

土壤污染状况详查技术文件

**全国土壤污染状况详查
农产品样品分析测试方法技术规定
(报批稿)**

二〇一七年七月

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	- 6 -
2 总铅	- 9 -
2-1 电感耦合等离子体质谱法	- 9 -
2-2 石墨炉原子吸收光谱法	- 9 -
3 总镉	- 13 -
3-1 电感耦合等离子体质谱法	- 13 -
3-2 石墨炉原子吸收光谱法	- 13 -
4 总汞	- 17 -
4-1 原子荧光法	- 17 -
4-2 冷原子吸收法	- 20 -
4-3 电感耦合等离子体质谱法	- 24 -
5 总铜	- 24 -
5-1 电感耦合等离子体质谱法	- 24 -
5-2 石墨炉原子吸收光谱法	- 24 -
5-3 火焰原子吸收光谱法	- 28 -
6 总锌	- 31 -
6-1 电感耦合等离子体质谱法	- 31 -
6-2 火焰原子吸收光谱法	- 32 -
7 总镍	- 35 -
7-1 电感耦合等离子体质谱法	- 35 -
7-2 石墨炉原子吸收光谱法	- 35 -
8 总铬	- 39 -
8-1 电感耦合等离子体质谱法	- 39 -
8-2 石墨炉原子吸收光谱法	- 39 -

农产品样品分析测试方法技术规定

本规定指定并详细描述了“全国土壤污染状况详查”工作中农用地土壤污染状况详查项目农产品样品分析测试方法。本规定适用于所有承担“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 总则

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 食品中多元素的测定》(GB 5009.268-2016)第一法编制。

1-1-2 适用范围

本方法规定了农产品中多元素测定的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。本方法适用于农产品中铬、镍、铜、锌、砷、镉、汞和铅的含量测定。当称样量为0.5 g, 定容体积为50 ml时, 各元素的检出限和定量限见表1-1。

表 1-1 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 检出限及定量限

元素名称	元素符号	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
铬	Cr	0.05	0.2	砷	As	0.002	0.005
镍	Ni	0.2	0.5	镉	Cd	0.002	0.005
铜	Cu	0.05	0.2	汞	Hg	0.001	0.003
锌	Zn	0.5	0.2	铅	Pb	0.02	0.05

1-1-3 方法原理

试样经消解后, 由电感耦合等离子体质谱仪测定, 以元素特定质量数(质荷比, m/z)定性, 采用外标法, 以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

1-1-4 试剂和材料

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): 优级纯或更高纯度。

4.2 氩气(Ar): 氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

4.3 氦气 (He): 氦气 ($\geq 99.995\%$)。

4.4 金元素 (Au) 溶液 (1000mg/L)。

4.5 硝酸溶液 (5+95): 取 50 ml 硝酸, 缓慢加入 950 ml 水中, 混匀。

4.6 汞标准稳定剂: 取 2ml 金元素 (Au) 溶液, 用硝酸溶液 (5+95) 稀释至 1000ml, 用于汞标准溶液的配制。

注: 汞标准稳定可采用 2g/L 半胱氨酸盐酸盐+硝酸 (5+95) 混合溶液, 或其他等效稳定剂。

4.7 元素贮备液 (1000 mg/L 或 100 mg/L): 铬、镍、铜、锌、砷、镉、汞和铅, 采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准贮备液。

4.8 内标元素贮备液 (1000 mg/L): 钐、锆、钆、铈、铪、铀等采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素内标标准贮备液。

4.9 混合标准工作溶液: 吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液, 用硝酸溶液 (5+95) 逐级稀释配成混合标准工作溶液系列, 各元素质量浓度见表 1-2。

4.10 汞标准工作溶液: 取适量汞贮备液, 用汞标准稳定剂逐级稀释配成标准工作溶液系列, 浓度范围见表 1-2。

表 1-2 ICP-MS 方法中元素的标准溶液系列质量浓度

元素符号	标准系列质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)					
	系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
Cr	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
Ni	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
Cu	0	10.0	50.0	100	300	500
Zn	0	10.0	50.0	100	300	500
As	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
Cd	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
Hg	0	0.100	0.500	1.00	1.50	2.00
Pb	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0

注: 依据样品消解溶液中元素质量浓度水平, 可适当调整标准系列中各元素质量浓度范围。

4.11 内标使用液: 取适量内标单元素贮备液或内标多元素标准贮备液, 用硝酸溶液 (5+95) 配制合适浓度的内标使用液。内标溶液既可在配制混合标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入, 亦可由仪器在线加入。由于不同仪器采用的蠕动泵管内径有所不同, 当在线加入内标时, 需考虑使内标元素在样液中的浓度, 样液混合后的内标元素参考浓度范围为 25~100 $\mu\text{g/L}$ 。

1-1-5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。

- 5.2 天平：感量为 0.1 mg 和 1 mg。
- 5.3 微波消解仪：配有聚四氟乙烯消解内罐。
- 5.4 压力消解罐：配有聚四氟乙烯消解内罐。
- 5.5 恒温干燥箱。
- 5.6 控温电热板。
- 5.7 超声水浴箱。
- 5.8 样品粉碎设备：匀浆机、高速粉碎机。
- 5.9 一般实验室仪器。

1-1-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 试样消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 微波消解法

称取制备后的试样 0.2~0.5 g (精确至 0.001 g) 于微波消解内罐中，加入 5~10 ml 硝酸，加盖放置 1 h 或过夜，旋紧罐盖，按照微波消解仪标准操作步骤进行消解，消解参考条件见表 1-3。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 100℃ 加热 30 min 或超声脱气 2~5 min，用水定容至 25 ml 或 50 ml，混匀备用，同时做空白试验。

6.2.2 压力罐消解法

称取制备后的试样 0.2~1 g (精确至 0.001 g) 于消解内罐中，加入 5 ml 硝酸，放置 1 h 或过夜，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱消解，消解参考条件见表 1-3。冷却后，缓慢旋松不锈钢外套，将消解内罐取出，在控温电热板上或超声水浴箱中，于 100℃ 加热 30 min 或超声脱气 2~5 min，用水定容至 25 ml 或 50 ml，混匀备用，同时做空白试验。

表 1-3 样品消解参考条件

消解方式	步骤	控制温度℃	升温时间 min	恒温时间
微波消解	1	120	5	5 min
	2	150	5	10 min
	3	190	5	20 min
压力罐消解	1	80	—	2 h
	2	120	—	2 h

消解方式	步骤	控制温度℃	升温时间 min	恒温时间
	3	160~170	—	4 h

6.3 仪器参考条件

6.3.1 仪器操作条件见表 1-4，汞和铅元素分析模式为普通/碰撞反应池，其他元素均为碰撞反应池。

表 1-4 ICP-MS 操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1500W	雾化器	高盐/同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.80 L/min	采样深度	8~10 mm
辅助气流量	0.40 L/min	采集模式	跳峰 (Spectrum)
氦气流量	4~5 ml/min	检测方式	自动
雾化室温度	2℃	每峰测定点数	1~3
样品提升速率	0.3 r/s	重复次数	2~3

注：对没有合适消除干扰模式的仪器，需采用干扰校对方程对测定结果进行校正，铅、镉、砷等元素干扰校对方程见表 1-5。

6.3.2 测定参考条件

在调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法，根据待测元素的性质选择相应的内标元素，待测元素和内标元素的质荷比见表 1-5。

表 1-5 待测元素推荐选择的同位素和内标元素及干扰校对方程

元素	质荷比	内标	元素	质荷比	内标	同位素和推荐校对方程
Cr	52/53	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	As	75	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	⁷⁵ As: $[^{75}\text{As}] = [75] - 3.1278 \times [77] + 1.0177 \times [78]$
Ni	60	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	Cd	111	¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	¹¹⁴ Cd: $[^{114}\text{Cd}] = [114] - 1.6285 \times [108] - 0.0149 \times [118]$
Cu	63/65	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	Hg	200/202	¹⁸⁵ Re/ ²⁰⁹ Bi	—
Zn	66	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	Pb	206/207/208	¹⁸⁵ Re/ ²⁰⁹ Bi	²⁰⁸ Pb: $[^{208}\text{Pb}] = [206] + [207] + [208]$

6.4 标准曲线的制作

将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，以待测元素的浓度为横坐标，待测元素与所选内标元素响应信号的比值为纵坐标，建立标准曲线。

6.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

1-1-7 结果计算与表示

7.1 低含量待测元素的计算

试样中低含量待测元素的含量按式（1）计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中：

- ω 一试样中待测元素含量， mg/kg；
- ρ 一试样溶液中被测元素质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- ρ_0 一试样空白液中被测元素质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- V 一试样消化液定容体积， ml；
- f 一试样稀释倍数；
- m 一试样称取质量， g；
- 1000 一换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

7.2 高含量待测元素的计算

试样中高含量待测元素的含量按式（2）计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m}$$

式中：

- ω 一试样中待测元素含量， mg/kg；
- ρ 一试样溶液中被测元素质量浓度， mg/L；
- ρ_0 一试样空白液中被测元素质量浓度， mg/L；
- V 一试样消化液定容体积， ml；
- f 一试样稀释倍数；
- m 一试样称取质量， g。

计算结果保留三位有效数字。

1-1-8 质量保证与质量控制

8.1 样品中各元素含量大于 1 mg/kg 时，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 10%；小于或等于 1 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时，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

15%；小于或等于 0.1 mg/kg 时，在重复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》。

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 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 1 g，定容体积为 25 ml 时，方法检出限为 0.010 mg/kg，方法定量限为 0.040 mg/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，采用标准曲线法定量。

1-2-4 试剂和材料

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 (5 g/L)

称取 5.0 g 氢氧化钾，溶于水并稀释至 1000 ml。

4.2 硼氢化钾 (KBH₄, 分析纯) 溶液 (20 g/L)

称取硼氢化钾 20.0 g，溶于 1000 ml 5 g/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 10.0 g 硫脲，加约 80 ml 水，加热溶解，待冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸，稀释至 100 ml，现用现配。

4.4 氢氧化钠 (NaOH) 溶液 (100 g/L)

称取 10.0 g 氢氧化钠，溶于水并稀释至 100 ml。

4.5 硝酸镁溶液 (150 g/L)

称取 15.0 g 硝酸镁 (Mg(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯)，溶于水并稀释至 100 ml。

4.6 盐酸 (HCl) 溶液 (1+1)

量取 100 ml 浓盐酸, 缓缓倒入 100 ml 水中, 混匀。

4.7 硫酸溶液 (1+9)

量取浓硫酸 100 ml, 小心倒入 900 ml 水中, 混匀。

4.8 硝酸 (HNO₃) 溶液 (2+98)

量取 20 ml 浓硝酸, 缓缓倒入 980 ml 水中, 混匀。

4.9 砷标准溶液

4.9.1 砷标准储备液 (100 mg/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%) 0.0132 g 加 100 g/L 氢氧化钠 1 ml 和少量水溶解, 转入 100 ml 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。

4.9.2 砷标准使用液 (含砷 1.00 mg/L, 按 As 计)

准确吸取 1.00 ml 砷标准储备液 (100 mg/L) 于 100 ml 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 (HNO₃)、硫酸 (H₂SO₄)、高氯酸 (HClO₄)。

4.11 干灰化试剂: 六水硝酸镁 (150 g/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 1 mg。

5.3 组织均浆器。

5.4 高速粉碎机。

5.5 控温电热板: 50~200℃。

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 取水稻或小麦样品, 取可食部分, 经高速粉碎机粉碎均匀, 储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相

应的消解方法及消解容器。

6.2.1 湿法消解

称取 1.0~2.5 g (精确 0.001 g) 样品置入 50~100 ml 锥形瓶中, 同时做两份试剂空白。加硝酸 20 ml、高氯酸 4 ml、硫酸 1.25 ml, 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 1 ml 左右时仍有未分解物质或色泽变深, 取下放冷, 补加硝酸 5~10 ml, 再消解至 2 ml 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 1~2 ml, 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 25 ml, 再蒸发至冒硫酸白烟, 冷却。用水将内容物转入 25 ml 容量瓶或比色管中, 加入硫脲+抗坏血酸溶液 2 ml, 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 1.0~2.5 g (精确 0.001 g) 样品于 50~100 ml 坩锅中, 同时做两份试剂空白。加 150 g/L 硝酸镁 10 ml 混匀, 低热蒸干, 将氧化镁 1 g 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 10 ml 以中和氧化镁并溶解灰分, 转入 25 ml 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 2 ml, 另用硫酸溶液 (1+9) 分次洗涤坩锅后合并洗涤液至 25 ml 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: 260 V; 砷空心阴极灯电流: 50~80 mA; 载气: 氩气; 载气流速: 500 ml/min; 屏蔽气流速 800 ml/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 1.00 mg/L 砷标准使用液 0、0.1、0.25、0.5、1.5、3.0 ml (分别相当于砷浓度 0、4.0、10、20、60、120 ng/ml), 再分别各加 (1+9) 硫酸 12.5 ml, 硫脲+抗坏血酸溶液 2 ml, 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：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中： ω —试样中的砷含量，mg/kg；

ρ —试样被测液中砷的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 —试样空白消解液中砷的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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 $\geq 0.100 \text{ mg/kg}$ 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。

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 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

2-2 石墨炉原子吸收光谱法

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 5009.12-2017) 第一法编制。

2-2-2 适用范围

本方法规定了测定农产品中铅含量的石墨炉原子吸收光谱法。

本方法适用于农产品中铅含量的测定。当称样量 0.5g，定容体积为 10ml 时，方法检出限为 0.02 mg/kg，定量限为 0.04 mg/kg。

2-2-3 方法原理

试样消解处理后，经石墨炉原子化，在 283.3 nm 处测定吸光度。在一定浓度范围，铅的吸光度值与铅含量成正比，采用标准曲线法定量。

2-2-4 试剂和材料

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

4.1 硝酸 (HNO₃): ρ=1.42 g/ml。

4.2 高氯酸(HClO₄): ρ=1.76 g/ml。

4.3 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄)。

4.4 硝酸钯[Pd(NO₃)₂]。

4.5 硝酸铅[Pb(NO₃)₂，CAS 号：10099-74-8]：纯度>99.99%。

4.6 硝酸溶液 (5+95) 量取 50 ml 硝酸，缓慢加入到 950mL 水中，混匀。

4.7 硝酸溶液 (1+9)：量取 50 ml 硝酸，缓慢加入到 450mL 水中，混匀。

4.8 磷酸二氢铵-硝酸钯溶液：称取 0.02g 硝酸钯，加少量硝酸溶液 (1+9) 溶解后，再加入 2 g 磷酸二氢铵，溶解后用硝酸溶液 (5+95) 定容至 100 ml，混匀。

4.9 铅标准储备液 (1000mg/L)：准确称取 1.5985g (精确至 0.0001g) 硝酸铅，用少量硝酸溶液 (1+9) 溶解，移入 1000 ml 容量瓶，加水至刻度，混匀。或使用经国家认证并授予标准物质证书的铅标准溶液。

4.10 铅标准中间液 (1.00mg/L)：准确吸取铅标准储备液 (1000mg/L) 1.0 ml 于 1000 ml 容量瓶中，加硝酸溶液 (5+95) 至刻度，混匀。

4.11 铅标准系列溶液：分别吸取铅标准中间液 (1.00mg/L) 0、0.500、1.00、2.00、3.00 和 4.00ml 于 100 ml 容量瓶中，加硝酸溶液 (5+95) 至刻度，混匀。此铅标准系列溶液的质量浓度分别为 0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 μg/L。

注：可根据仪器的灵敏度及样品中铅的实际含量确定标准系列溶液中的铅的质量浓度。

2-2-5 仪器和设备

注：所有玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需硝酸 (1+5) 浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用实验用水冲洗干净。

5.1 原子吸收光谱仪：配石墨炉原子化器，附铅空心阴极灯。

5.2 分析天平：感量 0.1mg 和 1 mg。

5.3 可调式电热炉。

5.4 可调式电热板。。

5.5 微波消解系统：配聚四氟乙烯消解内罐。

5.6 恒温干燥箱。

5.7 压力消解罐：配聚四氟乙烯消解内罐。

5.8 一般实验室仪器

2-2-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 湿法消解

准确称取约 0.2~3 g（精确至 0.001g）样品于带刻度消化管中，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℃/0.5h~1h、升至 180℃/2h~4h、升至 200℃~220℃）。若消化液呈棕褐色，再加少量硝酸，消解至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，取出消化管，冷却后用水定容至 25ml 或 50ml，混匀备用。同时做试剂空白。亦可采用锥形瓶，于可调式电热板上，按上述操作方法进行湿法消解。

6.2.2 微波消解

准确称取约 0.2~0.8 g（精确至 0.001g）样品于微波消解罐中，加入 5ml 硝酸，按照微波消解的操作步骤消解试样，消解条件见表 2-1。冷却后取出消解罐，在电热板上 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。消解罐放冷后，将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

表 2-1 微波消解升温程序

步骤	设定温度（℃）	升温时间（min）	恒温时间（min）
1	120	5	5
2	160	5	10
3	180	5	10

6.2.3 压力罐消解

准确称取约 0.2~1g（精确至 0.001g）样品于消解内罐中，加入 5ml 硝酸，盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，于 140℃~160℃下保持 4h~5h。冷却后缓慢旋松外罐，取出消解内罐，放在可调式电热板上于 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。冷却后将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤内罐和

内盖 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

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，参考条件见表 2-2。

表 2-2 石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	干燥温度 (°C/s)	灰化 (°C/s)	原子化 (°C/s)
铅	283.3	0.5	8~12	140~160/40~50	750/20~30	2300/4~5

6.3.2 标准曲线

吸取上面配制的铅标准系列 0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 各 10 μl 和 5 μl 磷酸二氢铵-硝酸钡溶液（可根据所使用的仪器确定最佳进样量），同时注入石墨炉，原子化后测得其吸光度值，以质量浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。

6.3.3 试样测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下，将空白溶液或试样溶液和 5 μl 磷酸二氢铵-硝酸钡溶液（可根据所使用的仪器确定最佳进样量），同时注入石墨炉，以原子化后测得其吸光度值为纵坐标，以质量浓度为横坐标，采用标准曲线法定量。

2-2-7 结果计算与表示

试样中铅含量按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中： ω —试样中铅的含量， mg/kg ；

ρ —试样溶液中铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 —空白溶液中铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V —试样消化液的定容体积， ml ；

m —试样称样量， g ；

1000 —换算系数。

当铅含量 $\geq 1.00 \text{ mg/kg}$ 时，计算结果保留三位有效数字；当铅含量 $< 1.00 \text{ mg/kg}$ 时，计算结果保留两位有效数字。

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》。

3 总镉

3-1 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

3-2 石墨炉原子吸收光谱法

3-2-1 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 5009.15-2014)编制。

3-2-2 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：0.001 mg/kg；定量限为 0.003 mg/kg。

3-2-3 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 228.8 nm 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。

3-2-4 试剂和材料

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 浓硝酸(HNO₃): ρ=1.42 g/ml, 优级纯。

4.2 浓盐酸(HCl): ρ=1.19 g/ml, 优级纯。

4.3 过氧化氢 (H₂O₂, 30%)。

4.4 高氯酸 (HClO₄): ρ=1.76 g/ml, 优级纯。

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

4.6 盐酸 (1+1): 取 50 ml 盐酸慢慢加入 50 ml 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, 10 g/L):

称取 10.0 g 磷酸二氢铵，用 100 ml 硝酸溶液 (1%) 溶解后定量移入 1000 ml 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（1000 mg/L）：

准确称取1 g 金属镉标准品（99.99%，精确至0.0001 g）于小烧杯中，分次加20 ml 盐酸（1+1）溶解，加2滴硝酸，移入1000 ml 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（100 ng/ml）：

吸取镉标准储备液10.0 ml 于100 ml 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100.0 ng 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、3.0 ml 于100 ml 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、3.0 ng/ml 的标准系列溶液。

3-2-5 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1 mg。

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。

3-2-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 压力消解罐消解法

称取干样 0.3~0.5 g (精确至 0.0001 g) 于聚四氟乙烯内罐, 加硝酸 (4.1) 5 ml 浸泡过夜。再加过氧化氢 (30%) 2~3 ml (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 10~25 ml 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 0.3~0.5 g (精确至 0.0001 g) 置于微波消解罐中, 加硝酸 (4.1) 5 和 2 ml 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 10~25 ml 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 0.3~0.5 g (精确至 0.0001 g) 于锥形瓶中, 放数粒玻璃珠, 加 10 ml 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 25 ml 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 0.3~0.5 g (精确至 0.0001 g) 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 1 ml 混合酸 (4.7) 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 25 ml 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 仪器测量条件

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 228.8 nm, 狭缝 0.2~1.0 nm, 灯电流 2~10 mA; 干燥温度 105℃, 干燥时间 20 s; 灰化温度 400~700℃, 灰化时间 20~40

s, 原子化温度: 1300℃~2300℃, 原子化时间 3~5 s, 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 20 μl, 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, 建立标准曲线并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。

标准系列溶液应由不少于 5 个点不同浓度的镉标准溶液构成, 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 5 μl 基体改进剂磷酸二氢铵溶液 (10 g/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。

3-2-7 结果计算与表示

试样中镉含量按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中: ω —试样中的镉含量, mg/kg;

ρ —试样消解液中镉的测定浓度, μg/L;

ρ_0 —试样空白消解液中镉的测定浓度, μg/L;

V —试样消解液定容后总体积, ml;

m —试样质量, 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。

3-2-8 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》。

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 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0.5 g, 定容体积为25 ml时, 方法检出限为0.003 mg/kg, 方法定量限为0.010 mg/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, 采用标准曲线法定量。

4-1-4 试剂和材料

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 浓硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。

4.2 过氧化氢 (H_2O_2): $\varphi=30\%$, 优级纯。

4.3 浓硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84$ g/ml, 优级纯。

4.4 硝酸溶液 (1+9):

量取 50 ml 硝酸 (4.1), 缓缓倒入 450 ml 水中, 混匀。

4.5 硝酸溶液 (5+95):

量取 5 ml 硝酸 (4.1), 缓缓倒入 95 ml 水中, 混匀。

4.6 氢氧化钾溶液 (5 g/L):

称取 5.0 g 氢氧化钾, 溶于纯水中, 稀释定容至 1000 ml, 混匀。

4.7 硼氢化钾溶液 (分析纯, 5 g/L):

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

混匀，现用现配。

4.8 重铬酸钾的硝酸溶液（0.5 g/L）：

称取 0.05 g 重铬酸钾溶于 100 ml 硝酸溶液（5+95）中。

4.9 硝酸-高氯酸混合溶液（5+1）：

量取 500 ml 硝酸，100 ml 高氯酸，混匀。

4.10 汞标准储备溶液（1.00 mg/ml）：

准确称取 0.1354 g 干燥过的氯化汞（ HgCl_2 ，纯度 $\geq 99\%$ ），用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5 g/L）溶解后移入 100 ml 容量瓶中，稀释至刻度，混匀，此溶液为 1.00 mg/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 1.00 ml 汞标准储备液（1.00 mg/ml）于 100 ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5 g/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（50 ng/ml）：

吸取 0.5 ml 汞标准中间液（10 $\mu\text{g/ml}$ ）于 100 ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5 g/L）稀释至刻度，混匀，此溶液浓度为 50 ng/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 1 mg。

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 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 压力罐消解法

称取固体试样 0.2~1.0 g (精确到 0.001 g) 置于消解内罐中, 加入 5 ml 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 25 ml 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 0.2~0.5 g (精确到 0.001 g) 置于消解罐中, 加 5~8 ml 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 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 25 ml 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 4-1 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 标准系列配制

分别吸取 50 ng/ml 汞标准使用液 0、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 ml 于 50 ml 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、2.50 ng/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：240 V；汞空心阴极灯电流：30 mA；原子化器温度：300℃，载气流速：500 ml/min，屏蔽气流速：1000 ml/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。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中： ω —试样中的汞含量，mg/kg；

ρ —试样消解液中汞的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 —试样空白消解液中汞的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V —试样消解液定容后总体积，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 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。当称样为0.5 g，定容体积为25 ml时，方法检出限为0.002 mg/kg，方法定量限为0.007 mg/kg。

4-2-3 方法原理

汞蒸气对波长 253.7 nm 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，采用标准曲线法定量。

4-2-4 试剂和材料

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 浓硝酸(HNO₃): ρ=1.42 g/ml, 优级纯。

4.2 浓盐酸(HCl): ρ=1.19 g/ml, 优级纯。

4.3 过氧化氢 (H₂O₂, 30%)。

4.4 硝酸 (5+95) :

取 5 ml 硝酸 (4.1) 慢慢加入 95 ml 水中, 混匀。

4.5 高锰酸钾 (KMnO₄, 分析纯) 溶液 (50 g/L) :

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

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

称取 0.05 g 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 (100 g/L) :

称取 10 g 氯化亚锡溶于 20 ml 盐酸 (4.2) 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 100 ml, 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 50 ml 硝酸 (4.1), 缓缓倒入 450 ml 水中, 混匀。

4.9 无水氯化钙 (CaCl₂, 分析纯)。

4.10 汞标准储备溶液 (1.00 mg/ml):

准确称取 0.1354 g 干燥过的氯化汞 (HgCl₂, 纯度≥99%), 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 溶解并转移至 100 ml 容量瓶中, 并稀释至刻度, 混匀, 此溶液浓度为 1.00 mg/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 μg/ml):

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

4.12 汞标准使用溶液（50 ng/ml）：

吸取 0.5 ml 汞标准中间液（10 µg/ml）于 100 ml 容量瓶中，用重铬酸钾的硝酸溶液（0.5 g/L）稀释和定容，混匀，此溶液浓度为 50 ng/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 1 mg。

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 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 压力罐消解法

称取固体试样 0.2~1.0 g（精确到 0.001 g）置于消解内罐中，加入 5 ml 硝酸（4.1），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 25 ml 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 0.2~0.5 g（精确到 0.001 g）置于消解罐中，加 5~8 ml 硝酸

(4.1), 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 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, 赶去棕色气体。取出消解内罐, 将消化液转移至 25 ml 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 4-2 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 50 ng/ml 汞标准使用液 0、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 ml 于 50 ml 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 2.50 ng/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 3 ml 还原剂氯化亚锡溶液 (100 g/L), 迅速盖紧瓶塞, 随后有气泡产生, 立即通过流速为 1.0 L/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 (50 g/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 5.0 ml 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。

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

式中： ω —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 ≥ 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。

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》。

4-3 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

5 总铜

5-1 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

5-2 石墨炉原子吸收光谱法

5-2-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中铜的测定》(GB/T 5009.13-2017) 第一法编制。

5-2-2 适用范围

本方法规定了农产品中铜含量的石墨炉原子吸收光谱法。

本方法适用于农产品中铜含量的测定。当称样量为 0.5g，定容体积为 10ml 时，方法检出限为 0.02mg/kg，定量限为 0.05 mg/kg。

5-2-3 方法原理

试样消解处理后，经石墨炉原子化，在 283.3 nm 处测定吸光度。在一定浓度范围，铜的吸光度值与铜含量成正比，与标准系列比较定量。

5-2-4 试剂和材料

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

4.1 硝酸 (HNO₃): ρ=1.42 g/ml。

4.2 高氯酸(HClO₄): ρ=1.76 g/ml。

4.3 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄)。

4.4 硝酸钯[Pd(NO₃)₂]。

4.5 五水硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O, CAS 号 7758-99-8): 纯度>99.99%。

4.6 硝酸溶液 (5+95) 量取 50 ml 硝酸，缓慢加入到 950mL 水中，混匀。

4.7 硝酸溶液 (1+1): 量取 250 ml 硝酸，缓慢加入到 250mL 水中，混匀。

4.8 磷酸二氢铵-硝酸钯溶液: 称取 0.02g 硝酸钯，加少量硝酸溶液 (1+1) 溶解后，再加入 2 g 磷酸二氢铵，溶解后用硝酸溶液 (5+95) 定容至 100 ml，混匀。

4.9 铜标准储备液 (1000mg/L): 准确称取 1.5985g (精确至 0.0001g) 五水硫酸铜，用少量硝酸溶液 (1+9) 溶解，移入 1000 ml 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铜标准溶液。

4.10 铜标准中间液 (1.00mg/L): 准确吸取铜标准储备液 (1000mg/L) 1.0 ml 于 1000 ml 容量瓶中，加硝酸溶液 (5+95) 至刻度，混匀。

4.10 铜标准系列溶液: 分别吸取铜标准中间液 (1.00mg/L) 0、0.500、1.00、2.00、3.00 和 4.00ml 于 100 ml 容量瓶中，加硝酸溶液 (5+95) 至刻度，混匀。此铜标准系列溶液的质量浓度分别为 0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 μg/L。

注: 可根据仪器的灵敏度及样品中铜的实际含量确定标准系列溶液中的铜的质量浓度。

5-2-5 仪器和设备

注: 所有玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需硝酸 (1+5) 浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用实验用水冲洗干净。

5.1 原子吸收光谱仪: 配石墨炉原子化器，附铜空心阴极灯。

5.2 分析天平: 感量 0.1mg 和 1 mg。

5.3 可调式电热炉。

5.4 可调式电热板。。

5.5 微波消解系统：配聚四氟乙烯消解内罐。

5.6 恒温干燥箱。

5.7 压力消解罐：配聚四氟乙烯消解内罐。

5.8 马弗炉

5.9 一般实验室仪器

5-2-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 湿法消解

准确称取约 0.2~3 g（精确至 0.001g）样品于带刻度消化管中，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℃/0.5h~1h、升至 180℃/2h~4h、升至 200℃~220℃）。若消化液呈棕褐色，再加少量硝酸，消解至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，取出消化管，冷却后用水定容至 25ml 或 50ml，混匀备用。同时做试剂空白。亦可采用锥形瓶，于可调式电热板上，按上述操作方法进行湿法消解。

6.2.2 微波消解

准确称取约 0.2~0.8 g（精确至 0.001g）样品于微波消解罐中，加入 5ml 硝酸，按照微波消解的操作步骤消解试样，消解条件见表 5-1。冷却后取出消解罐，在电热板上 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。消解罐放冷后，将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

表 5-1 微波消解升温程序

步骤	设定温度（℃）	升温时间（min）	恒温时间（min）
1	120	5	5
2	160	5	10
3	180	5	10

6.2.3 压力罐消解

准确称取约 0.2~1g（精确至 0.001g）样品于消解内罐中，加入 5ml 硝酸，盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，于 140℃~160℃下保持 4h~5h。冷

却后缓慢旋松外罐，取出消解内罐，放在可调式电热板上于 140℃~160℃ 赶酸至 1ml 左右。冷却后将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤内罐和内盖 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

6.2.4 干法灰化

准确称取约 0.5~5g (精确至 0.001g) 样品于坩锅中，小火加热，炭化至无烟，转移至马弗炉中，550℃ 灰化约 3h~4h 小时。冷却，取出坩锅。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℃ 马弗炉中，继续灰化如 1h~2h，至试样呈白灰状，冷却，取出，用适量硝酸溶液 (1+1) 溶解，转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤坩锅 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

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，参考条件见表 5-2。

表 5-2 石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	干燥温度 (°C/s)	灰化 (°C/s)	原子化 (°C/s)
铜	324.8	0.5	8~12	85~120/40~50	800/20~30	2350/4~5

6.3.2 标准曲线

吸取上面配制的铅标准系列 0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 μg/L 各 10 μl 和 5μl 磷酸二氢铵-硝酸钡溶液 (可根据所使用的仪器确定最佳进样量) 同时注入石墨炉，原子化后测得其吸光度值，以质量浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。

6.3.3 试样测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下，将空白溶液或试样溶液和 5μl 磷酸二氢铵-硝酸钡溶液 (可根据所使用的仪器确定最佳进样量)，同时注入石墨炉，原子化后测得其吸光度值，与标准系列比较定量。

5-2-7 结果计算与表示

试样中铜含量按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中：ω — 试样中铜的含量，mg/kg；

ρ — 试样溶液中铜的质量浓度，μg/L；

ρ_0 —空白溶液中铜的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —试样消化液的定容体积, ml ;

m —试样称样量, g ;

1000 —换算系数。

当铜含量 $\geq 1.00 \text{ mg/kg}$ 时, 计算结果保留三位有效数字; 当铜含量 $< 1.00 \text{ mg/kg}$ 时, 计算结果保留两位有效数字。

5-2-8 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》。

5-3 火焰原子吸收光谱法

5-3-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中铜的测定》(GB/T 5009.13-2017) 第二法编制。

5-3-2 适用范围

本方法规定了测定农产品中铜含量的火焰原子吸收光谱法。

本方法适用于农产品中铜含量的测定。当称样量为 0.5g , 定容体积为 10ml 时, 方法检出限为 0.2mg/kg , 定量限为 0.5 mg/kg 。

5-3-3 方法原理

试样消解处理后, 经火焰原子化, 在 283.3 nm 处测定吸光度。在一定浓度范围, 铜的吸光度值与铜含量成正比, 采用标准曲线法定量。

5-3-4 试剂和材料

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

4.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/ml}$ 。

4.2 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.76 \text{ g/ml}$ 。

4.3 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CAS 号 7758-99-8): 纯度 $>99.99\%$ 。

4.4 硝酸溶液 (5+95) 量取 50 ml 硝酸, 缓慢加入到 950mL 水中, 混匀。

4.5 硝酸溶液 (1+1): 量取 250 ml 硝酸, 缓慢加入到 250mL 水中, 混匀。

4.6 铜标准储备液（1000mg/L）：准确称取 1.5985g（精确至 0.0001g）五水硫酸铜，用少量硝酸溶液（1+9）溶解，移入 1000 ml 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铜标准溶液。

4.10 铜标准中间液（10.0mg/L）：准确吸取铜标准储备液（1000mg/L）1.0 ml 于 100ml 容量瓶中，加硝酸溶液（5+95）至刻度，混匀。

4.10 铜标准系列溶液：分别吸取铜标准中间液（10.0mg/L）0、1.00、2.00、4.00、8.00 和 10.0ml 于 100 ml 容量瓶中，加硝酸溶液（5+95）至刻度，混匀。此铜标准系列溶液的质量浓度分别为 0、0.100、0.200、0.400、0.800 和 1.00mg/L。

注：可根据仪器的灵敏度及样品中铜的实际含量确定标准系列溶液中的铜的质量浓度。

5-3-5 仪器和设备

注：所有玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需硝酸（1+5）浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用实验用水冲洗干净。

5.1 原子吸收光谱仪：配火焰原子化器，附铜空心阴极灯。

5.2 分析天平：感量 0.1mg 和 1 mg。

5.3 可调式电热炉。

5.4 可调式电热板。

5.5 微波消解系统：配聚四氟乙烯消解内罐。

5.6 恒温干燥箱。

5.7 压力消解罐：配聚四氟乙烯消解内罐。

5.8 马弗炉

5.9 一般实验室仪器

5-3-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 湿法消解

准确称取约 0.2~3 g（精确至 0.001g）样品于带刻度消化管中，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℃/0.5h~1h、升至 180℃

/2h~4h、升至 200℃~220℃)。若消化液呈棕褐色，再加少量硝酸，消解至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，取出消化管，冷却后用水定容至 25ml 或 50ml，混匀备用。同时做试剂空白。亦可采用锥形瓶，于可调式电热板上，按上述操作方法进行湿法消解。

6.2.2 微波消解

准确称取约 0.2~0.8 g (精确至 0.001g) 样品于微波消解罐中，加入 5ml 硝酸，按照微波消解的操作步骤消解试样，消解条件见表 5-3。冷却后取出消解罐，在电热板上 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。消解罐放冷后，将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

表 5-3 微波消解升温程序

步骤	设定温度 (°C)	升温时间 (min)	恒温时间 (min)
1	120	5	5
2	160	5	10
3	180	5	10

6.2.3 压力罐消解

准确称取约 0.2~1g (精确至 0.001g) 样品于消解内罐中，加入 5ml 硝酸，盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，于 140℃~160℃下保持 4h~5h。冷却后缓慢旋松外罐，取出消解内罐，放在可调式电热板上于 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。冷却后将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤内罐和内盖 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

6.2.4 干法灰化

准确称取约 0.5~5g (精确至 0.001g) 样品于坩锅中，小火加热，炭化至无烟，转移至马弗炉中，550℃灰化约 3h~4h 小时。冷却，取出坩锅。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℃马弗炉中，继续灰化如 1h~2h，至试样呈白灰状，冷却，取出，用适量硝酸溶液 (1+1) 溶解，转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤坩锅 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

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，参考条件见表 5-4。

表 5-4 火焰原子吸收光谱法仪器参考条件

元素	波长	狭缝	灯电流	燃烧头高度	空气流量	乙炔流量
----	----	----	-----	-------	------	------

	(nm)	(nm)	(mA)	(mm)	(L/min)	(L/min)
铜	324.8	0.5	8~12	6	9	2

6.3.2 标准曲线

吸取上面配制的铜标准系列 0、0.100、0.200、0.400、0.800 和 1.00mg/L 按质量浓度由低到高分别导入火焰原子化器，原子化后测得其吸光度值，以质量浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。

6.3.3 试样测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下，将空白溶液或试样溶液分别导入火焰原子化器，原子化后测得其吸光度值，与标准系列比较定量。

5-3-7 结果计算与表示

试样中铜含量按下式进行计算。

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

式中： ω —试样中铜的含量，mg/kg；

ρ —试样溶液中铜的质量浓度，mg/L；

ρ_0 —空白溶液中铜的质量浓度，mg/L；

V —试样消化液的定容体积，ml；

m —试样称样量，g；

当铜含量 ≥ 10.0 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字；当铜含量 < 10.0 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

5-3-8 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 10%。

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 总锌

6-1 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

6-2 火焰原子吸收光谱法

6-2-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中锌的测定》(GB 5009.14—2017) 第一法编制。

6-2-2 适用范围

本方法规定了测定农产品中锌含量的火焰原子吸收光谱法。

本方法适用于农产品中锌含量的测定，当称样量为 0.5g，定容体积为 25ml 时，方法检出限为 1 mg/kg，定量限为 3 mg/kg。

6-2-3 方法原理

试样经消解处理后，导入原子吸收分光光度计中，经火焰原子化以后，在 213.9 nm 处测定吸光度，在一定浓度范围内锌的吸光度与锌含量成正比，采用标准曲线法定量。

6-2-4 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 硝酸 (HNO₃)。

4.2 高氯酸 (HClO₄)。

4.3 硝酸溶液 (5+95) 量取 50 ml 硝酸，缓慢加入到 950ml 水中，混匀。

4.4 硝酸溶液 (1+1)：量取 250 ml 硝酸，缓慢加入到 250ml 水中，混匀。

4.5 氧化锌 (ZnO, CAS 号：1314-13-2)：纯度>99.99%。

4.6 锌标准储备液(1000mg/L)：准确称取 1.2447 g 氧化锌，加少量硝酸溶液(1+1)，加热溶解，冷却后将移入 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一定浓度的锌标准溶液。

4.7 锌标准中间液 (10.0mg/L)：准确吸取锌标准储备液 (1000 mg/L) 1.0 ml 于 100 ml 容量瓶中，加硝酸溶液 (5+95) 至刻度，混匀。

6-2-5 仪器和设备

注：所有玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需硝酸 (1+5) 浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用实验用水冲洗干净。

5.1 火焰原子吸收分光光度计：配火焰原子化器，附锌空心阴极灯。

5.2 分析天平：感量 0.1mg 和 1mg。

- 5.3 可调式电热炉。
- 5.4 可调式电热板。
- 5.5 微波消解系统：配聚四氟乙烯消解内罐。
- 5.6 压力消解罐：配聚四氟乙烯消解内罐。
- 5.7 恒温干燥箱。
- 5.8 马弗炉。
- 5.9 一般实验室仪器。

6-2-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 湿法消解

准确称取约 0.2~3 g（精确至 0.001g）样品于带刻度消化管中，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℃/0.5h~1h、升至 180℃/2h~4h、升至 200℃~220℃）。若消化液呈棕褐色，再加少量硝酸，消解至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，取出消化管，冷却后用水定容至 25ml 或 50ml，混匀备用。同时做试剂空白。亦可采用锥形瓶，于可调式电热板上，按上述操作方法进行湿法消解。

6.2.2 微波消解

准确称取约 0.2~0.8 g（精确至 0.001g）样品于微波消解罐中，加入 5ml 硝酸，按照微波消解的操作步骤消解试样，消解条件见表 6-1。冷却后取出消解罐，在电热板上于 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。消解罐放冷后，将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

表 6-1 微波消解升温程序

步骤	设定温度（℃）	升温时间（min）	恒温时间（min）
1	120	5	5
2	160	5	10
3	180	5	10

6.2.3 压力罐消解

准确称取约 0.2~1g (精确至 0.001g) 样品于消解内罐中, 加入 5ml 硝酸, 盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱, 于 140℃~160℃ 下保持 4h~5h。冷却后缓慢旋松外罐, 取出消解内罐, 放在可调式电热板上于 140℃~160℃ 赶酸至 1ml 左右。冷却后将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中, 用少量水洗涤内罐和内盖 2 次~3 次, 合并洗涤液于容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀备用。同时做试剂空白试验。

6.2.4 干法灰化

准确称取约 0.5~5g (精确至 0.001g) 样品于坩锅中, 小火加热, 炭化至无烟, 转移至马弗炉中, 550℃ 灰化约 3h~4h 小时。冷却, 取出坩锅。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℃ 马弗炉中, 继续灰化如 1h~2h, 至试样呈白灰状, 冷却, 取出, 用适量硝酸溶液 (1+1) 溶解, 转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中, 用少量水洗涤坩锅 2 次~3 次, 合并洗涤液于容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀备用。同时做试剂空白试验。

6.3 测定

6.3.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态, 参考条件见表 6-2。

表 6-2 火焰原子吸收光谱法仪器参考条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	燃烧头高度 (mm)	空气流量 (L/min)	乙炔流量 (L/min)
锌	213.9	0.2	3~5	3	9	2

6.3.2 标准曲线

分别准确吸取锌标准中间液 0、1.00、2.00、4.00、8.00 和 10.00ml 于 100 ml 容量瓶中, 加消解硝酸溶液 (5+95) 至刻度, 混匀。此锌标准系列溶液的质量浓度分别为 (各容量瓶中每毫升分别相当于) 0、0.1、0.2、0.4、0.8、和 1.0 mg/L。

注: 可根据仪器的灵敏度及样品中锌的实际含量确定标准系列中锌元素的质量浓度。

将锌标准系列溶液按质量浓度由低到高的顺序分导入火焰原子化器, 原子化后测其吸光度值, 以质量浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 建立标准曲线。

6.3.3 试样的测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下, 将空白溶液和试样溶液分别导入火焰原子化器, 原子化后测其吸光度, 以质量浓度为横坐标, 与标准系列比较定量。

6-2-7 结果计算与表示

试样中锌含量按下式进行计算。

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

式中： ω —试样中锌含量，mg/kg；
 ρ —试样溶液中锌的质量浓度，mg/L；
 ρ_0 —空白溶液中锌的质量浓度，mg/L；
 V —试样消化液的定容体积，mL。
 m —试样称样量，g；

当锌含量 ≥ 10.0 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字；当分析结果 < 10.0 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

6-2-8 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 10%。

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 总镍

7-1 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

7-2 石墨炉原子吸收光谱法

7-2-1 编制依据

本方法依据《食品安全国家标准 食品中镍的测定》(GB/T 5009.138-2017) 编制。

7-2-2 适用范围

本方法规定了农产品中镍含量测定的用石墨炉原子吸收光谱法。

本方法适用于农产品中镍的测定，以称样量 0.5 g，定容 10 ml 计算，方法检出限为 0.02 mg/kg，定量限为 0.05 mg/kg。

7-2-3 方法原理

试样经消化处理后，经石墨炉原子化后，在 232.0 nm 处测定吸光度，在一定浓度范围内镍的吸光度值与镍含量成正比，采用标准曲线法定量。

7-2-4 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml。

- 4.2 高氯酸(HClO₄): ρ=1.76 g/ml。
- 4.3 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄)。
- 4.4 硝酸钯[Pd(NO₃)₂]。
- 4.5 金属镍[Ni, CAS 号: 7440-02-0]: 纯度>99.99%。
- 4.6 硝酸溶液 (0.5mol/L): 吸取硝酸 3.2ml, 加水稀释至 100ml, 混匀。
- 4.7 硝酸溶液 (1+9): 量取 50 ml 硝酸, 缓慢加入到 450mL 水中, 混匀。
- 4.8 硝酸 (1 mol/L): 取 6.4 ml 硝酸加入 50 ml 水中, 稀释至 100 ml。
- 4.9 磷酸二氢铵-硝酸钯溶液: 称取 0.02g 硝酸钯, 分几次加少量硝酸溶液 (1+1) 溶解后, 再加入 2 g 磷酸二氢铵, 溶解后用硝酸溶液 (1+1) 定容至 100 ml, 混匀。
- 4.10 镍标准储备液 (1000mg/L): 准确称取 1g (精确至 0.0001g) 金属镍, 加入 30ml 硝酸溶液 (1+1), 加热溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。或购买经国家认证并授予标准物质证书的镍标准溶液。
- 4.11 镍标准中间液 (1.00mg/L): 准确吸取镍标准储备液 (1000mg/L) 0.1 ml 于 100 ml 容量瓶中, 加硝酸溶液 (0.5mol/L) 至刻度, 混匀。
- 4.10 镍标准系列溶液: 分别吸取镍标准中间液 (1.00mg/L) 0、0.500、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml 于 100 ml 容量瓶中, 加硝酸溶液 (0.5mol/L) 至刻度, 混匀。此镍标准系列溶液的质量浓度分别为 0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 和 50.0 μg/L。
- 注: 可根据仪器的灵敏度及样品中铅的实际含量确定标准系列溶液中的铅的质量浓度。

7-2-5 仪器和设备

注: 所有玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需硝酸 (1+5) 浸泡过夜, 用自来水反复冲洗, 最后用实验用水冲洗干净。

- 5.1 原子吸收光谱仪: 配石墨炉原子化器, 附镍空心阴极灯。
- 5.2 分析天平: 感量 0.1mg 和 1 mg。
- 5.3 可调式电热炉。
- 5.4 可调式电热板。。
- 5.5 微波消解系统: 配聚四氟乙烯消解内罐。
- 5.6 压力消解罐: 配聚四氟乙烯消解内罐。
- 5.7 恒温干燥箱。
- 5.8 马弗炉
- 5.9 一般实验室仪器

7-2-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 湿法消解

准确称取约 0.2~3 g（精确至 0.001g）样品于带刻度消化管中，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℃/0.5h~1h、升至 180℃/2h~4h、升至 200℃~220℃）。若消化液呈棕褐色，再加少量硝酸，消解至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，取出消化管，冷却后用水定容至 25ml 或 50ml，混匀备用。同时做试剂空白。亦可采用锥形瓶，于可调式电热板上，按上述操作方法进行湿法消解。

6.2.2 微波消解

准确称取约 0.2~0.8 g（精确至 0.001g）样品于微波消解罐中，加入 5ml 硝酸，按照微波消解的操作步骤消解试样，消解条件见表 7-1。冷却后取出消解罐，在电热板上于 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。消解罐放冷后，将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

表 7-1 微波消解升温程序

步骤	设定温度（℃）	升温时间（min）	恒温时间（min）
1	120	5	5
2	160	5	10
3	180	5	10

6.2.3 压力罐消解

准确称取约 0.2~1g（精确至 0.001g）样品于消解内罐中，加入 5ml 硝酸，盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，于 140℃~160℃下保持 4h~5h。冷却后缓慢旋松外罐，取出消解内罐，放在可调式电热板上于 140℃~160℃赶酸至 1ml 左右。冷却后将消化液转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤内罐和内盖 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

6.2.4 干法灰化

准确称取约 0.5~5g（精确至 0.001g）样品于坩锅中，小火加热，炭化至无烟，

转移至马弗炉中，550℃灰化约 3h~4h 小时。冷却，取出坩锅。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℃马弗炉中，继续灰化如 1h~2h，至试样呈白灰状，冷却，取出，用适量硝酸溶液（1+1）溶解，转移至 25ml 或 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤坩锅 2 次~3 次，合并洗涤液于容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验。

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，参考条件见表 7-2。

表 7-2 石墨炉推荐升温程序

步骤	程序	温度 (°C)	升温时间 (s)	保持 (s)	氩气流量 (L/min)
1	干燥	85	5	10	0.3
		120	5	20	0.3
2	灰化	400	10	10	0.3
		1000	10	10	0.3
3	原子化	2700	1	3	停气
4	净化	2750	1	4	0.3

6.3.2 标准曲线

吸取上面配制的镍标准系列 0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 和 50.0 μg/L 各 10 μl 和 5 μl 磷酸二氢铵-硝酸钡溶液（可根据所使用的仪器确定最佳进样量），同时注入石墨炉，原子化后测得其吸光度值，以质量浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。

6.3.3 试样测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下，将 10 μl 空白溶液或试样溶液和 5 μl 磷酸二氢铵-硝酸钡溶液（可根据所使用的仪器确定最佳进样量），同时注入石墨炉，取原子化后测得的吸光度值为纵坐标，质量浓度为横坐标，采用标准曲线法定量。

7-2-7 结果计算与表示

试样中镍含量按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中：ω — 试样中镍的含量，mg/kg；

ρ —试样溶液中镍的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —空白溶液中镍的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —试样消化液的定容体积, ml ;

m —试样称样量, g ;

1000 —换算系数。

当镍含量 $\geq 1.00 \text{ mg/kg}$ 时, 计算结果保留三位有效数字; 当镍含量 $< 1.00 \text{ mg/kg}$ 时, 计算结果保留两位有效数字。

7-2-8 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》。

8 总铬

8-1 电感耦合等离子体质谱法

同 1-1。

8-2 石墨炉原子吸收光谱法

8-2-1 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 5009.123-2014)编制。

8-2-2 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 0.5 g , 定容 10 ml 计算, 本方法检出限为 0.01 mg/kg , 定量限为 0.03 mg/kg 。

8-2-3 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 357.9 nm 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。

8-2-4 试剂和材料

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 50 ml 浓硝酸慢慢倒入 950 ml 水中，混匀。

4.2 硝酸 (HNO₃, 1+1):

量取 250 ml 浓硝酸慢慢倒入 250 ml 水中，混匀。

4.2 高氯酸(HClO₄): ρ=1.76 g/ml, 优级纯。

4.3 磷酸二氢铵溶液 (NH₄H₂PO₄, 20 g/L):

称取 2.0 g 磷酸二氢铵，溶于水中，并定容至 100 ml，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) 1.4135 g (精确至 0.0001 g) 溶于水中，移入 500 ml 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 1.000 mg 铬。或购买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 100 ng/ml。

8-2-5 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 1 mg。

5.9 一般实验室常用仪器设备。

8-2-6 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 取水稻或小麦样品，取可食部分，经高速粉碎机粉碎均匀，储于塑料瓶中。

6.2 样品消解

可根据实验室条件以及试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的消解方法及消解容器。

6.2.1 微波消解

准确称取试样 0.2~0.6 g (精确至 0.001 g), 于微波消解罐中, 加入 5 ml 浓硝酸, 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。冷却后取出消解罐, 在电热板上于 140~160℃赶酸至 0.5~1.0 ml, 消解罐放冷后, 将消化液移到 10 ml 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 微波消解参考条件

步骤	功率 (1200W) 变化 (%)	设定温度 (°C)	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 0.5~3 g (精确至 0.001 g), 于消化管中, 加入 10 ml 浓硝酸、0.5 ml 高氯酸(4.2), 在可调式电热炉上消解(参考条件: 120°C 保持 0.5~1 小时; 升温至 180°C 保持 2~4 小时, 升温至 200°C~220°C)。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 10 ml。同时做试剂空白试验。

6.2.3 高压消解

取试样 0.3~1 g (精确至 0.001 g), 于消解内罐中。加入 5.0 ml 浓硝酸轻轻摇匀, 盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱中, 于 140~160°C 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°C 赶酸至 0.5~1.0 ml, 冷却后将消解液移入 10 ml 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 0.5~3.0 g (精确至 0.001 g) 于坩锅中, 小火加热, 炭化至无烟, 转移至马弗炉中, 于 550°C 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°C 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 10 ml, 混匀。同时做试剂空白试验。

6.2.3 标准曲线

分别吸取铬标准使用液 (100 ng/ml) 0、0.500、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 25 ml 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、16.0 ng, 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 357.9 nm, 狭缝 0.2 nm, 灯电流 5~7 mA, 干燥 85~120°C, 40~50 s; 灰化 900°C, 20~30 s; 原子化 2700°C, 4~5 s。

背景校正：塞曼效应或氘灯。

6.3.2 标准溶液测定

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

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 μl（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，采用标准曲线法定量。

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

8-2-7 结果计算与表示

试样中镉含量按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中： ω —试样中铬含量，mg/kg；

ρ_1 —测定样液中铬的含量，μg/L；

ρ_0 —空白液中铬的含量，μg/L；

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。

8-2-8 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》。