

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/ T 166 — 2004

土壤环境监测技术规范

Technical specification for soil environmental monitoring

2004 - 12 - 09 发布

2004 - 12 - 09 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局
关于发布《地下水环境监测技术规范》等
五项环境保护行业标准的公告

环发〔2004〕169号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》“建立监测制度，制订监测规范”的规定，规范环境监测行为，提高环境监测质量，保护环境，保障人体健康，现批准《地下水环境监测技术规范》等五项国家环境保护行业标准，并予以发布。

标准编号、名称如下：

HJ/T 164—2004 地下水环境监测技术规范

HJ/T 165—2004 酸沉降监测技术规范

HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范

HJ/T 167—2004 室内环境空气质量监测技术规范

HJ/T 168—2004 环境监测分析方法标准制订技术导则

上述五项标准为推荐性标准，由中国环境科学出版社出版，自发布之日起实施。

特此公告。

2004年12月9日

前 言

根据《中华人民共和国环境保护法》第十一条“国务院环境保护行政主管部门建立监测制度、制定监测规范”的要求，制定本技术规范。

《土壤环境监测技术规范》主要由布点、样品采集、样品处理、样品测定、环境质量评价、质量保证及附录等部分构成。

在每个部分规范了土壤监测的步骤和技术要求，附录均为资料性附录。

本规范由国家环境保护总局科技标准司提出。

本规范由中国环境监测总站、南京市环境监测中心站起草。

本规范由中国环境监测总站负责解释。

本规范为首次发布，于2004年12月9日起实施。

目 次

1 范围	1
2 引用标准	1
3 术语和定义	1
4 采样准备	2
4.1 组织准备	2
4.2 资料收集	2
4.3 现场调查	3
4.4 采样器具准备	3
4.5 监测项目与频次	3
5 布点与样品数容量	3
5.1 “随机”和“等量”原则	3
5.2 布点方法	4
5.3 基础样品数量	4
5.4 布点数量	5
6 样品采集	5
6.1 区域环境背景土壤采样	5
6.2 农田土壤采样	8
6.3 建设项目土壤环境评价监测采样	8
6.4 城市土壤采样	10
6.5 污染事故监测土壤采样	10
7 样品流转	11
7.1 装运前核对	11
7.2 运输中防损	11
7.3 样品交接	11
8 样品制备	11
8.1 制样工作室要求	11
8.2 制样工具及容器	11
8.3 制样程序	11
9 样品保存	12
9.1 新鲜样品的保存	12
9.2 预留样品	13
9.3 分析取用后的剩余样品	13
9.4 保存时间	13
9.5 样品库要求	13
10 土壤分析测定	13
10.1 测定项目	13
10.2 样品处理	13
10.3 分析方法	14
11 分析记录与监测报告	15
11.1 分析记录	15
11.2 数据运算	15

HJ/T 166—2004

11.3 结果表示	15
11.4 监测报告	15
12 土壤环境质量评价	16
12.1 污染指数、超标率(倍数)评价	16
12.2 内梅罗污染指数评价	16
12.3 背景值及标准偏差评价	16
12.4 综合污染指数法	16
13 质量保证和质量控制	17
13.1 采样、制样质量控制	17
13.2 实验室质量控制	18
13.3 实验室间质量控制	20
13.4 土壤环境监测误差源剖析	20
13.5 测定不确定度	21
主要参考文献	21
附录 A(资料性附录) t 分布表	22
附录 B(资料性附录) 中国土壤分类	23
附录 C(资料性附录) 中国土壤水平分布	25
附录 D(资料性附录) 土壤样品预处理方法	28

土壤环境监测技术规范

1 范围

本规范规定了土壤环境监测的布点采样、样品制备、分析方法、结果表征、资料统计和质量评价等技术内容。

本规范适用于全国区域土壤背景、农田土壤环境、建设项目土壤环境评价、土壤污染事故等类型的监测。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过本规范中引用而构成本规范的条文。本规范出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 6266	土壤中氧化稀土总量的测定	对马尿酸偶氮氯磷分光光度法
GB 7859	森林土壤 pH 测定	
GB 8170	数值修约规则	
GB 10111	利用随机数骰子进行随机抽样的办法	
GB 13198	六种特定多环芳烃测定	高效液相色谱法
GB 15618	土壤环境质量标准	
GB/T 1.1	标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写规则	
GB/T 14550	土壤质量 六六六和滴滴涕的测定	气相色谱法
GB/T 17134	土壤质量 总砷的测定	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
GB/T 17135	土壤质量 总砷的测定	硼氢化钾-硝酸银分光光度法
GB/T 17136	土壤质量 总汞的测定	冷原子吸收分光光度法
GB/T 17137	土壤质量 总铬的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 17138	土壤质量 铜、锌的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 17140	土壤质量 铅、镉的测定	KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法
GB/T 17141	土壤质量 铅、镉的测定	石墨炉原子吸收分光光度法
JJF 1059	测量不确定度评定和表示	
NY/T 395	农田土壤环境质量监测技术规范	

3 术语和定义

本规范采用下列术语和定义：

3.1

土壤 soil

连续覆被于地球陆地表面具有肥力的疏松物质，是随着气候、生物、母质、地形和时间因素变化而变化的历史自然体。

3.2

土壤环境 soil environment

地球环境由岩石圈、水圈、土壤圈、生物圈和大气圈构成，土壤位于该系统的中心，既是各圈层相互作用的产物，又是各圈层物质循环与能量交换的枢纽。受自然和人为作用，内在或外显的土壤状

况称之为土壤环境。

3.3

土壤背景 soil background

区域内很少受人类活动影响和不受或未明显受现代工业污染与破坏的情况下，土壤原来固有的化学组成和元素含量水平。但实际上目前已经很难找到不受人类活动和污染影响的土壤，只能去找影响尽可能少的土壤。不同自然条件下发育的不同土类或同一种土类发育于不同的母质母岩区，其土壤环境背景值也有明显差异；即使是同一地点采集的样品，分析结果也不可能完全相同。因此，土壤环境背景值是统计性的。

3.4

农田土壤 soil in farmland

用于种植各种粮食作物、蔬菜、水果、纤维和糖料作物、油料作物及农区森林、花卉、药材、草料等作物的农业用地土壤。

3.5

监测单元 monitoring unit

按地形—成土母质—土壤类型—环境影响划分的监测区域范围。

3.6

土壤采样点 soil sampling point

监测单元内实施监测采样的地点。

3.7

土壤剖面 soil profile

按土壤特征，将表土竖直向下的土壤平面划分成的不同层面的取样区域，在各层中部位多点取样，等量混匀。或根据研究的目的采取不同层的土壤样品。

3.8

土壤混合样 soil mixture sample

在农田耕作层采集若干点的等量耕作层土壤并经混合均匀后的土壤样品，组成混合样的分点数要在5~20个。

3.9

监测类型 monitoring type

根据土壤监测目的，土壤环境监测有4种主要类型：区域土壤环境背景监测、农田土壤环境质量监测、建设项目土壤环境评价监测和土壤污染事故监测。

4 采样准备

4.1 组织准备

由具有野外调查经验且掌握土壤采样技术规程的专业技术人员组成采样组，采样前组织学习有关技术文件，了解监测技术规范。

4.2 资料收集

收集包括监测区域的交通图、土壤图、地质图、大比例尺地形图等资料，供制作采样工作图和标注采样点位用。

收集包括监测区域土类、成土母质等土壤信息资料。

收集工程建设或生产过程对土壤造成影响的环境研究资料。

收集造成土壤污染事故的主要污染物的毒性、稳定性以及如何消除等资料。

收集土壤历史资料和相应的法律（法规）。

收集监测区域工农业生产及排污、污灌、化肥农药施用情况资料。

收集监测区域气候资料（温度、降水量和蒸发量）、水文资料。

收集监测区域遥感与土壤利用及其演变过程方面的资料等。

4.3 现场调查

现场踏勘，将调查得到的信息进行整理和利用，丰富采样工作图的内容。

4.4 采样器具准备

4.4.1 工具类：铁锹、铁铲、圆状取土钻、螺旋取土钻、竹片以及适合特殊采样要求的工具等。

4.4.2 器材类：GPS、罗盘、照相机、胶卷、卷尺、铝盒、样品袋、样品箱等。

4.4.3 文具类：样品标签、采样记录表、铅笔、资料夹等。

4.4.4 安全防护用品：工作服、工作鞋、安全帽、药品箱等。

4.4.5 采样用车辆。

4.5 监测项目与频次

监测项目分常规项目、特定项目和选测项目；监测频次与其相应。

常规项目：原则上为 GB 15618《土壤环境质量标准》中所要求控制的污染物。

特定项目：GB 15618《土壤环境质量标准》中未要求控制的污染物，但根据当地环境污染状况，确认在土壤中积累较多、对环境危害较大、影响范围广、毒性较强的污染物，或者污染事故对土壤环境造成严重不良影响的物质，具体项目由各地自行确定。

选测项目：一般包括新纳入的在土壤中积累较少的污染物、由于环境污染导致土壤性状发生改变的土壤性状指标以及生态环境指标等，由各地自行选择测定。

土壤监测项目与监测频次见表 4-1。监测频次原则上按表 4-1 执行，常规项目可按当地实际适当降低监测频次，但不可低于 5 年 1 次，选测项目可按当地实际适当提高监测频次。

表 4-1 土壤监测项目与监测频次

项目类别		监测项目	监测频次
常规项目	基本项目	pH、阳离子交换量	每 3 年 1 次 农田在夏收或秋收后采样
	重点项目	镉、铬、汞、砷、铅、铜、锌、镍、六六六、滴滴涕	
特定项目（污染事故）		特征项目	及时采样，根据污染物变化趋势决定监测频次
选测项目	影响产量项目	全盐量、硼、氟、氮、磷、钾等	每 3 年监测 1 次 农田在夏收或秋收后采样
	污水灌溉项目	氰化物、六价铬、挥发酚、烷基汞、苯并 [a] 芘、有机质、硫化物、石油类等	
	POPs 与高毒类农药	苯、挥发性卤代烃、有机磷农药、PCB、PAH 等	
	其他项目	结合态铝（酸雨区）、硒、钒、氧化稀土总量、钼、铁、锰、镁、钙、钠、铝、硅、放射性比活度等	

5 布点与样品数容量

5.1 “随机”和“等量”原则

样品是由总体中随机采集的一些个体所组成，个体之间存在变异，因此样品与总体之间，既存在同质的“亲缘”关系，样品可作为总体的代表，但同时也存在着一定程度的异质性，差异愈小，样品的代表性愈好，反之亦然。为了达到采集的监测样品具有好的代表性，必须避免一切主观因素，使组成总体的个

体有同样的机会被选入样品,即组成样品的个体应当是随机地取自总体。另一方面,在一组需要相互之间进行比较的样品应当有同样的个体组成,否则样本大的个体所组成的样品,其代表性会大于样本少的个体组成的样品。所以“随机”和“等量”是决定样品具有同等代表性的重要条件。

5.2 布点方法

5.2.1 简单随机

将监测单元分成网格,每个网格编上号码,决定采样点样品数后,随机抽取规定的样品数的样品,其样本号码对应的网格号,即为采样点。随机数的获得可以利用掷骰子、抽签、查随机数表的方法。关于随机数骰子的使用方法可见 GB 10111《利用随机数骰子进行随机抽样的办法》。简单随机布点是一种完全不带主观限制条件的布点方法。

5.2.2 分块随机

根据收集的资料,如果监测区域内的土壤有明显的几种类型,则可将区域分成几块,每块内污染物较均匀,块间的差异较明显。将每块作为一个监测单元,在每个监测单元内再随机布点。在正确分块的前提下,分块布点的代表性比简单随机布点好,如果分块不正确,分块布点的效果可能会适得其反。

5.2.3 系统随机

将监测区域分成面积相等的几部分(网格划分),每网格内布设一采样点,这种布点称为系统随机布点。如果区域内土壤污染物含量变化较大,系统随机布点比简单随机布点所采样品的代表性要好。

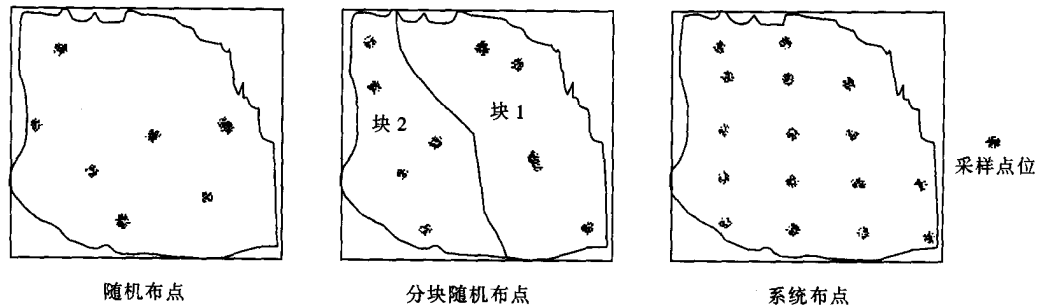


图 5-1 布点方式示意图

5.3 基础样品数量

5.3.1 由均方差和绝对偏差计算样品数

用下列公式可计算所需的样品数:

$$N = t^2 s^2 / D^2$$

式中: N ——样品数;

t ——选定置信水平(土壤环境监测一般选定为 95%)一定自由度下的 t 值(附录 A);

s^2 ——均方差,可从先前的其他研究或者从极差 R ($s^2 = (R/4)^2$) 估计;

D ——可接受的绝对偏差。

示例:

某地土壤多氯联苯(PCB)的浓度范围 0~13 mg/kg,若 95%置信度时平均值与真值的绝对偏差为 1.5 mg/kg, s 为 3.25 mg/kg,初选自由度为 10,则

$$N = (2.23)^2 (3.25)^2 / (1.5)^2 = 23$$

因为 23 比初选的 10 大得多,重新选择自由度查 t 值计算得:

$$N = (2.069)^2 (3.25)^2 / (1.5)^2 = 20$$

20 个土壤样品数较大,原因是其土壤 PCB 含量分布不均匀(0~13 mg/kg),要降低采样的样品数,就得牺牲监测结果的置信度(如从 95%降低到 90%),或放宽监测结果的置信距(如从 1.5 mg/kg 增加到 2.0 mg/kg)。

5.3.2 由变异系数和相对偏差计算样品数

$N = t^2 s^2 / D^2$ 可变为:

$$N = t^2 C_V^2 / m^2$$

式中: N ——样品数;

t ——选定置信水平(土壤环境监测一般选定为95%)一定自由度下的 t 值(附录A);

C_V ——变异系数(%),可从先前的其他研究资料中估计;

m ——可接受的相对偏差(%),土壤环境监测一般限定为20%~30%。

没有历史资料的地区、土壤变异程度不太大的地区,一般 C_V 可用10%~30%粗略估计,有效磷和有效钾变异系数 C_V 可取50%。

5.4 布点数量

土壤监测的布点数量要满足样本容量的基本要求,即上述由均方差和绝对偏差、变异系数和相对偏差计算样品数是样品数的下限数值,实际工作中土壤布点数量还要根据调查目的、调查精度和调查区域环境状况等因素确定。

一般要求每个监测单元最少设3个点。

区域土壤环境调查按调查的精度不同可从2.5 km、5 km、10 km、20 km、40 km中选择网距网格布点,区域内的网格结点数即为土壤采样点数量。

农田采集混合样的样点数量见“6.2.3.2 混合样”。

建设项目采样点数量见“6.3 建设项目土壤环境评价监测采样”。

城市土壤采样点数量见“6.4 城市土壤采样”。

土壤污染事故采样点数量见“6.5 污染事故监测土壤采样”。

6 样品采集

样品采集一般按3个阶段进行。

前期采样:根据背景资料与现场考察结果,采集一定数量的样品分析测定,用于初步验证污染物空间分异性和判断土壤污染程度,为制定监测方案(选择布点方式和确定监测项目及样品数量)提供依据,前期采样可与现场调查同时进行。

正式采样:按照监测方案,实施现场采样。

补充采样:正式采样测试后,发现布设的样点没有满足总体设计需要,则要进行增设采样点补充采样。

面积较小的土壤污染调查和突发性土壤污染事故调查可直接采样。

6.1 区域环境背景土壤采样

6.1.1 采样单元

采样单元的划分,全国土壤环境背景值监测一般以土类为主,省、自治区、直辖市的土壤环境背景值监测以土类和成土母岩类型为主,省级以下或条件许可或特别工作需要的土壤环境背景值监测可划分到亚类或土属。

6.1.2 样品数量

各采样单元中的样品数量应符合“5.3 基础样品数量”要求。

6.1.3 网格布点

网格间距 L 按下式计算:

$$L = (A/N)^{1/2}$$

式中: L ——网格间距;

A——采样单元面积；

N——采样点数（同“5.3 基础样品数量”）。

A 和 L 的量纲要相匹配，如 A 的单位是 km^2 ，则 L 的单位就为 km。根据实际情况可适当减小网格间距，适当调整网格的起始经纬度，避开过多网格落在道路或河流上，使样品更具代表性。

6.1.4 野外选点

首先采样点的自然景观应符合土壤环境背景值研究的要求。采样点选在被采土壤类型特征明显地方，地形相对平坦、稳定、植被良好的地点；坡脚、洼地等具有从属景观特征的地点不设采样点。城镇、住宅、道路、沟渠、粪坑、坟墓附近等处人为干扰大，失去土壤的代表性，不宜设采样点，采样点离铁路、公路至少 300 m 以上；采样点以剖面发育完整、层次较清楚、无侵入体为准，不在水流严重或表土被破坏处设采样点；选择不施或少施化肥、农药的地块作为采样点，以使样品点尽可能少受人为活动的影响；不在多种土类、多种母质母岩交错分布、面积较小的边缘地区布设采样点。

6.1.5 采样

采样点可采表层样或土壤剖面。一般监测采集表层土，采样深度 0~20 cm，特殊要求的监测（土壤背景、环评、污染事故等）必要时选择部分采样点采集剖面样品。剖面的规格一般为长 1.5 m，宽 0.8 m，深 1.2 m。挖掘土壤剖面要使观察面向阳，表土和底土分两侧放置。

一般每个剖面采集 A、B、C 三层土样。地下水位较高时，剖面挖至地下水出露时为止；山地丘陵土层较薄时，剖面挖至风化层。

对 B 层发育不完整（不发育）的山地土壤，只采 A、C 两层。

干旱地区剖面发育不完善的土壤，在表层 5~20 cm、心土层 50 cm、底土层 100 cm 左右采样。

水稻土按照 A 耕作层、P 犁底层、C 母质层（或 G 潜育层、W 潴育层）分层采样（图 6-1），对土层太薄的剖面，只采 A、C 两层（或 A、G 层或 A、W 层）。

对 A 层特别深厚、沉积层不甚发育、1 m 内见不到母质的土类剖面，按 A 层 5~20 cm、A/B 层 60~90 cm、B 层 100~200 cm 采集土壤。草甸土和潮土一般在 A 层 5~20 cm、 C_1 层（或 B 层）50 cm、 C_2 层 100~120 cm 处采样。

采样次序自下而上，先采剖面的底层样品，再采中层样品，最后采上层样品。测量重金属的样品尽量用竹片或竹刀去除与金属采样器接触的部分土壤，再用其取样。

剖面每层样品采集 1 kg 左右，装入样品袋，样品袋一般由棉布缝制而成，如潮湿样品可内衬塑料袋（供无机化合物测定）或将样品置于玻璃瓶内（供有机化合物测定）。采样的同时，由专人填写样品标签、采样记录；标签一式两份，一份放入袋中，一份系在袋口，标签上标注采样时间、地点、样品编号、监测项目、采样深度和经纬度。采样结束，需逐项检查采样记录、样袋标签和土壤样品，如有缺项和错误，及时补齐更正。将底土和表土按原层回填到采样坑中，方可离开现场，并在采样意图上标出采样地点，避免下次在相同处采集剖面样。

标签和采样记录格式见表 6-1、表 6-2 和图 6-2。

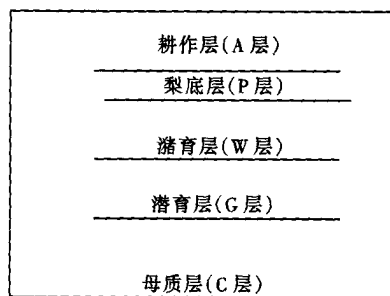


图 6-1 水稻土剖面示意图

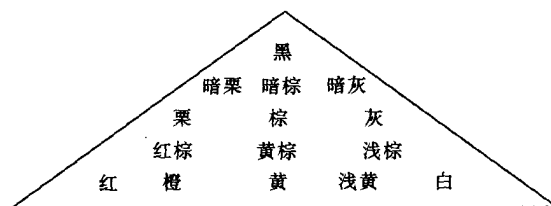


图 6-2 土壤颜色三角表

6.2 农田土壤采样

6.2.1 监测单元

土壤环境监测单元按土壤主要接纳污染物途径可划分为：

- (1) 大气污染型土壤监测单元；
- (2) 灌溉水污染型土壤监测单元；
- (3) 固体废物堆污染型土壤监测单元；
- (4) 农用固体废物污染型土壤监测单元；
- (5) 农用化学物质污染型土壤监测单元；
- (6) 综合污染型土壤监测单元（污染物主要来自上述两种以上途径）。

监测单元划分要参考土壤类型、农作物种类、耕作制度、商品生产基地、保护区类型、行政区等要素的差异，同一单元的差别应尽可能地缩小。

6.2.2 布点

根据调查目的、调查精度和调查区域环境状况等因素确定监测单元。部门专项农业产品生产土壤环境监测布点按其专项监测要求进行。

大气污染型土壤监测单元和固体废物堆污染型土壤监测单元以污染源为中心放射状布点，在主导风向和地表水的径流方向适当增加采样点（离污染源的距离远于其他点）；灌溉水污染监测单元、用固体废物污染型土壤监测单元和农用化学物质污染型土壤监测单元采用均匀布点；灌溉水污染监测单元采用按水流方向带状布点，采样点自纳污口起由密渐疏；综合污染型土壤监测单元布点采用综放射状、均匀、带状布点法。

6.2.3 样品采集

6.2.3.1 剖面样

特定的调查研究监测需了解污染物在土壤中的垂直分布时采集土壤剖面样，采样方法 6.1.5。

6.2.3.2 混合样

一般农田土壤环境监测采集耕作层土样，种植一般农作物采 0~20 cm，种植果林类农作物采 0~60 cm。为了保证样品的代表性，减低监测费用，采取采集混合样的方案。每个土壤单元设 3~7 个样区，单个采样区可以是自然分割的一个田块，也可以由多个田块所构成，其范围以 200 m×200 m 左右为宜。每个采样区的样品为农田土壤混合样。混合样的采集主要有 4 种方法（图 6-3）：

(1) 对角线法：适用于污灌农田土壤，对角线分 5 点，以这些点为采样分点；

(2) 梅花点法：适用于面积较小、地势平坦、土壤组成和受污染程度相对比较均匀的地块，设分点 5 个左右；

(3) 棋盘式法：适宜中等面积、地势平坦、土壤不够均匀的地块，设分点 10 个左右；受污灌农田垃圾等固体废物污染的土壤，分点应在 20 个以上；

(4) 蛇形法：适宜于面积较大、土壤不够均匀且地势不平坦的地块，设分点 15 个左右，多用农业污染型土壤。各分点混匀后用四分法取 1 kg 土样装入样品袋，多余部分弃去。样品标签和采样记录等要求同 6.1.5。

6.3 建设项目土壤环境评价监测采样

每 100 hm² 占地不少于 5 个且总数不少于 5 个采样点，其中小型建设项目设 1 个柱状样采样点，大中型建设项目不少于 3 个柱状样采样点，特大性建设项目或对土壤环境影响敏感的建设项

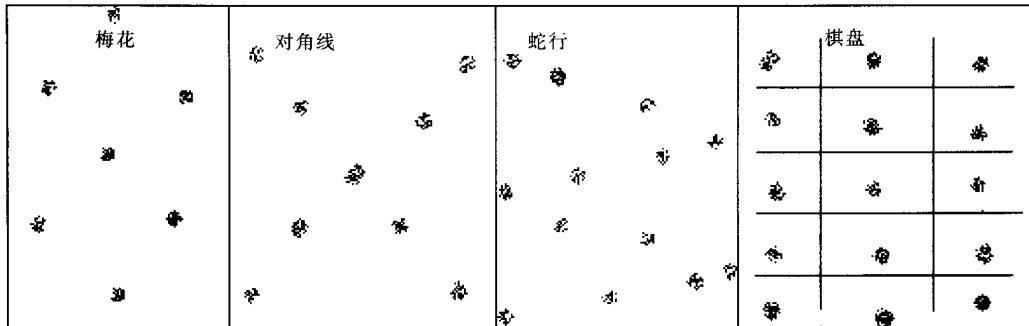


图 6-3 混合土壤采样点布设示意图

6.3.1 非机械干扰土

如果建设工程或生产没有翻动土层，表层土受污染的可能性最大，但不排除对中下层土壤的影响。生产或者将要生产导致的污染物，以工艺烟雾（尘）、污水、固体废物等形式污染周围土壤环境，采样点以污染源为中心放射状布设为主，在主导风向和地表水的径流方向适当增加采样点（离污染源的距离远于其他点）；以水污染型为主的土壤按水流方向带状布点，采样点自纳污口起由密渐疏；综合污染型土壤监测布点采用综合放射状、均匀、带状布点法。此类监测不采混合样，混合样虽然能降低监测费用，但损失了污染物空间分布的信息，不利于掌握工程及生产对土壤影响状况。

表层土样采集深度 0 ~ 20 cm；每个柱状样取样深度都为 100 cm，分取 3 个土样：表层样（0 ~ 20 cm），中层样（20 ~ 60 cm），深层样（60 ~ 100 cm）。

6.3.2 机械干扰土

由于建设工程或生产中，土层受到翻动影响，污染物在土壤纵向分布不同于非机械干扰土。采样点布设同 6.3.1。各点取 1 kg 装入样品袋，样品标签和采样记录等要求同 6.1.5。采样总深度由实际情况而定，一般同剖面样的采样深度，确定采样深度有 3 种方法可供参考。

6.3.2.1 随机深度采样

本方法适合土壤污染物水平方向变化不大的土壤监测单元，采样深度由下列公式计算：

$$\text{深度} = \text{剖面土壤总深} \times RN$$

式中 $RN = 0 \sim 1$ 之间的随机数。 RN 由随机数骰子法产生，GB 10111 推荐的随机数骰子是由均匀材料制成的正 20 面体，在 20 个面上，0 ~ 9 各数字都出现两次，使用时根据需产生的随机数的位数选取相应的骰子数，并规定好每种颜色的骰子各代表的位数。对于本规范用一个骰子，其出现的数字除以 10 即为 RN ，当骰子出现的数为 0 时规定此时的 RN 为 1。

示例：

土壤剖面深度（ H ）1.2 m，用一个骰子决定随机数。

若第一次掷骰子得随机数（ n_1 ）6，则

$$RN_1 = (n_1)/10 = 0.6$$

$$\text{采样深度}(H_1) = H \times RN_1 = 1.2 \times 0.6 = 0.72(\text{m})$$

即第一个点的采样深度离地面 0.72 m；

若第二次掷骰子得随机数（ n_2 ）3，则

$$RN_2 = (n_2)/10 = 0.3$$

$$\text{采样深度}(H_2) = H \times RN_2 = 1.2 \times 0.3 = 0.36(\text{m})$$

即第二个点的采样深度离地面 0.36 m；

若第三次掷骰子得随机数(n_3)8,同理可得第三个点的采样深度离地面 0.96 m;

若第四次掷骰子得随机数(n_4)0, 则

$RN_4 = 1$ (规定当随机数为0时 RN 取 1)

采样深度 (H_4) = $H \times RN_4 = 1.2 \times 1 = 1.2$ (m)

即第四个点的采样深度离地面 1.2 m;

以此类推, 直至决定所有点采样深度为止。

6.3.2.2 分层随机深度采样

本采样方法适合绝大多数的土壤采样, 土壤纵向(深度)分成三层, 每层采一样品, 每层的采样深度由下列公式计算:

$$\text{深度} = \text{每层土壤深} \times RN$$

式中 $RN = 0 \sim 1$ 之间的随机数, 取值方法同 6.3.2.1 中的 RN 取值。

6.3.2.3 规定深度采样

本采样适合预采样(为初步了解土壤污染随深度的变化, 制定土壤采样方案)和挥发性有机物的监测采样, 表层多采, 中下层等间距采样。

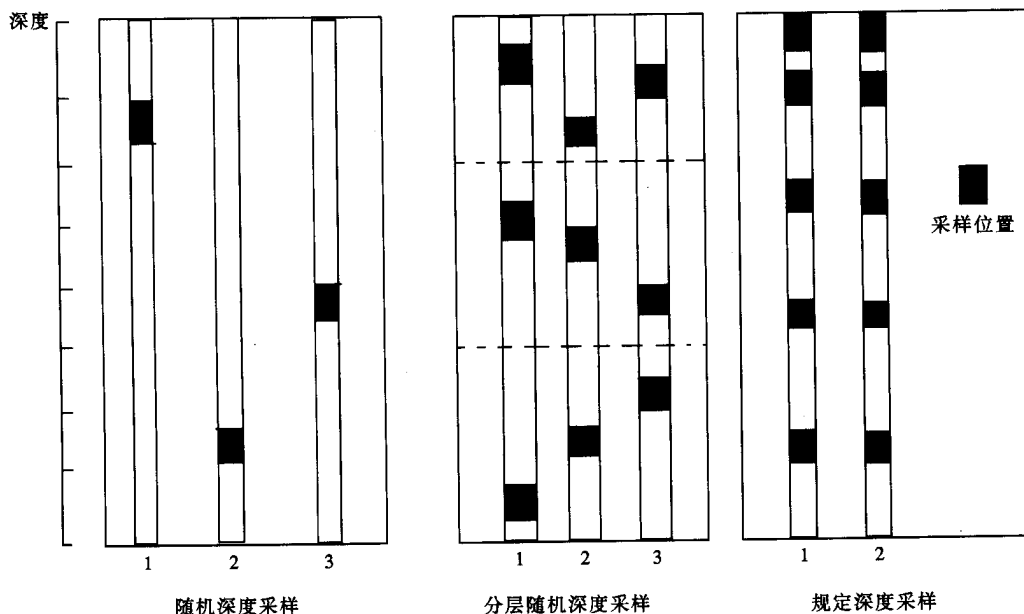


图 6-4 机械干扰土采样方式示意图

6.4 城市土壤采样

城市土壤是城市生态的重要组成部分, 虽然城市土壤不用于农业生产, 但其环境质量对城市生态系统影响极大。城区内大部分土壤被道路和建筑物覆盖, 只有小部分土壤栽植草木, 本规范中城市土壤主要是指后者, 由于其复杂性分两层采样, 上层(0~30 cm)可能是回填土或受人为影响大的部分, 另一层(30~60 cm)为人为影响相对较小部分。两层分别取样监测。

城市土壤监测点以网距 2 000 m 的网格布设为主, 功能区布点为辅, 每个网格设一个采样点。对于专项研究和调查的采样点可适当加密。

6.5 污染事故监测土壤采样

污染事故不可预料, 接到举报后立即组织采样。现场调查和观察, 取证土壤被污染时间, 根据污染物及其对土壤的影响确定监测项目, 尤其是污染事故的特征污染物是监测的重点。据污染物的颜

色、印渍和气味，以及结合考虑地势、风向等因素初步界定污染事故对土壤的污染范围。

如果是固体污染物抛洒污染型，等打扫后采集表层 5 cm 土样，采样点数不少于 3 个。

如果是液体倾翻污染型，污染物向低洼处流动的同时向深度方向渗透并向两侧横向方向扩散，每个点分层采样，事故发生点样品点较密，采样深度较深，离事故发生点相对远处样品点较疏，采样深度较浅。采样点不少于 5 个。

如果是爆炸污染型，以放射性同心圆方式布点，采样点不少于 5 个，爆炸中心采分层样，周围采表层土（0~20 cm）。

污染事故土壤监测要设定 2~3 个背景对照点，各点（层）取 1 kg 土样装入样品袋，有腐蚀性或要测定挥发性化合物，改用广口瓶装样。含易分解有机物的待测定样品，采集后置于低温（冰箱）中，直至运送、移交到分析室。

7 样品流转

7.1 装运前核对

在采样现场样品必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对，核对无误后分类装箱。

7.2 运输中防损

运输过程中严防样品的损失、混淆和玷污。对光敏感样品应有避光外包装。

7.3 样品交接

由专人将土壤样品送到实验室，送样者和接样者双方同时清点核实样品，并在样品交接单上签字确认，样品交接单由双方各存一份备查。

8 样品制备

8.1 制样工作室要求

分设风干室和磨样室。风干室朝南（严防阳光直射土样），通风良好，整洁，无尘，无易挥发性化学物质。

8.2 制样工具及容器

风干用白色搪瓷盘及木盘；

粗粉碎用木锤、木滚、木棒、有机玻璃棒、有机玻璃板、硬质木板、无色聚乙烯薄膜；

磨样用玛瑙研磨机（球磨机）或玛瑙研钵、白色瓷研钵；

过筛用尼龙筛，规格为 2~100 目；

装样用具塞磨口玻璃瓶、具塞无色聚乙烯塑料瓶或特制牛皮纸袋，规格视量而定。

8.3 制样程序

制样者与样品管理员同时核实清点、交接样品，在样品交接单上双方签字确认。

8.3.1 风干

在风干室将土样放置于风干盘中，摊成 2~3 cm 的薄层，适时地压碎、翻动，拣出碎石、沙砾、植物残体。

8.3.2 样品粗磨

在磨样室将风干的样品倒在有机玻璃板上，用木锤敲打，用木滚、木棒、有机玻璃棒再次压碎，拣出杂质，混匀，并用四分法取压碎样，过孔径 0.25 mm（20 目）尼龙筛。过筛后的样品全部置无色聚乙烯薄膜上，并充分搅拌混匀，再采用四分法取其两份，一份交样品库存放，另一份作样品的细磨用。粗磨样可直接用于土壤 pH、阳离子交换量、元素有效态含量等项目的分析。

8.3.3 样品细磨

用于细磨的样品再用四分法分成两份，一份研磨到全部过孔径 0.25 mm（60 目）筛，用于农药或土壤有机质、土壤全氮量等项目分析；另一份研磨到全部过孔径 0.15 mm（100 目）筛，用于土壤元

素全量分析。制样过程见图 8-1。

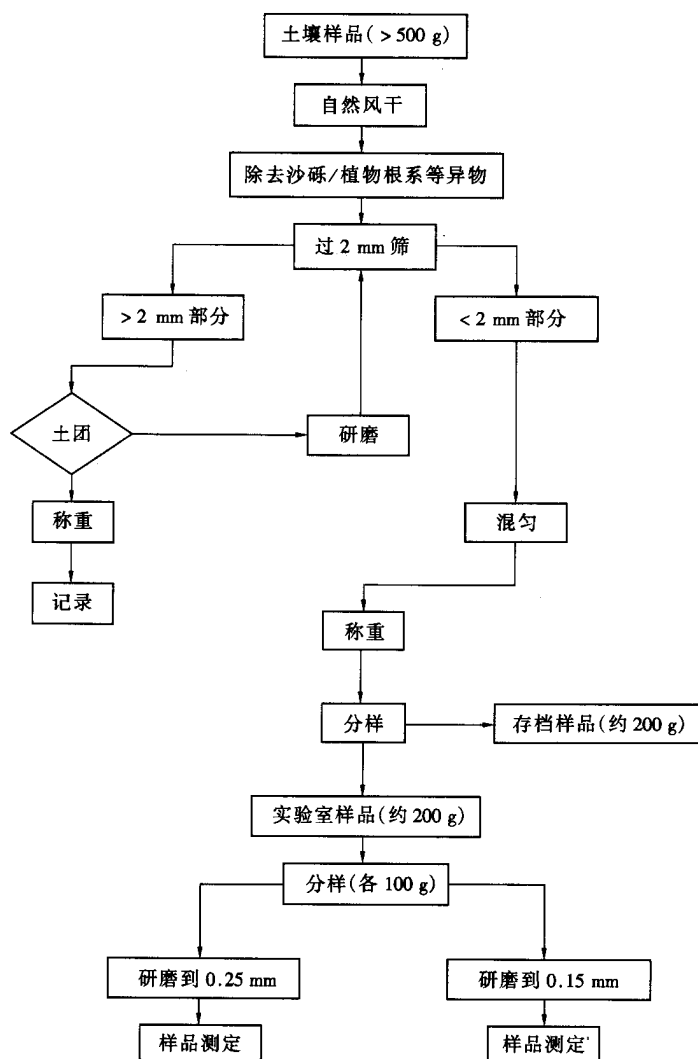


图 8-1 常规监测制样过程

8.3.4 样品分装

研磨混匀后的样品，分别装于样品袋或样品瓶，填写土壤标签一式两份，瓶内或袋内一份，瓶外或袋外贴一份。

8.3.5 注意事项

制样过程中采样时的土壤标签与土壤始终放在一起，严禁混错，样品名称和编码始终不变；

制样工具每处理一份样后要擦抹（洗）干净，严防交叉污染；

分析挥发性、半挥发性有机物或可萃取有机物无需上述制样，用新鲜样按特定的方法进行样品前处理。

9 样品保存

按样品名称、编号和粒径分类保存。

9.1 新鲜样品的保存

对于易分解或易挥发等不稳定组分的样品要采取低温保存的运输方法，并尽快送到实验室分析测试。测试项目需要新鲜样品的土样，采集后用可密封的聚乙烯或玻璃容器在 4℃ 以下避光保存，样品

要充满容器。避免用含有待测组分或对测试有干扰的材料制成的容器盛装保存样品，测定有机污染物用的土壤样品要选用玻璃容器保存。具体保存条件见表 9-1。

表 9-1 新鲜样品的保存条件和保存时间

测试项目	容器材质	温度/℃	可保存时间/d	备注
金属（汞和六价铬除外）	聚乙烯、玻璃	<4	180	
汞	玻璃	<4	28	
砷	聚乙烯、玻璃	<4	180	
六价铬	聚乙烯、玻璃	<4	1	
氰化物	聚乙烯、玻璃	<4	2	
挥发性有机物	玻璃（棕色）	<4	7	采样瓶装满装实并密封
半挥发性有机物	玻璃（棕色）	<4	10	采样瓶装满装实并密封
难挥发性有机物	玻璃（棕色）	<4	14	

9.2 预留样品

预留样品在样品库造册保存。

9.3 分析取用后的剩余样品

分析取用后的剩余样品，待测定全部完成数据报出后，也移交样品库保存。

9.4 保存时间

分析取用后的剩余样品一般保留半年，预留样品一般保留 2 年。特殊、珍稀、仲裁、有争议样品一般要永久保存。

新鲜土样保存时间见“9.1 新鲜样品的保存”。

9.5 样品库要求

保持干燥、通风、无阳光直射、无污染；要定期清理样品，防止霉变、鼠害及标签脱落。样品入库、领用和清理均需记录。

10 土壤分析测定

10.1 测定项目

分常规项目、特定项目和选测项目，见“4.5 监测项目与频次”。

10.2 样品处理

土壤与污染物种类繁多，不同的污染物在不同土壤中的样品处理方法及测定方法各异。同时要根据不同的监测要求和监测目的，选定样品处理方法。

仲裁监测必须选定《土壤环境质量标准》中选配的分析方法中规定的样品处理方法，其他类型的监测优先使用国家土壤测定标准，《土壤环境质量标准》中没有的项目或国家土壤测定方法标准暂缺项目则可使用等效测定方法中的样品处理方法。样品处理方法见“10.3 分析方法”，按选用的分析方法中规定进行样品处理。

由于土壤组成的复杂性和土壤物理化学性状（pH、Eh 等）差异，造成重金属及其他污染物在土壤环境中形态的复杂和多样性。金属不同形态，其生理活性和毒性均有差异，其中以有效态和交换态的活性、毒性最大，残留态的活性、毒性最小，而其他结合态的活性、毒性居中。部分形态分析的样品处理方法见附录 D。

一般区域背景值调查和《土壤环境质量标准》中重金属测定的是土壤中的重金属全量（除特殊说明，如六价铬），其测定土壤中金属全量的方法见相应的分析方法，其等效方法也可参见附录 D。测定土壤中有机物的样品处理方法见相应分析方法，原则性的处理方法参见附录 D。

10.3 分析方法

10.3.1 第一方法：标准方法(即仲裁方法)，按《土壤环境质量标准》中选配的分析方法(表 10-1)。

10.3.2 第二方法：由权威部门规定或推荐的方法。

10.3.3 第三方法：根据各地实情，自选等效方法，但应作标准样品验证或比对实验，其检出限、准确度、精密度不低于相应的通用方法要求水平或待测物准确定量的要求。

土壤监测项目与分析第一方法、第二方法和第三方法汇总见表 10-2。

表 10-1 土壤常规监测项目及分析方法

监测项目	监测仪器	监测方法	方法来源
镉	原子吸收光谱仪	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141—1997
	原子吸收光谱仪	KI-MIBK 萃取原子吸收分光光度法	GB/T 17140—1997
汞	测汞仪	冷原子吸收法	GB/T 17136—1997
砷	分光光度计	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB/T 17134—1997
	分光光度计	硼氢化钾-硝酸银分光光度法	GB/T 17135—1997
铜	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138—1997
铅	原子吸收光谱仪	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141—1997
	原子吸收光谱仪	KI-MIBK 萃取原子吸收分光光度法	GB/T 17140—1997
铬	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17137—1997
锌	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138—1997
镍	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17139—1997
六六六和滴滴涕	气相色谱仪	电子捕获气相色谱法	GB/T 14550—1993
六种多环芳烃	液相色谱仪	高效液相色谱法	GB 13198—91
稀土总量	分光光度计	对马尿酸偶氮氯磷分光光度法	GB 6262
pH	pH 计	森林土壤 pH 测定	GB 7859—87
阳离子交换量	滴定仪	乙酸铵法	①

注：①《土壤理化分析》，1978，中国科学院南京土壤研究所编，上海科技出版社。

表 10-2 土壤监测项目与分析方法

监测项目	推荐方法	等效方法
砷	COL	HG-AAS、HG-AFS、XRF
镉	GF-AAS	POL、ICP-MS
钴	AAS	GF-AAS、ICP-AES、ICP-MS
铬	AAS	GF-AAS、ICP-AES、XRF、ICP-MS
铜	AAS	GF-AAS、ICP-AES、XRF、ICP-MS
氟	ISE	
汞	HG-AAS	HG-AFS
锰	AAS	ICP-AES、INAA、ICP-MS
镍	AAS	GF-AAS、XRF、ICP-AES、ICP-MS
铅	GF-AAS	ICP-MS、XRF

续表

监测项目	推荐方法	等效方法
硒	HG-AAS	HG-AFS、DAN 荧光、GC
钒	COL	ICP-AES、XRF、INAA、ICP-MS
锌	AAS	ICP-AES、XRF、INAA、ICP-MS
硫	COL	ICP-AES、ICP-MS
pH	ISE	
有机质	VOL	
PCBs、PAHs	LC、GC	
阳离子交换量	VOL	
VOC	GC、GC-MS	
SVOC	GC、GC-MS	
除草剂和杀虫剂	GC、GC-MS、LC	
POPs	GC、GC-MS、LC、LC-MS	

注：ICP-AES：等离子发射光谱；XRF：X-荧光光谱分析；AAS：火焰原子吸收；GF-AAS：石墨炉原子吸收；HG-AAS：氢化物发生原子吸收法；HG-AFS：氢化物发生原子荧光法；POL：催化极谱法；ISE：选择性离子电极；VOL：容量法；POT：电位法；INAA：中子活化分析法；GC：气相色谱法；LC：液相色谱法；GC-MS：气相色谱-质谱联用法；COL：分光比色法；LC-MS：液相色谱-质谱联用法；ICP-MS：等离子体质谱联用法。

11 分析记录与监测报告

11.1 分析记录

分析记录一般要设计成记录本格式，页码、内容齐全，用碳素墨水笔填写详实，字迹要清楚，需要更正时，应在错误数据（文字）上划一横线，在其上方写上正确内容，并在所划横线上加盖修改者名章或者签字以示负责。

分析记录也可以设计成活页，随分析报告流转和保存，便于复核审查。

分析记录也可以是电子版本式的输出物（打印件）或存有其信息的磁盘、光盘等。

记录测量数据，要采用法定计量单位，只保留一位可疑数字，有效数字的位数应根据计量器具的精度及分析仪器的示值确定，不得随意增添或删除。

11.2 数据运算

有效数字的计算修约规则按 GB 8170 执行。采样、运输、储存、分析失误造成的离群数据应剔除。

11.3 结果表示

平行样的测定结果用平均数表示，一组测定数据用 Dixon 法、Grubbs 法检验剔除离群值后以平均值报出；低于分析方法检出限的测定结果以“未检出”报出，参加统计时按 1/2 最低检出限计算。

土壤样品测定一般保留 3 位有效数字，含量较低的镉和汞保留 2 位有效数字，并注明检出限数值。分析结果的精密度数据，一般只取 1 位有效数字，当测定数据很多时，可取 2 位有效数字。表示分析结果的有效数字的位数不可超过方法检出限的最低位数。

11.4 监测报告

报告名称，实验室名称，报告编号，报告每页和总页数标识，采样地点名称，采样时间、分析时间，检测方法，监测依据，评价标准，监测数据，单项评价，总体结论，监测仪器编号，检出限（未检出时需列出），采样点示意图，采样（委托）者，分析者，报告编制、复核、审核和签发者及时间

等内容。

12 土壤环境质量评价

土壤环境质量评价涉及评价因子、评价标准和评价模式。评价因子数量与项目类型取决于监测的目的和现实的经济和技术条件。评价标准常采用国家土壤环境质量标准、区域土壤背景值或部门（专业）土壤质量标准。评价模式常用污染指数法或者与其有关的评价方法。

12.1 污染指数、超标率（倍数）评价

土壤环境质量评价一般以单项污染指数为主，指数小污染轻，指数大污染则重。当区域内土壤环境质量作为一个整体与外区域进行比较或与历史资料进行比较时除用单项污染指数外，还常用综合污染指数。土壤由于地区背景差异较大，用土壤污染累积指数更能反映土壤的人为污染程度。土壤污染物分担率可评价确定土壤的主要污染项目，污染物分担率由大到小排序，污染物主次也同此序。除此之外，土壤污染超标倍数、样本超标率等统计量也能反映土壤的环境状况。污染指数和超标率等计算公式如下：

土壤单项污染指数 = 土壤污染物实测值 / 土壤污染物质量标准

土壤污染累积指数 = 土壤污染物实测值 / 污染物背景值

土壤污染物分担率(%) = (土壤某项污染指数 / 各项污染指数之和) × 100%

土壤污染超标倍数 = (土壤某污染物实测值 - 某污染物质量标准) / 某污染物质量标准

土壤污染样本超标率(%) = (土壤样本超标总数 / 监测样本总数) × 100%

12.2 内梅罗污染指数评价

内梅罗污染指数(P_N) = $\{[(PI_{均})^2 + (PI_{最大})^2] / 2\}^{1/2}$

式中： $PI_{均}$ 和 $PI_{最大}$ ——分别是平均单项污染指数和最大单项污染指数。

内梅罗指数反映了各污染物对土壤的作用，同时突出了高浓度污染物对土壤环境质量的影响，可按内梅罗污染指数划定污染等级。内梅罗指数土壤污染评价标准见表 12-1。

表 12-1 土壤内梅罗污染指数评价标准

等级	内梅罗污染指数	污染等级
I	$P_N \leq 0.7$	清洁（安全）
II	$0.7 < P_N \leq 1.0$	尚清洁（警戒线）
III	$1.0 < P_N \leq 2.0$	轻度污染
IV	$2.0 < P_N \leq 3.0$	中度污染
V	$P_N > 3.0$	重污染

12.3 背景值及标准偏差评价

用区域土壤环境背景值 (x) 95% 置信度的范围 ($x \pm 2s$) 来评价：

若土壤某元素监测值 $x_1 < x - 2s$ ，则该元素缺乏或属于低背景土壤；

若土壤某元素监测值在 $x \pm 2s$ ，则该元素含量正常；

若土壤某元素监测值 $x_1 > x + 2s$ ，则土壤已受该元素污染，或属于高背景土壤。

12.4 综合污染指数法

综合污染指数 (CPI) 包含了土壤元素背景值、土壤元素标准 (附录 B) 尺度因素和价态效应综合影响。其表达式：

$$CPI = X \cdot (1 + RPE) + Y \cdot DDMB / (Z \cdot DDSB)$$

式中：CPI——综合污染指数；

X、Y——分别为测量值超过标准值和背景值的数目；

- RPE*——相对污染当量；
DDMB——元素测定浓度偏离背景值的程度；
DDSB——土壤标准偏离背景值的程度；
Z——用作标准元素的数目。

主要有下列计算过程：

(1) 计算相对污染当量 (*RPE*)

$$RPE = \left[\sum_{i=1}^N (C_i/C_{is})^{1/n} \right] / N$$

- 式中：*N*——测定元素的数目；
C_i——测定元素 *i* 的浓度；
C_{is}——测定元素 *i* 的土壤标准值；
n——测定元素 *i* 的氧化数。

对于变价元素，应考虑价态与毒性的关系，在不同价态共存并同时用于评价时，应在计算中注意高低毒性价态的相互转换，以体现由价态不同所构成的风险差异性。

(2) 计算元素测定浓度偏离背景值的程度 (*DDMB*)

$$DDMB = \left[\sum_{i=1}^N C_i/C_{iB} \right]^{1/n} / N$$

- 式中：*C_{iB}*——元素 *i* 的背景值。
 其余符号同上。

(3) 计算土壤标准偏离背景值的程度 (*DDSB*)

$$DDSB = \left[\sum_{i=1}^N C_{is}/C_{iB} \right]^{1/n} / Z$$

- 式中：*Z*——用于评价元素的个数。
 其余符号的意义同上。

(4) 综合污染指数计算 (*CPI*)

(5) 评价

用 *CPI* 评价土壤环境质量指标体系见表 12-2。

表 12-2 综合污染指数 (*CPI*) 评价表

<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>CPI</i>	评 价
0	0	0	背景状态
0	≥1	0 < <i>CPI</i> < 1	未污染状态，数值大小表示偏离背景值相对程度
≥1	≥1	≥1	污染状态，数值越大表示污染程度相对越严重

(6) 污染表征

$${}_N T_{CPI}^X(a, b, c \dots)$$

- 式中：*X*——超过土壤标准的元素数目；
a、*b*、*c* 等——超标污染元素的名称；
N——测定元素的数目；
CPI——综合污染指数。

13 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制的目的是为了保证所产生的土壤环境质量监测资料具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性。质量控制涉及监测的全部过程。

13.1 采样、制样质量控制

布点方法及样品数量见“5 布点与样品数容量”。

样品采集及注意事项见“6 样品采集”。

样品流转见“7 样品流转”。

样品制备见“8 样品制备”。

样品保存见“9 样品保存”。

13.2 实验室质量控制

13.2.1 精密度控制

13.2.1.1 测定率

每批样品每个项目分析时均须做 20% 平行样品；当 5 个样品以下时，平行样不少于 1 个。

13.2.1.2 测定方式

由分析者自行编入明码平行样，或由质控员在采样现场或实验室编入密码平行样。

13.2.1.3 合格要求

平行双样测定结果的误差在允许误差范围之内者为合格。允许误差范围见表 13-1。对未列出允许误差的方法，当样品的均匀性和稳定性较好时，参考表 13-2 的规定。当平行双样测定合格率低于 95% 时，除对当批样品重新测定外再增加样品数 10% ~ 20% 的平行样，直至平行双样测定合格率大于 95%。

表 13-1 土壤监测平行双样测定值的精密度和准确度允许误差

监测项目	样品含量范围/ (mg/kg)	精 密 度		准 确 度			适用的分析方法
		室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)	室内相对误差 (%)	室间相对误差 (%)	
镉	< 0.1	± 35	± 40	75 ~ 110	± 35	± 40	原子吸收光谱法
	0.1 ~ 0.4	± 30	± 35	85 ~ 110	± 30	± 35	
	> 0.4	± 25	± 30	90 ~ 105	± 25	± 30	
汞	< 0.1	± 35	± 40	75 ~ 110	± 35	± 40	冷原子吸收法 原子荧光法
	0.1 ~ 0.4	± 30	± 35	85 ~ 110	± 30	± 35	
	> 0.4	± 25	± 30	90 ~ 105	± 25	± 30	
砷	< 10	± 20	± 30	85 ~ 105	± 20	± 30	原子荧光法 分光光度法
	10 ~ 20	± 15	± 25	90 ~ 105	± 15	± 25	
	> 20	± 15	± 20	90 ~ 105	± 15	± 20	
铜	< 20	± 20	± 30	85 ~ 105	± 20	± 30	原子吸收光谱法
	20 ~ 30	± 15	± 25	90 ~ 105	± 15	± 25	
	> 30	± 15	± 20	90 ~ 105	± 15	± 20	
铅	< 20	± 30	± 35	80 ~ 110	± 30	± 35	原子吸收光谱法
	20 ~ 40	± 25	± 30	85 ~ 110	± 25	± 30	
	> 40	± 20	± 25	90 ~ 105	± 20	± 25	
铬	< 50	± 25	± 30	85 ~ 110	± 25	± 30	原子吸收光谱法
	50 ~ 90	± 20	± 30	85 ~ 110	± 20	± 30	
	> 90	± 15	± 25	90 ~ 105	± 15	± 25	
锌	< 50	± 25	± 30	85 ~ 110	± 25	± 30	原子吸收光谱法
	50 ~ 90	± 20	± 30	85 ~ 110	± 20	± 30	
	> 90	± 15	± 25	90 ~ 105	± 15	± 25	
镍	< 20	± 30	± 35	80 ~ 110	± 30	± 35	原子吸收光谱法
	20 ~ 40	± 25	± 30	85 ~ 110	± 25	± 30	
	> 40	± 20	± 25	90 ~ 105	± 20	± 25	

表 13-2 土壤监测平行双样最大允许相对偏差

含量范围/ (mg/kg)	最大允许相对偏差 (%)	含量范围/ (mg/kg)	最大允许相对偏差 (%)
> 100	± 5	0.1 ~ 1.0	± 25
10 ~ 100	± 10		
1.0 ~ 10	± 20	< 0.1	± 30

13.2.2 准确度控制

13.2.2.1 使用标准物质或质控样品

例行分析中，每批要带测质控平行双样，在测定的精密度合格的前提下，质控样测定值必须落在质控样保证值（在 95% 的置信水平）范围之内，否则本批结果无效，需重新分析测定。

13.2.2.2 加标回收率的测定

当选测的项目无标准物质或质控样品时，可用加标回收实验来检查测定准确度。

加标率：在一批试样中，随机抽取 10% ~ 20% 试样进行加标回收测定。样品数不足 10 个时，适当增加加标比率。每批同类型试样中，加标试样不应少于 1 个。

加标量：加标量视被测组分含量而定，含量高的加入被测组分含量的 0.5 ~ 1.0 倍，含量低的加 2 ~ 3 倍，但加标后被测组分的总量不得超出方法的测定上限。加标浓度宜高，体积应小，不应超过原试样体积的 1%，否则需进行体积校正。

合格要求：加标回收率应在加标回收率允许范围之内。加标回收率允许范围见表 13-1。当加标回收合格率小于 70% 时，对不合格者重新进行回收率的测定，并另增加 10% ~ 20% 的试样作加标回收率测定，直至总合格率大于或等于 70%。

13.2.3 质量控制图

必测项目应作准确度质控图，用质控样的保证值 X 与标准偏差 S ，在 95% 的置信水平，以 X 作为中心线、 $X \pm 2S$ 作为上下警告线、 $X \pm 3S$ 作为上下控制线的基本数据，绘制准确度质控图，用于分析质量的自控。

每批所带质控样的测定值落在中心附近、上下警告线之内，则表示分析正常，此批样品测定结果可靠；如果测定值落在上下控制线之外，表示分析失控，测定结果不可信，检查原因，纠正后重新测定；如果测定值落在上下警告线和上下控制线之间，虽分析结果可接受，但有失控倾向，应予以注意。

13.2.4 土壤标准样品

土壤标准样品是直接用地壤样品或模拟土壤样品制得的一种固体物质。土壤标准样品具有良好的均匀性、稳定性和长期的可保存性。土壤标准物质可用于分析方法的验证和标准化，校正并标定分析测定仪器，评价测定方法的准确度和测试人员的技术水平，进行质量保证工作，实现各实验室内及实验室间、行业之间、国家之间数据可比性和一致性。

我国已经拥有多种类的土壤标准样品，如 ESS 系列和 GSS 系列等。使用土壤标准样品时，选择合适的标样，使标样的背景结构、组分、含量水平应尽可能与待测样品一致或近似。如果与标样在化学性质和基本组成差异很大，由于基体干扰，用土壤标样作为标定或校正仪器的标准，有可能产生一定的系统误差。

13.2.5 检测过程中受到干扰时的处理

检测过程中受到干扰时，按有关处理制度执行。一般要求如下：

停水、停电、停气等，凡影响到检测质量时，全部样品重新测定。

仪器发生故障时，可用相同等级并能满足检测要求的备用仪器重新测定。无备用仪器时，将仪器修复，重新检定合格后重测。

13.3 实验室间质量控制

参加实验室间比对和能力验证活动，确保实验室检测能力和水平，保证出具数据的可靠性和有效性。

13.4 土壤环境监测误差源剖析

土壤环境监测的误差由采样误差、制样误差和分析误差三部分组成。

13.4.1 采样误差 (SE)

13.4.1.1 基础误差 (FE)

由于土壤组成的不均匀性造成土壤监测的基础误差，该误差不能消除，但可通过研磨成小颗粒和混合均匀而减小。

13.4.1.2 分组和分割误差 (GE)

分组和分割误差来自土壤分布不均匀性，它与土壤组成、分组（监测单元）因素和分割（减少样品量）因素有关。

13.4.1.3 短距不均匀波动误差 (CE1)

此误差产生在采样时，由组成和分布不均匀复合而成，其误差呈随机和不连续性。

13.4.1.4 长距不均匀波动误差 (CE2)

此误差有区域趋势（倾向），呈连续和非随机特性。

13.4.1.5 期间不均匀波动误差 (CE3)

此误差呈循环和非随机性质，其绝大部分的影响来自季节性的降水。

13.4.1.6 连续选择误差 (CE)

连续选择误差由短距不均匀波动误差、长距不均匀波动误差和循环误差组成。

$$CE = CE1 + CE2 + CE3$$

或表示为 $CE = (FE + GE) + CE2 + CE3$

13.4.1.7 增加分界误差 (DE)

来自不正确地规定样品体积的边界形状。分界基于土壤沉积或影响土壤质量的污染物的维数，零维为影响土壤的污染物样品全部取样分析（分界误差为零）；一维分界定义为表层样品或减少体积后的表层样品；二维分界定义为上下分层，上下层间有显著差别；三维定义为纵向和横向均有差别。土壤环境采样以一维和二维采集方式为主，即采集土壤的表层样和柱状（剖面）样。三维采集在方法学上是一个难题，划分监测单元使三维问题转化成二维问题。增加分界误差是理念上的。

13.4.1.8 增加抽样误差 (EE)

由于理念上的增加分界误差的存在，同时实际采样时不能正确地抽样，便产生了增加抽样误差，该误差不是理念上的而是实际的。

13.4.2 制样误差 (PE)

来自研磨、筛分和贮存等制样过程中的误差，如样品间的交叉污染、待测组分的挥发损失、组分价态的变化、贮存样品容器对待测组分的吸附等。

13.4.3 分析误差 (AE)

此误差来自样品的再处理和实验室的测定误差。在规范管理的实验室内该误差主要是随机误差。

13.4.4 总误差 (TE)

综上所述，土壤监测误差可分为采样误差 (SE)、制样误差 (PE) 和分析误差 (AE) 三类，通常情况下 $SE > PE > AE$ ，总误差 (TE) 可表达为：

$$TE = SE + PE + AE$$

$$\text{或 } TE = (CE + DE + EE) + PE + AE$$

$$\text{即 } TE = [(FE + GE + CE2 + CE3) + DE + EE] + PE + AE$$

13.5 测定不确定度

一般土壤监测对测定不确定度不作要求，但如有必要仍需计算。土壤测定不确定度来源于称样、样品消化（或其他方式前处理）、样品稀释定容、稀释标准及由标准与测定仪器响应的拟合直线。对各个不确定度分量的计算合成得出被测土壤样品中测定组分的标准不确定度和扩展不确定度。测定不确定度的具体过程和方法见国家计量技术规范《测量不确定度评定和表示》（JJF 1059）。

主要参考文献

- [1] 熊毅. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1987, 2~19
- [2] 魏复盛. 土壤元素的近代分析. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 64~73
- [3] EPA. Preparation of soil sampling protocols: sampling techniques and strategies, section 2, 1992, 1~12
- [4] M.R. Carter. Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, 1993, 1~24
- [5] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解. 北京: 中国环境科学出版社, 1996, 66~69
- [6] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002, 1~45
- [7] 日本环境省. 土壤污染对策法施行规则. 平成 14 年, 1~25

附 录 A
(资料性附录)
t 分布表

df	置信度 (%)：1-a/双尾							
	20	40	60	80	90	95	98	99
	置信度 (%)：1-a/单尾							
	60	70	80	90	95	97.5	99	99.5
1	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.641
4	0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.064
5	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	0.259	0.539	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	0.258	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.386	2.528	2.845
21	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.045	2.467	2.763
29	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.042	2.462	2.756
30	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.021	2.457	2.750
40	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.000	2.423	2.704
60	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	1.980	2.390	2.660
120	0.254	0.526	0.845	1.289	1.658	1.960	2.358	2.617
∞	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645		2.326	2.576

附 录 B
(资料性附录)
中国土壤分类

中国土壤分类采用六级分类制，即土纲、土类、亚类、土属、土种和变种。前三级为高级分类单元，以土类为主；后三级为基层分类单元，以土种为主。土类是指在一定的生物气候条件、水文条件或耕作制度下形成的土壤类型。将成土过程有共性的土壤类型归成的类称为土纲。全国 40 多个土类归纳为 10 个土纲。

中国土壤分类表

土 纲	土 类	亚 类
铁铝土	砖红壤	砖红壤、暗色砖红壤、黄色砖红壤
	赤红壤	赤红壤、暗色赤红壤、黄色赤红壤、赤红壤性土
	红壤	红壤、暗红壤、黄红壤、褐红壤、红壤性土
	黄壤	黄壤、表潜黄壤、灰化黄壤、黄壤性土
淋溶土	黄棕壤	黄棕壤、黏盘黄棕壤
	棕壤	棕壤、白浆化棕壤、潮棕壤、棕壤性土
	暗棕壤	暗棕壤、草甸暗棕壤、潜育暗棕壤、白浆化暗棕壤
	灰黑土	淡灰黑土、暗灰黑土
	漂灰土	漂灰土、腐殖质淀积漂灰土、棕色针叶林土、棕色暗针叶林土
半淋溶土	燥红土	
	褐 土	褐土、淋溶褐土、石灰性褐土、潮褐土、褐土性土
	瘠 土	
	灰褐土	淋溶灰褐土、石灰性灰褐土
钙层土	黑垆土	黑垆土、黏化黑垆土、轻质黑垆土、黑麻垆土
	黑钙土	黑钙土、淋溶黑钙土、草甸黑钙土、表灰性黑钙土
	栗钙土	栗钙土、暗栗钙土、淡栗钙土、草甸栗钙土
	棕钙土	棕钙土、淡棕钙土、草甸棕钙土、松沙质原始棕钙土
	灰钙土	灰钙土、草甸灰钙土、灌溉灰钙土
石膏盐层土	灰漠土	灰漠土、龟裂灰漠土、盐化灰漠土、碱化灰漠土
	灰棕漠土	灰棕漠土、石膏灰棕漠土、碱化灰棕漠土
	棕漠土	棕漠土、石膏棕漠土、石膏盐棕漠土、龟裂棕漠土
半水成土	黑 土	黑土、草甸黑土、白浆化黑土、表潜黑土
	白浆土	白浆土、草甸白浆土、潜育白浆土
	潮 土	黄潮土、盐化潮土、碱化潮土、褐土化潮土、湿潮土、灰潮土
	砂姜黑土	砂姜黑土、盐化砂姜黑土、碱化砂姜黑土
	灌淤土	
	绿洲土	绿洲灰土、绿洲白土、绿洲潮土
水成土	草甸土	草甸土、暗草甸土、灰草甸土、林灌草甸土、盐化草甸土、碱化草甸土
	沼泽土	草甸沼泽土、腐殖质沼泽土、泥炭腐殖质沼泽土、泥炭沼泽土、泥炭土
	水稻土	淹育性(氧化型)水稻土、潜育性(氧化还原型)水稻土、潜育性(还原型)水稻土、漂洗型水稻土、沼泽型水稻土、盐渍型水稻土
盐碱土	盐 土	草甸盐土、滨海盐土、沼泽盐土、洪积盐土、残积盐土、碱化盐土
	碱 土	草甸碱土、草原碱土、龟裂碱土
岩成土	紫色土	
	石灰土	黑色石灰土、棕色石灰土、黄色石灰土、红色石灰土

续表

土 纲	土 类	亚 类
岩成土	磷质石灰土	磷质石灰土、硬盘磷质石灰土、潜育磷质石灰土、盐渍磷质石灰土
	黄绵土	
	风沙土	
	火山灰土	
高山土	山地草甸土	
	亚高山草甸土	亚高山草甸土、亚高山灌丛草甸土
	高山草甸土	
	亚高山草原土	亚高山草原土、亚高山草甸草原土
	高山草原土	高山草原土、高山草甸草原土
	亚高山漠土	
	高山漠土	
高山寒冻土		

附 录 C
(资料性附录)
中国土壤水平分布

中国土壤的水平地带性分布，在东部湿润、半湿润区域，表现为自南向北随气温带而变化的规律，热带为砖红壤，南亚热带为赤红壤，中亚热带为红壤和黄壤，北亚热带为黄棕壤，暖温带为棕壤和褐土，温带为暗棕壤，寒温带为漂灰土，其分布与纬度变化基本一致。中国北部干旱、半干旱区域，自东而西干燥度逐渐增加，土壤依次为暗棕壤、黑土、灰色森林土（灰黑土）、黑钙土、栗钙土、棕钙土、灰漠土、灰棕漠土，其分布与经度变化基本一致。

I. 富铝土区域

I₁ 砖红壤带

- I₁₍₁₎ 南海诸岛磷质石灰土区
- I₁₍₂₎ 琼南砖红壤、水稻土区
- I₁₍₃₎ 琼北、雷州半岛砖红壤、水稻土区
- I₁₍₄₎ 河口、西双版纳砖红壤、水稻土区

I₂ 赤红壤带

- I₂₍₁₎ 台湾中、北部山地丘陵赤红壤、水稻土区
- I₂₍₂₎ 华南低山丘陵赤红壤、水稻土区
- I₂₍₃₎ 珠江三角洲水稻土、赤红壤区
- I₂₍₄₎ 文山、德保石灰土、赤红壤区
- I₂₍₅₎ 横断山脉南段赤红壤、燥红壤区

I₃ 红壤、黄壤带

- I₃₍₁₎ 江南山地红壤、黄壤、水稻土区
- I₃₍₂₎ 桂中、黔南石灰区、红壤区
- I₃₍₃₎ 云南高原红壤、水稻土区
- I₃₍₄₎ 江南丘陵红壤、水稻土区
- I₃₍₅₎ 鄱阳湖平原水稻土区
- I₃₍₆₎ 洞庭湖平原水稻土区
- I₃₍₇₎ 四川盆地周围山地、贵州高原黄壤、石灰土、水稻土区
- I₃₍₈₎ 四川盆地紫色土、水稻土区
- I₃₍₉₎ 成都平原水稻土区
- I₃₍₁₀₎ 察隅、墨脱红壤、黄壤区

I₄ 黄棕壤带

- I₄₍₁₎ 长江下游平原水稻土区
- I₄₍₂₎ 江淮丘陵黄棕壤、水稻土区
- I₄₍₃₎ 大别山、大洪山黄棕壤、水稻土区
- I₄₍₅₎ 江汉平原水稻土、灰潮土区
- I₄₍₅₎ 壤阳谷地黄棕壤、水稻土区

I₄₍₆₎ 汉中、安康盆地黄棕壤区

II. 硅铝土区域

II₁ 棕壤、褐土、黑垆土

II₁₍₁₎ 辽东、山东半岛棕壤褐土区

II₁₍₂₎ 黄淮海平原潮土、盐碱土、砂姜黑土区

II₁₍₃₎ 辽河下游平原潮土区

II₁₍₄₎ 秦岭、伏牛山、南阳盆地黄棕壤、黄褐土区

II₁₍₅₎ 华北山地褐土、粗骨褐土山地棕壤土

II₁₍₆₎ 汾、渭谷地潮土、塋土、褐土区

II₁₍₇₎ 黄土高原黄绵土、褐垆土区

II₂ 暗棕壤、黑土、黑钙土带

II₂₍₁₎ 长白山暗棕壤、暗色草甸土、白浆土区

II₂₍₂₎ 兴安岭暗棕壤、黑土区

II₂₍₃₎ 三江平原暗色草甸土、白浆土、沼泽土区

II₂₍₄₎ 松辽平原东部黑土、白浆土区

II₂₍₅₎ 辽河下游平原灌淤土、风沙土区

II₂₍₆₎ 松辽平原西部黑钙土、暗色草甸土区

II₂₍₇₎ 大兴安岭西部黑钙土、暗栗钙土区

II₃ 漂灰土带

II₃₍₁₎ 大兴安岭北端漂灰土区

III. 干旱土区域

III₁ 栗钙土、棕钙土、灰钙土带

III₁₍₁₎ 内蒙古高原栗钙土、盐碱土、风沙土区

III₁₍₂₎ 阴山、贺兰山棕钙土、栗钙土、灰钙土区

III₁₍₃₎ 河套、银川平原灌淤土、盐碱土区

III₁₍₄₎ 鄂尔多斯高原风沙土、栗钙土、棕钙土区

III₁₍₅₎ 内蒙古高原西部灰钙土、黄绵土区

III₁₍₆₎ 青海高原东部灰钙土、栗钙土区

III₂ 灰棕漠土带

III₂₍₁₎ 阿拉善高原灰棕漠土、风沙土区

III₂₍₂₎ 准噶尔盆地风沙土、灰漠土、灰棕漠土区

III₂₍₃₎ 北疆山前伊宁盆地灰钙土、灰漠土、绿洲土、盐土区

III₂₍₄₎ 阿尔泰山灰黑土、亚高山草甸土区

III₂₍₅₎ 天山灰褐土、亚高山草甸土、棕钙土区

III₃ 棕漠土带

III₃₍₁₎ 河西走廊灰棕漠、绿洲土区

III₃₍₂₎ 祁连山及柴达木盆地高山草甸土、棕漠土、盐土区

III₃₍₃₎ 塔里木盆地、罗布泊棕漠土、风沙土区

Ⅲ₃₍₄₎ 塔里木盆地边缘绿洲土、棕钙土、盐土区

Ⅳ. 高山土区域

Ⅳ₁ 亚高山草甸带

Ⅳ₁₍₁₎ 松潘、马尔康高原高山草甸土、沼泽土区

Ⅳ₁₍₂₎ 甘孜、昌都高原亚高山草甸土、亚高山灌丛草甸土区

Ⅳ₂ 亚高山草原带

Ⅳ₂₍₁₎ 雅鲁藏布河谷山地灌丛草原土、亚高山草甸土区

Ⅳ₂₍₂₎ 中喜马拉雅山北侧亚高山草原土区

Ⅳ₂₍₃₎ 中喜马拉雅山北侧山地灌丛草原土、亚高山草甸土区

Ⅳ₃ 高山草甸土带

Ⅳ₄ 高山草原土带

Ⅳ₅ 高山漠土带

附录 D
(资料性附录)
土壤样品预处理方法

D.1 全分解方法**D.1.1 普通酸分解法**

准确称取 0.5 g (准确到 0.1 mg, 以下都与此相同) 风干土样于聚四氟乙烯坩埚中, 用几滴水润湿后, 加入 10 ml HCl ($\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$), 于电热板上低温加热, 蒸发至约剩 5 ml 时加入 15 ml HNO_3 ($\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$), 继续加热蒸至近黏稠状, 加入 10 ml HF ($\rho(\text{HF}) = 1.15 \text{ g/ml}$) 并继续加热, 为了达到良好的除硅效果应经常摇动坩埚。最后加入 5 ml HClO_4 ($\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{ g/ml}$), 并加热至白烟冒尽。对于含有机质较多的土样应在加入 HClO_4 之后加盖消解, 土壤分解物应呈白色或淡黄色 (含铁较高的土壤), 倾斜坩埚时呈不流动的黏稠状。用稀酸溶液冲洗内壁及坩埚盖, 温热溶解残渣, 冷却后, 定容至 100 ml 或 50 ml, 最终体积依待测成分的含量而定。

D.1.2 高压密闭分解法

称取 0.5 g 风干土样于内套聚四氟乙烯坩埚中, 加入少许水润湿试样, 再加入 HNO_3 ($\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$)、 HClO_4 ($\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{ g/ml}$) 各 5 ml, 摇匀后将坩埚放入不锈钢套筒中, 拧紧, 放在 180 °C 的烘箱中分解 2 h。取出, 冷却至室温后, 取出坩埚, 用水冲洗坩埚盖的内壁, 加入 3 ml HF ($\rho(\text{HF}) = 1.15 \text{ g/ml}$), 置于电热板上, 在 100 ~ 120 °C 加热除硅, 待坩埚内剩下约 2 ~ 3 ml 溶液时, 调高温度至 150 °C, 蒸至冒浓白烟后再缓缓蒸至近干, 按 1.1 同样操作定容后进行测定。

D.1.3 微波炉加热分解法

微波炉加热分解法是以被分解的土样及酸的混合液作为发热体, 从内部进行加热使试样受到分解的方法。目前报道的微波加热分解试样的方法, 有常压敞口分解和仅用厚壁聚四氟乙烯容器的密闭式分解法, 也有密闭加压分解法。这种方法以聚四氟乙烯密闭容器作内筒, 以能透过微波的材料如高强度聚合物树脂或聚丙烯树脂作外筒, 在该密封系统内分解试样能达到良好的分解效果。微波加热分解也可分为开放系统和密闭系统两种。开放系统可分解多量试样, 且可直接和流动系统相组合实现自动化, 但由于要排出酸蒸气, 所以分解时使用酸量较大, 易受外环境污染, 挥发性元素易造成损失, 费时间且难以分解多数试样。密闭系统的优点较多, 酸蒸气不会逸出, 仅用少量酸即可, 在分解少量试样时十分有效, 不受外部环境的污染。在分解试样时不用观察及特殊操作, 由于压力高, 所以分解试样很快, 不会受外筒金属的污染 (因为用树脂做外筒), 可同时分解大批量试样。其缺点是需要专门的分解器具, 不能分解量大的试样, 如果疏忽会有发生爆炸的危险。在进行土样的微波分解时, 无论使用开放系统或密闭系统, 一般使用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 等体系。当不使用 HF 时 (限于测定常量元素且称样量小于 0.1 g), 可将分解试样的溶液适当稀释后直接测定。若使用 HF 或 HClO_4 对待测微量元素有干扰时, 可将试样分解液蒸至近干, 酸化后稀释定容。

D.1.4 碱融法**D.1.4.1 碳酸钠熔融法 (适合测定氟、钼、钨)**

称取 0.500 0 ~ 1.000 0 g 风干土样放入预先用少量碳酸钠或氢氧化钠垫底的高铝坩埚中 (以充满坩埚底部为宜, 以防止熔融物黏底), 分次加入 1.5 ~ 3.0 g 碳酸钠, 并用圆头玻璃棒小心搅拌, 使与土样充分混匀, 再放入 0.5 ~ 1 g 碳酸钠, 使平铺在混合物表面, 盖好坩埚盖。移入马福炉中, 于 900 ~ 920 °C 熔融 0.5 h。自然冷却至 500 °C 左右时, 可稍打开炉门 (不可开缝过大, 否则高铝坩埚骤然冷却会开裂) 以加速冷却, 冷却至 60 ~ 80 °C 用水冲洗坩埚底部, 然后放入 250 ml 烧杯中, 加入

100 ml水，在电热板上加热浸提熔融物，用水及 HCl (1+1) 将坩埚及坩埚盖洗净取出，并小心用 HCl (1+1) 中和、酸化（注意盖好表面皿，以免大量 CO₂ 冒泡引起试样的溅失），待大量盐类溶解后，用中速滤纸过滤，用水及 5% HCl 洗净滤纸及其中的不溶物，定容待测。

D.1.4.2 碳酸锂-硼酸、石墨粉坩埚熔样法（适合铝、硅、钛、钙、镁、钾、钠等元素分析）

土壤矿质全量分析中土壤样品分解常用酸溶剂，酸溶剂一般用氢氟酸加氧化性酸分解样品，其优点是酸度小，适用于仪器分析测定，但对某些难熔矿物分解不完全，特别对铝、钛的测定结果会偏低，且不能测定硅（已被除去）。

碳酸锂-硼酸在石墨粉坩埚内熔样，再用超声波提取熔块，分析土壤中的常量元素，速度快，准确度高。

在 30 ml 瓷坩埚内充满石墨粉，置于 900 °C 高温电炉中灼烧半小时，取出冷却，用乳钵棒压一空穴。准确称取经 105 °C 烘干的土样 0.200 0 g 于定量滤纸上，与 1.5 g Li₂CO₃-H₃BO₃ (Li₂CO₃:H₃BO₃ = 1:2) 混合试剂均匀搅拌，捏成小团，放入瓷坩埚内石墨粉洞穴中，然后将坩埚放入已升温到 950 °C 的马福炉中，20 min 后取出，趁热将熔块投入盛有 100 ml 4% 硝酸溶液的 250 ml 烧杯中，立即于 250 W 功率清洗槽内超声（或用磁力搅拌），直到熔块完全溶解；将溶液转移到 200 ml 容量瓶中，并用 4% 硝酸定容。吸取 20 ml 上述样品液移入 25 ml 容量瓶中，并根据仪器的测量要求决定是否需要添加基体元素及添加浓度，最后用 4% 硝酸定容，用光谱仪进行多元素同时测定。

D.2 酸溶浸法

D.2.1 HCl-HNO₃ 溶浸法

准确称取 2.000 g 风干土样，加入 15 ml 的 HCl (1+1) 和 5 ml HNO₃ (ρ(HNO₃) = 1.42 g/ml)，振荡 30 min，过滤定容至 100 ml，用 ICP 法测定 P、Ca、Mg、K、Na、Fe、Al、Ti、Cu、Zn、Cd、Ni、Cr、Pb、Co、Mn、Mo、Ba、Sr 等。

或采用下述溶浸方法：准确称取 2.000 g 风干土样于烧杯中，加少量水润湿，加入 15 ml HCl (1+1) 和 5 ml HNO₃ (ρ(HNO₃) = 1.42 g/ml)。盖上表面皿于电热板上加热，待蒸发至约剩 5 ml，冷却，用水冲洗烧杯和表面皿，用中速滤纸过滤并定容至 100 ml，用原子吸收法或 ICP 法测定。

D.2.2 HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ 溶浸法

方法特点是 H₂SO₄、HClO₄ 沸点较高，能使大部分元素溶出，且加热过程中液面比较平静，没有迸溅的危险。但 Pb 等易与 SO₄²⁻ 形成难溶性盐类的元素，测定结果偏低。操作步骤是：准确称取 2.500 0 g 风干土样于烧杯中，用少许水润湿，加入 HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ 混合酸 (5+1+20) 12.5 ml，置于电热板上加热，当开始冒白烟后缓缓加热，并经常摇动烧杯，蒸发至近干。冷却，加入 5 ml HNO₃ (ρ(HNO₃) = 1.42 g/ml) 和 10 ml 水，加热溶解可溶性盐类，用中速滤纸过滤，定容至 100 ml，待测。

D.2.3 HNO₃ 溶浸法

准确称取 2.000 0 g 风干土样于烧杯中，加少量水润湿，加入 20 ml HNO₃ (ρ(HNO₃) = 1.42 g/ml)。盖上表面皿，置于电热板或砂浴上加热，若发生迸溅，可采用每加热 20 min 关闭电源 20 min 的间歇加热法。待蒸发至约剩 5 ml，冷却，用水冲洗烧杯壁和表面皿，经中速滤纸过滤，将滤液定容至 100 ml，待测。

D.2.4 Cd、Cu、As 等的 0.1 mol/L HCl 溶浸法

土壤中 Cd、Cu、As 的提取方法，其中 Cd、Cu 操作条件是：准确称取 10.000 0 g 风干土样于 100 ml 广口瓶中，加入 0.1 mol/L HCl 50.0 ml，在水平振荡器上振荡。振荡条件是温度 30 °C、振幅 5~10 cm、振荡频次 100~200 次/min，振荡 1 h。静置后，用倾斜法分离出上层清液，用干滤纸过滤，滤液经过适当稀释后用原子吸收法测定。

As 的操作条件是：准确称取 10.000 0 g 风干土样于 100 ml 广口瓶中，加入 0.1 mol/L HCl 50.0 ml，

在水平振荡器上振荡。振荡条件是温度 30 ℃、振幅 10 cm、振荡频次 100 次/min，振荡 30 min。用干滤纸过滤，取滤液进行测定。

除用 0.1 mol/L HCl 溶浸 Cd、Cu、As 以外，还可溶浸 Ni、Zn、Fe、Mn、Co 等重金属元素。0.1 mol/L HCl 溶浸法是目前使用最多的酸溶浸方法，此外也有使用 CO₂ 饱和的水、0.5 mol/L KCl-HAc (pH=3)、0.1 mol/L MgSO₄-H₂SO₄ 等酸性溶浸方法。

D.3 形态分析样品的处理方法

D.3.1 有效态的溶浸法

D.3.1.1 DTPA 浸提

DTPA (二乙三胺五乙酸) 浸提液可测定有效态 Cu、Zn、Fe 等。浸提液的配制：其成分为 0.005 mol/L DTPA-0.01 mol/L CaCl₂-0.1 mol/L TEA (三乙醇胺)。称取 1.967 g DTPA 溶于 14.92 g TEA 和少量水中，再将 1.47 g CaCl₂·2H₂O 溶于水，一并转入 1 000 ml 容量瓶中，加水至约 950 ml，用 6 mol/L HCl 调节 pH 至 7.30 (每升浸提液约需加 6 mol/L HCl 8.5 ml)，最后用水定容。贮存于塑料瓶中，几个月内不会变质。浸提手续：称取 25.00 g 风干过 20 目筛的土样放入 150 ml 硬质玻璃三角瓶中，加入 50.0 ml DTPA 浸提剂，在 25 ℃ 用水平振荡机振荡提取 2 h，干滤纸过滤，滤液用于分析。DTPA 浸提剂适用于石灰性土壤和中性土壤。

D.3.1.2 0.1 mol/L HCl 浸提

称取 10.00 g 风干过 20 目筛的土样放入 150 ml 硬质玻璃三角瓶中，加入 50.0 ml 1 mol/L HCl 浸提液，用水平振荡器振荡 1.5 h，干滤纸过滤，滤液用于分析。酸性土壤适合用 0.1 mol/L HCl 浸提。

D.3.1.3 水浸提

土壤中有效硼常用沸水浸提，操作步骤：准确称取 10.00 g 风干过 20 目筛的土样于 250 ml 或 300 ml 石英锥形瓶中，加入 20.0 ml 无硼水。连接回流冷却器后煮沸 5 min，立即停止加热并用冷却水冷却。冷却后加入 4 滴 0.5 mol/L CaCl₂ 溶液，移入离心管中，离心分离出清液备测。

关于有效态金属元素的浸提方法较多，例如：有效态 Mn 用 1 mol/L 乙酸铵-对苯二酚溶液浸提。有效态 Mo 用草酸-草酸铵 (24.9 g 草酸铵与 12.6 g 草酸溶解于 1 000 ml 水中) 溶液浸提，固液比为 1:10。硅用 pH 4.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液、0.02 mol/L H₂SO₄、0.025% 或 1% 的柠檬酸溶液浸提。酸性土壤中有效硫用 H₃PO₄-HAc 溶液浸提，中性或石灰性土壤中有有效硫用 0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液 (pH 8.5) 浸提。用 1 mol/L NH₄Ac 浸提土壤中有有效钙、镁、钾、钠以及用 0.03 mol/L NH₄F-0.025 mol/L HCl 或 0.5 mol/L NaHCO₃ 浸提土壤中有有效态磷等等。

D.3.2 碳酸盐结合态、铁-锰氧化结合态等形态的提取

D.3.2.1 可交换态

浸提方法是在 1 g 试样中加入 8 ml MgCl₂ 溶液 (1 mol/L MgCl₂, pH 7.0) 或者乙酸钠溶液 (1 mol/L NaAc, pH 8.2)，室温下振荡 1 h。

D.3.2.2 碳酸盐结合态

经 3.2.1 处理后的残余物在室温下用 8 ml 1 mol/L NaAc 浸提，在浸提前用乙酸把 pH 调至 5.0，连续振荡，直到估计所有提取的物质全部被浸出为止 (一般用 8 h 左右)。

D.3.2.3 铁锰氧化物结合态

浸提过程是在经 3.2.2 处理后的残余物中，加入 20 ml 0.3 mol/L Na₂S₂O₃-0.175 mol/L 柠檬酸钠 - 0.025 mol/L 柠檬酸混合液，或者用 0.04 mol/L NH₂OH·HCl 在 20% (体积分数) 乙酸中浸提。浸提温度为 96 ℃ ± 3 ℃，时间可自行估计，到完全浸提为止，一般在 4 h 以内。

D.3.2.4 有机结合态

在经 3.2.3 处理后的残余物中，加入 3 ml 0.02 mol/L HNO₃、5 ml 30% H₂O₂，然后用 HNO₃ 调节 pH 至 pH=2，将混合物加热至 85 ℃ ± 2 ℃，保温 2 h，并在加热中间振荡几次。再加入 3 ml 30% H₂O₂，

用 HNO_3 调至 $\text{pH}=2$ ，再将混合物在 $85\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 3 h，并间断地振荡。冷却后，加入 5 ml 3.2 mol/L 乙酸铵 20% (体积分数) HNO_3 溶液，稀释至 20 ml，振荡 30 min。

D.3.2.5 残余态

经 3.2.1~3.2.4 四部分提取之后，残余物中将包括原生及次生的矿物，它们除了主要组成元素之外，也会在其晶格内夹杂、包藏一些痕量元素，在天然条件下，这些元素不会在短期内溶出。残余态主要用 HF-HClO_4 分解，主要处理过程参见土壤全分解方法之普通酸分解法 (1.1)。

上述各形态的浸提都在 50 L 聚乙烯离心试管中进行，以减少固态物质的损失。在互相衔接的操作之间，用 10 000 r/min (12 000 g 重力加速度) 离心处理 30 min，用注射器吸出清液，分析痕量元素。残留物用 8 ml 去离子水洗涤，再离心 30 min，弃去洗涤液，洗涤水要尽量少用，以防止损失可溶性物质，特别是有机物的损失。离心效果对分离影响较大，要切实注意。

D.4 有机污染物的提取方法

D.4.1 常用有机溶剂

D.4.1.1 有机溶剂的选择原则

根据相似相溶的原理，尽量选择与待测物极性相近的有机溶剂作为提取剂。提取剂必须与样品能很好地分离，且不影响待测物的纯化与测定；不能与样品发生作用，毒性低、价格便宜；此外，还要求提取剂沸点范围在 $45\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 之间为好。

还要考虑溶剂对样品的渗透力，以便将土样中待测物充分提取出来。当单一溶剂不能成为理想的提取剂时，常用两种或两种以上不同极性的溶剂以不同的比例配成混合提取剂。

D.4.1.2 常用有机溶剂的极性

常用有机溶剂的极性由强到弱的顺序为：(水)；乙腈；甲醇；乙酸；乙醇；异丙醇；丙酮；二氧六环；正丁醇；正戊醇；乙酸乙酯；乙醚；硝基甲烷；二氯甲烷；苯；甲苯；二甲苯；四氯化碳；二硫化碳；环己烷；正己烷 (石油醚) 和正庚烷。

D.4.1.3 溶剂的纯化

纯化溶剂多用重蒸馏法。纯化后的溶剂是否符合要求，最常用的检查方法是将纯化后的溶剂浓缩 100 倍，再用与待测物检测相同的方法进行检测，无干扰即可。

D.4.2 有机污染物的提取

D.4.2.1 振荡提取

准确称取一定量的土样 (新鲜土样加 1~2 倍量的无水 Na_2SO_4 或 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 搅匀，放置 15~30 min，固化后研成细末)，转入标准口三角瓶中加入约 2 倍体积的提取剂振荡 30 min，静置分层或抽滤、离心分出提取液，样品再分别用 1 倍体积提取液提取 2 次，分出提取液，合并，待净化。

D.4.2.2 超声波提取

准确称取一定量的土样 (或取 30.0 g 新鲜土样加 30~60 g 无水 Na_2SO_4 混匀) 置于 400 ml 烧杯中，加入 60~100 ml 提取剂，超声振荡 3~5 min，真空过滤或离心分出提取液，固体物再用提取剂提取 2 次，分出提取液合并，待净化。

D.4.2.3 索氏提取

本法适用于从土壤中提取非挥发及半挥发有机污染物。

准确称取一定量土样或取新鲜土样 20.0 g 加入等量无水 Na_2SO_4 研磨均匀，转入滤纸筒中，再将滤纸筒置于索氏提取器中。在有 1~2 粒干净沸石的 150 ml 圆底烧瓶中加入 100 ml 提取剂，连接索氏提取器，加热回流 16~24 h 即可。

D.4.2.4 浸泡回流法

用于一些与土壤作用不大且不易挥发的有机物的提取。

D.4.2.5 其他方法

近年来，吹扫蒸馏法（用于提取易挥发性有机物）、超临界提取法（SFE）都发展很快。尤其是SFE法由于其快速、高效、安全性（不需任何有机溶剂），因而是具有很好发展前途的提取法。

D.4.3 提取液的净化

使待测组分与干扰物分离的过程为净化。当用有机溶剂提取样品时，一些干扰杂质可能与待测物一起被提取出，这些杂质若不除掉将会影响检测结果，甚至使定性定量无法进行，严重时还可使气相色谱的柱效减低、检测器玷污，因而提取液必须经过净化处理。净化的原则是尽量完全除去干扰物，而使待测物尽量少损失。常用的净化方法为：

D.4.3.1 液-液分配法

液-液分配的基本原理是在一组互不相溶的溶剂中溶解某一溶质成分，该溶质以一定的比例分配（溶解）在溶剂的两相中。通常把溶质在两相溶剂中的分配比称为分配系数。在同一组溶剂对中，不同的物质有不同的分配系数；在不同的溶剂对中，同一物质也有着不同的分配系数。利用物质和溶剂对之间存在的分配关系，选用适当的溶剂通过反复多次分配，便可使不同的物质分离，从而达到净化的目的，这就是液-液分配净化法。采用此法进行净化时一般可得较好的回收率，不过分配的次数须是多次方可完成。

液-液分配过程中若出现乳化现象，可采用如下方法进行破乳：①加入饱和硫酸钠水溶液，以其盐析作用而破乳；②加入硫酸（1+1），加入量从10 ml逐步增加，直到消除乳化层，此法只适于对酸稳定的化合物；③离心机离心分离。

液-液分配中常用的溶剂对有：乙腈-正己烷；N，N-二甲基甲酰胺（DMF）-正己烷；二甲亚砜-正己烷等。通常情况下正己烷可用廉价的石油醚（60~90℃）代替。

D.4.3.2 化学处理法

用化学处理法净化能有效地去除脂肪、色素等杂质。常用的化学处理法有酸处理法和碱处理法。

D.4.3.2.1 酸处理法

用浓硫酸或硫酸（1+1）：发烟硫酸直接与提取液（酸与提取液体积比1:10）在分液漏斗中振荡进行磺化，以除掉脂肪、色素等杂质。其净化原理是脂肪、色素中含有碳-碳双键，如脂肪中不饱和脂肪酸和叶绿素中含一双键的叶绿醇等，这些双键与浓硫酸作用时产生加成反应，所得的磺化产物溶于硫酸，这样便使杂质与待测物分离。

这种方法常用于强酸条件下稳定的有机物如有机氯农药的净化，而对于易分解的有机磷、氨基甲酸酯农药则不可使用。

D.4.3.2.2 碱处理法

一些耐碱的有机物如农药艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂可采用氢氧化钾-助滤剂柱代替皂化法。提取液经浓缩后通过柱净化，用石油醚洗脱，有很好的回收率。

D.4.3.3 吸附柱层析法

主要有氧化铝柱、弗罗里硅土柱、活性炭柱等。