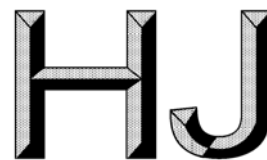


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

Soil and sediment-Determination of total beryllium-Furnace atomic absorption spectrometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	1
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废弃物处理.....	5
14 注意事项.....	5
附录 A（规范性附录）标准加入法.....	6
附录 B（资料性附录）标准加入法的适用性判断.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤、沉积物铍的监测方法，制订本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中铍的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：南京市环境监测中心站、江苏省理化分析测试中心、常州市环境监测中心、河南省环境监测中心、江苏省环境监测中心、天津市环境监测中心、广东省环境监测中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中所使用的铍标准溶液为有毒化学品，高氯酸、硝酸具有强氧化性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中铍的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中铍测定。当称取 0.2g（精确至 0.1mg）试样消解，定容至 50.0ml 时，本方法的检出限为 0.03mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

消解液 digestion solution

指将土壤、沉积物中的物质在酸系的作用下，使其从固相进入液相所形成的溶液。

4 方法原理

土壤或沉积物经消解后，注入石墨炉原子化器中，经过预设的干燥、灰化和原子化程序升温，铍化合物形成的铍基态原子对 234.9 nm 产生吸收，其吸收强度在一定范围内与铍浓度成正比，将试样的吸光度与标准溶液的吸光度进行比较，测定试液中铍的浓度，从而计算出土壤、沉积物中铍的含量。

5 干扰和消除

5.1 铁对铍的测定产生负干扰，当铁的浓度为 20mg/L 时，2.0μg/L 铍浓度下降 20%；镁对铍的测定产生正干扰，当镁的浓度为 75mg/L 时，2.0μg/L 铍浓度增加 13%。加入氯化钡或硝酸钡基体改进剂，铁的共存浓度可达 50mg/L，镁的共存浓度可达 100mg/L，同时方法灵敏度明显提高。

5.2 当样品基体成分复杂或者不明时，可采用标准加入法进行试样测定并计算结果，参见附录 A。标准加入法的适应性判断见附录 B。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子

水或同等纯度的水。

6.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

6.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

6.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF})=1.49\text{g/ml}$ ，优级纯。

6.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.68\text{g/ml}$ ，优级纯。

6.5 硝酸溶液：1+1，用(6.2)配制。

6.6 硝酸溶液：5+95，用(6.2)配制。

6.7 硝酸溶液：1+99，用(6.2)配制。

6.8 铍标准贮备液： $\rho(\text{Be})=100\text{mg/L}$ 。

使用市售的标准溶液；或准确称取 $1.966\text{g BeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，用少量水溶解后全量转移入 1000ml 容量瓶中，加入 10ml 硝酸(6.2)，用水定容至标线，摇匀。

6.9 铍标准中间液： $\rho(\text{Be})=1.0\text{mg/L}$ 。

准确吸取 1.0ml 铍标准贮备液(6.8)于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.7)定容至标线，摇匀。

6.10 铍标准使用液： $\rho(\text{Be})=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

准确吸取 1.0ml 标准贮备液(6.9)于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.7)定容至标线，摇匀。

6.11 氯化钯溶液， $\rho(\text{PdCl}_2)=10\text{g/L}$ 。

称取 1.70g 氯化钯，用硝酸溶液 (5+95) (6.6) 低温加热溶解，定容至 100ml。

6.12 硝酸钯溶液， $\rho[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]=10\text{g/L}$ 。

称取 2.50g 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，用硝酸溶液 (5+95) (6.6) 低温加热溶解，定容至 100ml。

7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

7.2 铍空心阴极灯。

7.3 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7.4 热解涂层石墨管。

7.5 微波消解装置。

7.6 电热板：具有温控功能。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166) 规定采集及保存土壤样品；参照《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3) 采集及保存沉积物样品。

8.2 试样的制备

8.2.1 电热板消解法

准确称取 0.1~0.3 g (精确至 0.1mg) 试样于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 10 ml 盐酸 (6.1)，于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，待蒸发至约剩 3

ml 左右时，然后加入 5 ml 硝酸（6.2），5 ml 氢氟酸（6.3），加盖后于电热板上中温加热 0.5~1h，开盖飞硅(电热板温度控制在 150℃)，加热除硅（为了达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚）。加入 2ml 高氯酸（6.4），再加盖中温加热 1h，然后开盖。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈不流动状态的液珠状（趁热观察）。视消解情况，可再补加 3 ml 硝酸（6.2），3 ml 氢氟酸（6.3），1ml 高氯酸（6.4），重复以上消解过程。取下坩埚稍冷，加入 1ml 硝酸溶液（6.5），温热溶解可溶性残渣，转移至 50 ml 容量瓶中，冷却后用水定容至标线，摇匀。

由于某些土壤和沉积物中有机质含量较高，应增加硝酸用量；在消解过程中，应注意观察，各种酸的用量和消解时间可视消解情况酌情增减；电热板温度不宜过高，防止聚四氟乙烯坩埚变形及样品蒸干。

8.2.2 微波消解法

准确称取试样 0.1~0.3g（精确至 0.1mg）于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸（6.2），2ml 盐酸（6.1），2~5 ml 氢氟酸（6.3），按照一定升温程序（表 1）进行消解，冷却后（或将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中）电热板加热飞硅，温度控制在 150℃，蒸至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入 1ml 硝酸溶液（6.5），温热溶解可溶性残渣，转移至 50 ml 容量瓶中，冷却后用水定容至标线，摇匀。

表 1 微波消解升温程序参考表

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
7	室温~120	3
5	120~160	3
5	160~190	25

8.2.3 试样的保存

消解后试样保存于聚乙烯瓶中，保证试样 pH<2。

8.3 试剂空白的制备

用去离子水代替试样，采用和试样制备相同的步骤和试剂，制备全程序试剂空白。

9 分析步骤

9.1 根据仪器说明书要求选择测量条件，参考测量条件见表 2。

表 2 仪器参考测量条件

元 素	Be
测定波长, nm	234.9
通带宽度, nm	0.5
干燥温度(°C)/时间(s)	85~120/55
灰化温度(°C)/时间(s)	1200~1400/10~15
原子化温度(°C)/时间(s)	2600/2.9

清除温度(°C)/时间(s)	2650/2
原子化阶段是否停气	是
氩气流速(ml/min)	300
进样量(μl)	20(自动进样器或手动进样)

9.2 校准曲线

准确移取铍标准使用液(6.10) 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00ml 于 10ml 容量瓶中, 向每个容量瓶中加入 1.0ml 氯化钡溶液(6.11)或硝酸钡溶液(6.12), 再用硝酸溶液(6.7)定容后摇匀。此标准系列含铍为 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 μg/L。然后按照仪器参考测量条件(9.1)由低到高顺次测定标准溶液系列的吸光度。

9.3 测定

按所选工作条件, 测定试剂空白和试样的吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得铍含量。如试样在测定前进行了稀释, 应将测定结果乘以相应的稀释倍数。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

土壤或沉积物样品中铍的含量 W (mg/kg) 按照公式(1)计算:

$$W = \frac{(C_1 - C_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \quad (1)$$

式中: W ——土壤或沉积物中铍质量浓度, mg/kg;

C_1 ——由校准曲线查得的试液中铍质量浓度, μg/L;

C_0 ——由校准曲线查得铍空白的浓度, μg/L;

V ——试液定容的体积, ml;

m ——称取试样的重量, g;

f ——试样中水分的含量, %。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/kg 时, 保留小数点后两位; 当测定结果大于等于 1.00 mg/kg 时, 保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

7 家实验室分别对实际土壤样品(黑钙土)和沉积物样品(松花江沉积物)进行统一测定 ($n=6$), 测定结果表明:

实验室内相对标准偏差范围分别为 2.8%~12%和 1.2%~9.1%;

实验室间相对标准偏差分别为 7.3%和 8.4%;

重复性限 (r) 分别为 0.465mg/kg 和 0.419 mg/kg;

再现性限 (R) 分别为 0.665 mg/kg和 0.736 mg/kg。

11.2 准确度

7家实验室分别对浓度为 $2.0\pm 0.4\text{mg/kg}$ 的土壤标准样品和浓度为 $1.8\pm 0.3\text{mg/kg}$ 的沉积物标准样品进行统一测定，相对误差分别为 $-18\%\sim 9.2\%$ 和 $-13\%\sim 13\%$ ；相对误差的平均值分别为 $(-5.7\%\pm 22\%)$ 和 $(0.8\%\pm 17.6\%)$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器设备

原子吸收分光光度计必须定期进行计量检定，以保证测试结果的准确性、精密度等指标符合要求。

12.2 实验环境

仪器工作环境的温度和湿度应符合仪器使用说明书中相关指标的要求。一般环境温度 $15\sim 35^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $45\%\sim 80\%$ 。

12.3 空白实验

每批样品至少要带2个全程序空白。

12.4 校准曲线

由于仪器状态、环境温度、湿度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每次测定应绘制校准曲线，其相关系数应大于0.999。

校准曲线测定完毕、每测10个样品和分析结束后，需测定校准空白和一个位于校准曲线中间范围的质控样，确保质控样测量值的变化不大于5%。

12.5 精密度控制

每批样品至少按10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于10时，应至少测定一个平行双样，测定结果的相对偏差一般应不大于20%。

12.6 准确度控制

每批样品至少按10%的比例随机插入土壤或沉积物标准样品进行测定，样品数量少于10时，应至少测定一个标准样品，以控制样品测定的准确性。

13 废弃物处理

实验中产生的废弃标准溶液、危险样品、废酸等废料应当回收，置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净，再用 $(1+4)$ 硝酸溶液浸泡24h，使用前再依次用

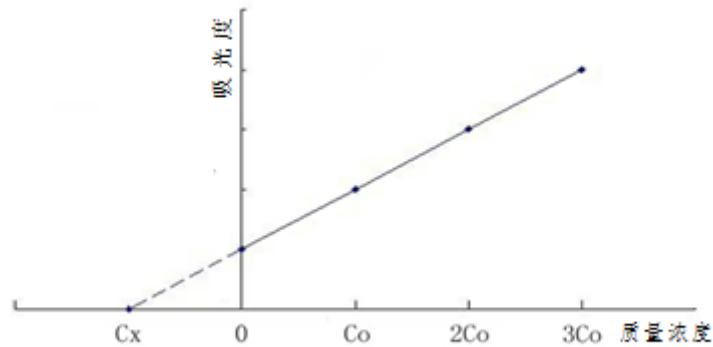
自来水、去离子水洗净。对于新器皿，应作相应的空白检查后方可使用。

14.2 对所有试剂均应做空白检查。配制标准溶液与样品应使用同一瓶试剂。

附录 A
(规范性附录)
标准加入法

A.1 校准曲线的绘制

分别量取四等份量待测试样（浓度为 C_x ），配制总体积相同的四份溶液。第一份不加标准溶液，第二、三、四份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，四份溶液的浓度分别为： C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 ；加入标准的最小浓度 $C_0 \approx 0.5C_x$ ，用空白溶液调零，在相同条件下依次测定四份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品的浓度。该方法只适用于浓度和吸光值呈线性的区域。标准加入法校准曲线示意图见附图 A.1。



附图 A.1 标准加入法校准曲线示意图

A.2 注意事项

A.2.1 加入标准溶液后所引起的体积误差不应超过 0.5%。

A.2.2 采用标准加入法只能消除基体效应带来的影响，不能消除背景吸收的影响。

附录 B

(资料性附录)

标准加入法的适用性判断

测定待测试样的吸光度为 A，从校正曲线上查得浓度为 x。再向待测试样中加入标准溶液，加标浓度为 s，测定其吸光度为 B，从校正曲线上查得浓度为 y。按照公式 (B.1) 计算待测试样的含量 c：

$$c = \left(\frac{s}{y-x} \right) \times x \quad (\text{B.1})$$

当存在基体效应时， $\frac{s}{y-x}$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法；当 $\frac{s}{y-x}$ 超出此范围时，

标准加入法不适用。