存与保管 18
8.5 质量要求及质量控制 19
9 有机污染物分析 21
9.1 有机污染物分析项目选择 21
9.2 样品的贮存与保管 21
9.3 质量要求与质量控制 22
附录 A 形态分析方法（规范性附录） 24
附录 B 土壤样品元素价态分析方法（资料性附录） 33

前　言

《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》是针对生态地球化学评价中所采集的土壤、地表水、浅层地下水、土壤溶液、生物、有机污染物等样品元素和指标分析的需要，在广泛收集国内外资料基础上，参照有关国家标准、行业标准和分析方法试验成果，制订的一套适用于生态地球化学评价样品分析的技术要求。

本技术要求共分为六个部分。分别为土壤样品中元素有效态和浸提性分析；土壤样品中元素形态分析；土壤、水样品中元素价态分析；生物样品分析；水样品中元素全量分析；土壤、水、生物样品有机污染物分析。

本技术要求附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本技术要求由中国地质调查局提出。

本技术要求由湖北省地质调查院负责起草。

本技术要求主要起草人：叶家瑜　李锡坤　刘棕　熊采华　姚岚

本技术要求由中国地质调查局负责解释。

1 范围

本技术要求规定了生态地球化学评价工作土壤、生物、地表水、浅层地下水、土壤溶液等样品分析元素和指标的选择，分析质量的基本要求及质量控制方法。

本技术要求适用于生态地球化学评价样品分析质量评估、检查和报告验收。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本技术要求本部分的引用而成为本部分的条款。下列不注日期的引用文件，其最新版本适用于本技术要求。

GB 12999 水质采样 样品的保存和管理技术规定

GB/T 7468-GB/T 7494 水质分析方法系列标准

GB/T 11889-GB/T 11914 水质分析方法系列标准

GB/T 13192-GB/T 13905 水质分析方法系列标准

GB/T 14500-GB/T 14551 土壤有机污染物分析方法系列标准

GB/T 5009 生物样品元素分析分解方法

LY/T 1210-LY/T 1275 森林土壤中元素有效态分析方法系列标准

3 总则

3.1 编制生态地球化学评价样品技术要求的目的，是为了规范生态地球化学评价样品中有效态、形态、价态、水质、生物样、有机地球化学分析项目、分析方法和分析条件，以及质量控制方法。

3.2 土壤中元素有效态分析方法，等效采用 LY/T 1210-LY/T1275 森林土壤中元素有效态分析方法。水质样品分析方法，等效采用 GB/T 7468-GB/T 7494 水质分析方法系列标准、GB/T 11889-GB/T 11914 水质分析方法系列标准、GB/T 13192-13905 水质分析方法系列标准。生物样分解方法，等效采用 GB/T 5009 生物样品元素分析分解方法。水质样品贮存与保管，等效采用 GB/12999 水质采样 样品的保存和管理技术规定。

3.3 分析方法的质量参数，是本着需要和可能两者相结合的原则制定的。

3.4 采用国家标准物质加标回收、空白试验和重复性检验，进行内部质量控制。形态分析采用各形态分析结果总和，与元素全量分析比对的方法进行内部质量控制。

3.5 所有评价样品分析完成后，除按规定格式要求发出分析数据报告外，还应以测区为单元，提交质量评估报告。评估报告内容包括：样品分析种类、数量、分析元素或项目、所采用的分析方法、分析方法质量水平、质量控制方法及控制效果、质量评价等内容。

4. 土壤样品中元素有效态及可浸提性分析

4.1 元素有效态及元素的浸提性分析项目

4.1.1 元素有效态分析项目包括铵态氮，硝态氮、有效磷、缓效钾、速效钾、交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁、阳离子交换量、有效硼、有效钼、有效铜、有效锌、有效铁、交换性锰、易还原锰、有效硫、有效硅、有机质。

4.1.2 元素的浸提性分析项目包括浸提性铅、浸提性钴（其它有害重金属元素，归并在形态分析、价态分析中）。

4.1.3 应根据生态地球化学调查所圈出的元素异常及主要农作物耕作区所施化肥的类别，从4.2.1 和 4.2.2 所列分析元素及项目中，有针对性的选择需要分析的元素和项目。

4.2 样品的制备

4.2.1 实验室样品验收

4.2.1.1 送样单位（人）送样时，应填写送样单（或委托检验单）一式二份，送样单内容包括图幅代号、样品编号、要求分析项目以及技术要求和要求完成日期、送样日期、送样人、并盖有送样单位公章。同时，附上采样点位、土壤名称、母质母岩及相关背景资料。

4.2.1.2 实验室管理人员应对送样单进行查核，如果发现样品不能满足分析要求，如样袋破损或样品重量不够，标签记录不全影响后期工作者，即与送样单位（人）妥善处理，若实验室管理人员认为不能满足检测要求时，立即报告实验室技术负责人或合同签订人处理，经验收合格后，由收样人在送样单上签字确认，一份交送样单位（人），一份实验室留存。

4.2.2 样品的制备

4.2.2.1 试样的制备。首先要剔除其他非土成分，然后经过风干（需用新鲜土分析的样品除外）、磨细、过筛、混匀、分装、制成待分析试样。

4.2.2.2 元素的有效态分析和元素的浸提性分析，对试样的粒度、质量和状态有不同的要求，具体每个项目所需试样的质量粒度和状态见表 1。

4.2.2.3 为保证分析质量控制需要，样品质量应在表 1 最低质量的基础上增加一倍。

4.2.2.4 制备好的样品需用聚乙烯密实袋或磨口玻璃瓶盛装，隔绝空气，防止因微生物活动而变质、发霉，外套牛皮纸袋以便编号和防止磨损划破。

4.3 质量要求

4.3.1 分析方法的选择

4.3.1.1 土壤中元素有效态和元素浸提性分析方法，等效采用 LY/T 1210-1275 系列《森林土壤分析方法》，见表 2。

表 1　分析项目对样品的要求

分析项目	一次测试需要样量（g）	样品粒度（㎜）及状态要求
铵态氮	1.0～2.0	2（风干土）
硝态氮	50.0	2（新鲜土）
有效磷	5.0	2（风干土）
缓效钾	5.0	2（风干土）
速效钾	5.0	2（风干土）
交换性钾钠钙镁	2.0～5.0	2（风干土）
阳离子交换量	2.0～5.0	2（风干土）
有效硼	20.0	2（风干土）
有效钼	25.0	2（风干土）
有效铜、锌、铁和浸提性铅、钴	10.0～25.0	2（风干土）
交换性锰	10.0	2（新鲜土）
易还原锰	10.0	2（新鲜土）
有效硫	10.0	2（风干土）
有效硅	10.0	2（风干土）
有机质	1.0	0.149（风干土）
pH 值	10.0	2（风干土）

表 2　有效态使用分析方法标准号

1	铵态氮	LY/T 1231-1999
2	硝态氮	LY/T 1230-1999
3	速效钾	LY/T 1236-1999
4	缓效钾	LY/T 1235-1999
5	有效磷	LY/T 1233-1999
6	交换性钙和镁	LY/T 1245-1999
7	交换性钾和钠	LY/T 1246-1999
8	阳离子交换量	LY/T 1243-1999
9	有效硫	LY/T 1265-1999
10	有效（活性）硅	LY/T 1266-1999
11	有效铁	LY/T 1262-1999
12	有效硼	LY/T 1258-1999
13	有效（活性）锰	LY/T 1263-1999 LY/T 1264-1999

续表 2　　有效态推荐使用分析方法标准号

14	有效钼	LY/T 1259-1999
15	有效铜	LY/T 1260-1999
16	有效锌	LY/T 1261-1999
17	有机质	LY/T 1237-1999
18	pH 值	LY/T 1239-1999
19	浸提性钴	浸提方法与有效铜浸提方法相同
20	浸提性铅	

4.3.1.2 分析方法允许在浸提原则（浸提剂及浸提条件）不变的情况下，对取样量、测定方法可作适度有限制的调整，但无论采用何种方法测定，其方法的质量参数必须满足本技术要求的规定。

4.3.2 分析方法的质量要求

4.3.2.1 分析方法检出限要求，见表 3。

表 3　分析方法检出限要求

序号	项目	方法检出限要求（mg/kg）
1	铵态氮	1.25
2	硝态氮	1.25
3	有效磷	0.25
4	速效钾和交换性钾、钠	1.25
5	缓效钾	1.25
6	交换性钙和镁	1.25
7	有效硫	0.10
8	有效（活性）硅	0.10
9	有效铁	0.02
10	有效硼	0.005
11	有效（活性）锰	0.01
12	有效钼	0.005
13	有效铜	0.02
14	有效锌	0.02
15	浸提性钴	0.02
16	浸提性铅	0.02
17	阳离子交换总量	2.5 m mol/L
18	有机质	250
19	pH 值	0.1（无量纲）

4.3.2.2 表 3 所列各元素方法检出限要求是指用于元素有效态和元素浸提性分析方法的最低要求，能否满足某些测区样品分析要求，还需以各元素的报出率来衡量，报出率低于 85%时，必须采取有效的措施降低分析方法检出限，以满足生态地球化学评价土壤样品分析的要求。

4.3.3 分析方法的准确度及精密度，应采用国家一级标准物质进行考查。选择 2～3 个标准物质，每个标准物质测定 5～8 次，测定结果按单个元素单个标准物质计算测定值与标准值的相对误差（RE%＝$\frac{(Ci-Cs)}{Cs}\times 100\%$），其测量值与标准值的相对误差允许限，等同采用样品分析相对偏差允许限，以考查分析方法的准确度。同时计算 5～8 次测定的 RSD，考查分析方法精密度，RSD 要求≤20%。

4.4 质量控制

4.4.1 实验室内部质量控制

4.4.1.1 对所要分析的样品先进行 pH 值测定，以 pH 值 7.50 为界，分成中、酸性土壤和碱性土壤两大类，pH ≤7.50 为中、酸性土，pH＞7.50 为碱性土，按类编码、分批，并按不同土类采用不同浸提剂进行浸提。

4.4.1.2 准确度的控制

每一分析批（50 件样品）密码插入 2 个与土壤酸碱性相匹配的国家一级标准物质与样品一同分析，每批分析完毕，按每个标准物质计算测量值与标准值之间的相对误差，并按表 4 允许相对偏差要求，统计合格率，合格率要求达到 100%。

4.4.1.3 精密度的控制

按所送样品总数随机抽取 5%试样编成密码，交由熟练分析技术人员，单独进行重复分析，并按表 4 允许相对偏差要求，统计合格率，合格率要求≥85%。

4.4.1.4 每一批样品（50 件）应同时进行 2 个空白试验以控制全过程空白变化，空白值不得高于本分析方法检出限的 2/3。

4.4.1.5 在没有标准物质可供选择时，每批样品分析中应安排 2 对空矿加标回收，以酸洗后含 SiO_2在 99.8% 以上石英粉作空矿，其中一对加标量必须在三倍检出限内，另一对加标回收量应在工作曲线的上端。每对回收值不得超差（按表 4 要求统计），回收率（一对平均）须在 80～110%之间。

4.4.1.6 pH 值测定允许偏差

两次称样测定结果允许绝对偏差为 0.1。

4.4.1.7 批量样品必须严格控制分析全过程，用标准物质，空白试验，密码内检样，重复分析样及空矿加标回收等办法，评估实验室各分析人员检测过程是否受控，是否达到规定的精密度和准确度要求。

表 4　元素有效态及浸提性分析相对偏差允许限

测定项目	含量范围	允许相对偏差
铵态氮、硝态氮、速效钾、缓效钾	＞50 （mg/kg）	5%
	≤50（mg/kg）	2.5 mg/kg（绝对偏差）
有效磷	＞10（mg/kg）	10%
	10～2.5（mg/kg）	20%
	≤2.5（mg/kg）	0.5 mg/kg（绝对偏差）
交换性钾、钠、钙、镁	＞100（m mol/kg）	10%
	100～10（m mol/kg）	20%
	≤10（m mol/kg）	2m mol/kg（绝对偏差）
阳离子交换量	＞100（m mol/kg）	5%
	≤100（m mol/kg）	5m mol/kg（绝对偏差）
有效硫、硅、铁、硼、锰、钼、铜、锌、浸提性钴、铅	＞1（mg/kg）	5%
	1～0.1（mg/kg）	10%
	≤0.1（mg/kg）	0.01mg/kg（绝对偏差）
有机质	＞10（g/kg）	5%
	≤10（g/kg）	0.5g/kg（绝对偏差）

注：绝对偏差=测定值－平均值

相对偏差=（测定值－平均值）/平均值×100%

4.4.2 分析数据的处理与评估

4.4.2.1 实验室内部质量参数准确度、精密度、加标回收、重复试验、空白试验中有 1～2 个单项超过相应允许限要求，应及时检查原因，除因结果计算产生的偶然误差，可重新计算外，其它原因必须重新取样返工。

4.4.2.2 连续二个分析批，统计质量都不能满足上述质量参数要求时，应仔细检查原因，直到原因查明并获得改进后，方可继续进行样品分析。

4.4.2.3 分析结果须与全量分析结果、取样点土壤类型、母岩特点进行对照。对异常高低值应抽出，重新安排复查验证。

4.4.2.4 每批样品已进行 100%双份密码重复分析，合格后的分析数据取平均值发出结果。凡未进行 100％重复分析的数据，以基本分析数据报出结果。

4.4.2.5 所有有效态和浸提性结果须换成 105℃烘干基表示。

4.4.3 实验室外部质量控制办法，另行发布。

5 土壤样品形态分析

5.1 元素的形态划分

土壤中元素的形态分析，根据评价工作的要求及目前常用的顺序提取方案，本技术要求确定为将元素分为七种形态，即：以水为提取剂提取水溶态；以氯化镁为提取剂提取离子交换态；以醋酸－醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态；以焦磷酸钠为提取剂提取弱有机（腐殖酸）结合态；以盐酸羟胺为提取剂提取铁锰结合态；以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态；以氢氟酸提取残渣态。

5.2 元素形态分析项目

包括 Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cd、Cr、Mn、Mo、Se、Hg、As、Sb 等 13 种元素，也可根据评价工作需要及测区实际情况，从上述 13 种元素中选择部分元素，或增加其他元素进行形态分析。

5.3 样品的制备

接收样品时，应将所送样品与送样单进行核对，检查其是否符合相关规范要求和实际分析工作的需要。发现问题及时与送样人和送样单位联系，妥善处理。经验收合格后由收样人在送样单上（一式两份）签字，并加盖实验室公章，一份交送样人带回，另一份留实验室。

送至实验室的样品应过 20 目筛（＜0.84 ㎜），经室温风干混匀后缩分取土壤试样 200g，采用玛瑙无污染样品制备机具将样品粉碎至 100 目（＜0.25 ㎜）装袋备用。

5.4 质量要求

5.4.1 分析方法的选择

元素形态分析方法见附录 A。

5.4.2 分析方法的质量要求

5.4.2.1 分析方法的检出限要求见表 5。

表 5　分析方法的检出限要求

元素	测定范围 ug/g	检出限（μg/g）						
		水溶态	离子交换态	碳酸盐态	弱有机结合态	铁锰结合态	强有机结合态	残渣态
Cu	0.05～1000	0.05	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1
Pb	0.1～200	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2
Zn	0.1～200	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2
Co	0.05～200	0.05	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1
Ni	0.05～200	0.05	0.3	0.3	0.5	0.3	0.5	2
Cd	0.005～200	0.005	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Cr	0.1～200	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	5

续表 5　　分析方法的检出限要求

元素	测定范围 ug/g	检出限（μg/g）						
		水溶态	离子交换态	碳酸盐态	弱有机结合态	铁锰结合态	强有机结合态	残渣态
Mn	1～600	1	5	5	5	5	5	10
Mo	0.05～200	0.05	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
Se	0.005～20	0.005	0.010	0.005	0.005	0.010	0.005	0.01
Hg	0.001～2	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005
As	0.05～100	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1
Sb	0.005～100	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05

5.4.2.2 分析方法准确度和精密度

5.4.2.2.1 形态分析方法的准确度是以土壤中元素全量分析作为标准，与各分态之和比较，计算其相对偏差(RE%＝$\frac{(C_{总}-C_{全})}{C_{全}}$×100%)，要求RE≤40％。（式中：$C_{全}$：元素全量；$C_{总}$：元素形态总量）

5.4.2.2.2 形态分析方法的精密度，以同一份样品重复测定 8 次，计算各形态重复分析的 RSD，要求 RSD≤30％。

5.5 质量控制

5.5.1　实验室内部质量控制

5.5.1.1 准确度控制　形态分析样品准确度的控制，等同采用分析方法的准确度考查办法。

5.5.1.2 精密度控制　形态分析样品精密度的控制，按样品总数的 15%～40%随机抽取重复性检验样品，基本样品与重复性样品一同分析。计算基本分析与内检分析测量值的相对偏差（$RE\%=\frac{(A-B)}{(A+B)}\times 100\%$），应满足表 6 的要求。单元素单形态分析数据的合格率应≥85%。

表 6　检查分析监控限

含量范围(10^{-6})	RE（%）
≤三倍方法检出限	40
＞三倍方法检出限	30

5.5.1.3 残渣态是经分离水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态和有机结合态后残渣用氢氟酸分解后测定，不应采用总量与前六种形态之和相减求得，各形态加和总量不应低于 80%，不得高于 105%，各态总和超过全量 5%以上者，必须检查原因，直至全部返工。

5.5.1.4 异常点抽查检查分析

基本分析完成后，根据样品的含量，抽取 5%的特高或特低样品进行异常点抽查分析。计算基本分析与检查分析的相对偏差（$RE\% = \frac{(A-B)}{(A+B)} \times 100\%$），并按大于 3 倍检出限含量，RE%≤40%；小于等于 3 倍检出限，RE%≤50%要求统计合格率。合格率要求≥85%。

5.5.1.5 对超过监控限的分析数据应查明原因，及时扩大检查范围，直至全部返工。

5.5.1.6 每一个分析批应进行 2 个空白试验，以控制空白的变化。

5.5.2 实验室外部质量控制办法，另行发布。

6. 土壤、水样品元素价态分析

6.1 价态分析

生态地球化学评价土壤、水样品中元素价态分析，是指元素离子不同价态的定性和定量分析。

6.2 元素价态分析项目选择

元素的价态分析主要是选择土壤水溶态和可交换态以及水质样品中具有变价化学特征的有毒有害金属元素，包括 As、Sb、Cr、Se 四种元素。

6.3 样品的制备

6.3.1 土壤样品元素价态分析样品一般应保存在磨口玻璃瓶或外套牛皮纸袋的密实聚乙烯袋中。

6.3.2 土壤中元素的价态分析试样制备，按本技术要求 5.4 要求进行，然后分别按附录 B 方法浸提水溶态或离子交换态后进行测定。

6.3.3 土壤中铬价态分析样品应过 20 目筛（＜0.84 ㎜），新鲜土样，尽快分析，另取一份样品同时进行水份分析，用以校正价态分析结果。

6.3.4 浅层地下水、地表水和土壤溶液，可根据测试要求，取一定量水样，直接测定，当水样混浊时，先用 0.45um 膜过滤，滤液用于测定。

6.4 质量要求

6.4.1 分析方法的选择

分析方法可参考附录 B 所推荐的方法进行分析。也可选择其它方法测量。无论采用何种方法，其方法质量参数，必须达到本技术要求的规定。

6.4.2 分析方法的质量要求

6.4.2.1 分析方法的检出限，见表 7。

6.4.2.2 分析方法的准确度，采用水样或土壤提取液中加入不同价态元素标准溶液进行标准加入回收试验（标准加入量应为 10 倍分析方法检出限量）考核分析方法的准确度，标准加入回收率应为 90～110%。

6.4.2.3 采用样品多份重复分析考核分析方法的精密度，当样品中被测组份含量大于或等于 10 倍的检出限量时，12 次测定的相对标准偏差应小于 15%。

6.5 质量控制

6.5.1 实验室内部质量控制

6.5.1.1 准确度控制　每一分析批次应做不少于 2 次不同价态元素标准溶液回收试验，当标准加入量为 10 倍方法检出限量时，标准回收率应为 90～110%。

表 7　分析方法检出限

样品	元素	形态	价态	检出限（μg/g）
土壤	砷	水溶态	As^{3+}	0.02
		和可交换态	As^{5+}	0.02
	铬	水溶态	Cr^{3+}	0.05
		和可交换态	Cr^{6+}	0.02
	锑	水溶态	Sb^{3+}	0.02
		和可交换态	Sb^{5+}	0.02
	硒	水溶态	Se^{4+}	0.01
		和可交换态	Se^{6+}	0.01

* 水质样品元素价态分析检出限要求参照上表要求，计量单位为μg/mL。

6.5.1.2 精密度控制　每批分析样品应随机抽取 25%～100%的样品（不得少于 2 件样品）进行不同时间不同分析人员的重复性分析，计算 2 份分析的相对偏差（$RE\% = \frac{(A-B)}{(A+B)} \times 100\%$），当样品含量在 3 倍检出限以内应不大于 100%，3 倍检出限以上应不大于 50%。

6.5.1.3 空白试验，每一个分析批，至少插入 2 个空白试验样。

6.5.2 实验室外部质量控制办法，另行发布。

7 生物样品分析

生物样品分析，是指对自然界生物圈中各种生物种属所含元素的定性和定量分析。生物样品包括动物样品和植物样品两大类。动物样品有人体、猪、牛、羊、鱼、家禽等。分析试样包括人体血液、毛发、动物家禽的肌肉、脏器、蛋、乳等。植物样品有粮食、蔬菜、瓜果等，分析试样包括根、茎、叶、果实及根系土壤。采样时，应根据测区内农业及环境特点，选择具有代表性的植物样，一般选择植物可食部分进行分析。

7.1 生物样品分析项目选择

生物样品分析，主要跟踪研究 Pb、Cd、Cr、Hg、As、Cu、Zn、Co、Ni 和 F 等元素，同时结合考虑当地饲料、农药等使用情况，适当增加有机分析项目。

7.2 生物样品的实验室处理

7.2.1 动物样品的室内处理

7.2.1.1 人发样品的处理，应先经 1%的洗洁精浸泡 12h，再用一般蒸馏水冲洗干净，最后用去离子水清洗 3 次，于 60℃烘干备用。

7.2.1.2 人体血液样品从冷冻箱内取出后，直接进行消化分析。

7.2.1.3 大个体动物样、鲜活水产品样、贝类样品，从冷冻箱取出后进行解冻，将解冻样品在捣碎器内捣成均匀浆质，取部分浆质进行分析。

7.2.1.4 蛋类、乳类样品需搅拌均匀后，取部分样品消化后分析。

7.2.2 植物样品的室内处理

7.2.2.1 农产品（包括稻谷、大米、小麦、玉米、豆类、茶叶等）的果实及根、茎、叶；蔬菜的果实及根、茎、叶应在刚采集的新鲜状态下冲洗，除去粘附土壤和因施肥、喷农药引起的污染，然后再用蒸馏水冲洗 1～2 次，在室温下晾干。

7.2.2.2 将洗净的稻谷、大米、玉米、豆类、茶叶按下列要求处理：分析易起变化的成分（如硝态氮、氨态氮、氰、无机磷、水溶性糖、维生素等）须用新鲜样品，如需短期保存，须在冰箱中冷藏。分析不易变化的成分（常量元素和微量元素）在 80℃～90℃烘箱（最好用鼓风烘箱）中烘 15-30min，然后降温至 60℃～70℃，逐尽水分，时间大约 12～24h。

7.2.2.3 瓜果的可食部分，按分析要求，取足样品，直接用捣碎机捣碎后消化分析。

7.2.2.4 蔬菜须先经切碎后捣碎或打浆后消化分析。

7.2.2.5 农产品和瓜果的根、茎、叶，经洗净后，用专门的切碎机切碎或用不锈钢工具切碎后，再用无污染破碎机，粉碎至 20 目～40 目（0.84 mm～0.42mm）过筛，按 7.4.2.2 的要求干燥后消化分析。

7.2.3 生物样品的分解，生物样品的分解方法分为干法和湿法两种，干法分解法又分为直接干法分解法和保护灰化分解法。湿法分解法分为常压分解法、高压分解法和微波分解法，应根据实验室设备配置、样品种类和所需分析元素不同，选用适当的分解方法。

7.2.3.1 分析 Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Cr、Sn、Fe、Mn 等元素试样消解方法。

7.2.3.1.1 湿法消解法

a、硝酸－高氯酸法Ⅰ

称取适量样品于锥形瓶或高型烧杯中，加入 5～10 倍量的HNO_3-$HClO_4$（4+1）混合酸（可加入 1mL H_2O_2[Φ（H_2O_2）＝30%]促进消解），混匀后加盖，放置过夜。次日在电热板上加热消解，先低温加热，待泡沫消失后，升至高温消解，当加热蒸发至小体积时，溶液为清澈无色或淡黄色，即为消解完全，冷却后，定容分析。若溶液颜色变深，说明样品未消解完全，应沿容器壁补加混合酸，反复消解，直至消解完全。蒸发过程中应避免蒸干炭化。

b、硝酸-高氯酸法Ⅱ

取适量样品，加入 5～10 倍的硝酸[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]放置过夜，次日在电热板上低温消解，待大部分有机物分解后，加入少量高氯酸[ρ（$HClO_4$）＝1.67g/mL]继续加热至冒白烟，如溶液仍发黑，继续补加硝酸[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]加热至冒黑烟，反复处理至溶液清澈为止。

C、硫酸-硝酸-高氯酸法

取适量样品，加入 5～10 倍的HNO_3-$HClO_4$(4+1)混合酸，1～10mL H_2SO_4[ρ(H_2SO_4)＝1.84g/mL]，放置过夜，次日按硝酸-高氯酸法相同的操作进行消解。（含糖高的样品开始要低温加热，注意防止炭化，补加混合酸时要待泡沫消失再升高温度）。消解完全后，蒸发至高氯酸白烟冒尽，开始冒硫酸烟时停止加热。

7.2.3.1.2 压力消解法

取适量样品（干样，高脂肪样＜1g，鲜样＜2g，于聚四氟乙烯内罐（100mL）中，加 2～4mL HNO_3[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]浸泡过夜，加H_2O_2[Φ（H_2O_2）＝30%]2～3mL（总量不超过内罐容积的 1/3），盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入烘箱，于 120～140℃保持 3～4h，冷却后，转移溶液，定容分析。

7.2.3.1.3 干法消解法

a、直接灰化法Ⅰ

取适量试样于坩埚（瓷、石英、银等），低温炭化至无烟后，转入马弗炉，于 500℃灰化 6～7h，冷却，用稀酸提取灰分，定容分析。（测定果菜打浆样及乳类样品中的Pb、Zn时，需加入 1mL磷酸[Φ（H_3PO_4）＝10%]，低温蒸干后再炭化）。

b、直接灰化法Ⅱ

取适量试样于坩锅中，低温炭化至无烟，转入马弗炉于 500℃灰化 3h，冷却取出坩锅，加少量HNO_3（1+1）润湿灰分，低温蒸干，重新放入马弗炉于 500℃继续灰化 1h，冷却后，用盐酸[Φ（HCl）＝20%]提取灰分，定容分析。

c、过硫酸胺灰化法：取适量试样于瓷坩埚中，加HNO_3[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]浸泡 1h以上，低温蒸干并炭化，冷却后加 2～3g（NH_4）$_2S_2O_8$，继续炭化至无烟，转入马弗炉于 500℃灰化 2h ，再升温至 800℃保持 20min，冷却后根据分析要求，用盐酸[$\Phi_{(HCl)}$＝20%]提取灰分，定容分析。

7.2.3.2 测定 As 元素样品消解方法

7.2.3.2.1 湿法消解法，按 7.4.3.1 要求进行。

7.2.3.2.2 干法消解法，取适量试样（1～5g）于坩埚中，加入 1g MgO及 10mL $Mg(NO_3)_2$（ρ＝150g/L），浸泡 4h，水浴蒸干，低温炭化至无烟后，转入马弗炉 550℃灰化 2～4h，冷却取出，加少量水，用HCl（1＋1）中和MgO并溶解灰分，定容测定。油脂类样品加入 10g $Mg(NO_3)_2$覆盖

2g MgO，低温加热至刚冒烟，取下冷却，反复加热至完全炭化，转入马弗炉灰化，以下按上述要求处理。

7.2.3.3 测定 Hg 元素试样消解方法

7.2.3.3.1 湿法消解

a、压力消解法：按 7.4.3.1.2 方法进行处理。

b、硝酸－硫酸回流法

干样：取 10g试样于锥形瓶中，加 45mL HNO_3[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]，缓慢加入 10mL H_2SO_4[ρ（H_2SO_4）＝1.84g/mL]，边加边摇动锥形瓶防止局部炭化，装上冷凝管，低温加热，待开始起泡时停止加热，气泡停止后，继续加热回流 2h，溶液清亮后停止加热，冷却后从冷凝管上端小心加水 20mL，继续加热回流 10min，冷却，转移过滤消化液，定容分析。

油脂类样品：取 5g试样，加 7mL H_2SO_4[ρ（H_2SO_4）＝1.84g/mL]，小心混匀，至溶液变为棕色后，加 40mL HNO_3[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]，接上冷凝管，以下按干样方法处理。

瓜果、蔬菜、肉、蛋、乳制品鲜匀浆样：取 10～20g试样，加 30mL HNO_3[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]，5mL H_2SO_4[ρ（H_2SO_4）＝1.84g/mL]，以下按干样方法处理。

c、五氧化二钒法（适用于蔬菜、瓜果及水产品），取 3g水产品或 10g蔬菜、瓜果鲜匀浆样，于锥形瓶中，加 50mg V_2O_5粉末，8mL HNO_3[ρ（HNO_3）＝1.41g/mL]，摇匀放置 4h，加 5mL H_2SO_4[ρ（H_2SO_4）＝1.84g/mL]混匀，在 140^{0}C砂浴上加热，待瓶口无棕色气体逸出时，用少量水冲洗瓶口，再加热 5min，转移溶液，定容分析。为防止Se、Te干扰测定，转移定容前加 5mL高锰酸钾溶液（ρ＝50g/L）,放置 4h或过夜，滴加盐酸羟胺溶液（ρ＝200g/L）至紫色褪去,摇匀，放置数分钟，定容分析。

7.2.3.4 测定 Se 元素试样消解方法

7.2.3.4.1 硝酸-高氯酸法

取适量经 7.4.1 和 7.4.2 条处理后的干样和新鲜匀浆样，按 7.4.3.1.1a 和 b 方法消解，消解完全后冷却，加入 5mL HCl(1+1)，加热至溶液清亮无色，继续加热至冒白烟止，冷却定容分析。

7.2.3.4.2 硫酸-硝酸-高氯酸法（适用于植物和动物样）

取 0.5～2.0g试样，于锥形瓶中，加 10mL除硒硫酸[φ（H_2SO_4）＝50%]]，润湿样品，加入 20mL HNO_3-$HClO_4$(4+1)混合酸，放置过夜，次日砂浴加热至溶液呈无色，继续加热至冒白烟，溶液转变为淡黄色，停止加热，冷却后溶液转为无色，加 10mLHCl[φ（HCl）＝10%]，继续加热至溶液为黄色停止，转移溶液，定容分析。

7.2.3.5 测 F 元素试样消解方法

7.2.3.5.1 湿法消解

取过筛 20～40 目样品 1g，于 50ml 容量瓶中，加 10mL HCl[c （HCl）＝1mol/L]，密闭浸泡 1h（轻轻摇动，防止试料粘壁），加入总离子强度缓冲剂，定容分析。

7.2.3.5.2 干法消解

用于高脂肪、不易粉碎过筛样品，如花生、动物脂肪、高糖果实等。取研碎样品 1～2g于坩埚中，加 4mL $Mg(NO_3)_2$溶液[ρ （$Mg(NO_3)_2$）＝100g/L]，加NaOH溶液[ρ （NaOH）＝100g/L]使溶液呈碱性，混匀后浸泡 0.5h，然后置于水浴上蒸干，低温炭化至无烟，放入马弗炉于 600^{0}C灰化 6h，冷却，用盐酸[φ （HCl）＝20%]提取定容分析。

7.3 质量要求

7.3.1 生物样品分析元素和指标的选择，应根据研究目的和不同生物样种类，参照中华人民共和国国家标准、无公害食品、绿色食品及农业行业标准（NY 系列），和测区自然地理环境，污染情况选择分析元素及项目。

7.3.2 分析方法选择可参考有关国家标准、农业部门标准，正确选择，也可根据本单位仪器配置情况选用，但无论选用何种分析方法，必须达到本技术要求规定的分析方法质量参数。

7.3.3 分析方法的质量参数

7.3.3.1 分析方法的检出限要求，见表 8。

表 8　生物样品分析方法的检出限要求　　（单位 μg/g）

元素	猪肉、鸡肉、牛肉		鲜鱼、鸡蛋		大米、水稻		脱水蔬菜	
	检出限	允许限	检出限	允许限	检出限	允许限	检出限	允许限
Hg	0.005	0.05	0.015	0.05～0.3	0.01	0.02	0.005	0.01
As	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.7	0.3	0.5
Pb	0.3	0.5	0.06	0.5	0.1	0.5	0.1	0.2
Cd	0.05	0.1	0.03	0.05～0.1	0.1	0.1～0.2	0.03	0.05
Cr	0.5	1.0	0.5	1.0～2.0	0.5	1.0	0.2	0.5
Cu	1.0	10	1.0	5～50	1.0	10	1.0	10
Zn	1.0	100	1.0	50	1.0	50	1.0	20
Ni	0.1	0.2	0.1	0.1～0.3	0.1	0.4	0.1	0.3
F	1.0	2.0	1.0	1.0～2.0	1.0	1.0～1.5	1.0	1.0

7.3.3.2 分析方法的准确度和精密度控制

采用标准物质与加标回收相结合的办法，选择同类型标准物质 1～2 件，每份样品分析 8 次，

计算分析平均值与标准物质推荐值的相对误差（$RE=\frac{\overline{(Ci-Cs)}}{Cs}\times100\%$）要求 RE≤20%。并计算单个标样 8 份分析的 RSD，要求 RSD≤15%。

7.4 质量控制

7.4.1 实验室内部质量控制

7.4.1.1 准确度控制

每一批分析样品（不限样品数量），插入同类型标准物质 1～2 件与样品同时分析，并计算单个样品单次测定值与标准物质推荐值的相对误差 RE，要求 RE≤30%，若无标准物质可供选择时，则采取加标回收法控制，每一分析批（不限样品数量）加入 2 份已知浓度标准溶液，与样品同时分析，加标回收率应控制在 90～110%之间。

7.4.1.2 精密度控制

采用重复分析方法控制样品分析的精密度，每件样品进行 100%的重复分析，双份分析的相对偏差 RE≤30%。

7.4.1.2 实验室外部质量控制办法，另行发布。

8.水质样品分析

8.1 水质样品类别划分

水质样品分析，包括地表水、浅层地下水以及土壤溶液等，每类样品的指示意义不同，应根据研究目的、内容和要求的不同，结合工作地区的实际情况，选择不同的水质样品进行元素分析。

8.2 水质样品分析元素的选择

地表水、浅层地下水和土壤溶液分析元素以 As、Cr、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn、Ni 及 F 为主，不同地区和不同水质样品，根据评价工作需要，可增加营养元素 N、P、K 分析及不同价态元素含量分析，有机污染物（六六六、DDT 等）分析。

8.3 水质样品金属元素的分析

水质样品金属元素分析，包括可过滤性金属（可溶性金属）分析，不可过滤性金属（悬浮物态）分析，以及金属总量分析。可过滤性金属指通过 0.45μm 膜过滤后，滤液中所含金属量，不可过滤金属指残留在滤膜上悬浮物所含金属量，可过滤性金属和不可过滤性金属量之和为总金属量，根据评价工作需要，可分别进行可过滤性金属、不可过滤性金属和金属总量的分析。

8.4 样品的贮存与保管

8.4.1 水质分析样品，须贮存于乳白色长方形带内塞螺口的聚乙烯塑料壶内（内塞也应是塑料的）或玻璃瓶内，容积为 1～1.5L。

8.4.2 盛装水样的聚乙烯壶或玻璃瓶在盛装水样前，须先用HNO_3[φ(HNO_3)＝10%]或HCl[φ(HCl)

＝10%]浸泡 3 天后，再用自来水和蒸馏水冲洗干净，取样时还要先用待取水样洗涤 3～5 次，方可取样，样品取好后，应及时旋紧螺口瓶塞，再以石腊将口封住。

8.4.3 由于某些待测元素离子，受环境及容器和介质的影响，会发生氧化、还原、吸附等物理和化学变化，为防止这些变化，需针对不同的待测元素，加入不同的保护剂，以防止类似现象的发生。

8.4.3.1 分析元素：Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Co、V、Be、Sn、Ti、Mn、Se、Ba、Sr、Al、As

贮存容器：聚乙烯塑料壶或玻璃瓶

采样体积：1500mL

贮存条件：取澄清水样后，立即在 1000mL水中加入 10mL HNO_3（1+1）或 10mLHCl（1+1）摇匀。

8.4.3.2 分析元素：Hg

贮存容器：聚乙烯塑料壶

采样体积：1000mL

贮存条件：先在塑料壶内加入 50mL HNO_3[$\rho_{(HNO3)}$＝1.41g/mL]及 10mL K_2Cr_2O[ρ（$K_2Cr_2O_7$）＝5%]溶液，再注入所采集的 1000mL水样，摇匀。

8.4.3.3 分析元素：酚、氰

贮存容器：聚乙烯塑料壶

采样体积：1500mL

贮存条件：每 1000mL 水样中加入 2g 固体氢氧化钠，保证水样的 pH≥12，用石腊密封，阴凉处存放，24h 内送到实验室，并要求在 24h 内分析完毕。

8.5 质量要求及质量控制

8.5.1 分析方法的选择　水质样品的分析方法均按照水质分析系列国家标准分析方法进行。

8.5.2 需进行可过滤性、不可过滤性金属含量分析的水样，需用 0.45μm 滤膜过滤，滤液经酸化和硝化后,测量可过滤性金属含量，滤膜残留物与滤膜一起消化,测量不可过滤性金属量。

8.5.3 分析方法的质量参数

8.5.3.1 部分分析元素的检出限要求,见表 9。

8.5.3.2　分析方法准确度和精密度,采用国家标准物质和加标回收两种方式进行控制。具体可参照 DZ/T 0130-2000 地质矿产实验室质量管理规范中有关水质分析质量控制办法进行。

8.5.4 样品分析质量控制和水质样品分析的质量控制方法，应遵照 DZ/T 0130-2000 行业标准中有关水质分析质量控制办法进行。

8.5.4.1 准确度的控制，准确度的控制采用插入国家标准物质和加标回收两种方式进行。

8.5.4.1.1 标准样品（或溶液样）对比分析。采用标准样（或质控样）与样品同步进行分析。

表 9　分析元素的检出限要求

元 素	检出限（mg/L）	元 素	检出限（mg/L）
As	0.0004	Hg	0.0004
Ba	0.01	Mg	5
Be	0.005	Mn	0.01
Ca	8	Mo	0.001
Co	0.05	Ni	0.03
CN^-	0.002	NO_2^-	0.003
Cd	0.05	Pb	0.01
Cu	0.05	Se	0.0002
Cr	0.004	Zn	0.05
Cl	1	酚	0.002
F	0.05	pH	0.1（无量纲）
Fe	0.03		

8.5.4.1.2 每一批试样在 10 个以下，插入 1～2 个标准样品；10 个以上插入 2 个或 2 个以上标准样品。插入 1 个标准样品时，待测元素浓度应在工作曲线的中间部位；插入 2 个或 2 个以上标准样品时，待测元素浓度应在工作曲线的高、中、低三个部位。

8.5.4.1.3 测定元素和项目在无标准样品选择时，应用加标回收控制分析的准确度。样品加标回收检验（一般可用天然水样加入已知值的待测元素），标准加入量不得超过测定上限的 4/5。每批试样在 10 个以下时，加标回收试样数为 2～3 份，10 个以上试样数时，加标回收试样数为 3～4 份。

8.5.4.1.4 单个统计标准样品测量值与参考值的相对误差（RE= $\frac{(Ci-Cs)}{Cs}\times 100\%$ ），RE≤ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ RD%（RD%为样品分析的允许相对双差）即判定为合格，超出此范围即为不合格。标准样品不合格，应及时查找原因，直至返工。

8.5.4.1.5 加标回收率在 90%～110%范围内为合格，否则应予返工。

8.5.4.2　精密度控制

8.5.4.2.1 精密度控制，采用重复分析的方法进行，每一批试样随机抽取 20%作为检查分析样，一批试样少于 10 个，检查比例应增加至 30～50%。

8.5.4.2.2 重复分析应随机抽取，编成密码，可由不同人员分析，也可由同一人完成。

8.5.4.2.3 重复分析的双差（RD%），按 DZ/T 0130-2000 标准中，有关水质分析允许偏差的要求执行。

8.5.4.3 过程控制空白试验，每一个分析批，至少插入 2 个空白试验样。

8.5.4.4 所有元素项目的报出率应大于 90%。

8.5.4.5 实验室外部质量控制办法，另行发布。

9. 有机污染物分析

9.1 有机污染物分析项目选择

有机污染物分析以持久性有机污染物（POPs）为主，这类有机污染物具有高毒、持久和生物蓄积性，对人类和环境造成严重的危害。国际首批控制的 12 种持久性有机污染物包括艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯代苯、灭蚁灵、毒杀酚、多氯联苯、DDT、呋喃及二恶英。上述 12 种 POPs 作为主要分析项目，考虑到某些金属有机化合物同样具有高毒性，如甲基汞、烷基铅、氰化物、酚，因此这些项目也列入有机污染物分析范畴。

生态地球化学评价有机污染物分析项目的选择，应在评价范围内对污染类型和污染源进行调查基础上，确定有机污染物分析项目。由于有机污染物分析费用高，标准物质种类不全，没有完整的质量控制办法，应采取分步实施方法开展，首先暂列 8 种 POPs，2 种酚氰和 2 种金属有机污染物。

9.2 样品的贮存与保管

9.2.1 土壤样品要求贮存于干净的硬质玻璃容器内，并根据分析项目的稳定性注意保存。

9.2.2 分析有机磷农药不稳定项目，应用新鲜土样，其它项目可用风干土样，使用新鲜土样分析时，应另取 20g 样品测定含水量。

9.2.3 分析土壤中的有机磷样品，采集后可在-18℃冷冻箱中保存 3～7 天。

9.2.4 分析土壤中的有机氯样品，分析前应保存在-18℃冷冻箱中。

9.2.5 水质样品要求贮存于干净的硬质玻璃容器内。

9.2.6 玻璃容器在盛水前，须先用HNO_3[φ（HNO_3]＝10%]或HCl[φ（HCl）＝10%]浸泡，再用自来水和蒸馏水冲洗干净，取样时，还要先用待测水样冲洗，方可取样。

9.2.7 分析有机氯农药的水样，可在 0～5℃下短期保存，或者加入水样量 0.1%的硫酸[ρ（H_2SO_4）＝1.84g/mL]（保存 7 天），以抑制细菌对有机氯农药的降解。

9.2.8 分析有机磷农药的水样，应加入 HCl[φ（HCl）＝10%]，把水样的 pH 值调至弱酸性保存，避免碱性环境对部分有机磷的水解作用。水样如不能及时分析，可在 4℃冷藏箱中保存 1～3 天。

9.2.9 分析多环芳烃的水样，应于采样后，于 4℃下保存，6 天内分析。

9.2.10 生物样品应根据不同样品的稳定性注意保存。

9.2.11 多汁的瓜果、蔬菜和动物样品应尽量在新鲜状态下经捣碎机捣碎后尽快分析。

9.2.12 谷物及植物茎杆类样品经风干粉碎混匀后，装于磨口玻璃容器，于-5℃以下避光保存。

9.3 质量要求与质量控制

9.3.1 分析方法及检出限

应当选用气相色谱法或气—质谱联用法作为分析样品中有机污染物的分析方法。所使用的分析方法检出限应不低于国家标准或行业标准中的相关规定，土壤样品中部分有机污染物分析方法检出限参见表 10。

表 10　土壤样品中部分有机污染物分析方法检出限

类别	组分	检出限（μg/g）
有机氯	六六六（包括α、β、γ、δ-HCH 四种异构体）	0.001～0.005
	滴滴滴（包括 DDE、DDT、DDD 等四种异构体）	0.005～0.01
	氯丹	0.001
	艾氏剂	0.008
	七氯	0.008
	狄氏剂	0.005
	异狄氏剂	0.005
多氯联苯	二氯、三氯、四氯、五氯、六氯联苯	0.002～0.01
酚类	挥发性总酚	0.008
氰类	氰化物	0.1
重金属有机物	甲基汞	0.05
	烷基铅	0.002

9.3.2 分析方法准确度和精密度要求

采用样品中加入有机物标准品进行标准加入回收试验，考核分析方法的准确度，其要求应不低于国家标准或行业标准中的相关规定。

9.3.3 质量控制

9.3.3.1 每一分析批次应做不小于 2 个有机物标准品回收试验，当标准加入量为 10 倍方法检出限量时，标准回收率应在 85～115，合格率应为 100%。

9.3.3.2 应随机抽取 20%的样品（最少≥2 件样品）进行不同时间的内检分析，计算基本分析与检查分析的相对偏差（$RE=\frac{(A-B)}{(A+B)}\times 100\%$），当样品含量在三倍检出限以内时应不大于 100%，3 倍检出限以上应不大于 50%，合格率要求 90%以上。

9.3.3.3 空白试验，每一个分析批，至少插入 2 个空白试验样。

9.3.3.4 实验室外部质量控制办法，另行发布。

附录 A

（规范性附录）

形态分析方法

A.1　方法提要

称取定量样品，分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态，制备各形态分析液。取适量提取上述各形态后的残渣，用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。用全谱直读电感藕合等离子发射光谱法分析各相态中的铜、铅、锌、锰、钴、镍、镉、铬、钼。用氢化物发生原子荧光光谱法分析砷、锑、汞、硒。

A.2　主要设备

A.2.1 调速多用振荡器。

A.2.2 离心机　最大转速 5000r/min 220V 50HZ。

A.2.3 电热恒温水浴锅

A.2.4 超声波清洗器　工作频率 40KHz，功率≤120W。

A.2.5 IRIS 全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪　高盐雾化器。

A.2.6 原子荧光光度计。

A.2.7 带盖聚乙烯烧杯 250mL。

A.2.8 带盖聚乙烯离心管 50mL。

A.3　主要试剂

A.3.1 盐酸　ρ（HCl）＝1.18g/mL。

A.3.2 盐酸　（1＋1）。

A.3.3 硝酸　ρ（HNO_3）＝1.41g/mL。

A.3.4 硝酸　c（HNO_3）＝0.02mol/L。

A.3.5 高氯酸　ρ（$HClO_4$）＝1.66g/mL。

A.3.6 氢氟酸　ρ（HF）＝1.15g/mL。

A.3.7 硫酸　（1＋1）。

A.3.8 氯化镁　[c（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$）＝1.0 mol/L　pH＝7.0±0.2]。

称取 508g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$用蒸馏水定溶于 2500mL塑料桶中，用NaOH[ω(NaOH)＝10%](约 20滴)调pH＝7.0±0.2。

A.3.9 醋酸钠　[c（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$）＝1.0mol/L] pH＝5.0±0.2。

称取 340g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$,用蒸馏水定溶于 2500mL塑料桶中，用CH_3COOH[$\Phi_{(HAC)}$ ＝99%](约

60mL)调pH＝5.0±0.2。

A.3.10 焦磷酸钠 [c（$Na_4PO_7 \cdot 10H_2O$）＝0.1 mol/L] pH ＝ 10.0±0.2。

称取 111.5g $Na_4PO_7 \cdot 10H_2O$ 用蒸馏水定溶于 2500mL塑料桶中，用HNO_3（1+1）(约 0.4mL)调 pH ＝ 10.0±0.2。

A.3.11 盐酸羟铵 —盐酸混合液[c（$HONH_3Cl$）＝0.25mol/L－$C_{(HCl)}$＝0.25mol/L]。称取 43.4g $HONH_3Cl$,加HCL（1+1）104 mL,用蒸馏水定溶于 2500mL塑料桶中。

A.3.12 过氧化氢 [Φ（H_2O_2）=30%] pH＝2.0 ±0.2。用 HNO_3（1+1）调 pH（约 5d/500 mL)。

A.3.13 醋酸铵-硝酸混合液 [c（CH_3COONH_4）＝3.2mol/L－c（HNO_3）＝3.2mol/L]。

称取 616.6g CH_3COONH_4 ,加 500mL HNO_3（3.3)，用蒸馏水定溶于 2500mL塑料桶中。

A.3.14 王水 （1+1)。

A.3.15 硫脲+抗坏血酸 [ρ（H_2NCSNH_2）＝50g/L－ ρ（$C_6H_8O_6$）=50g/L]。

A.3.16 硼氢化钾溶液 [ρ（KBH_4）＝7g/L]。

称取 7g 硼氢化钾、2g 氢氧化钠溶于 1000mL 水中 （现用现配)。

A.3.17 硼氢化钾溶液 移取溶液（3.16）100mL 稀释至 1000mL（现用现配)。

A.3.18 铜标准溶液 [ρ（Cu）＝1mg/mL]。

称取经处理过的 1.0000g高纯铜片于 100mL烧杯中，加入HNO_3 （3.3）10mL，加热溶解后，冷却，移入 1000mL溶量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.19 铅标准溶液 [ρ（Pb）＝1mg/mL]。

称取经处理过的 1.0000g高纯铅片于 100mL烧杯中，加入HNO_3（3.3）10mL，加热溶解后，冷却，移入 1000mL溶量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.20 锌标准溶液 [ρ（Zn）＝1mg/mL]。

称取经 800℃灼烧过的光谱纯 ZnO1.2447g 于 100mL 烧杯中，加入 30mL 水，10mL HCl（3.1)，加热溶解，煮沸，冷却后移入 1000mL 容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.21 镍标准溶液 [ρ（Ni）＝1mg/mL]。

称取光谱纯镍粉 1.0000g于 100mL烧杯中，少许水润湿，加入 10mL HNO_3（3.3)，微沸溶解，冷却后移入 1000mL容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.22 钴标准溶液 [ρ（Co）＝1mg/mL]。称取光谱纯 Co_2O_3 1.407g 于 100mL 烧杯中，加 40mL HCl（3.2)，加热溶解后，冷却，移入 1000mL容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.2.23 镉标准溶液 [ρ（Cd）＝1mg/mL]。称取经 600℃灼烧过的 CdO 1.1423g 于 100mL 烧杯中，加入 20mL HCl（3.2） 加热溶解，冷却后移入 1000mL 容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.24 铬标准溶液 [ρ（Cr）＝1mg/mL]。称取经 105℃烘干 2 小时的基准 $K_2Cr_2O_7$ 2.8284g 于

100 烧杯中，加水溶解后移入 1000mL容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.25 锰标准溶液［ρ（Mn）＝1mg/mL]。称取 1.0000g 高纯金属锰于 100mL 烧杯中，加入 10mL HNO_3（3.3），加热溶解完全后，加入 10mL HCl（3.1），移入 1000mL容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.26 混合标准溶液移取铅标准溶液（3.19）、锌标准溶液（3.20）、镍标准溶液（3.21）、钴标准溶液（3.22）、镉标准溶液（3.23）、铬标准溶液（3.24）各 25mL，铜标准溶液（3.18）50mL，锰标准溶液（3.25）100mL 于 1000mL 容量瓶中，加 100mLHCl（3.1），水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 Pb、Zn、Co、Ni、Cd、Cr 25μg，Cu 50μg，Mn 100μg。

A.3.27 钼标准溶液

A.3.27.1 钼标准溶液［ρ（Mo）＝0.1mg/mL]。

称取经 500℃灼烧的光谱纯MoO_3 0.0750g于 100mL烧杯中，用NaOH[$C_{(NaOH)}$＝0.1mol/L] 20mL 溶解后，移入 500mL容量瓶中以 2% H_2SO_4稀释至刻度，摇匀。

A.3.27.2 钼标准溶液［ρ（Mo ）＝25μg /mL]。

移取 25mL钼标准溶液（3.27.1）于 100mL容量瓶中，以H_2SO_4[φ（H_2SO_4）＝2%]稀释至刻度，摇匀。

A.3.28 砷标准溶液

A.3.28.1 砷标准溶液[ρ（As）＝1mg/mL]。

称取经 105℃烘干 2h的高纯As_2O_3 1.3203g于 100mL烧杯中，加入 20mL NaOH[$C_{(NaOH)}$=1mol/L] 溶解后，加 10mL HCl（3.1），移入 1000mL容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.28.2 砷标准溶液[ρ（As）＝1mg/mL]。移取 5mL 砷标准溶液（3.28.1）于 100mL 容量瓶中，加 20mL HCl（3.1），水稀释至刻度，摇匀。

A.3.29 锑标准溶液

A.3.29.1 锑标准溶液[ρ（As）＝1mg/mL]。

称取经 105℃烘干 2h的高纯Sb_2O_3 1.1971 克于 100mL烧杯中，加 80mL HCl（3.1），微热溶解完全后，冷却，移入 1000mL容量瓶中，以HCl[φ（HCl）＝20%]稀释至刻度，摇匀。

A.3.29.2 锑标准溶液[ρ（As）＝50ug/mL]。

移取 5mL 锑标准溶液（3.29.1）于 100mL 容量瓶中，加 20mL HCl[φ（HCl）＝20%]，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 50μg 锑。

A.3.29.3 锑标准溶液[ρ（As）＝5ug/mL]。

移取 10mL 锑标准溶液（3.29.2）于 100mL 容量瓶中，加 20mL HCl（3.1），水稀释至刻度，摇匀。

A.3.30 汞标准溶液

A.3.30.1 汞标准溶液[ρ（Hg）＝0.1mg/mL]。称取空气干燥的高纯 $HgCl_2$ 0.1354g 于 100mL 烧杯中，加 20mL HNO_3（3.3），溶解完全后，加 1g$K_2Cr_2O_7$溶解后，移入 1000mL容量瓶中，补加 30mL HNO_3（3.3），水稀释至刻度，摇匀。

A.3.30.2 汞标准溶液[ρ（Hg）＝5ug/mL]。

移取 5mL汞标准溶液（3.30.1）于 100mL容量瓶中，加 10mL HNO_3（3.3），水稀释至刻度，摇匀。

A.3.30.3 汞标准溶液[ρ（Hg）＝0.5ug/mL]。

移取 10mL汞标准溶液（3.30.2）于 100mL容量瓶中，加 10mL HNO_3（3.3），水稀释至刻度，摇匀。

A.3.31 原子荧光分析 As、Sb、Hg 混合标准溶液移取砷标准溶液(3.28.2)、锑标准溶液(3.29.3)、汞标准溶液（3.30.3）各 10mL 于 500mL 容量瓶中，加 100mL HCl（3.1），水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1μg 砷、0.1μg 锑、0.01μg 汞。

A.3.32 硒标准溶液

A.3.32.1 硒标准溶液[ρ（Se）＝0.1mg/mL]。

称取 0.1000g[ω（Se）＝99.95%]的金属硒粉，于 100mL烧杯中，盖上表皿，沿杯壁加入 20mLHNO_3（3.3），低温加热溶解完全，取下冷却，移入 1000mL容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

A.3.32.2 硒标准溶液[ρ（Se）＝5ug/mL]。

移取 5mL硒标准溶液（3.32.1）于 100mL容量瓶中，加入 2mL HNO_3（3.3），水稀释至刻度，摇匀。

A.3.32.3 硒标准溶液[ρ（Se）＝0.1ug/mL]。

移取 10mL硒标准溶液（3.32.2）于 500mL容量瓶中，加入 5mL $HClO_4$（3.5），水稀释至刻度，摇匀。

A.4 形态分析液的分级提取及溶液制备（超声提取）

A.4.1 水溶态

称取 100 目样品 2.5000g 于 250mL 聚乙烯烧杯中，准确加入 25mL 蒸馏水（煮沸、冷却、调 PH=7）摇匀，置于已放入水的超声波清洗器中，于频率为 40KHz 超声 30min（期间每隔 5min 超声 5min，超声波清洗器中水温控制在 25±5℃）。取出，在离心机上于 4000r/min 离心 20min。将清液用孔径为 0.45μm 滤膜过滤，滤液用 25mL 比色管承接，待分析。向残渣中加入约 100mL 水洗沉淀后（搅棒搅匀、下同），于离心机上 4000r/min 离心 10min，弃去水相，留下残渣。

A.4.2 离子交换态向 4.1 残渣中准确加入 25mL 氯化镁溶液（3.8）,摇匀，置于已放入水的超声

波清洗器中，于频率为 40KHz 超声 30min（期间每隔 5min 超声 5min，超声波清洗器中水温控制在 25±5℃）。取出，在离心机上于 4000r/ min 离心 20 min。将清液倒入 25mL 比色管中，待分析。向残渣中加入约 100mL 蒸馏水洗沉淀后，于离心机上 4000r/ min 离心 10min，弃去水相，留下残渣。

A.4.2.1 分取 5mL 清液于 10mL 比色管中，加 0.5mL HCl（3.1），蒸馏水定容至刻度，摇匀。用于 ICP-OES 法分析 Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cd、Cr、Mo。

A.4.2.2 分取 10mL 清液于 25mL 比色管中，加 5mL HCl（3.1），蒸馏水定容至刻度，摇匀。用于 AFS 法分析 As、Sb、Hg、Se。

A.4.3 碳酸盐结合态向 4.2 残渣中准确加入 25mL 醋酸钠溶液（3.9），摇匀，于频率为 40KHz 的超声波清洗器中超声 1h（期间每隔 5min 超声 5min，超声波清洗器中水温控制在 25±5℃）。取出，在离心机上于 4000r/min 离心 20 min。将清液倒入 25mL 比色管中，待分析。向残渣中加入约 100mL 蒸馏水洗沉淀后，于离心机上 4000r/min 离心 10min，弃去水相，留下残渣。

A.4.3.1 分取 5mL 清液于 10mL 比色管中，加 0.5mL HCl（3.1），蒸馏水定容至刻度，摇匀。用于 ICP-OES 法分析 Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cd、Cr、Mo。

A.4.3.2 分取 10mL 清液于 25mL 比色管中，加 5mL HCl 水定容至刻度，摇匀。用于 AFS 法分析 As、Sb、Hg、Se。

A.4.4 腐殖酸结合态向 4.3 残渣中准确加入 50mL 焦磷酸钠溶液（3.10），摇匀，于频率为 40KHz 的超声波清洗器中超声 40min（期间每隔 5min 超声 5min，超声波清洗器中水温控制在 25±5℃）取出，放置 2h，在离心机上于 4000r/min 离心 20min。将清液倒入 50mL 比色管中，待分析。向残渣中加入约 100mL 蒸馏水洗沉淀后，于离心机上 4000r/min 离心 10min，弃去水相，留下残渣。

A.4.4.1 分取 10mL 清液于 50mL 烧杯中，加 5mL HNO_3（3.3）、1.5mL $HClO_4$（3.5），盖上表面皿，于电热板上加热蒸至$HClO_4$白烟冒尽。取下，加入 1mL HCl（3.2），水洗表面皿，加热溶解盐类，取下，冷却，定容 10mL比色管，摇匀。用于ICP-OES法分析Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cd、Cr、Mo。

A.4.4.2 分取 25mL 清液于 50mL 烧杯中，加 15mL HNO_3（3.3）、3mL $HClO_4$（3.5），盖上表面皿，于电热板上加热蒸至冒$HClO_4$白烟，如溶液呈棕色，再补加 5mL HNO_3,加热至冒$HClO_4$ 浓白烟，至溶液呈无色或浅黄色，取下，趁热加入 5mL HCl（3.1），水洗表面皿，低温加热溶解盐类，取下，冷却，定容 25mL比色管，摇匀。用于AFS法分析As、Sb、Hg、Se。

A.4.5 铁锰氧化物结合态 向 4.4 残渣中准确加入 50mL 盐酸羟胺溶液（3.11），摇匀，于频率为 40KHz 的超声波清洗器中超声 1h（期间每隔 5min 超声 5min，超声波清洗器中水温控制在 25

±5℃）。取出，在离心机上于 4000r/min 离心 20min。将清液倒入 50mL 比色管中，待分析。用 50mL 蒸馏水将沉淀转移到 50mL 离心管中，于转速为 4000r/min 的离心机上离心 10min，弃去水相，反复洗 2 次，留下残渣。

A.4.5.1 分取 10mL 清液于比色管中，用于 ICP-OES 法分析 Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cd、Cr、Mo。

A.4.5.2 分取 20mL 清液于 25mL 比色管中，加 5mL HCl (3.1)摇匀。用于 AFS 法分析 As、Sb、Hg、Se。

A.4.6 强有机结合态向 4.5 残渣中准确加入 3mL HNO_3(3.4)、5mL H_2O_2(3.12)，摇匀，在 83℃±3℃恒温水浴锅中保温 1.5h（期间每隔 10min搅动 1 次）。取下，补加 3mL H_2O_2（3.12），继续在水浴锅中保温 1 小时 10min（期间每隔 10min搅动 1 次）。取出冷却至室温后，加入醋铵-硝酸溶液（3.13）2.5mL，并将样品稀释至约 25mL，搅拌 1min。在温度为 25℃±5℃条件下放置 10h 或过夜，于转速为 4000r/min的离心机上离心 20min，将清液倒入 50mL比色管中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，待分析。残渣中加入约 20mL蒸馏水洗沉淀后，于转速为 4000r/min的离心机上离心 10min，弃去水相，重复一次，留下残渣。

A.4.6.1 分取 25mL清液于 50mL烧杯中，加 10mL HNO_3（3.3）、1mL $HClO_4$（3.5），盖上表面皿，于电热板上低温加热至近干，高温冒浓白烟近尽。取下，趁热加 5mL HCl（3.2），水洗表皿，低温加热至盐类溶解，取下冷却，水定容 25mL，摇匀。

A.4.6.2 分取 5mL 溶液（4.6.1）于 10mL 比色管中，用于 ICP-OES 法分析 Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cd、Cr、Mo。

A.4.6.3 分取 20mL 清液于 25mL 比色管中，加入 5mL HCl（3.1），水定容，摇匀。用于 AFS 法分析 As、Sb、Hg、Se。

A.4.6.4 于剩下的溶液（4.6.1）中加入 5mL HCl（3.1），留测 Se。

A.4.7 残渣态

A.4.7.1 将 4.6 残渣风干，磨细、称重。算出校正系数 d。称取 0.2000g 样品于聚四氟乙烯坩埚中，水润湿，加盐酸、硝酸、高氯酸混合酸（1+1+1）5mL，氢氟酸（3.6）5mL，于电热板上加热蒸至高氯酸白烟冒尽。取下，加 3mL HCl（3.2），冲洗坩埚壁，电热板上加热至盐类溶解，取下冷却，定容 25mL 比色管,摇匀。用于 ICP-OES 法分析 Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cd、Cr、Mo。

A.4.7.2 称取风干残渣 0.2000g 于 50mL 烧杯中，水润湿，加 20mL 王水（3.14），盖上表皿，电热板上加热蒸至 5mL 左右（勿干），取下冷却，吹洗表皿，加 10mL HCl（3.2），移至 50mL 比色管中，定容至刻度，摇匀。用于 AFS 法分析 As、Sb、Hg。

A.4.7.3 称取风干残渣 0.2000g 于 50mL 烧杯中，水润湿，加 15mL HNO_3（3.3）、3mL $HClO_4$（3.8），电热板上加热至冒$HClO_4$浓白烟 2 分钟左右，取下，加 5mL HCl（2.5.1），于电热板上低温加热至微沸，取下冷却，定容 25mL比色管，摇匀。用于AFS法分析Se。

A.5 测定

全谱直读电感藕合等离子发射光谱法和原子荧光光度法分别对水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态分析液中的 Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cd、Cr、Mn、Mo、As、Sb、Hg、Se 进行测定。

A.5.1 标准工作溶液的配制及仪器参数

由于各相态浸取液所含基体不同，所以标准工作溶液中加入了与各相态浸取液相同量的浸取剂，使标准与样品分析液相匹配。

混合标准工作溶液表

ICP 标准工作溶液				
相态	元素	STD-0(μg/mL)	STD-1(μg/mL)	STD-2(μg/mL)
水溶态、离子交换态 Φ(HCl)=5% c($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)=0.5mol/L 10.16g/100mL	Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Cd、Mo	0	0.50	1.00
	Cu	0	1.00	2.00
	Mn	0	2.00	4.00
碳酸盐结合态 Φ(HCl)=5% c($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) =0.5mol/L 6.80g/100mL	Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Cd、Mo	0	0.50	1.00
	Cu	0	1.00	2.00
	Mn	0	2.00	4.00
腐殖酸结合态 Φ(HCl)=5% c($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) =0.1mol/L 4.46g/100mL	Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Cd、Mo	0	1.00	2.00
	Cu	0	2.00	4.00
	Mn	0	4.00	8.00
铁锰氧化态 Φ(HCl)=5% c($HONH_3Cl$)=0.25mol/L 1.74g/100mL	Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Cd、Mo	0	1.00	2.00
	Cu	0	2.00	4.00
	Mn	0	4.00	8.00

续表

ICP 标准工作溶液				
相态	元素	STD-0(μg/mL)	STD-1(μg/mL)	STD-2(μg/mL)
强有机结合态 Φ(HCl)=5% c(CH_3COONH_4)=0.16mol/L 1.23g/100mL	Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Cd、Mo	0	1.00	2.00
	Cu	0	2.00	4.00
	Mn	0	4.00	8.00
残渣态 Φ(HCl)=5%	Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Cd、Mo	0	1.00	2.00
	Cu	0	2.00	4.00
	Mn	0	4.00	8.00

AFS 配制标准工作液表

AFS 标准工作曲线	
相态介质	标准工作曲线溶液（μg/25mL）
水溶态 Φ(HCl)=20%	Se: 0.0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.20
离子交换态 Φ(HCl)=20% C($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)=0.4mol/L	
碳酸盐结合态 Φ(HCl)=20% C($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)=0.4mol/L	Hg: 0.0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.050
腐殖酸结合态 Φ(HCl)=20% C($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)=0.08mol/L	Sb: 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50
铁锰氧化态 Φ(HCl)=20% C($HONH_3Cl$)=0.2mol/L	
强有机结合态 Φ(HCl)=20% C(CH_3COONH_4)=0.32mol/L	As: 0.0, 0.5, 1, 2, 5
残渣态 Φ(HCl)=20%	

全谱直读光谱仪元素分析线及背景校正

元素	波长(nm)	级次	宽度	高度	读出高度	背景校正
Cd	214.4（Fe-Mn）	157	15	3	1	L4,R10
	228.8	157	15	3	1	R11
Co	228.6	147	15	3	3	L3,R14
Cr	267.7	126	15	2	2	L1,R14
Cu	324.7	103	15	3	3	R14
Mn	257.6	131	15	3	3	L1,R14
Mo	202.0	166	15	2	2	L4,R14
Ni	231.6	145	15	3	3	L3
Pb	220.3	152	15	2	2	L8,R8
Zn	213.8	157	15	3	3	L1,R14

AFS 仪器工作参数表

元素	负高压(伏)	灯电流 (主、辅电流)	炉温(℃)	载气流量 (mL/min)	积分时间 (s)	进样方式
As	230	30mA,30mA	200	800	8	间断进样
Sb	250	40mA,40mA	200	800	8	间断进样
Hg	220	30mA	200	800	8	间断进样
Se	250	100mA	200	800	15	间断进样

附录 B

（资料性附录）

土壤样品元素价态分析方法

元素	形态	价态	参考分析方法提要
砷	水溶态和 离子交换态	As^{3+} As^{5+}	用水提取水溶态砷，用 0.6 mol/L 磷酸二氢钾提取可交换态砷，提取液用阴离子树脂交换或还原差减法分离，原子荧光光谱法分析，提取固液比 1：10。
铬	水溶态和 离子交换态	Cr^{3+} Cr^{6+}	用水提取水溶态铬，用 0.3 mol/L 醋酸铵提取可交换态铬，提取液用阴离子树脂交换分离，石墨炉原子吸收法分析，提取固液比 1：10。
锑	水溶态和 离子交换态	Sb^{3+} Sb^{5+}	用水提取水溶态锑，用 0.2 mol/L 酒石酸提取可交换态锑，提取液用半胱氨酸还原差减法分离，原子荧光光谱法分析，提取固液比 1：10。
硒	水溶态和 离子交换态	Se^{4+} Se^{6+}	用水提取水溶态硒，用磷酸二氢钾-磷酸氢二钾提取离子交换态硒，取二份溶液，一份以硼氢化钾还原，原子荧光法直接分析Se^{4+}；另一份溶液加过硫酸钾、盐酸-＝溴化钾加热，冷却后用原子荧光法分析总硒，总硒减去Se^{4+}得Se^{6+}。