

土壤污染状况详查技术文件

**全国土壤污染状况详查
农产品样品分测试方法技术规定（系列）**

（送审稿修改版）

二〇一七年三月

目 录

1 总砷.....	- 1 -
1-1 电感耦合等离子体质谱法	- 1 -
1-2 氢化物发生原子荧光法	- 4 -
2 总铅.....	- 7 -
2-1 石墨炉原子吸收光谱法	- 7 -
2-2 氢化物原子荧光光谱法	- 10 -
2-3 电感耦合等离子体质谱法	- 12 -
3 总镉.....	- 17 -
3-1 石墨炉原子吸收光谱法	- 17 -
3-2 电感耦合等离子体质谱法	- 21 -
4 总汞.....	- 21 -
4-1 原子荧光法	- 21 -
4-2 冷原子吸收法	- 25 -
5 总铜.....	- 28 -
5-1 火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法 ..	- 28 -
5-2 电感耦合等离子体质谱法	- 31 -
6 总锌.....	- 31 -
6-1 火焰原子吸收分光光度法	- 31 -
6-2 电感耦合等离子体质谱法	- 33 -
7 总镍.....	- 33 -
7-1 石墨炉原子吸收分光光度法	- 33 -
7-2 电感耦合等离子体质谱法	- 35 -
8 总铬.....	- 35 -
8-1 石墨炉原子吸收分光光度法	- 35 -
8-2 电感耦合等离子体质谱法	- 38 -

农产品样品分测试方法技术规定

本规定适用于“全国土壤污染状况详查”工作中农用地土壤污染状况详查时农产品样品的分析测试。

本规定适用于所有参与“全国土壤污染状况详查”农产品样品分析测试任务的实验室。

1 总砷

1-1 电感耦合等离子体质谱法

1-1-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》(GB/T 5009.11-2014)“第一篇 总砷的测定 第一法”编制。

1-1-2 适用范围

本方法规定了用电感耦合等离子体质谱法测定农产品中总砷的含量。

本方法适用于农产品中总砷的测定。当称样量为 1g，定容体积为 25ml 时，方法检出限为 0.003mg/kg，方法定量限为 0.010mg/kg。

1-1-3 方法原理

样品经酸消解处理为样品溶液，样品溶液经雾化由载气送入 ICP 炬管中，经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程，转化为带电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比，即样品浓度与质谱信号强度成正比。通过测量质谱的信号强度对样品溶液中砷元素进行测定。

1-1-4 试剂和材料

注：除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 硝酸[HNO₃, MOS 级(电子工业专用高纯化学品)、BV(III)级]溶液(2+98)：

量取 20ml 硝酸，缓缓倒入 980ml 水中，混匀。

4.2 内标溶液 Ge 或 Y (1.0μg/ml)：

量取 1.0ml 浓度为 100μg/ml 的内标储备液，用硝酸溶液(2+98)稀释并定容至 100ml。

4.3 氢氧化钠(NaOH)溶液，(100g/L)：

称取 10.0g 氢氧化钠，用水溶解和定容至 100ml。

4.4 砷标准溶液

4.4.1 砷标准储备液：(100mg/L，按 As 计)：

准确称取 100℃干燥 2 小时以上的三氧化二砷(As₂O₃ 标准品，纯度≥99.5%)

0.0132g，加 100g/L 氢氧化钠 1ml 和少量水溶解，转入 100ml 容量瓶中，加入适量盐酸调整其酸度近中性，加水稀释至刻度。4℃避光保存，保存期一年。
或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

4.4.2 砷标准使用液（含砷 1.00mg/L，按 As 计）：

准确吸取 1.00ml 砷标准储备液（100mg/L）于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（2+98）稀释定容至刻度。现用现配。

1-1-5 仪器和设备

注：玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 小时，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

5.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

5.2 微波消解系统。

5.3 压力消解器。

5.4 恒温干燥箱：50~300℃。

5.5 控温电热板：50~200℃。

5.6 超声水浴箱。

5.7 天平：感量为 0.1 和 1mg

5.8 一般实验室仪器。

1-1-6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 样品消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 微波消解法

称取 0.2~0.5g（精确 0.001g）样品于消解罐中，加入 5ml 硝酸，放置 30 分钟，盖好安全阀，将消解罐放入微波消解系统中，按表 1-1-1 设置的微波消解程序，按相关步骤进行消解，消解完全后赶酸，将消化液转移至 25ml 容量瓶或比色管中，用少量水洗涤内罐 3 次，合并洗涤液并定容至刻度，混匀。同时作空白试验。

表 1-1-1 农产品样品微波消解参考条件

步骤	功率		升温时间（min）	控制温度（℃）	保持时间（min）
1	1200W	100%	5	120	6
2	1200W	100%	5	160	6
3	1200W	100%	5	190	20

6.2.2 高压密闭消解法

称取 0.20~1.0g, (精确 0.001g) 样品于消解罐中, 加入硝酸 5ml 浸泡过夜。盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱 140~160℃ 保持 3~4 小时, 自然冷却至室温, 然后缓慢旋松不锈钢外套, 将消解内罐取出, 用少量水冲洗内盖, 置于控温电热板上于 120℃ 赶去棕色气体。取出消解内罐, 将消化液移至 25ml 容量瓶或比色管中, 用少量水洗涤内罐 3 次, 合并洗涤液并定容至刻度, 混匀。同时作空白试验。

6.3 仪器参考条件

RF 功率 1550W; 载气流速 1.14L/min; 采样深度 7mm; 雾化室温度 2℃; 采样锥, 截取锥。

质谱干扰主要来源于同量异位素、多原子、双电荷离子等, 可采用最优化仪器条件、干扰校正方程校正或采用碰撞池、动态反应池技术方法消除干扰。砷的干扰校正方程为: $^{75}\text{As} = ^{75}\text{As} - ^{77}\text{M}(3.127) + ^{82}\text{M}(2.733) - ^{83}\text{M}(2.757)$; 采用内标校正、稀释样品等方法校正非质谱干扰。砷的 m/z 为 75; 选 ^{74}Ge 为内标元素。

推荐使用碰撞/反应池技术, 在没有碰撞/反应池技术的情况下使用干扰方程消除干扰的影响。

6.4 标准系列制作

吸取适量砷标准使用液 (1.00mg/L) 用 (2+98) 硝酸配制砷浓度分别为 0、1.0、5.0、10、50、100ng/ml 的标准系列溶液。

当仪器真空度达到要求时, 用调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标, 当仪器各项指标达到测定要求, 编辑测定方法、选择相关消除干扰方法, 引入内标, 观测内标灵敏度, 脉冲与模拟式的线性拟合, 符合要求后, 将标准系列引入仪器。进行相关数据处理, 绘制标准曲线、计算回归方程。

6.5 样品溶液的测定

相同条件, 将试剂空白、样品溶液分别引入仪器进行测定。根据回归方程计算出样品中砷元素的浓度。

1-1-7 结果计算与表示

试样中砷含量按下式计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中: X —样中的砷含量, mg/kg;

c —试样消化液中砷的测定浓度, ng/ml;

c_0 —试样空白消化液中砷的测定浓度, ng/ml;

V —试样消化液总体积, ml;

m —试样的质量, g;

1000—换算系数。

当分析结果 ≥ 0.100 mg/kg时,保留三位有效数字;当分析结果 < 0.100 mg/kg时,保留两位有效数字。

1-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

1-2 氢化物发生原子荧光法

1-2-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》(GB/T 5009.11-2014)“第一篇 总砷的测定 第二法”编制。

1-2-2 适用范围

本方法规定了用氢化物发生原子荧光法测定农产品中总砷的含量。

本方法适用于农产品样品中总砷的测定。当称样量为 1g, 定容体积为 25ml 时, 方法检出限为 0.010mg/kg, 方法定量限为 0.040mg/kg。

1-2-3 方法原理

样品经湿消解或干灰化法处理后, 加入硫脲使五价砷预还原为三价砷, 再加入硼氢化钾或硼氢化钠使还原生成砷化氢, 由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷, 在高强度砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光, 其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比, 与标准系列比较定量。

1-2-4 试剂和材料

注:除非另有说明, 本方法所用试剂均为优级纯, 水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 氢氧化钾 (KOH) 溶液 (5g/L)

称取 5.0g 氢氧化钾, 溶于水并稀释至 1000ml。

4.2 硼氢化钾 (KBH₄, 分析纯) 溶液 (20g/L)

称取硼氢化钾 20.0g, 溶于 1000ml 5g/L 氢氧化钾溶液中, 混匀。

4.3 硫脲溶液 (CH₄N₂O₂S, 分析纯) + 抗坏血酸 (C₆H₈O₆) 溶液

称取 10.0g 硫脲, 加约 80ml 水, 加热溶解, 待冷却后加入 10.0g 抗坏血酸, 稀释至 100ml, 现用现配。

4.4 氢氧化钠 (NaOH) 溶液 (100g/L)

称取 10.0g 氢氧化钠, 溶于水并稀释至 100ml。

4.5 硝酸镁溶液 (150g/L)

称取 15.0g 硝酸镁 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯), 溶于水并稀释至 100ml。

4.6 盐酸 (HCl) 溶液 (1+1)

量取 100ml 盐酸, 缓缓倒入 100ml 水中, 混匀。

4.7 硫酸溶液 (1+9)

量取硫酸 100ml, 小心倒入 900ml 水中, 混匀。

4.8 硝酸 (HNO_3) 溶液 (2+98)

量取 20ml 硝酸, 缓缓倒入 980ml 水中, 混匀。

4.9 砷标准溶液

4.9.1 砷标准储备液 (100mg/L, 按 As 计)

准确称取 100°C 干燥 2 小时以上的三氧化二砷 (As_2O_3 标准品, 纯度 $\geq 99.5\%$) 0.0132g 加 100g/L 氢氧化钠 1ml 和少量水溶解, 转入 100ml 容量瓶中, 加入适量盐酸调整其酸度近中性, 加水稀释至刻度。4°C 避光保存, 保存期一年。
或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

4.9.2 砷标准使用液 (含砷 1.00mg/L, 按 As 计)

准确吸取 1.00ml 砷标准储备液 (100mg/L) 于 100ml 容量瓶中, 用硝酸 (2+98) 稀释至刻度。现用现配。

4.10 湿消解试剂: 硝酸 (HNO_3)、硫酸 (H_2SO_4)、高氯酸 ($HClO_4$)。

4.11 干灰化试剂: 六水硝酸镁 (150g/L)、氯化镁 (MgO , 分析纯)、盐酸 (1+1)。

1-2-5 仪器和设备

注: 玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 小时, 用水反复冲洗, 最后用去离子水冲洗干净。

5.1 原子荧光光谱仪。

5.2 天平: 感量为 0.1 和 1mg。

5.3 组织均浆器。

5.4 高速粉碎机。

5.5 控温电热板: 50~200°C。

5.6 马弗炉。

5.7 一般实验室仪器。

1-2-6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 在样品制备过程中, 应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 样品消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 湿法消解

称取 1.0~2.5g（精确 0.001g）样品置入 50~100ml 锥形瓶中，同时做两份试剂空白。加硝酸 20ml、高氯酸 4ml、硫酸 1.25ml，摇匀后放置过夜。次日置于电热板上加热消解。若消解液处理至 1ml 左右时仍有未分解物质或色泽变深，取下放冷，补加硝酸 5~10ml，再消解至 2ml 左右观察，如此反复两三次，注意避免炭化。如仍不能消解完全，则加入高氯酸 1~2ml，继续加热至消解完全后，再持续蒸发至高氯酸的白烟散尽，硫酸的白烟开始冒出。冷却，加水 25ml，再蒸发至冒硫酸白烟，冷却。用水将内容物转入 25ml 容量瓶或比色管中，加入硫脲+抗坏血酸溶液 2ml，补水至刻度并混匀，放置 30 分钟，待测。按同一操作方法作空白试验。

6.2.2 干灰化

称取 1.0~2.5g（精确 0.001g）样品于 50~100ml 坩锅中，同时做两份试剂空白。加 150g/L 硝酸镁 10ml 混匀，低热蒸干，将氧化镁 1g 仔细覆盖在干渣上，于电炉上炭化至无黑烟，移入 550℃ 马弗炉灰化 4 小时。取出放冷，小心加入(1+1)盐酸 10ml 以中和氧化镁并溶解灰分，转入 25ml 容量瓶或比色管中，向容量瓶或比色管中加入硫脲+抗坏血酸溶液 2ml，另用硫酸溶液（1+9）分次洗涤坩锅后合并洗涤液至 25ml 刻度，混匀，放置 30 分钟，待测。按同一操作方法作空白试验。

6.3 仪器参考条件

负高压：260V；铊空心阴极灯电流：50mA~80mA；载气：氩气；载气流速：500ml/min；屏蔽气流速 800ml/min；测量方式：荧光强度；读数方式：峰面积。

6.4 标准系列制作

取 25ml 容量瓶或比色管 6 支，依次准确加入 1.00mg/L 砷标准使用液 0、0.1、0.25、0.5、1.5、3.0ml（分别相当于砷浓度 0、4.0、10、20、60、120ng/ml），再分别各加（1+9）硫酸 12.5ml，硫脲+抗坏血酸溶液 2ml，补加水至刻度。混匀后放置 30 分钟后测定。

仪器预热稳定后，将试剂空白、标准系列溶液依次引入仪器进行原子荧光强度的测定，以原子荧光强度为纵坐标，砷浓度为横坐标绘制标准曲线，得到回归方程。

6.5 试样溶液的测定

相同条件，将样品溶液分别引入仪器进行测定。根据回归方程计算出样品砷

元素的浓度。

1-2-7 结果计算与表示

试样中总砷含量按下式计算：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中：X—试样中的砷含量，mg/kg；

c—试样被测液中砷的测定浓度，ng/ml；

c₀—试样空白消化液中砷的测定浓度，ng/ml；

V—试样消化液总体积，ml；

m—试样的质量；g；

1000—换算系数。

当分析结果≥0.100mg/kg时，保留三位有效数字；当分析结果<0.100mg/kg时，保留两位有效数字。

1-2-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

2 总铅

2-1 石墨炉原子吸收光谱法

2-1-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中铅的测定》(GB/T5009.12-2010)第一法编制。

2-1-2 适用范围

本方法规定了用石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中铅的含量。

本方法适用于农产品中铅的测定。

2-1-3 方法原理

试样经灰化或酸消解后，注入原子吸收分光光度计石墨炉中，电热原子化后吸收283.3nm共振线，在一定浓度范围，其吸收值与铅含量成正比，与标准系列比较定量。

2-1-4 试剂和材料

注：除非另有规定，本方法所使用试剂均为分析纯，水为GB/T6682规定的一级水。

4.1 硝酸：优级纯。

4.2 过硫酸铵。

4.3 过氧化氢（30%）。

- 4.4 高氯酸：优级纯。
- 4.5 硝酸（1+1）：取 50ml 硝酸慢慢加入 50ml 水中。
- 4.6 硝酸（0.5mol/L）：取 3.2ml 硝酸加入 50ml 水中，稀释至 100ml。
- 4.7 硝酸（1mol/L）：取 6.4ml 硝酸加入 50ml 水中，稀释至 100ml。
- 4.8 磷酸二氢铵溶液（20g/L）：称取 2.0g 磷酸二氢铵，以水溶解稀释至 100ml。
- 4.9 混合酸：硝酸+高氯酸（9+1）：取 9 份硝酸与 1 份高氯酸混合。
- 4.10 铅标准储备液：准确称取 1.000g 金属铅（99.99%），分次加少量硝酸（4.5），加热溶解，总量不超过 37ml，移入 1000ml 容量瓶，加水至刻度。混匀。此溶液每毫升含 1.0mg 铅。
- 4.11 铅标准使用液：每次吸取铅标准储备液 1.0ml 于 100ml 容量瓶中，加硝酸（4.6）至刻度。如此经多次稀释成浓度为 10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 $\mu\text{g/L}$ 铅的标准使用液。

2-1-5 仪器和设备

- 5.1 原子吸收光谱仪，附石墨炉及铅空心阴极灯。
- 5.2 马弗炉。
- 5.3 天平：感量为 1mg。
- 5.4 干燥恒温箱。
- 5.5 瓷坩埚。
- 5.6 压力消解器、压力消解罐或压力溶弹。
- 5.7 可调式电热板、可调式电炉。
- 5.8 一般实验室仪器

2-1-6 分析步骤

6.1 试样预处理

- 6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。
- 6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 压力消解罐消解法

称取 1g~2g 试样（精确到 0.001g，干样、含脂肪高的试样<1g，鲜样<2g 或按压力消解罐使用说明书称取试样）于聚四氟乙烯内罐，加硝酸（4.1）2~4ml 浸泡过夜。再加过氧化氢（4.3）2~3ml（总量不能超过罐容积的 1/3）。盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，120 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3~4 小时，在箱内自然冷却至室温，用滴管将消化液洗入或过滤入（视消化后试样的盐分而定）10~25ml 容量瓶中，用水少量多次洗涤罐，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混

匀备用；同时作试剂空白。

6.2.2 干法灰化

称取 1~5g 试样（精确到 0.001g，根据铅含量而定）于瓷坩埚中，先小火在可调式电热板上炭化至无烟，移入马弗炉 $500\pm 25^{\circ}\text{C}$ 灰化 6~8 小时，冷却。若个别试样灰化不彻底，则加 1ml 混合酸（4.9）在可调式电炉上小火加热，反复多次直到消化完全，放冷，用硝酸（4.6）将灰分溶解，用滴管将试样消化液洗入或过滤入（视消化后试样的盐分而定）10~25ml 容量瓶中，用水少量多次洗涤瓷坩埚，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

6.2.3 过硫酸铵灰化法：称取 1g~5g 试样（精确到 0.001g）于瓷坩埚中，加 2~4 硝酸（4.1）浸泡 1 小时以上，先小火炭化，冷却后加 2.00~3.00g 过硫酸铵（4.2）盖于上面，继续炭化至不冒烟，转入马弗炉， $500\pm 25^{\circ}\text{C}$ 恒温 2 小时，再升至 800°C ，保持 20min，冷却，加 2~3ml 硝酸（4.7），用滴管将试样消化液洗入或过滤入（视消化后试样的盐分而定）10~25ml 容量瓶中，用水少量多次洗涤瓷坩埚，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

6.2.4 湿式消解法

称取试样 1~5g（精确到 0.001g）于锥形瓶或高脚烧杯中，放数粒玻璃珠，加 10ml 混合酸（4.9），加盖浸泡过夜，加一小漏斗于电炉上消解，若变棕黑色，再加混合酸，直至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，放冷，用滴管将试样消化液洗入或过滤入（视消化后试样的盐分而定）10~25ml 容量瓶中，用水少量多次洗涤锥形瓶或高脚烧杯，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

6.3 测定

6.3.1 仪器条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为波长 283.3nm，狭缝 0.2~1.0nm，灯电流 5~7mA，干燥温度 120°C ，20s；灰化温度 450°C ，持续 15~20s，原子化温度： $1700\sim 2300^{\circ}\text{C}$ ，持续 4~5s，背景校正为氘灯或塞曼效应。

6.3.2 标准曲线绘制

吸取上面配制的铅标准使用液 10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 $\mu\text{g/L}$ 各 10 μl 注入石墨炉，测得其吸光值并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。

6.3.3 试样测定

分别吸取样液和试剂空白液各 10 μL ，注入石墨炉，测得其吸光值，代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中铅含量。

6.3.4 基体改进剂的使用

对有干扰试样，则注入适量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液（4.8）（一般为 5 μL ）

或与试样同量)消除干扰。绘制铅标准曲线时也要加入与试样测定时等量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液。

2-1-7 结果计算与表示

试样中铅含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中: X—试样中铅含量, mg/kg;

c_1 —测定样液中铅含量, $\mu\text{g/L}$;

c_0 —空白液中铅含量, $\mu\text{g/L}$;

V—试样消化液定量总体积, ml;

m—试样质量, g。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时,保留三位有效数字;当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时,保留两位有效数字。

2-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

2-2 氢化物原子荧光光谱法

2-2-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中铅的测定》(GB/T5009.12-2010)第二法制订。

2-2-2 适用范围

本方法规定了用氢化物原子荧光光谱法测定农产品中铅的含量。

本方法适用于农产品中铅的测定。

2-2-3 方法原理

试样经酸热消化后,在酸性介质中,试样中的铅与硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)反应生成挥发性铅的氢化物(PbH_4)。以氩气为载气,将氢化物导入电热石英原子化器中原子化,在特制铅空心阴极灯照射下,基态铅原子被激发至高能态;在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与铅含量成正比,根据标准系列进行定量。

2-2-4 试剂和材料

4.1 硝酸+高氯酸混合酸(9+1):分别量取硝酸900ml,高氯酸100ml,混匀。

4.2 盐酸 (1+1): 量取 250ml 盐酸倒入 250ml 水中, 混匀。

4.3 草酸溶液 (10g/L): 称取 1.0g 草酸, 加水溶解至 100ml, 混匀。

4.4 铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 溶液 (100g/L):

称取 10.0g 铁氰化钾, 加水溶解并稀释至 100ml, 混匀。

4.5 氢氧化钠溶液 (2g/L): 称取 2.0g 氢氧化钠, 溶于 1L 水中, 混匀。

4.6 硼氢化钠 ($NaBH_4$) 溶液 (10g/L):

称取 5.0g 硼氢化钠溶于 500ml 氢氧化钠溶液 (2g/L) 中, 混匀, 临用前配制。

4.7 铅标准储备液 (1.0mg/ml)。

4.8 铅标准使用液(1.0 μ g/ml): 精确吸取铅标准储备液(4.7), 逐级稀释至 1.0 μ g/ml。

2-2-5 仪器和设备

5.1 原子荧光光度计。

5.2 铅空心阴极灯。

5.3 电热板。

5.4 天平: 感量为 1mg。

5.5 一般实验室仪器。

2-2-6 分析步骤

6.1 试样预处理

6.1.1 在样品制备过程中, 应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎, 使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后, 混合均匀, 装入洁净聚乙烯瓶中, 密封保存备用。

6.2 试样消化

湿消解: 称取固体试样 0.2~2g 置于 50~100ml 消化容器中 (锥形瓶), 然后加入硝酸+高氯酸混合酸 (4.1) 5~10ml 摇匀浸泡, 放置过夜。次日置于电热板上加热消解, 至消化液呈淡黄色或无色 (如消解过程色泽较深, 稍冷补加少量硝酸, 继续消解), 稍冷加入 20ml 水再继续加热赶酸, 至消解液 0.5~1.0ml 止, 冷却后用少量水转入 25ml 容量瓶中, 并加入盐酸 (4.2) 0.5ml, 草酸溶液 (4.3) 0.5ml, 摇匀, 再加入铁氰化钾溶液 (4.4) 1.00ml, 用水准确稀释定容至 25ml, 摇匀, 放置 30min 后测定。同时做试剂空白。

6.3 标准系列制备

在 25ml 容量瓶中, 依次准确加入铅标准使用液 (4.8) 0.00、0.125、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25ml (各相当于铅浓度 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μ g/L), 用少量水稀释后, 加入 0.5ml 盐酸 (4.2) 和 0.5ml 草酸溶液 (4.3) 摇匀, 再加入铁氰化钾溶液 (4.4) 1.0ml, 用水稀释至该度, 摇匀。放置 30min

后待测。

6.4 测定

6.4.1 仪器参考条件

负高压：323V；铅空心阴极灯灯电流：75mA；原子化器：炉温 750~800℃，炉高 8mm；氩气流速：载气 800ml/min；屏蔽气：1000ml/min；加还原剂时间：7.0s；读数时间：15.0s；延迟时间：0.0s；测量方式：标准曲线法；读数方式：峰面积；进样体积：2.0ml。

6.4.2 测量方式

设定好仪器的最佳条件，逐步将炉温升至所需温度，稳定 10~20min 后开始测量：连续用标准系列的零管进样，待读数稳定之后，转入标准系列的测量，绘制标准曲线，转入试样测量，分别测定试样空白和试样消化液，试样测定结果按下式计算。

2-2-7 结果计算与表示

试样中铅含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中：X—试样中铅含量，mg/kg；

c_1 —试样消化液测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

c_0 —试剂空白液测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V—试样消化液定量总体积，ml；

m—试样质量，g。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留三位有效数字；当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留两位有效数字。

2-2-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

2-3 电感耦合等离子体质谱法

2-3-1 编制依据

本方法依据《生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 1 部分：锂、硼钒等 19 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法》(DZ/T0253.1-2014)编制。

2-3-2 适用范围

本方法适用于农产品样品中砷、镉、钴、铬、铜、锰、钼、镍、铅、铊、钒、锌等元素的电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法测定。方法检出限及测定范围见表 1-2-1。

表 1-2-1 分析同位素和方法检出限

元素	内标	方法检出限 ^a (μg/g)	测定范围 ^b (μg/g)	干扰校正公式	干扰注释 ^c	监测同位素
⁵¹ V	¹⁰³ Rh	0.003	0.01~2.26	$-3.046 \times$ $(^{53}\text{Cr}-0.114 \times ^{52}\text{Cr})$		⁵² Cr、 ⁵³ Cr
⁵² Cr	¹⁰³ Rh	0.014	0.04~1.93		⁴⁰ Ar ¹² C	
⁵⁵ Mn	¹⁰³ Rh	0.010	0.03~1209			
⁵⁹ Co	¹⁰³ Rh	0.001	0.004~0.43			
⁶⁰ Ni	¹⁰³ Rh	0.018	0.06~5.91		⁴⁴ Ca ¹⁶ O	⁴⁴ Ca
⁶³ Cu	¹⁰³ Rh	0.046	0.1~53.3			
⁶⁵ Zn	¹⁰³ Rh	0.093	0.3~228			
⁷⁵ As	¹⁰³ Rh	0.004	0.01~4.35	$-3.046 \times ^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$		⁴⁰ Ar ³⁷ Cl
⁹⁵ Mo	¹⁰³ Rh	0.002	0.006~5.68		⁵¹ Fe ⁴⁰ Ar	⁵⁴ Fe
¹¹⁴ Cd ^d	¹⁰³ Rh	0.24	0.8~1080	$-0.0846 \times ^{117}\text{Sn}$	¹¹⁴ Sn ⁵⁸ Mo ¹⁵ O	¹¹⁴ Sn、 ⁵⁴ Mo
²⁰⁵ Tl ^d	¹⁸⁵ Re	0.13	0.4~46.0			
²⁰⁸ Pb	¹⁸⁵ Re	0.055	0.19~1.51			

^a方法检出限是用实验室试剂空白的 10 次测定结果的 3 倍标准偏差计算求得，稀释位数为 50，所列检出限是在一定仪器条件下测定的。
^b测定范围下限是用实验室试剂空白的 10 次测定结果的 10 倍标准偏差求得，稀释位数为 50。
^c干扰注释栏中的多原子离子干扰需采用求干扰系数的方法进行校正。
^d该元素的含量单位为 ng/g

2-3-3 方法原理

试料用硝酸和过氧化氢在专用微波消解仪中高温高压密闭消解为样品溶液，消解液经过雾化由载气（氩气）导入 ICP 炬焰中，经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程，大部分转化为带正电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定质荷比，质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比，即样品待测物浓度与质谱信号强度成正比。通过测量质谱的信号强度来测定试样溶液的元素浓度。

2-3-4 试剂和材料

4.1 水：蒸馏水经离子交换纯化系统纯化，使用前检验水中待测元素含量，应低于方法检出限。

4.2 硝酸，ρ=1.42g/ml：优级纯或高纯，经双瓶亚沸蒸馏纯化后使用。

4.3 硝酸，1+1。

4.4 过氧化氢，ω(H₂O₂)=30%，优级纯或高纯。

4.5 单元素标准储备溶液：购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

4.6 多元素混合标准储备液：

直接分取单元素标准储备液(4.5)配制多元素混合标准储备溶液(见表 1-2-2)，

也可用市售多元素混合标准储备溶液进行稀释得到。

注：制备多元素储备标准溶液一定要注意元素间的相容性和稳定性，应对单元素标准储备溶液进行检查以避免杂质影响标准的准确度，新配好的标准溶液应转移至经过酸洗的、未用过的聚丙烯瓶中保存，并定期检查其稳定性。

表 1-2-2 多元素混合标准储备溶液

混合标准储备溶液编号	元素	浓度 (µg/ml)	溶液介质
混标储备液 1	Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Zn、Pb、Tl、	20.0	3mol/L 硝酸
混标储备液 2	V、As	20.0	3mol/L 硝酸

注 1：多元素混合标准储备液的存放期限为 6 个月
注 2：注意定期检查混合标准储备溶液，如发现混浊或在使用中发现元素含量发生变化，则需要重新配制。

4.7 校准标准溶液

用多元素混合标准储备溶液（4.6）分别稀释制备以下混合校准标准溶液（见表 1-2-3），用混标储备液 1 分别稀释酸制混合校准标准溶液 1、3、5、7；用混标储备液 2 分别稀释配制混合校准标准溶液 2、4、6、8；用单元素标准储备溶液（4.5）配制混合校准溶液 9。

表 1-2-3 混合校准标准溶液

混合标准校准溶液编号	元素	浓度 (µg/ml)	溶液介质
混标校准溶液 1	Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Zn、Pb、Tl、	10.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 2	V、As	10.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 3	Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Zn、Pb、Tl、	20.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 4	V、As	20.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 5	Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Zn、Pb、Tl、	50.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 6	V、As	50.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 7	Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Zn、Pb、Tl、	100.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 8	V、As	100.0	0.8mol/L 硝酸
混标校准溶液 9	Mn、Cu、Zn	1000.0	0.8mol/L 硝酸

注：校准标准溶液保存期限为一个月

4.8 内标元素混合溶液， $\rho=10\text{ng/ml}$ ：直接分取铍和镱单元素标准储备溶液（4.5）配置内标元素混合溶液。

4.9 空白溶液。

4.9.1 校准空白溶液：硝酸溶液（5+95）。

4.9.2 清洗空白溶液：硝酸溶液（2+98）。

4.10 单元素干扰溶液。分别配制铁、钙（浓度各为 $250\mu\text{g/ml}$ ）单元素溶液，用

以求干扰系数 k。

2-3-5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪。

5.1.1 仪器能对 5u~250u 质量范围内进行扫描，最小分辨率为在 5%峰高处 1u 峰宽。以四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数见表 1-2-4。

表 1-2-4 电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件

参数	设定值	参数	设定值
ICP 功率 (W)	1350	截取锥孔径 (mm)	0.7
冷却气流量 (L/min)	13.0	跳峰 (点/质量)	3
辅助气流量 (L/min)	~0.8	停留时间 (ms/点)	10
雾化气流量 (L/min)	~0.9	扫描次数 (次)	40
取样锥孔径 (mm)	1.0	测量时间 (s)	60

5.1.2 氩气：高纯级（氩质量分数≥99.996%）。

5.2 分析天平：三级，感量 0.1mg。

5.3 微波消解仪附微波消解仪专用消解罐（XP1500）。

5.4 温控式电热板：最高温度为 250℃。

5.5 排气式移液器：规格分别为 10~100μl、100~1000μL、1~5ml。

5.6 一般实验室仪器。

2-3-6 样品制备

6.1 样品制备

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

2-3-7 分析步骤

7.1 试料

根据试料中待测元素含量高低，称取固体均匀试料 0.2~1.0g（按干样计算，最大取样量不超过 1g，精确至 0.1mg）。

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂须取自同一瓶，加入同等的量。

7.3 验证实验

随同试料分析同类型，含量相近的标准物质，如没有合适的标准物应采用加标回收方法。

7.4 试料分解

将试料置于专用微波消解罐（5.3）中，加 2~5ml 硝酸（4.2），放置过夜，加入 1~2ml 过氧化氢（4.4），用 2~4ml 水（4.1）（湿样少加或不加水）冲洗罐壁（8ml<溶液总体积<30ml），振混合均匀，于微波消解仪中消化，其消解推荐条件见表

1-2-5（可根据不同的仪器自行设定消解条件）。反应结束后，取出消解罐将消解液移至聚四氟乙烯烧杯中，置于电热板（5.4）上热蒸至近干，按最终试料测试液介质为硝酸溶液（5+95）计算，加入适量硝酸（4.3），在电热板上低温加热溶解残渣，冷却后将溶液转移至洁净干燥的一次性塑料瓶中，采取称重的方式用水稀释至 10ml（或 25ml），摇匀。此溶液直接用于 ICP—MS 测定。

表 1-2-5 动植物类试样推荐微波分析条件

步骤	1	2	3
最大功率 W (100%)	300~1200	300~1200	300~1200
温度 (°C)	120	150	170~190
升温时间 (min)	5	3	3
保温时间 (min)	0	5~8	5~15
<p>^注：易消解的试样如粮食、蔬菜等可使用较低的温度和较少的反应时间，实验人员可根据不同厂家的消解仪操作手册、试样种类和消解试样的量来设置微波分析条件。</p>			

7.5 测定

7.5.1 按照仪器操作说明书规定条件启动仪器。选择分析同位素和内标元素（见表 1-2-1），编制试料分析表。

7.5.2 仪器参数最佳化试验：仪器点燃后至少稳定 30min，然后用分别含 1ng/ml 铍、钴、铟、铈、铀的混合溶液进行仪器参数最佳化试验。在测定过程中通过三通在线引入内标元素混合溶液（4.8）。

7.5.3 校准：以校准空白溶液（4.9.1）为零点，一个或多个浓度水平的校准标准溶液（4.7）建立校准曲线。校准数据采集至少 3 次，取平均值。

7.5.4 每批试料测定时，同时测定实验室试剂空白溶液（7.2）。

7.5.5 每批试料测定时，同时分析单元素干扰溶液（4.10）以获得干扰系数 k 并进行干扰校正。

7.5.6 试料测定中间用清洗空白溶液（4.9.2）清洗系统。

2-3-8 结果计算与表示

8.1 分析结果计算

各元素的含量以质量分数 $\omega(X)$ 计，数值以 mg/kg 表示，按式（1）计算：

$$\omega(X) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \quad (1)$$

式中： ρ —试料溶液中待测元素测定值， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_0 —实验室空白溶液中待测元素测定值， $\mu\text{g/ml}$ ；

V —试料溶液体积，ml；

m —被称取试料的质量，g。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留三位有效数字；当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留两位有效数字。

8.2 干扰校正

干扰系数 k 由式 (2) 计算：

$$k = \rho_{eq} / \rho_{in} \quad (2)$$

ρ_{eq} —干扰元素标准溶液测得的相当分析元素的等效浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_{in} —干扰元素标准溶液的已知浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

被分析元素的真实浓度 ρ_{tr}

$$\rho_{tr} = \rho_{gr} - k\rho_{in} \quad (3)$$

ρ_{tr} —扣除干扰后的真实浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_{gr} —被分析元素存在干扰时测得的总浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

k —干扰系数；

ρ_{in} —被测试料溶液中干扰元素的实测浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

2-3-9 质量保证与质量控制

9.1 分析测试过程中，应同时采用标准物质、空白试验和重复分析等方法进行质量保证与控制。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

9.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

3 总镉

3-1 石墨炉原子吸收光谱法

3-1-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB/T 5009.15-2014) 编制。

3-1-2 适用范围

本方法规定了农产品中镉的石墨炉原子吸收光谱测定方法。

本方法适用于农产品中镉的测定。本方法检出限： 0.001mg/kg ；定量限为 0.003mg/kg 。

3-1-3 方法原理

试样经灰化或酸消解后，注入一定量样品消化液于原子吸收分光光度计石墨炉中，电热原子化后吸收 228.8nm 共振线，在一定浓度范围，其吸收值与镉含量成正比，采用标准曲线法定量。

3-1-4 试剂和材料

注：除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 硝酸（HNO₃）：优级纯。

4.2 盐酸（HCl）：优级纯。

4.3 过氧化氢（H₂O₂，30%）。

4.4 高氯酸（HClO₄）：优级纯。

4.5 硝酸（1%）：取 10.0ml 硝酸加入 100ml 水中，稀释至 1000ml。

4.6 盐酸（1+1）：取 50ml 盐酸慢慢加入 50ml 水中。

4.7 硝酸-高氯酸混合溶液（9+1）：取 9 份硝酸与一份高氯酸混合。

4.8 磷酸二氢铵溶液（NH₄H₂PO₄，10g/L）：

称取 10.0g 磷酸二氢铵，用 100ml 硝酸溶液（1%）溶解后定量移入 1000ml 容量瓶，用硝酸溶液（1%）定容至刻度。

4.9 混合酸：硝酸+高氯酸（4+1）：取 4 份硝酸与 1 份高氯酸混合。

4.10 镉标准储备液（1000mg/L）：

准确称取 1g 金属镉标准品（99.99%，精确至 0.0001g）于小烧杯中，分次加 20ml 盐酸（1+1）溶解，加 2 滴硝酸，移入 1000ml 容量瓶，加水至刻度，混匀。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.11 镉标准使用液（100ng/ml）：

吸取镉标准储备液 10.0ml 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（1%）定容至刻度。如此经多次稀释成每毫升含 100.0ng 镉的标准使用液。

4.12 镉标准曲线工作液：

准确吸取镉标准使用液 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0ml 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（1%）定容至刻度，即得到含镉量分别为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0ng/ml 的标准系列溶液。

3-1-5 仪器和设备

注：所用玻璃仪器均需以硝酸（1+4）浸泡 24 小时以上，用水反复冲洗后，最后用去离子水冲洗干净。

5.1 原子吸收分光光度计，附石墨炉。

5.2 镉空心阴极灯。

5.3 电子天平：感量为 0.1 和 1mg。

- 5.4 可调式电热板、可调温式电炉。
- 5.5 马弗炉。
- 5.6 恒温干燥箱。
- 5.7 压力消解器、压力消解罐。
- 5.8 微波消解系统，配聚四氟乙烯或其他合适的压力罐。
- 5.9 一般实验室仪器。

3-1-6 分析步骤

6.1 试样预处理

- 6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。
- 6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 压力消解罐消解法

称取干样 0.3~0.5g（精确至 0.0001g）于聚四氟乙烯内罐，加硝酸 5ml 浸泡过夜。再加过氧化氢（30%）2~3ml（总量不能超过罐容积的 1/3），盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，120~160℃保持 4~6 小时，在箱内自然冷却至室温，打开后加热赶酸至近干，将消化液洗入 10~25ml 容量瓶中，用少量硝酸溶液（1%）洗涤内罐和内盖 3 次，洗液合并于容量瓶中并用硝酸溶液（1%）定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白试验。

6.2.2 微波消解

称取干样 0.3~0.5g（精确至 0.0001g）置于微波消解罐中，加硝酸 5 和 2ml 过氧化氢（30%）。微波消化程序可以根据仪器型号调至最佳条件。消解完毕，待消解罐冷却后打开，消化液呈无色或淡黄色，打开后加热赶酸至近干，将消化液洗入 10~25ml 容量瓶中，用少量硝酸溶液（1%）冲洗消解罐 3 次，洗液合并于容量瓶中并用硝酸溶液（1%）定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白试验。

6.2.3 湿式消解法

称取干样 0.3~0.5g（精确至 0.0001g）于锥形瓶中，放数粒玻璃珠，加 10ml 硝酸-高氯酸混合溶液（9+1），加盖浸泡过夜，加一小漏斗于电热板上消化，若变棕黑色，再加硝酸，直至冒白烟，消化液呈无色透明或略带微黄色，放冷后将试样消化液洗入 10 或 25ml 容量瓶中，用少量硝酸溶液（1%）洗锥形瓶 3 次，洗液合并于容量瓶中并用硝酸溶液（1%）定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白试验。

6.2.4 干法灰化

称取干样 0.3~0.5g（精确至 0.0001g）于瓷坩埚中，先小火在可调式电热板

上炭化至无烟，移入马弗炉 500℃灰化 6~8 小时，冷却。若个别试样灰化不彻底，则加 1ml 混合酸在可调式电炉上小火加热，将混合酸蒸干后，再转入马弗炉中 500℃继续灰化 1~2 小时，直至试样消化完全，呈灰白色或浅灰色，放冷，用硝酸溶液（1%）将灰分溶解，将试样消化液移入 10 或 25ml 容量瓶中，用少量硝酸溶液（1%）多次洗涤瓷坩埚，洗液合并于容量瓶中并用硝酸溶液（1%）定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白试验。

注：实验要在通风良好的通风橱内进行。

6.3 测定

6.3.1 仪器条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。原子吸收分光光度计（附石墨炉及镉空心阴极灯）测定参考条件如下：波长 228.8nm，狭缝 0.2~1.0nm，灯电流 2~10mA；干燥温度 105℃，干燥时间 20s；灰化温度 400~700℃，灰化时间 20~40s，原子化温度：1300℃~2300℃，原子化时间 3~5s，背景校正为氘灯或塞曼效应。

6.3.2 标准曲线的制作

将标准曲线工作液按浓度由低到高的顺序各取 20μl，注入石墨炉，测得其吸光度值，以标准曲线工作液的浓度为横坐标，相应的吸光度值为纵坐标，绘制标准曲线并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。

标准系列溶液应不少于 5 个点的不同浓度的镉标准溶液，相关系数不应小于 0.995。如果有自动进样装置，也可用程序稀释来配制标准系列。

6.3.3 试样溶液的测定

于测定标准曲线工作液相同的实验条件下，吸取样品消化液和试剂空白液各 20μl（可根据使用仪器选择最佳进样量），注入石墨炉，测得其吸光值，代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中镉含量。平行测定次数不少于两次。若测定结果超出标准曲线范围，用硝酸溶液（1%）稀释后再行测定。

6.3.4 基体改进剂的使用：

对有干扰试样，和样品消化液一起注入石墨炉 5μl 基体改进剂磷酸二氢铵溶液（10g/L），绘制镉标准曲线时也要加入与试样测定时等量的基体改进剂。

3-1-7 结果计算与表示

试样中镉含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中：X—试样中镉含量，mg/kg；

c_1 —试样消化液中镉含量，ng/ml；

c_0 —空白液中镉含量，ng/ml；

V —试样消化液定容总体积，ml；

m —试样质量，g；

1000—换算系数。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留三位有效数字；当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留两位有效数字。

3-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

3-2 电感耦合等离子体质谱法

同 2-3。

4 总汞

4-1 原子荧光法

4-1-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》（GB/T 5009.17-2014）第一篇第一法编制。

4-1-2 适用范围

本方法规定了用原子荧光法测定农产品中总汞的含量。

本方法适用于农产品中总汞的测定。当称样量为 0.5g，定容体积为 25ml 时，方法检出限为 0.003mg/kg，方法定量限为 0.010mg/kg。

4-1-3 方法原理

试样经酸加热消解后，在酸性介质中，试样中汞被硼氢化钾（ KBH_4 ）或硼氢化钠（ NaBH_4 ）还原成原子态汞，由载气（氩气）带入原子化器中，在汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至高能态，在由高能态回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞含量成正比，与标准系列溶液比较定量。

4-1-4 试剂和材料

注：除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 硝酸（ HNO_3 ）。

4.2 30%过氧化氢（ H_2O_2 ）。

4.3 硫酸（ H_2SO_4 ）。

4.4 硝酸溶液（1+9）：

量取 50ml 硝酸，缓缓倒入 450ml 水中，混匀。

4.5 硝酸溶液（5+95）:

量取 5ml 硝酸，缓缓倒入 95ml 水中，混匀。

4.6 氢氧化钾溶液（5g/L）:

称取 5.0g 氢氧化钾，溶于纯水中，稀释定容至 1000ml，混匀。

4.7 硼氢化钾溶液（分析纯，5g/L）:

称取 5.0g 硼氢化钾，溶于 5.0g/L 的氢氧化钾溶液中，并定容至 1000ml，混匀，现用现配。

4.8 重铬酸钾的硝酸溶液（0.5g/L）:

称取 0.05g 重铬酸钾溶于 100ml 硝酸溶液（5+95）中。

4.9 硝酸-高氯酸混合溶液（5+1）:

量取 500ml 硝酸，100ml 高氯酸，混匀。

4.10 汞标准储备溶液（1.00mg/ml）:

准确称取 0.1354g 干燥过的氯化汞（ HgCl_2 ，纯度 $\geq 99\%$ ），用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5g/L）溶解后移入 100ml 容量瓶中，稀释至刻度，混匀，此溶液为 1.00mg/ml。于 4℃冰箱中避光保存，可保存 2 年。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

4.11 汞标准中间液（10 $\mu\text{g/ml}$ ）:

吸取 1.00ml 汞标准储备液（1.00mg/ml）于 100ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5g/L）稀释至刻度，混匀，此溶液浓度为 10 $\mu\text{g/ml}$ 。于 4℃冰箱中避光保存，可保存 2 年。

4.9 汞标准使用溶液（50ng/ml）:

吸取 0.5ml 汞标准中间液（10 $\mu\text{g/ml}$ ）于 100ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5g/L）稀释至刻度，混匀，此溶液浓度为 50ng/ml，现用现配。

4-1-5 仪器和设备

注：玻璃仪器及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸（1+4）浸泡 24 小时，用水反复冲洗后，最后用去离子水冲洗干净。

5.1 原子荧光光谱仪。

5.2 天平：感量为 0.1 和 1mg。

5.3 微波消解系统。

5.4 压力消解器。

5.5 恒温干燥箱：50~300℃。

5.6 控温电热板：50~200℃。

5.7 超声水浴箱。

5.8 一般实验室仪器。

4-1-6 分析步骤

6.1 试样预处理

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 压力罐消解法

称取固体试样 0.2~1.0g（精确到 0.001g）置于消解内罐中，加入 5ml 硝酸，混匀后放置过夜，盖上内盖，放入不锈钢外套中，旋紧密封，放入恒温干燥箱中 140~160℃ 保持恒温 4~5 小时，在箱内自然冷至室温，然后缓慢旋松不锈钢外套，将消解罐取出，用少量水冲洗内盖，放在控温电热板上或超声水浴箱中，于 80℃ 加热或超声脱气 2~5 分钟，赶走棕色气体。取出消解内罐，将消化液转移至 25ml 容量瓶中，用少量水分 3 次洗涤内罐，洗涤液合于容量瓶中并定容至刻度，摇匀备用。同时做试剂空白试验。

6.2.2 微波消解法

称于固体试样 0.2~0.5g（精确到 0.001g）置于消解罐中，加 5~8ml 硝酸，混匀后加盖放置过夜，旋紧罐盖，按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解，参考消解条件见表 1-4-1，冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，用少量水冲洗内盖，将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中，于 80℃ 加热或超声脱气 2~5 分钟，赶走棕色气体。取出消解内罐，将消化液转移至 25ml 塑料容量瓶中，用少量水分三次洗涤内罐，洗涤液合于容量瓶中并定容至刻度，摇匀备用。同时做空白试验。

表 1-4-1 粮食、蔬菜、鱼肉类试样微波分析条件

步骤	1	2	3
功率（%）	50	75	90
压力（kPa）	343	686	1096
升压时间（min）	30	30	30
保压时间（min）	5	7	5
排风量（%）	100	100	100

6.2.3 回流消解法（粮食）

称于试样 1.0g~4.0g（精确到 0.001g），置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒，加 45ml 硝酸、10ml 硫酸，转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后，小火加热，待开始发泡即停止加热，发泡停止后，加热回流 2 小时。如加热过程中溶液变棕色，再加 5ml 硝酸，继续回流 2 小时，消解到样品完全溶解，一般呈淡黄

色或无色，放冷后从冷凝管上端小心加 20ml 水，继续加热回流 10 分钟，放冷，用适量水冲洗冷凝管，冲洗液并入消化液中，将消化液经玻璃棉过滤于 100ml 容量瓶内，用少量水洗涤锥形瓶、滤器，洗涤液并入容量瓶内，加水至刻度，混匀，同时做空白试验。

6.3 标准系列配制

分别吸取 50ng/ml 汞标准使用液 0、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50ml 于 50ml 容量瓶中，用硝酸溶液（1+9）稀释至刻度，混匀。各自相当于汞浓度 1.00、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50ng/ml。此标准系列适用于一般试样测定。

6.4 试样溶液的测定

设定好仪器最佳条件，连续用硝酸溶液（1+9）进样，待读数稳定之后，转入标准系列测量，绘制标准曲线。转入试样测量，先用硝酸溶液（1+9）进样，使读数基本回零，再分别测定试样空白和试样消化液，每测不同的试样前都应清洗进样器。

6.5 仪器参考条件：

光电倍增管负高压：240V；汞空心阴极灯电流：30mA；原子化器温度：300℃，载气流速：500ml/min，屏蔽气流速：1000ml/min。

4-1-7 结果计算与表示

试样中汞的含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中：X—试样中汞含量，mg/kg；

c_1 —测定样液中汞含量，ng/ml；

c_0 —空白液中汞含量，ng/ml；

V—试样消化液定容总体积，ml；

m—试样质量，g；

1000—换算系数。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留三位有效数字；当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留两位有效数字。

4-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值 20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

4-2 冷原子吸收法

4-2-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》(GB/T 5009.17-2014)第一篇第二法编制。

4-2-2 适用范围

本方法规定了用冷原子吸收法测定农产品中总汞的含量。

本方法适用于农产品中总汞的测定。检出限：当称样为 0.5g，定容体积为 25ml 时，方法检出限为 0.002mg/kg，方法定量限为 0.007mg/kg。

4-2-3 方法原理

汞蒸气对波长 253.7nm 的共振线具有强烈的吸收作用。试样经过酸消解或催化酸消解使汞转为离子状态，在强酸性介质中以氯化亚锡还原成元素汞，载气将元素汞吹入汞测定仪，进行冷原子吸收测定，在一定浓度范围其吸收值与汞含量成正比，外标法定量。

4-2-4 试剂和材料

注：除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 硝酸 (HNO₃)。

4.2 盐酸 (HCl)。

4.3 过氧化氢 (H₂O₂, 30%)。

4.4 硝酸 (5+95)：

取 5ml 硝酸慢慢加入 95ml 水中，混匀。

4.5 高锰酸钾 (KMnO₄, 分析纯) 溶液 (50g/L)：

称取 5.0g 高锰酸钾置于 100ml 棕色瓶中，以水溶解稀释至 100ml。

4.6 硝酸-重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇, 分析纯) 溶液 (0.5g/L)：

称取 0.05g 重铬酸钾溶于 100 ml 硝酸溶液 (5+95) 中。

4.7 氯化亚锡 (SnCl₂, 分析纯) 溶液 (100g/L)：

称取 10g 氯化亚锡溶于 20ml 盐酸中，90℃水浴中加热，轻微振荡，待氯化亚锡溶解成透明状后，冷却，以纯水稀释定容至 100ml，加入几粒金属锡，置阴凉、避光处保存。一经发现浑浊应重新配制。

4.8 硝酸溶液 (1+9)：

量取 50ml 硝酸，缓缓倒入 450ml 水中，混匀。

4.9 无水氯化钙 (CaCl₂, 分析纯)。

4.10 汞标准储备溶液 (1.00mg/ml)：

准确称取 0.1354g 干燥过的氯化汞 (HgCl₂, 纯度≥99%)，用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5g/L) 溶解并转移至 100ml 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀，此溶液

浓度为 1.00mg/ml。于 4℃冰箱中避光保存，可保存 2 年。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

4.11 汞标准中间液（10μg/ml）：

吸取 1.00ml 汞标准储备液（1mg/ml）于 100ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5g/L）稀释和定容，混匀，此溶液浓度为 10μg/ml。于 4℃冰箱中避光保存，可保存 2 年。

4.12 汞标准使用溶液（50ng/ml）：

吸取 0.5ml 汞标准中间液（10μg/ml）于 100ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5g/L）稀释和定容，混匀，此溶液浓度为 50ng/ml，现用现配。

4-2-5 仪器和设备

注：所有玻璃仪器及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸（1+4）浸泡 24 小时，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

5.1 测汞仪（附气体循环汞、气体干燥装置、汞蒸气发生装置及汞蒸气吸收瓶），或全自动测汞仪。

5.2 天平：感量为 0.1 和 1mg。

5.3 微波消解系统。

5.4 压力消解器。

5.5 恒温干燥箱：50~300℃。

5.6 控温电热板：50~200℃。

5.7 超声水浴箱。

5.8 一般实验室仪器。

4-2-6 分析步骤

6.1 试样预处理

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 压力罐消解法

称取固体试样 0.2~1.0g（精确到 0.001g）置于消解内罐中，加入 5ml 硝酸，混匀后放置过夜，盖上内盖，放入不锈钢外套中，旋紧密封，放入恒温干燥箱中 140~160℃保持恒温 4~5 小时，在箱内自然冷至室温，然后缓慢旋松不锈钢外套，将消解罐取出，用少量水冲洗内盖，放在控温电热板上或超声水浴箱中，于 80℃加热或超声脱气 2~5 分钟，赶走棕色气体。取出消解内罐，将消化液转移至 25ml 容量瓶中，用少量水分 3 次洗涤内罐，洗涤液合于容量瓶中并定容至刻度，摇匀

备用。同时做试剂空白试验。

6.2.2 微波消解法

称于固体试样 0.2~0.5g (精确到 0.001g) 置于消解罐中, 加 5~8ml 硝酸, 混匀后加盖放置过夜, 旋紧罐盖, 按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解, 参考消解条件见表 1-4-2, 冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中, 于 80℃加热或超声脱气 2~5 分钟, 赶走棕色气体。取出消解内罐, 将消化液转移至 25ml 塑料容量瓶中, 用少量水分三次洗涤内罐, 洗涤液合于容量瓶中并定容至刻度, 摇匀备用。同时做空白试验。

表 1-4-2 粮食、蔬菜、鱼肉类试样微波分析条件

步骤	1	2	3
功率 (%)	50	75	90
压力 (kPa)	343	686	1096
升压时间 (min)	30	30	30
保压时间 (min)	5	7	5
排风量 (%)	100	100	100

6.3 仪器参考条件

打开测汞仪, 预热 1 小时, 并将仪器性能调至最佳状态。

6.4 标准曲线的制作

分别吸取 50ng/ml 汞标准使用液 0、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50ml 于 50ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+9) 稀释至刻度, 混匀。各自相当于汞浓度 0.00、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50ng/ml。此标准系列适用于一般试样测定。将标准系列溶液分别置于测汞仪的蒸气发生器中, 连接抽气装置, 沿壁迅速加入 3ml 还原剂氯化亚锡溶液 (100g/L), 迅速盖紧瓶塞, 随后有气泡产生, 立即通过流速为 1.0L/min 的氮气或经活性炭处理的空气, 使汞蒸气经过氯化钙干燥管进入测汞仪中, 从仪器读数显示的最高点测得其吸收值。然后, 打开吸收瓶上的三通阀, 将产生的剩余汞蒸气吸收于高锰酸钾溶液 (50g/L) 中, 待测汞仪上的读数达到零点时进行下一次测定。同时做试剂空白试验。求得吸光度值与汞质量关系的一元线性回归方程。

6.5 试样溶液的测定

分别吸收样液和试剂空白各 5.0ml 置于测汞仪的蒸气发生器的还原瓶中, 以下按 6.4“连接抽气装置……同时做空白试验”进行操作。将所测得吸光度值, 代入标准系列溶液的一元线性回归方程中求得试样溶液中汞含量。

4-2-7 结果计算与表示

试样中汞的含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times V_1}{m \times V_2 \times 1000}$$

式中：X—试样中汞含量，mg/kg；

m_1 —测定样液中汞质量，ng；

m_2 —空白液中汞质量，ng；

V_1 —试样消化液定容总体积，ml；

1000—换算系数；

m —试样质量，g；

V_2 —测定样液体积，ml；

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留三位有效数字；当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留两位有效数字。

4-2-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

5 总铜

5-1 火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法

5-1-1 编制依据

本方法依据《食品中铜的测定》(GB/T 5009.13-2003)第一法编制。

5-1-2 适用范围

本方法规定了用火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法测定农产品中铜的含量。

本方法适用于农产品中铜的测定。本方法检出限：火焰原子化法为 1.0mg/kg ；石墨炉原子化法为 0.1mg/kg 。

5-1-3 方法原理

试样经处理后，导入原子吸收分光光度计中，原子化以后，吸收 324.8nm 共振线，其吸收值与铜含量成正比，与标准系列比较定量。

5-1-4 试剂和材料

4.1 硝酸。

4.2 石油醚。

4.3 硝酸(10%)：取10ml硝酸置于适量水中，再稀释至100ml。

4.4 硝酸 (0.5%)：取 0.5ml 硝酸置于适量水中，再稀释至 100ml。

4.5 硝酸 (1+4)。

4.6 硝酸 (4+6)：取 40ml 硝酸置于适量水中，再稀释至 100ml。

4.7 铜标准储备液：准确称取 1.000g 金属铜 (99.99%)，分次加 20ml 硝酸 (4+6) 溶解，总量不超过 37ml，移入 1000ml 容量瓶，用水稀释至刻度。此溶液每毫升含 1.0mg 铜。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

4.8 铜标准使用液 I：吸取 10.0ml 标准储备液，置于 100ml 容量瓶中，用 0.5% 硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。如此经多次稀释成每毫升含 1.0 μ g 铜。

4.9 铜标准使用液 II：按 4.8 方式，稀释至每毫升相当于 0.10 μ g 铜。

5-1-5 仪器和设备

注：所用玻璃仪器均需以硝酸 (10%) 浸泡过 24 小时以上，用水反复冲洗后，最后用去离子水冲洗晾干后，方可使用。

5.1 捣碎机。

5.2 马弗炉。

5.3 原子吸收分光光度计。

5.4 一般实验室仪器。

5-1-6 分析步骤

6.1 试样处理

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解

称取 1.00~5.00g 试样，置于石英或瓷坩锅中，加 5ml 硝酸，放置 0.5 小时，小火蒸干，继续加热炭化，移入马弗炉中，500 \pm 25 $^{\circ}$ C 碳化 1 小时，以出放冷，再加 1ml 硝酸浸湿灰分，小火蒸干。再称入马弗炉中 500 $^{\circ}$ C 灰化 0.5 小时，冷却后取出，以 1ml 硝酸 (1+4) 溶解 4 次，移入 10.0ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，备用。

6.3 测定

6.3.1 吸取 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml 铜标准使用液 I (1.0 μ g/ml) 分别置于 10ml 容量瓶中，加硝酸 (0.5%) 稀释至刻度，混匀。容量瓶中每毫升分别相当于 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μ g 铜。

将处理后的样液、试剂空白和各容量瓶中的铜标准液分别导入调至最佳条件火焰原子化器进行测定。参考条件：灯电流 3~6mA；波长 324.8nm，光谱通带 0.5nm，空气流量 9L/min，乙炔流量 2L/min，灯头高度 6mm，氘灯背景校正。

以铜标准溶液含量和对应吸光度，绘制标准曲线或计算直线回归方程，试样吸收值与曲线比较或代入方程求得含量。

6.3.2 吸取 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml 铜标准使用液 II (0.10 μ g/ml) 分别置于 10ml 容量瓶中，加硝酸 (0.5%) 稀释至刻度，混匀。容量瓶中每毫升相当于 0、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 μ g 铜。

将处理后的样液、试剂空白和各容量瓶中的铜标准液 10~20 μ L 分别导入调至最佳条件石墨炉原子化器进行测定。参考条件：灯电流 3~6mA；波长 324.8nm，光谱通带 0.5nm，保护气体 1.5L/min (原子化阶段停气)。操作参数：干燥 90 $^{\circ}$ C，20s；灰化，20s，升到 800 $^{\circ}$ C，20s；原子化 2300 $^{\circ}$ C，4s。以铜标准溶液 II 含量和对应吸光度，绘制标准曲线或计算直线回归方程，试样吸收值与曲线比较或代入方程求得含量。

6.3.3 氯化钠或其化物质干扰时，可在进样前用硝酸铵 (1mg/ml) 或磷酸二氢铵稀释或进样后 (石墨炉) 再加入与试样等量上述物质作为基体改进剂。

5-1-7 结果计算与表示

7.1 火焰法

试样中铜含量按 (1) 式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中：X—试样中铜含量，mg/kg；

c_1 —测定试样中铜含量， μ g/ml；

c_0 —试剂空白液中铜含量， μ g/ml；

V—试样处理后的总体积，ml；

m—试样质量。

7.2 石墨炉法

试样中铜含量按 (2) 式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0)}{m \times \left(\frac{V_1}{V_2}\right)} \quad (2)$$

式中：X—试样中铜含量，mg/kg；

c_1 —测定用试样消化液中铜的质量， μ g；

c_0 —试剂空白液中铜的质量， μ g；

m—试样质量，g；

V_1 —试样消化液总体积, ml;

V_2 —测定用试样消化液体积, ml。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时,保留三位有效数字;当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时,保留两位有效数字。

5-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

5-2 电感耦合等离子体质谱法

同 2-3。

6 总锌

6-1 火焰原子吸收分光光度法

6-1-1 编制依据

本方法依据《食品中锌的测定》(GB/T5009.14-2003)第一法编制。

6-1-2 适用范围

本方法规定了农产品中锌的火焰原子吸收测定方法。

本方法适用于农产品中锌的测定,方法检出限为 0.4mg/kg 。

6-1-3 方法原理

试样经处理后,导入原子吸收分光光度计中,原子化以后,吸收 213.8nm 共振线,其吸收值与锌含量成正比,与标准系列比较定量。

6-1-4 试剂和材料

4.1.4-甲基戊酮-2 (MIBK, 又名甲基异丁酮)。

4.2 磷酸 (1+10)。

4.3 盐酸 (1+11), 量取 10ml 盐酸加到适量水中再稀释至 120ml。

4.4 混合酸: 硝酸+高氯酸 (3+1)。

4.5 锌标准溶液: 准确称取 0.500g 金属锌(99.99%)溶于 10ml 盐酸中,然后在水浴上蒸发至近干,用少量水溶解后移入 1000ml 容量瓶中,以水稀释至刻度,贮于聚乙烯瓶中,此溶液每毫升相当 0.50mg 锌。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

4.6 锌标准使用液: 吸取 10.0ml 锌标准溶液置于 50ml 容量瓶中,以盐酸(0.1mol/L)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 $100.0\mu\text{g}$ 锌。

6-1-5 仪器和设备

5.1 火焰原子吸收分光光度计。

5.2 一般实验室仪器。

6-1-6 分析步骤

6.1 试样处理

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

称取约 5.00~10.00g 置于 50ml 坩锅中，小火炭化至无烟后移入马弗炉中 500±25℃ 灰化约 8 小时后，取出坩锅，放冷后再加入少量混合酸，小火加热，不使干涸，必要时加少许混合酸，如此反复处理，直至残渣中无炭粒，待坩锅稍冷，加 10ml 盐酸（1+11），溶解残渣并移入 50ml 容量瓶中，再用盐酸（1+11）反复洗涤坩锅，洗液并入容量瓶中，并稀释至刻度，混匀备用。

取与试样处理相同量的混合酸和盐酸（1+11），按同一操作方法做试剂空白试验。

6.3 测定

吸取 0、0.10、0.20、0.40、0.80ml 锌标准使用液，分别置 50ml 容量瓶中，以盐酸（1mol/L）稀释至刻度，混匀（各容量瓶中每毫升分别相当于 0、0.2、0.4、0.8、1.6μg 锌）。

将处理后的样液、试剂空白液和各容量瓶中锌标准溶液分别导入调至最佳条件的火焰原子化器进行测定。参考测定条件：灯电流 6mA，波长 213.8nm，狭缝 0.38nm，空气流量 10L/min，乙炔流量 2.3L/min，灯头高度 3mm，氘灯背景校正，以锌含量对应吸光值，绘制标准曲线或计算直线回归方程，试样吸光值与曲线比较或代入方程求出含量。

6-1-7 结果计算与表示

试样中锌含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m}$$

式中：X—试样中锌含量，mg/kg；

c_1 —测定用样液中锌含量，μg/ml；

c_0 —空白液中锌含量，μg/ml；

m —试样质量，g；

V —试样处理液总体积，ml。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留三位有效数字；当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时，保留两位有效数字。

6-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

6-2 电感耦合等离子体质谱法

同 2-3。

7 总镍

7-1 石墨炉原子吸收分光光度法

7-1-1 编制依据

本方法依据《食品中镍的测定》(GB/T5009.138-2003)编制。

7-1-2 适用范围

本方法规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定农产品中的镍。

本方法适用于农产品中镍的测定，以称样量 0.5g，定容 10ml 计算，方法检出限为 0.03mg/kg。

7-1-3 方法原理

试样经消化处理后，导入原子吸收分光光度计石墨炉中，电热原子化后，吸收 232.0nm 共振线，其吸光度与镍含量成正比，与标准系列比较定量。

7-1-4 试剂和材料

除非另有说明，要求使用优级纯试剂。

4.1 硝酸

4.2 1+1 硝酸：取 50ml 硝酸，以水稀释至 100ml。

4.3 0.5mol/L 硝酸溶液。

4.4 过氧化氢。

4.5 镍标准储备液：精密称取 1.0000g 镍粉（99.99%）溶于 30ml 硝酸（1+1）加热溶解，移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 1.0mg 镍。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

4.6 镍标准使用液：临用时，将镍标准储备液用 0.5mol/L 硝酸逐级稀释，配成每毫升相当于 200ng 镍。

7-1-5 仪器和设备

5.1 原子吸收分光光度计，附石墨炉及镍空心阴极灯。

5.2 压力消解罐（100ml 容量）。

5.3 一般实验室仪器。

7-1-6 分析步骤

6.1 试样制备

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 湿法消解

称取干样 0.3~0.5g（精确至 0.001g）于 150ml 锥型烧瓶中，加 15ml 硝酸，瓶口加一小漏斗，放置过夜。次日置于铺有砂子的电热板上加热，待激烈反应后，取下稍冷后，缓缓加入 2ml 过氧化氢，继续加热消解，反复补加过氧化氢和适量硝酸，直至不再产生棕色气体。再加 25ml 去离子水，煮沸除去多余的硝酸，重复处理两次，待溶液接近 1~2ml 时取下冷却。将消解液移入 10ml 容量瓶中，用水分次洗烧瓶，定容至刻度，混匀，同时做空白试验。

6.2.2 高压消解

称取干样 0.2~1.0g（精确至 0.001g），置于聚四氟乙烯塑料罐内，加 5ml 硝酸，放置过夜，再加 7ml 过氧化氢，盖上内盖放入不锈钢外套中，将不锈钢外盖和外套旋紧密封，放入恒温箱，在 120℃ 恒温 2~3 小时，至消解完全后，自然冷却至室温。将消解液移至 25ml 容量瓶中，用少量水多次洗罐，一并移入容量瓶，定容至刻度，摇匀，同时做空白试验，待测。

6.3 标准系列的制备

分别吸取镍标准使用液（200ng/ml）0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 于 10ml 容量瓶中，用 0.5mol/L 硝酸稀释至刻度，混匀。

6.4 测定

6.4.1 仪器条件：将原子吸收分光光度计调试到测镍最佳状态。

参考条件：波长 232.0nm，狭缝 0.15 nm，灯电流 4mA。干燥 150℃，20s；灰化 1050℃，20s；原子化 2650℃，4s。氘灯或塞曼背景校正。

6.4.2 试样测定：将空白液、镍标准系列液和消解好的样液分别注入石墨炉进行测定，进样量 20μL。

7-1-7 结果计算与表示

试样中镍含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中：X—试样中镍含量，mg/kg；

c_1 —测定样液中镍含量, ng/ml;

c_0 —空白液中镍含量, ng/ml;

V —试样消化液定量总体积, ml;

m —试样质量或体积, g。

当分析结果 $\geq 0.100\text{mg/kg}$ 时, 保留三位有效数字; 当分析结果 $< 0.100\text{mg/kg}$ 时, 保留两位有效数字。

7-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

7-2 电感耦合等离子体质谱法

同 2-3。

8 总铬

8-1 石墨炉原子吸收分光光度法

8-1-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中铬的测定》(GB/T 5009.123-2014) 编制。

8-1-2 适用范围

本方法规定了农产品中铬的石墨炉原子吸收测定方法。

本方法适用于农产品中总铬的含量测定, 以称样量 0.5g, 定容 10ml 计算, 本方法检出限为 0.01 mg/kg, 定量限为 0.03mg/kg。

8-1-3 方法原理

试样经消解处理后, 采用石墨炉原子吸收光谱法, 在为 357.9nm 处测定吸收值, 在一范围内其吸收值与标准系列溶液比较定量。

8-1-4 试剂和材料

注: 除非另有规定, 本方法所用试剂均为优级纯, 水为 GB/T6682 规定的二级水。

4.1 硝酸 (HNO_3 , 5+95):

量取 50ml 硝酸慢慢倒入 950ml 水中, 混匀。

4.2 硝酸 (HNO_3 , 1+1):

量取 250ml 硝酸慢慢倒入 250ml 水中, 混匀。

4.2 高氯酸 (HClO_4)。

4.3 磷酸二氢铵溶液 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 20g/L):

称取 2.0g 磷酸二氢铵，溶于水中，并定容至 100ml，混匀。

4.4 铬标准储备溶液：

称取基准物质重铬酸钾（110℃，烘 2 小时）1.4135g（精确至 0.0001g）溶于水中，移入 500ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5+95）稀释至刻度，混匀。此溶液每毫升含 1.000mg 铬。或购置经国家认证并授予标准物质证书的铬标准储备液。

4.5 铬标准使用液：将铬标准储备液用硝酸溶液（5+95）逐级稀释至 100ng/ml。

8-1-5 仪器和设备

注：所用玻璃仪器均需均以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 小时以上，用水反复冲洗，再用去离子水冲洗干净。

5.1 原子吸收分光光度计，带石墨炉原子化器，附铬空心阴极灯。

5.2 微波消解系统，配有消解内罐。

5.3 可调式电热炉。

5.4 可调式电热板。

5.5 压力消解器，配有消解内罐。

5.6 马弗炉。

5.7 恒温干燥箱。

5.8 电子天平：感量为 0.1 和 1mg。

5.9 一般实验室常用仪器设备。

8-1-6 分析步骤

6.1 试样的预处理

6.1.1 在样品制备过程中，应注意防止样品被污染。

6.1.2 粮食样品晾干、去杂物、去皮后磨碎，使样品全部通过 40-60 目尼龙塑料筛后，混合均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

6.2 试样消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

6.2.1 微波消解

准确称取试样 0.2~0.6g（精确至 0.001g），于微波消解罐中，加入 5ml 硝酸，按照微波消解的操作步骤消解试样，微波消解参考条件见表 8-1-1。冷却后取出消解罐，在电热板上于 140~160℃赶酸至 0.5~1.0ml，消解罐放冷后，将消化液移到 10ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 2~3 次，合并洗涤液，用水定容至刻度。同时做试剂空白试验。

表 8-1-1 微波消解参考条件

步骤	功率（1200W）变化（%）	设定温度（℃）	升温时间（min）	恒温时间（min）
1	0-80	120	5	5
2	0-80	160	5	10

3	0-80	180	5	10
---	------	-----	---	----

6.2.2 湿法消解

准确称取试样 0.5~3g (精确至 0.001g), 于消化管中, 加入 10ml 硝酸、0.5ml 高氯酸, 在可调式电热炉上消解(参考条件: 120℃保持 0.5~1 小时; 升温至 180℃保持 2~4 小时, 升温至 200℃~220℃)。若消化液呈棕褐色, 再加硝酸, 消解至冒白烟, 消化液呈无色或略带黄色, 取出消化管, 冷却后用水定容至 10ml。同时做试剂空白试验。

6.2.3 高压消解

取试样 0.3~1g (精确至 0.001g), 于消解内罐中。加入 5.0ml 硝酸轻轻摇匀, 盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱中, 于 140~160℃下保持 4~5 小时, 在箱内自然冷却至室温, 缓慢旋松外罐, 取出消解内罐, 打开上盖, 放在可调式电热板上于 140~160℃赶酸至 0.5~1.0ml, 冷却后将消解液移入 10ml 容量瓶中, 用少量水将消解内罐和内盖冲洗 2~3 次, 合并洗液于容量瓶中, 并用水定容至刻度, 混匀。同时做试剂空白试验。

6.2.4 干法灰化

称取试样 0.5~3.0g (精确至 0.001g) 于坩锅中, 小火加热, 炭化至无烟, 转移至马弗炉中, 于 550℃恒温 3~4 小时, 取出冷却, 对于灰化不彻底的试样, 加数滴硝酸, 小火加热, 小心蒸干, 再转入 550℃高温炉中, 继续灰化 1~2 小时, 至试样呈白灰状, 从高温炉中取出冷却后, 用硝酸溶液 (1+1) 溶解并用水定容至 10ml, 混匀。同时做试剂空白试验。

6.2.3 标准曲线的制备

分别吸取铬标准使用液 (100ng/ml) 0、0.500、1.00、2.00、3.00、4.00ml 于 25ml 容量瓶中, 用 5+95 硝酸稀释至刻度, 混匀。各容量瓶中每毫升分别含铬 0、2.00、4.00、8.00、12.0、16.0ng, 或采用石墨炉自动进样器自动配制。

6.3 测定

6.3.1 仪器测试条件应根据各自仪器性能调至最佳状态。

参考条件: 波长 357.9nm, 狭缝 0.2nm, 灯电流 5~7mA, 干燥 85~120℃, 40~50s; 灰化 900℃, 20~30s; 原子化 2700℃, 4~5s。

背景校正: 塞曼效应或氘灯。

6.3.2 标准曲线的制作

将标准系列溶液工作液按浓度由低到高的顺序分别取 10μl (可根据使用仪器选择最佳进样量), 注入石墨管, 原子化后测其吸光度值, 以浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 绘制标准曲线。

6.3.3 试样测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下，将空白溶液和样品溶液分别取 10 μ l（可根据使用仪器选择最佳进样量），注入石墨管，原子化后测其吸光度值，与标准系列溶液比较定量。

对有干扰的试样应注入 5 μ l（可根据使用仪器选择最佳进样量）的磷酸二氢铵溶液（20.0g/L）（标准系列溶液的制作过程亦按 6.3.3 操作）。

8-1-7 结果计算与表示

试样中镉含量按下式进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中：X—试样中铬含量，mg/kg；

c_1 —测定样液中铬的含量，ng/ml；

c_0 —空白液中铬的含量，ng/ml；

V—样品消化液的定容总体积，ml；

m—样品称样量，g；

1000—换算系数。

当分析结果 ≥ 0.100 mg/kg 时，保留三位有效数字；当分析结果 < 0.100 mg/kg 时，保留两位有效数字。

8-1-8 质量保证和质量控制

8.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

8.2 其他要求见《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

8-2 电感耦合等离子体质谱法

同 2-3。