

附件 5

《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》
(征求意见稿)
编制说明

《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

编制组

二〇一三年三月

项目名称：土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：1067

承担单位：中国环境监测总站、南京市环境监测中心站

编制组主要成员：池 靖、任 兰、吴晓凤、米方卓、冯 丹、杨丽莉、
杜 青、夏 新、杨正标

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：雷晶

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 铍的环境危害	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
3 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	4
3.2 国内相关分析方法研究	5
3.3 与本方法标准的关系	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制修订的基本原则.....	6
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	6
4.3 标准制修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告	7
5.1 方法研究的目标.....	7
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	8
5.4 仪器和设备.....	8
5.5 样品.....	8
5.6 分析步骤.....	9
5.7 结果计算及表示.....	14
5.8 精密度和准确度.....	15
5.9 质量保证和质量控制.....	17
6 方法验证	18
6.1 方法验证方案.....	18
6.2 方法验证过程.....	19
6.3 方法验证结论.....	19
7 与开题报告的差异说明.....	19
8 参考文献	20
附件:	22

《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2009 年，环境保护部办公厅下发《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2009]221 号），下达了《土壤、沉积物 铍的测定 火焰原子吸收分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目，列入环境保护部 2009 年计划，项目统一编号为：1067。由中国环境监测总站负责（简称“总站”），南京市环境监测中心站（简称“南京市站”）协作共同承担本标准的制订工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

接到此项标准制订任务后，总站与南京市站立即成立了标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，开展了国内外相关标准、文献等资料收集，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准及排放标准。在整理借鉴的基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

2010 年 10 月 18 日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会，经过开题论证后，将标准的名称变更为《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证，编写标准征求意见稿和编制说明

编制组研究制订了标准方法的验证方案，并组织 7 家有资质的实验室进行了方法验证工作，于 2011 年 7 月收回了全部方法验证分报告。在此基础上，进行了方法验证数据的汇总和分析整理工作。于 2012 年 11 月编制完成了《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》标准文本（征求意见稿）、编制说明及方法验证报告。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 铍的环境危害

2.1.1 铍的基本理化性质

铍，原子序数 4，原子量 9.012，铍在元素周期表中位于第 2 周期第 II A 族。钢灰色金属，密度为 1.848g/cm^3 ，熔点 $1278\pm 5^\circ\text{C}$ ，沸点 2970°C ，质坚硬，电导率 $31.3\times 10^6\text{m}\cdot\Omega$ 。在空气中容易形成致密氧化膜保护层，故在空气中加热到赤红时也很稳定。铍有剧毒。不溶于冷水，微溶于热水，生成氢氧化铍和氢气，灼热的铍跟水蒸气反应生成氧化铍和氢气。可以跟卤素化合生成卤化物。可溶于稀盐酸、稀硫酸和氢氧化钾溶液并放出氢气。金属铍对于无氧的金属钠即使在较高的温度下，也有明显的抗腐蚀性。铍价态为正 2 价，可以形成聚合物以及具有显著热稳定性的一类共价化合物。

2.1.2 铍的环境危害

铍在自然界中含量为 6mg/kg 。铍的化学性质活泼，已发现的铍的同位素共有 8 种，包括铍 6，铍 7，铍 8，铍 9，铍 10，铍 11，铍 12，铍 14，其中只有铍 9 是稳定的，其他同位素都带有放射性。

铍的化合物如氧化铍、氟化铍、氯化铍、硫化铍、硝酸铍等对人体的毒性较大，而金属铍的毒性相对比较小些。铍进入人体后，难溶的氧化铍主要储存在肺部，可引起肺炎。可溶性的铍化合物主要储存在骨骼、肝脏、肾脏和淋巴结等处，它们可与血浆蛋白作用，生成蛋白复合物，引起脏器或组织的病变而致癌。铍从人体组织中排泄出去的速度极其缓慢。一般而言，可溶性铍的毒性大，难溶性的毒性小；静脉注入时毒性最大，呼吸道次之，经口及经皮毒性最小。因此 1990 年初，我国把铍及其化合物列为水中优先控制污染物黑名单。

铍的工业污染来源主要有冶炼、采矿、特种材料、工具和仪器生产的废水。每年由人类活动排入环境中的铍约 144 吨，其中：来自燃煤为 123 吨，约占 85.3%；来自燃油为 12 吨，约占 8.3%；来自铍及铍化合物生产和加工的为 9 吨，约占 6.3%。由矿物燃料带进环境中的铍比重虽大，却很分散，尚未形成公害。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 铍的环境质量标准与排放标准

铍的环境质量标准与排放标准见表 1。

表 1 铍的环境质量标准与排放标准一览表

标准代号	标准名称	排放限值	项目
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I 级≤0.00002 mg/L II 级≤0.0001 mg/L III 级≤0.0002 mg/L IV 级≤0.001 mg/L V 级>0.001 mg/L	铍
GB 5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	浸出液 0.02 mg/L	总铍
GB 8978-1996	污水综合排放标准	0.005 mg/L	总铍
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	日均值 0.002 mg/L	总铍
GB 16889-2008	生活垃圾填埋场污染控制标准	浸出液浓度 限值 0.02 mg/L	铍
GB 18598-2001	危险废物填埋污染控制标准	浸出浓度 0.2 mg/L 稳定化控制限值 0.2 mg/L	总铍
HJ 350-2007	展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）	标准限值 A 级 16 mg/kg B 级 410mg/kg	铍

2.2.2 环保工作的需要

随着工业化、城市化进程不断加快，我国土壤重金属污染问题愈来愈突出，污染所导致的严重环境危害事件时有发生，并呈逐步上升趋势。为适应环保工作新的需求，环保部已将本标准列入“十一五”国家环境保护标准规划。

由环保部牵头制定的《全国土壤环境保护“十二五”规划》已进入国务院审批程序。国务院总理温家宝 2012 年 10 月 31 日主持召开国务院常务会议，研究部署土壤环境保护和综合治理工作。会议提出，要将保护土壤环境、防治和减少土壤污染、保障农产品质量安全、建设良好人居环境作为当前和今后一个时期的主要目标，进一步摸清土壤环境质量状况，建立土壤环境质量调查、监测制度，构建土壤环境质量监测网，完善相关政策、法规和标准，实施“土壤环境保护工程”，加快形成国家土壤环境保护体系，逐步改善土壤环境质量。为了推进环境执法和监督管理科学化、法制化、规范化建设，制定一系列的土壤环境监测标准方法已刻不容缓。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

土壤、沉积物中待测物质的测定一般包括样品消解、试样的测定。土壤、沉积物前处理方法对测定结果的影响很大，不同的酸体系使试样的测定值有显著差异。样品消解各国均对应不同的方法标准。

EPA 3050B 方法^[12]是用酸溶沉积物、污泥和土壤样品，FLAA/ICP-ES法测定铜、铅、镉、铊等22个元素，GFAA/ICP-MS法测定砷、铍、铅、镉、铊等10个元素。样品用硝酸（及过氧化氢）低温回流消解，用于GFAA/ICP-MS法测定，而FLAA/ICP-ES测定的样品，除硝酸（及过氧化氢）外，还可加入一定量的盐酸。此消解方法也是该条件下的可溶解的金属元素。

EPA 3051A 方法^[13]是用微波酸溶沉积物、污泥、土壤和油脂类样品，FLAA、ICP-AES或ICP-MS测定其中21个元素。可作为3050方法的替代方法。样品在硝酸条件下微波加热，提取有效态元素。

EPA 3052 方法^[14]是用微波酸溶处理硅土和有机体类介质样品，样品在硝酸-盐酸-氢氟酸-（过氧化氢）条件下微波加热，FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS或其它检测技术测定其中砷、镉、铅、汞、铊等26个元素。

ISO 14869-1方法^[15]为四酸消解前处理方法(推荐测定方法有AAS、ICP-AES、ICP-MS)，与《区域地球化学勘查样品分析方法》^[2]前处理方法类似，仅多了灰化步骤，只是在其中所述及的元素中未包括铍。

铍的国外相关分析方法^{[7][8][9][10][11]}见表2。

表2 国外相关分析方法

方法出处	方法名称	介质
EPA METHOD 200.9 ^[9]	石墨炉原子吸收分光光度法	地下水、地表水、饮用水、雨水、工业废水、生活污水、土壤、沉积物
EPA METHOD 200.7 ^[10]	ICP-AES法	水和废水、固体废物等
EPA METHOD 200.8 ^[11]	ICP-MS法	地下水、地表水、饮用水、废水、土壤、污泥
EPA METHOD 210.2 ^[7]	石墨炉原子吸收分光光度法	水和废水、固体废物、土壤、沉积物
EPA METHOD 210.1 ^[8]	火焰原子吸收分光光度法	水和废水、固体废物、土壤、沉积物

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内研究测定水质、土壤、空气中铍含量的方法主要有：分光光度法、等离子发射光谱法及等离子质谱法、石墨炉原子吸收分光光度法、火焰原子吸收分光光度法等。上述方法方法中，分光光度法是比较传统的分析方法，所用试剂较多，操作繁琐，分析速度慢；等离子发射光谱法及等离子质谱法虽灵敏度高，但由于仪器设备昂贵且运行成本相对较高，普及率不高。原子吸收分光光度仪器价格较低，维护费用少，仪器应用普遍，普及率高，研究报道较多的是石墨炉原子吸收分光光度法测定铍，灵敏度高、检出限低；用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度法测定铍的报道较少。

土壤、沉积物中铍的测定国内尚无标准方法，但对其的研究从未间断，研究报道较多的是石墨炉原子吸收分光光度法测定铍，该方法虽已被广泛应用，但目前还不是标准分析方法。当前，对于铍的测定分析，原子吸收等仪器法的应用较传统化学法普及。

土壤消解国内一般采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系，也有用硝酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸、硝酸-过氧化氢^{[18][19][20][21]}体系消解处理样品。而在《区域地球化学勘查样品分析方法》^[2]中水系沉积物和土壤试样多元素分析时，样品的前处理多用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系。

微波消解法是近年来应用较为普遍的土壤前处理方法，同传统的电热板加热方法相比，该方法大大缩短了溶样时间，提高了分析速度；同时试剂使用量少，空白值低，避免了元素和样品的沾污。国内有关铍测定方法^{[2][3]}见表3。

表3 国内相关分析方法

方法出处	方法名称	介质
《区域地球化学勘查样品分析方法》 ^[2]	ICP-AES ICP-MS	土壤/沉积物
《土壤和固体废弃物监测分析及技术》 ^[3]	石墨炉原子吸收法 铍试剂III光度法	土壤
生活饮用水标准检验方法 金属指标 GB 5750.6-2006	桑色素荧光分光光度法 无火焰原子吸收分光光度法 ICP-AES ICP-MS	饮用水、 水源地
水质 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 HJ/T 59-2000	石墨炉原子吸收分光光度法	地表水、污水

3.3 与本方法标准的关系

根据我国环境监测站技术装备水平和铍在土壤和沉积物中的含量,采用石墨炉原子吸收法,制定出符合我国环境保护工作要求的标准分析方法。

3.3.1 消解方法

EPA 3050B^[12]方法是一种非完全的样品消解方法,本标准中测定的是土壤和沉积物中的总铍。因此本标准电热板消解以《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)^[16]和《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)^[17]的样品前处理方法为基础,采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混酸体系全消解的方法。

对于微波消解,采用《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》(征求意见稿)制定的硝酸-盐酸-氢氟酸混酸体系,此方法与 EPA 3052^[14]方法类似。

3.3.2 分析方法

国内石墨炉原子吸收法测定铍的标准方法只涉及地表水、饮用水,本标准方法以 EPA 200.9^[9]为基础。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)要求制订本标准,本着有的放矢,内容准确,数据真实,言简意赅,方案可操作性强的原则制订本标准。

- (1) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求;
- (2) 本方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求;
- (3) 本方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本方法适用于土壤和沉积物中铍的测定。

本方法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。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准制订的技术路线见图 1。

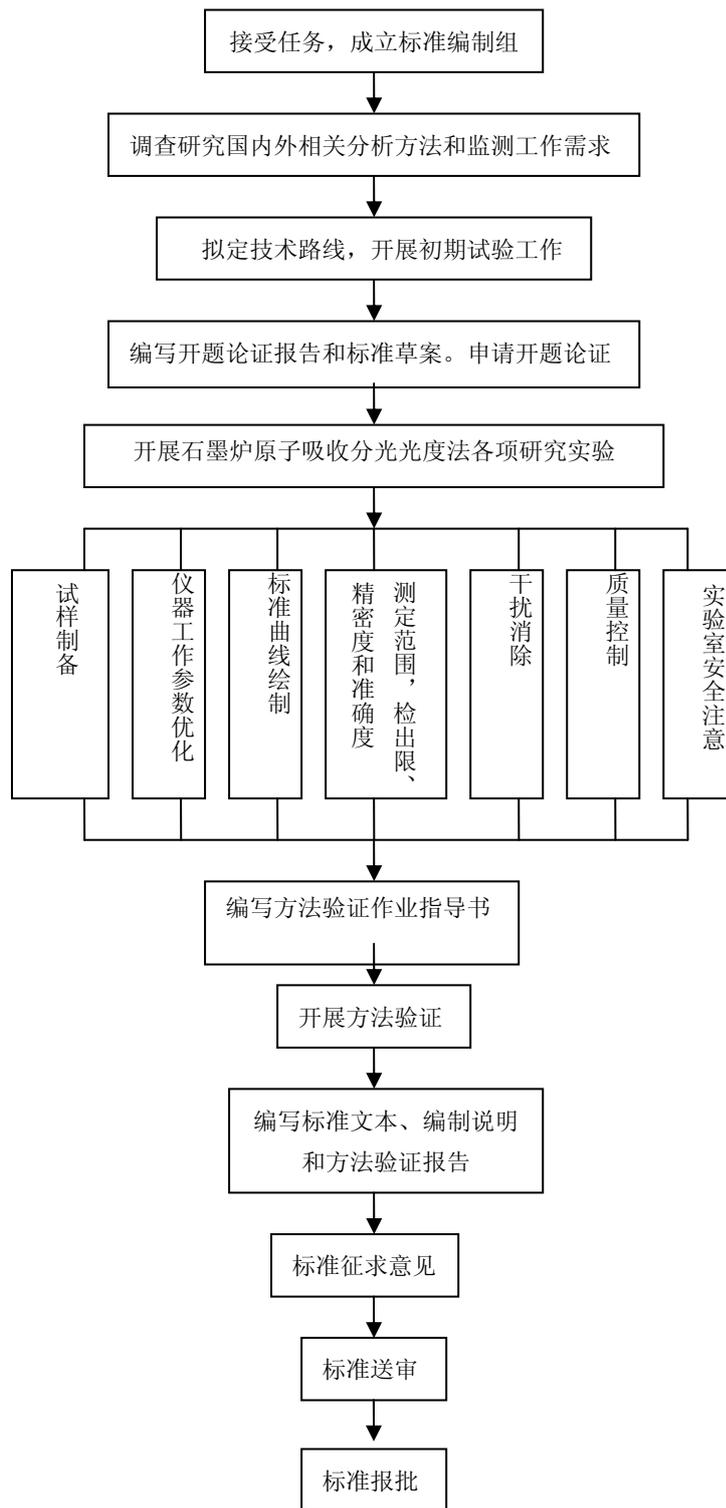


图 1 本标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 研究建立土壤和沉积物中铍含量的石墨炉原子吸收分光光度法。

(2) 标准内容包含详细的适用对象、详细操作步骤和注意事项，涵盖相关质量标准中规定的铍，方法检出限、精密度、准确度能满足相关标准的要求。

5.2 方法原理

土壤、沉积物经电热板或微波消解后，用石墨炉原子吸收分光光度计测定试液中铍的浓度，计算出土壤、沉积物中铍的含量。

5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，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。

5.3.1 消解用酸：盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸，均为优级纯。

5.3.2 基体改进剂：氯化钡溶液或硝酸钡溶液。

5.4 仪器和设备

5.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

5.4.2 铍空心阴极灯。

5.4.3 氩气，纯度 99.999%。

5.4.4 热解涂层石墨管。

5.4.5 微波消解装置。

5.4.6 电热板：具有温控功能。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[22]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 17378.3-2007)^[23]采集及保存沉积物样品。

5.5.2 试样制备

5.5.2.1 试样制备参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)进行风干、粗磨、细磨至过孔径 0.15mm(100 目)筛。

5.5.2.2 消解液制备

电热板消解法：

参照《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)和《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)的样品前处理方法，采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混酸体系全消解的方法消解土壤和沉积物。

准确称取试样 0.1~0.3g (精确至 0.1mg) 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入

10 ml 盐酸，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 时，然后加入 5 ml 硝酸, 5ml 氢氟酸，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)后加入 2ml 高氯酸，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, 3 ml 氢氟酸, 1 ml 高氯酸，重复以上消解过程。取下坩埚稍冷，加入 1ml (1+1) 硝酸溶液，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。

注：由于沉积物和有的土壤中有机质含量较高，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；电热板温度不宜太高，防止聚四氟乙烯坩埚变形及样品蒸干。

微波消解法：

参照《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》（征求意见稿）。准确称取试样 0.1~0.3 g（精确至 0.1mg）于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 5 ml 硝酸，2ml 盐酸，2~5 ml 氢氟酸，按照一定升温程序（表 4）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 (1+1) 硝酸溶液，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 4 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	120~150	3
5	150~190	25

5.6 分析步骤

5.6.1 方法选择性试验

石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中铍的实验条件选择，包括石墨管的选择、加热程序优化、基体改进剂的选择、干扰和消除等^{[4][5]}。

(1) 石墨管的选择

通过实验证明，普通热解石墨管测定铍，随着测定次数的增加，样品分析的灵敏度降低、精密度变差，工作曲线不成线性。本标准使用优质的热解涂层石墨管有效地解决了这个问题。

(2) 加热程序优化

加热程序包括干燥、灰化、原子化、清除等阶段。本标准在以下条件优化实验中，采用

的铍标准溶液浓度均为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

a. 干燥阶段

干燥目的是去除试样中的溶液和水分。干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况设定，不宜过高，防止试样在石墨管内爆沸、迸溅而导致样品损失、测量精度和灵敏度下降。一般选择干燥温度略高于溶剂沸点。干燥时间取决于进样量和石墨炉结构，一般按仪器推荐干燥速率适当增加干燥时间。本标准设定的干燥程序为：室温 \rightarrow 85 $^{\circ}\text{C}/5\text{s}$ ，85 $^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 95 $^{\circ}\text{C}/40\text{s}$ ，95 $^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 120 $^{\circ}\text{C}/10\text{s}$ 。

b. 灰化阶段

灰化目的是为了在原子化之前去除有机物或低沸点无机物，从而减轻基体干扰，降低背景吸收，一般原则是在保证待测元素不挥发损失的前提下，尽量提高灰化温度。灰化温度与基体改进剂有关，灰化时间取决于基体成份，若基体复杂，背景吸收高，可适当延长灰化时间。本标准中灰化温度和时间条件试验结果见图 2 和图 3。

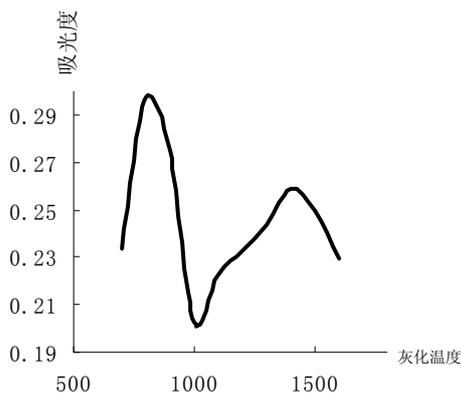


图 2 灰化温度曲线

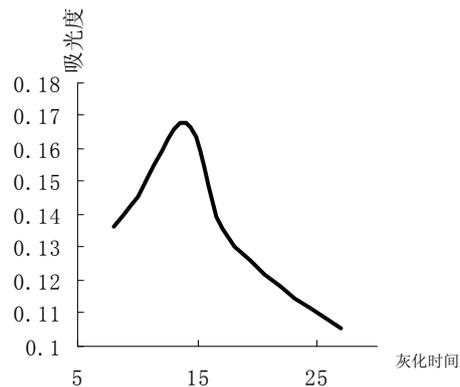


图 3 灰化时间曲线

c. 原子化阶段

原子化温度和时间取决于待测元素的性质。过低温度、不足的原子化时间会使信号降低，峰形变宽，记忆增大；过高则原子化太快，检测系统响应跟不上原子化信号，重现性和灵敏度下降，石墨管寿命缩短。在保证原子化完全情况下，原子化时间愈短愈好，一般升温 1 秒，保持 2 秒。过短时间则原子化不完全，过长则原子化器寿命缩短。本标准原子化温度和时间条件试验结果见图 4 和图 5。

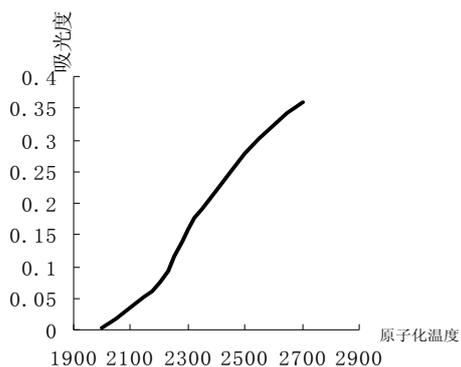


图4 原子化温度曲线

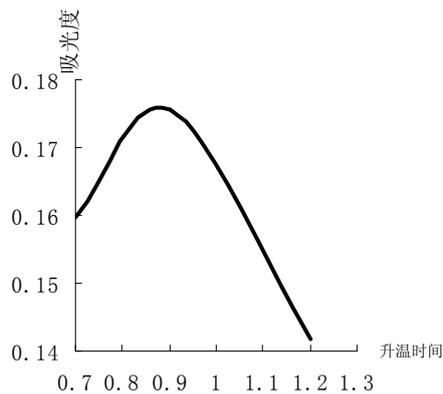


图5 原子化时间曲线

d.清除阶段

目的是去除残留，消除记忆效应。一般设定温度比原子比原子化温度高 50~100℃，时间宜短，否则原子化器寿命缩短。本标准铍设定的清除温度为 2650℃，时间为 2s。

表5 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)

5.6.2 干扰和消除

(1) 共存元素干扰和消除

按照方法操作步骤，对铍进行了干扰测定实验。测定 2.0μg/L 铍溶液，当相对误差在 10% 以内时，10mg/L 的 Cu、Zn、Ni、Pb、Cd、Cr、Mn、Ba 不干扰铍的测定；50mg/L 的 Ti 不

干扰铍的测定；100mg/L 的 K、Na、Ca、Al 不干扰铍的测定。铁对铍的测定产生负干扰，当铁的浓度为 20mg/L 时，2.0 μg/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，2.0 μg/L 铍浓度增加 13%。

针对镁、铁对铍测定产生的干扰，通过加入钡盐基体改进剂可有效的消除铁的共存浓度可达 50mg/L，镁的共存浓度可达 100mg/L，测定结果见图 6、图 7。

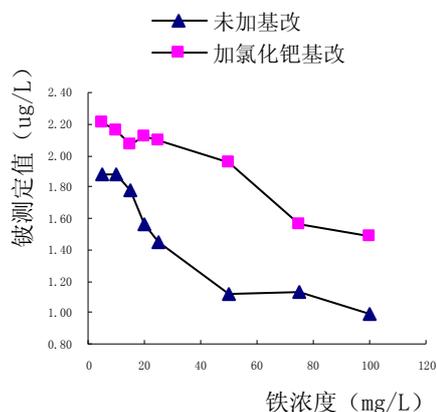


图 6 不同浓度铁对铍的影响

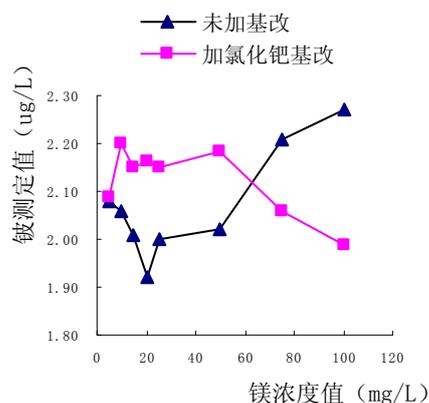


图 7 不同浓度镁对铍的影响

(2) 基体干扰和消除

土壤和沉积物中富含大量的矿物质，各成分的物理化学性质（吸附、挥发性、溶解度及氧化还原性）差异很大。采用 GFAAS 法测定土壤和沉积物中的铍时，基体干扰较为严重，可用稀释、基体改进剂、标准加入法降低或排除基体干扰。

采用 GFAAS 法测定土壤和沉积物中的铍时，基体干扰较为严重，基体改进剂的加入可以消除干扰、提高灰化温度和分析灵敏度，选择适当的基体改进剂是建立方法的关键。国内文献报道及相关资料查得石墨炉测定铍的基体改进剂有硝酸镁、硝酸铝、硝酸镧，美国 EPA200.9 推荐钡盐加硝酸镁做基体改进剂。本试验选用了硝酸镁、硝酸铝、硝酸镧、氯化钡基体改进剂进行研究，试验浓度均为 10g/L。通过对不同基体的一级标准土壤和沉积物中铍进行分析测定，选用氯化钡（用 5%硝酸低温加热溶解）为基体改进剂效果最理想：铍测定灵敏度提高的同时，准确度最好，原子化峰形好，没有出现“双峰”。

标准加入法有局限性^[6]，使用前必须关注以下几点来判断适用性：测定实际试样，吸光度为 A，从校正曲线上查得浓度为 x。再向实际试样中加入标准量 s，再进行测试，吸光值为 B，从校正曲线上查得浓度为 y。用公式（1）计算实际试样中铍的含量 c：

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

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。

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。图 8 为标准加入法校准曲线示意图。

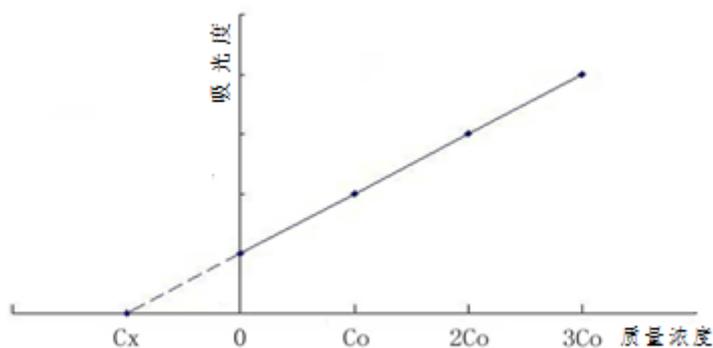


图 8 标准加入法校准曲线示意图

5.6.3 校准曲线

准确移取铍标准使用液 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 氯化钡溶液或硝酸钡溶液，再用硝酸溶液定容后摇匀。此标准系列含铍为 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 $\mu\text{g/L}$ 。然后按照仪器参考测量条件（5.6.1）由低到高顺次测定标准溶液系列的吸光度。

5.6.4 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，并按 5.6.1 相同条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上试剂空白。

5.6.5 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。

5.6.6 方法检出限

方法检出限的确定，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）

^[1]附录 A 的要求，配制 2.0 $\mu\text{g/L}$ 的铍溶液 7 份于聚四氟乙烯坩埚中或微波消解罐中，分别按照样品分析的步骤进行测定，计算 7 次测定结果的标准偏差，按照公式（2）计算方法检出限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧），（n=7 时，t=3.143）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 6 石墨炉原子吸收分光光度法测定铍的检出限（电热板消解法）

项 目	测定结果						
7 次测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.191	0.226	0.198	0.212	0.183	0.208	0.165
平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.198						
标准偏差 S（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.020						
检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.063						
测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.252						

按照样品称样量 0.2000g，定容体积 50.0ml 计，电热板消解法方法检出限 0.016mg/kg，测定下限为 0.064 mg/kg。

表 7 石墨炉原子吸收分光光度法测定铍的检出限（微波消解法）

项目	测定结果						
7 次测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.191	0.206	0.215	0.166	0.200	0.181	0.197
平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.193						
标准偏差 S（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.016						
检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.050						
测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.200						

按照样品称样量 0.2000g，定容体积 50.0ml 计，微波消解法方法检出限 0.012mg/kg，测定下限为 0.048 mg/kg。

5.7 结果计算及表示

5.7.1 结果计算

土壤样品中铍的含量 W（mg/kg）按照公式（3）计算：

$$W = \frac{(C_1 - C_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \quad (3)$$

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的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

C_0 ——由校准曲线查得铍空白的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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，%。

5.7.2 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。

5.8 精密度和准确度

使用优质热解涂层石墨管，采用电热板和微波对土壤、沉积物进行消解，精密度和准确度结果能满足方法特性指标要求，测定结果见表 8、表 9、表 10、表 11。

表 8 土壤中铍精密度测定结果

序号	电热板消解 (mg/kg)				微波消解 (mg/kg)			
	GSS2	GSS9	GSS15	土壤实际样品	GSS2	GSS9	GSS15	土壤实际样品
1	1.88	2.32	2.82	1.95	1.65	2.12	2.72	1.82
2	1.95	2.30	2.56	1.68	1.53	2.25	2.65	1.83
3	1.75	2.05	2.75	1.86	1.69	2.16	2.72	1.75
4	1.89	2.14	2.68	1.86	1.75	2.04	2.55	1.86
5	2.06	2.16	2.84	2.02	1.68	2.12	2.76	1.71
6	1.89	2.29	2.66	1.88	1.79	2.04	2.58	1.65
平均值	1.90	2.21	2.72	1.88	1.68	2.12	2.66	1.77
SD	0.101	0.109	0.106	0.114	0.090	0.079	0.085	0.081
RSD(%)	5.31	4.94	3.90	6.09	5.35	3.73	3.17	4.56

表 9 沉积物中铍精密度测定结果

序号	电热板消解 (mg/kg)				微波消解 (mg/kg)			
	GSD9	GSD12	沉积物实际 样品		GSD9	GSD12	沉积物实际 样品	
1	1.86	7.95	2.88		1.59	8.25	2.78	
2	1.59	7.99	2.95		1.65	7.96	2.89	
3	1.8	8.21	3.02		1.67	8.11	2.99	
4	1.86	8.53	2.68		1.81	7.59	3.05	
5	1.46	8.42	2.75		1.75	7.86	3.14	
6	1.85	8.88	2.91		1.66	8.26	2.85	
平均值	1.74	8.33	2.87		1.69	8.01	2.95	
SD	0.170	0.354	0.127		0.079	0.257	0.134	
RSD(%)	9.82	4.24	4.44		4.65	3.22	4.55	

表 10 土壤中铍准确度测定结果

序号	电热板消解 (mg/kg)			微波消解 (mg/kg)		
	GSS2	GSS9	GSS15	GSS2	GSS9	GSS15
1	1.88	2.32	2.82	1.65	2.12	2.72
2	1.95	2.30	2.56	1.53	2.25	2.65
3	1.75	2.05	2.75	1.69	2.16	2.72
4	1.89	2.14	2.68	1.75	2.04	2.55
5	2.06	2.16	2.84	1.68	2.12	2.76
6	1.89	2.29	2.66	1.79	2.04	2.58
平均值	1.90	2.21	2.72	1.68	2.12	2.66
相对误差 (%)	5.74	0.45	0.68	-6.57	-3.56	-1.36
保证值 (mg/kg)	1.8±0.2	2.2±0.1	2.7±0.1	1.8±0.2	2.2±0.1	2.7±0.1

表 11 沉积物中铍准确度测定结果

序号	电热板消解 (mg/kg)			微波消解 (mg/kg)		
	GSD9	GSD12		GSD9	GSD12	
1	1.86	7.95		1.59	8.25	

序号	电热板消解 (mg/kg)			微波消解 (mg/kg)		
	GSD9	GSD12		GSD9	GSD12	
2	1.59	7.99		1.65	7.96	
3	1.8	8.21		1.67	8.11	
4	1.86	8.53		1.81	7.59	
5	1.46	8.42		1.75	7.86	
6	1.85	8.88		1.66	8.26	
平均值	1.74	8.33		1.69	8.01	
相对误差 (%)	-3.52	1.59		-6.20	-2.38	
保证值 (mg/kg)	1.8±0.3	8.2±0.7		1.8±0.3	8.2±0.7	

注：GSS2、GSS9、GSS15、GSD9、GSD12 为国家一级标准物质，（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 仪器设备

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

5.9.2 实验环境

仪器工作环境的温度和相对湿度应符合仪器使用说明中相关指标的要求。一般环境温度 15~35℃，相对湿度 45%~80%。

5.9.3 空白实验

每批样品至少带 2 个全程序空白。

5.9.4 校准曲线

由于仪器状态、环境温度、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%。

5.9.5 精密度控制

每批样品按 10%的比例进行平行样测定(样品数量少于 10 时至少做一次)，平行样测定相对偏差按照公式（4）计算：

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中： x_i ——某一样品测定值；
 \bar{x} ——样品测定平均值。

实验室内部两次平行测定根据测定浓度范围，相对偏差应不大于 20%。

5.9.6 准确度控制

每批样品按 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 时至少插入一次)，控制样品测定的准确性。

5.9.7 数据处理

数据修约及异常值判定按照《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170-2008)的要求进行。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

共有 7 家单位参加了方法验证工作，分别是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。参加验证人员基本情况、使用仪器及试剂(溶剂)情况见附件《方法验证报告》。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的要求，组织了 7 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。验证数据主要包括方法检出限、测定下限、精密度及准确度等特性指标。

方法检出限、测定下限：准确吸取 2.0ml 浓度为 5.000 μ g/L 的铍标准使用液于聚四氟乙烯坩埚中，分别按照样品分析步骤和仪器测定条件，重复测定 7 次 (n=7)。根据 7 次测定的标准偏差 S 计算方法检出限，并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。

方法精密度：对土壤实际样品(黑钙土)和沉积物实际样品(松花江沉积物)分别按照样品分析步骤和仪器测定条件，平行测定 6 次 (n=6)，根据所得的测定结果计算方法的精密度。

方法准确度：称取地球物理地球化学勘查研究所(廊坊)生产的土壤有证标准物质(GSS-5，采自湖南七宝山砂卡岩铜多金属矿区黄红壤)和水系沉积物有证标准物质(GSD-9，

采自武汉长江沉积物)各 6 份, 分别按照样品分析步骤和仪器测定条件进行测定, 并根据 6 次测定结果计算方法的准确度。

6.2 方法验证过程

(1) 首先, 通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品, 与验证单位商定验证时间。在方法验证前, 要求参加验证的人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备、分析步骤等符合方法相关要求。

(2) 《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010) 的要求, 7家实验室测定结果表明:

检出限: 土壤和沉积物中铍的检出限为0.03mg/kg, 测定下限为0.12mg/kg。

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)。实验室内相对标准偏差范围土壤为2.8%~12%、沉积物为1.2%~9.1%; 实验室间相对标准偏差土壤为7.3%、沉积物为8.4%; 重复性限(r)土壤为0.465mg/kg、沉积物为0.419 mg/kg; 再现性限(R)土壤为0.665 mg/kg、沉积物为0.736 mg/kg。

准确度: 7家实验室分别对浓度为 2.0 ± 0.4 mg/kg的土壤标准样品和浓度为 1.8 ± 0.3 mg/kg的沉积物标准样品进行统一测定(n=6)。相对误差范围土壤为-18%~9.2%、沉积物为-13%~13%; 相对误差的平均值土壤为 $(-5.7\% \pm 22\%)$ 、沉积物为 $(0.8\% \pm 17.6\%)$ 。

方法的检出限、精密度和准确度统计结果均能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异说明

标准名称的变更:

在2009年度国家环境保护标准制修订项目工作下达任务中, 该课题的名称为《土壤、沉积物 铍的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目。虽下达标准课题时有火焰法的研究内容, 但由于铍在空气-乙炔火焰中难于原子化, 使用氧化亚氮-乙炔高温火焰测定铍, 存在以下问题:

①铍用火焰法测定一般使用乙炔-氧化亚氮(笑气)。据了解, 目前国内环境监测系统实验室仪器配置乙炔-氧化亚氮燃烧头较少, 在中国环境监测总站组织的科技部国家科技基础条件平台工作项目“环境监测分析方法与检测技术体系建设”调研中, 环保系统实验室均无此配置。因此, 很难找到方法验证单位。

②氧化亚氮在国内气源不易买到, 且不安全。

鉴于乙炔-氧化亚氮火焰法普及率较低，不易推广使用，开题论证会上，论证委员会一致同意将标准名称变更为《土壤 沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（见标准开题论证会纪要）。

8 参考文献

- [1] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）。
- [2] 叶家瑜 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法. 北京：地质出版社，2004.
- [3] 刘凤枝. 土壤和固体废弃物监测分析及技术. 北京：化学工业出版社，2007.
- [4] 邓勃 何华焜. 原子吸收光谱分析. 北京：化学工业出版社，2004.
- [5] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术. 北京：中国科学技术出版社，1992.
- [6] 蒋子刚 顾雪梅. 分析测试中的数理统计和质量保证. 上海：华东化工学院出版社，1991.
- [7] U.S. EPA Method 210.2 Berllium (AA, Furnace Technique), Approved for NPDES (Issued 1978).
- [8] U.S. EPA Method 210.1 Berllium (AA, Direct Aspiration), Approved for NPDES (Editorial Revision 1978).
- [9] EPA METHOD 200.9 Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.
- [10] EPA METHOD 200.7 TRACE ELEMENTS IN WATER, SOLIDS, AND BIOSOLIDS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY.
- [11] EPA METHOD 200.8, Revision 5.5: Determination of Trace Elements In Waters And Wastes By Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
- [12] EPA METHOD 3050B ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS.
- [13] EPA METHOD 3051A MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS.
- [14] EPA METHOD 3052 MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES.
- [15] ISO 14869-1 Soil quality – Dissolution for the determination of total element content- Part1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids.
- [16] 《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17138-1997）。
- [17] 《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（GB/T 17141-1997）。

- [18]侯书恩等. 悬浮进样探针原子化石墨炉原子吸收法测定地质样品中铍的研究. 光谱学与光谱分析. 1998.2.
- [19] 赵万杰. $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收法测定土壤中痕量铍和钒. 西南工学院学报. 1999.6.
- [20] 李小英等. 微波炉溶样恒温平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定沉积物中痕量铍, 理化检验--化学分册. 2000.11.
- [21] 张萍等. 微波消解—塞曼石墨炉原子吸收法测定土壤中的痕量铍. 光谱实验室. 2002.3.
- [22] 《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166 -2004).
- [23] 《海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3 -2007).

7家有资质的单位参加了本方法的验证工作，实验室编号为：

1-南京市环境监测中心站

2-江苏省理化分析测试中心

3-常州市环境监测中心

4-河南省环境监测中心

5-江苏省环境监测中心

6-天津市环境监测中心

7-广东省环境监测中心

1. 验证实验室和人员基本情况

参与本方法验证的单位、验证人员的基本情况、仪器和试剂、材料使用情况，见表 1-1~

表 1-3。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
南京市环境监测中心站	任兰	女	43	工程师	环境工程	17年
	杜青	女	45	高级工程师	精细化学	20年
	杨正标	男	32	工程师	分析化学	8年
江苏省理化分析测试中心	李新丽	女	42	高级工程师	化学	20年
	唐健	女	35	工程师	海洋生物学	9年
	朱鸭梅	女	26	助理工程师	化学工程	1年
常州市环境监测中心	毛志瑛	女	46	高级工程师	地球化学	24年
	段雪梅	女	37	工程师	自然地理	10年
	巢文军	男	31	工程师	化学工程与工艺	8年
河南省环境监测中心	陈纯	男	31	工程师	化学	6年
	刘丹	女	31	工程师	化学	7年
江苏省环境监测中心	陈波	男	30	工程师	环境监测	8年
天津市环境监测中心	王鑫	女	33	工程师	化学工程与工艺	7年
	王静	女	28	工程师	环境工程	3年
	赵一	男	31	工程师	环境工程	7年
广东省环境监测中心	鲁言波	男	33	工程师	分析化学	9年
	李倩	男	28	助理工程师	化学	5年

表1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号 (或固定资产编号)	性能状况 (检定、校准状态、量 程、灵敏度等)
南京市环境监测中心 站	石墨炉原子 吸收分光光 度	AA240Z	AA1002M061	正常开机，自检通过， 线性响应合格
	电热板	LabTech EG20B	S503	可调温
江苏省理化分析测试 中心	石墨炉原子 吸收分光光 度	AA240-GTA120	021000090	正常开机，自检通过， 线性响应合格
	电热板	定制	----	能调节温度
常州市环境监测中心	石墨炉原子 吸收分光光 度计	ZEEnit650P	150Z6P0125	正常开机，自检通过， 线性响应合格
	电热板	LabTech EH20B	SN61231E1729	可调温
河南省环境监测中心	原子吸收光 谱仪	AA-800	B3120081	良好
江苏省环境监测中心	自动温控电 热板	Labtech		良好
	石墨炉原子 吸收分光光 度计	Varian 220Z	03010202035	良好
天津市环境监测中心	原子吸收分 光光度计	日立Z-2000	1709-015	良好
	电热板	—	CT1461-35	良好
广东省环境监测中心	石墨炉原子 吸收光谱仪	WARIAN AA240Z	EL06033666	检定有效期内，0-1Abs， 0.0001Abs。
	电子天平	Sartorius LA310S	400123204712	检定有效期内，0-200g， 0.0001g
	微波消解仪	Milestone Ethos	127655	检定有效期内
	电热板	SB-24-4	063235	0~400℃

表1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理 方法	备注
南京市环境监测中 心站	铍标准 溶液	国家钢铁材料测试 中心钢铁研究所	100ml/瓶			GSB G 62002-90
	盐酸	南京化学试剂有限 公司	500ml/瓶	G.R		
	硝酸	国药集团化学试剂 有限公司	500ml/瓶	G.R		
	高氯酸	天津鑫源化工有限 公司	500ml/瓶	G.R		
	氢氟酸	苏州晶瑞化学有限 公司	3780 ml/ 瓶	UP级		

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	备注
南京市环境监测中心站	氯化钯	国药集团化学试剂有限公司	1g/瓶	A.R		
	实验用水				离子交换	
江苏省理化分析测试中心	铍标准溶液	国家钢铁材料测试中心钢铁研究所	100ml/瓶			GSB G 62002-90
	盐酸	南京化学试剂有限公司	500ml/瓶	G.R		
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml/瓶	G.R		
	高氯酸	上海金鹿化工有限公司	500ml/瓶	G.R		
	氢氟酸	上海申博化工有限公司	500ml/瓶	A.R		
	氯化钯	国药集团化学试剂有限公司	1g/瓶	A.R		
	实验用水				离子交换	
常州市环境监测中心	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml/瓶	G.R.	无	
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml/瓶	G.R.	无	
	高氯酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml/瓶	A.R.	无	
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml/瓶	A.R.	无	
	铍标准溶液	国家标准物质研究中心	100ml/瓶		无	
	氯化钯	国药集团化学试剂有限公司	1g/瓶	A.R	无	
	实验用水			GB/T6682-2008(二级用水)	离子交换	
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml/瓶	G.R.	无	
河南省环境监测中心	盐酸	洛阳昊华化学试剂有限公司	500ml	优级纯		
	硝酸		500ml	优级纯		
	氢氟酸		500ml	优级纯		
	高氯酸	北京化工厂	500ml	优级纯		
江苏省环境监测中心	硝酸	上海国药试剂一厂		工艺超纯		
	盐酸	上海国药试剂一厂		工艺超纯		
	高氯酸	上海国药试剂一厂		工艺超纯		
	氢氟酸	上海国药试剂一厂		优级纯		
	氯化钯	广东汕头西泮化工厂		优级纯		
	铍标准溶液	国家钢铁材料测度中心钢铁研究总院				

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	备注
天津市环境监测中心	硝酸	天津风船化学试剂	500ml	MOS级		
	高氯酸	天津风船化学试剂	500ml	MOS级		
	氢氟酸	天津风船化学试剂	500ml	MOS级		
	盐酸	天津风船化学试剂	500ml	MOS级		
	氯化钡	国药集团化学试剂有限公司	1g	分析纯		
	铍标准溶液	中国计量科学研究院	100ml	10.0mg/L		
广东省环境监测中心	硝酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR		
	盐酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR		
	氢氟酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR		
	高氯酸	天津市鑫源化工有限公司	500ml	GR		
	过氧化氢	上海 阿拉丁	500ml	AR		
	铍标准物质	国家钢铁材料测试中心				
	硝酸钡	国药集团化学试剂厂	10g	AR		

2. 原始测试数据

2.1 南京市环境监测中心站

2.1.1 方法检出限、测定下限测试数据

表2-1-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测中心站

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 (µg/L)	均值 (µg/L)
第一批	20110524	1	0.188	0.191
		2	0.194	
第二批	20110525	3	0.232	0.226
		4	0.220	
第三批	20110526	5	0.192	0.198
		6	0.204	
第四批	20110527	7	0.215	0.212
		8	0.209	
第五批	20110601	9	0.181	0.183
		10	0.186	
第六批	20110602	11	0.208	0.208
		12	0.209	
第七批	20110603	13	0.162	0.165
		14	0.168	

批次	测定日期	编号	测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)
平均值 \bar{X}_i (μg/L)			/	0.198
标准偏差 S_i (μg/L)			/	0.020
t值			/	3.143
检出限 (μg/L)				0.063
测定下限 (μg/L)				0.252

表2-1-2 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测中心站

消解方式：微波消解法

批次	测定日期	编号	测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)
第一批	20110524	1	0.190	0.191
		2	0.192	
第二批	20110525	3	0.193	0.202
		4	0.211	
第三批	20110526	5	0.210	0.215
		6	0.220	
第四批	20110527	7	0.162	0.166
		8	0.170	
第五批	20110601	9	0.195	0.200
		10	0.205	
第六批	20110602	11	0.177	0.181
		12	0.185	
第七批	20110603	13	0.196	0.197
		14	0.198	
平均值 \bar{X}_i (μg/L)				0.193
标准偏差 S_i (μg/L)				0.016
t值				3.143
检出限 (μg/L)				0.050
测定下限 (μg/L)				0.200

2.1.2 方法精密度测试数据

表2-1-3 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2011.5-2011.6

消解方式：电热板法

平行样编号		实际样品		备注
		土壤 (C样)	沉积物 (D样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.70	2.58	
	2	2.66	2.69	
	3	2.72	2.77	
	4	2.45	2.81	
	5	2.69	2.56	
	6	2.79	2.83	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.67	2.71	
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.12	0.12	
相对标准偏差 RSD_2 (%)		4.3	4.3	
C 样：土壤实际样品(黑钙土)； D 样：沉积物实际样品 (松花江沉积物)				

表2-1-4 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2011.5-2011.6

消解方式：微波消解法

平行样编号		实际样品		备注
		土壤 (C样)	沉积物 (D样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.59	2.81	
	2	2.32	2.54	
	3	2.42	2.62	
	4	2.50	2.75	
	5	2.65	2.62	
	6	2.60	2.57	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.51	2.65	
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.13	0.11	
相对标准偏差 RSD_2 (%)		5.0	4.0	
C 样：土壤实际样品(黑钙土)； D 样：沉积物实际样品 (松花江沉积物)				

2.1.3 方法准确度测试数据

表2-1-5 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2011.5-2011.6

消解方式：电热板法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
测定结果 (mg/kg)	1	1.69	1.85	
	2	1.75	1.95	
	3	1.89	2.15	
	4	1.58	2.01	
	5	1.65	1.89	
	6	1.78	1.68	

平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	1.72	1.92	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg)	2.0±0.4	1.8±0.3	
相对误差RE ₂ (%)	-14.0	6.67	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5 (Be 2.0±0.4 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9 (Be 1.8±0.3 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。			

表2-1-6 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2011.5-2011.6

消解方式：微波消解法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
测定结果 (mg/kg)	1	1.86	1.65	
	2	1.88	1.71	
	3	1.84	1.75	
	4	2.01	1.65	
	5	1.56	1.79	
	6	1.79	1.83	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		1.82	1.73	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg)		2.0±0.4	1.8±0.3	
相对误差RE ₂ (%)		-9.0	-3.9	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5 (Be 2.0±0.4 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9 (Be 1.8±0.3 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。				

2.2江苏省理化分析测试中心

2.2.1方法检出限、测定下限测试数据

表2-2-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省理化分析测试中心

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)
第一批	20110520	1	0.223	0.222
		2	0.220	
第二批	20110523	3	0.201	0.204
		4	0.208	
第三批	20110525	5	0.172	0.178
		6	0.185	
第四批	20110527	7	0.196	0.193

批次	测定日期	编号	测定值 (µg/L)	均值 (µg/L)
		8	0.191	
第五批	20110530	9	0.184	0.187
		10	0.190	
第六批	20110601	11	0.183	0.183
		12	0.183	
第七批	20110603	13	0.178	0.181
		14	0.184	
平均值 \bar{X}_i (µg/L)				0.193
标准偏差 S_i (µg/L)				0.015
t值				3.143
检出限 (µg/L)				0.047
测定下限 (µg/L)				0.188

2.2.2 方法精密度测试数据

表2-2-2 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2011.5-2011.6

消解方式：电热板法

平行样编号		实际样品		备注
		土壤 (C样)	沉积物 (D样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.69	2.96	
	2	2.78	2.92	
	3	2.62	2.55	
	4	2.86	2.81	
	5	2.40	2.69	
	6	2.62	2.85	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.66	2.80	
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.16	0.15	
相对标准偏差 RSD_2 (%)		6.0	5.5	
C 样：土壤实际样品(黑钙土)；				
D 样：沉积物实际样品 (松花江沉积物)				

2.2.3 方法准确度测试数据

表2-2-3 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2011.5-2011.6

消解方式：电热板法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
测定结果 (mg/kg)	1	1.60	1.87	
	2	1.65	2.08	

平行样编号	标准物质		备注
	土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
3	1.78	1.86	
4	1.76	2.20	
5	1.67	1.80	
6	1.66	1.72	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	1.69	1.92	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg)	2.0±0.4	1.8±0.3	
相对误差RE ₂ (%)	-15.5	6.67	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5 (Be 2.0±0.4 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9 (Be 1.8±0.3 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。			

2.3 常州市环境监测中心

2.3.1 方法检出限、测定下限测试数据

表2-3-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：常州市环境监测中心

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)
第一批	20110527	1	0.159	0.195
		2	0.231	
第二批	20110530	3	0.159	0.158
		4	0.158	
第三批	20110604	5	0.163	0.180
		6	0.196	
第四批	20110608	7	0.225	0.195
		8	0.165	
第五批	20110610	9	0.178	0.206
		10	0.234	
第六批	20110613	11	0.167	0.194
		12	0.221	
第七批	20110617	13	0.188	0.181
		14	0.174	
平均值 \bar{X}_i (μg/L)				0.187
标准偏差Si (μg/L)				0.016
t值				3.143
检出限 (μg/L)				0.049
测定下限 (μg/L)				0.196

2.3.2方法精密度测试数据

表2-3-2 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2011.6.17

消解方式：电热板法

平行样编号		实际样品		备注
		土壤（C样）	沉积物（D样）	
测定结果 (mg/kg)	1	2.75	3.02	
	2	2.55	2.64	
	3	2.09	2.59	
	4	3.05	3.01	
	5	2.58	2.43	
	6	2.48	2.95	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.58	2.77	
标准偏差Si (mg/kg)		0.32	0.25	
相对标准偏差RSDi(%)		12	9.1	
相对误差%		1.3	2.7	
C样：土壤实际样品(黑钙土)； D样：沉积物实际样品（松花江沉积物）				

2.3.3方法准确度测试数据

表2-3-3 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2011.6.17

消解方式：电热板法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤（A样）	沉积物（B样）	
测定结果 (mg/kg)	1	1.99	1.65	
	2	1.92	1.37	
	3	1.91	1.48	
	4	1.84	1.58	
	5	1.92	1.55	
	6	2.09	1.75	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		1.9	1.6	
有证标准物质浓度（含量）(mg/kg)		2.0	1.8	
相对误差REi(%)		-5.0	-11.1	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5（Be 2.0±0.4μg/g）（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9（Be 1.8±0.3μg/g）（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。				

2.4 河南省环境监测中心

2.4.1 方法检出限、测定下限测试数据

表2-4-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省环境监测中心

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 (µg/L)	均值 (µg/L)
第一批	20110517	1	0.188	0.190
	20110517	2	0.192	
第二批	20110517	3	0.196	0.200
	20110517	4	0.204	
第三批	20110517	5	0.171	0.185
	20110517	6	0.199	
第四批	20110517	7	0.175	0.192
	20110517	8	0.208	
第五批	20110519	9	0.192	0.200
	20110519	10	0.216	
第六批	20110519	11	0.172	0.187
	20110519	12	0.202	
第七批	20110519	13	0.175	0.176
	20110519	14	0.176	
平均值 \bar{X}_i (µg/L)				0.190
标准偏差 S_i (µg/L)				0.0085
t值				3.143
检出限 (µg/L)				0.027
测定下限 (µg/L)				0.11

2.4.2 方法精密度测试数据

表2-4-2 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2011.5.17

消解方式：电热板法

平行样编号	实际样品		备注
	土壤 (C样)	沉积物 (D样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.81	2.97
	2	2.45	2.91
	3	2.56	2.88
	4	2.64	2.90
	5	2.50	3.06
	6	2.58	2.89
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.59	2.93

标准偏差Si(mg/kg)	0.13	0.069	
相对标准偏差 RSDi(%)	4.8	2.4	
C 样：土壤实际样品(黑钙土)； D 样：沉积物实际样品（松花江沉积物）			

2.4.3 方法准确度测试数据

表2-4-3 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2011.5.17

消解方式：电热板法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤（A样）	沉积物（B样）	
测定结果 (mg/kg)	1	1.92	1.97	
	2	1.90	2.02	
	3	1.86	2.07	
	4	1.90	2.06	
	5	1.88	2.01	
	6	1.97	2.07	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		1.90	2.03	
有证标准物质浓度（含量）(mg/kg)		2.0	1.8	
相对误差REi(%)		-5.0	12.8	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5（Be $2.0 \pm 0.4 \mu\text{g/g}$ ）（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9（Be $1.8 \pm 0.3 \mu\text{g/g}$ ）（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。				

2.5江苏省环境监测中心

2.5.1方法检出限、测定下限测试数据

表2-5-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一批	2011.5.9	1	0.171	0.175
		2	0.179	
第二批	2011.5.11	3	0.217	0.215
		4	0.212	
第三批	2011.5.13	5	0.205	0.195
		6	0.185	
第四批	2011.5.16	7	0.192	0.202
		8	0.211	
第五批	2011.5.18	9	0.181	0.179
		10	0.177	

第六批	2011.5.20	11	0.212	0.211
		12	0.209	
第七批	2011.5.23	13	0.175	0.181
		14	0.187	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)				0.194
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)				0.016
t值				3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)				0.0498
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)				0.199

2.5.2 方法精密度测试数据

表2-5-2 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2012年2月~3月

消解方式: 电热板法

平行样编号		实际样品		备注
		土壤 (C样)	沉积物 (D样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.235	2.441	
	2	2.197	2.289	
	3	2.325	2.317	
	4	2.293	2.463	
	5	2.332	2.375	
	6	2.169	2.491	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.26	2.40	
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.068	0.082	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		3.0	3.4	
C 样: 土壤实际样品(黑钙土); D 样: 沉积物实际样品 (松花江沉积物)				

2.5.3 方法准确度测试数据

表2-5-3 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011.5.23-27

消解方式: 电热板法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.29	1.83	
	2	2.24	1.69	
	3	2.07	1.59	
	4	2.02	1.73	
	5	2.31	1.62	
	6	2.17	1.77	

平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	2.18	1.71	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg)	2.00	1.80	
相对误差REi(%)	9.17	5.28	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5 (Be 2.0±0.4 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9 (Be 1.8±0.3 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。			

2.6 天津市环境监测中心

2.6.1 方法检出限、测定下限测试数据

表2-6-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)
第一批	2011.6.11	1	0.218	0.201
		2	0.183	
第二批	2011.6.13	3	0.194	0.215
		4	0.236	
第三批	2011.6.15	5	0.154	0.166
		6	0.178	
第四批	2011.6.18	7	0.182	0.163
		8	0.144	
第五批	2011.6.20	9	0.228	0.211
		10	0.194	
第六批	2011.6.22	11	0.124	0.144
		12	0.163	
第七批	2011.6.25	13	0.169	0.173
		14	0.177	
平均值 \bar{X}_i (μg/L)			/	0.182
标准偏差Si (μg/L)			/	0.027
t值			/	3.143
检出限 (μg/L)			/	0.0856
测定下限 (μg/L)			/	0.342

2.6.2 方法精密度测试数据

表2-6-2 土壤和沉积物中铍精密度测定结果

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2011.6

消解方式：电热板法

平行样编号		实际样品		备注
		土壤 (C样)	沉积物 (D样)	
测定结果 (mg/kg)	1	2.38	2.62	
	2	2.25	2.48	
	3	2.71	2.96	
	4	2.62	2.92	
	5	2.58	3.01	
	6	2.59	2.78	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.52	2.80	
标准偏差Si (mg/kg)		0.17	0.21	
相对标准偏差RSDi(%)		6.8	7.5	
相对误差 (%)		-1.1	3.5	
C 样：土壤实际样品(黑钙土)； D 样：沉积物实际样品 (松花江沉积物)				

2.6.3 方法准确度测试数据

表2-6-3 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2011.6

消解方式：电热板法

平行样编号		标准物质		备注
		土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
测定结果 (mg/kg)	1	1.61	1.92	
	2	1.66	1.78	
	3	1.80	1.62	
	4	1.73	1.74	
	5	1.56	1.79	
	6	1.52	1.72	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		1.65	1.76	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg)		2.0	1.8	
相对误差REi(%)		-21	-2.2	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5 (Be 2.0±0.4 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9 (Be 1.8±0.3 μg/g) (廊坊) 地球物理地球化学勘查研究所生产。				

2.7 广东省环境监测中心

2.7.1 方法检出限、测定下限测试数据

表2-7-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省环境监测中心

消解方式：电热板法

批次	测定日期	编号	测定值 (µg/L)	均值
第一批	2012.2.29	1	0.211	0.199
		2	0.187	
第二批	2012.3.1	3	0.21	0.217
		4	0.224	
第三批	2012.3.2	5	0.224	0.212
		6	0.199	
第四批	2012.3.3	7	0.202	0.194
		8	0.186	
第五批	2012.3.4	9	0.162	0.179
		10	0.195	
第六批	2012.3.5	11	0.191	0.181
		12	0.171	
第七批	2012.3.6	13	0.169	0.188
		14	0.206	
平均值 \bar{X}_i (µg/L)				0.196
标准偏差 S_i (µg/L)				0.015
t值				3.143
检出限 (µg/L)				0.0462
测定下限 (µg/L)				0.185

2.7.2 方法精密度测试数据

表2-7-2 土壤和沉积物中铍精密度测定结果（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2011.10.28

平行样编号		实际样品		备注
		土壤（C样）	沉积物（D样）	
测定结果 (mg/kg)	1	2.27	2.37	
	2	2.18	2.32	
	3	2.14	2.29	
	4	2.25	2.35	
	5	2.23	2.34	
	6	2.31	2.32	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.23	2.33	
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.062	0.028	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		2.8	1.2	
相对误差%		-13	-14	
C 样：土壤实际样品(黑钙土)；D 样：沉积物实际样品（松花江沉积物）				

表2-7-3 土壤和沉积物中铍精密度测定结果（微波消解法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2011.10.28

平行样编号		实际样品		备注
		土壤（C样）	沉积物（D样）	
测定结果 (mg/kg)	1	2.11	2.13	
	2	1.87	2.04	
	3	1.88	1.96	
	4	2.05	2	
	5	1.97	1.99	
	6	2.12	1.94	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.00	2.01	
标准偏差Si (mg/kg)		0.11	0.068	
相对标准偏差RSDi (%)		5.5	3.4	
相对误差%		-22	-26	
C样：土壤实际样品（黑钙土）；D样：沉积物实际样品（松花江沉积物）				

2.7.3 方法准确度测试数据

表2-7-4 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2011.10.28

平行样编号		标准物质		备注
		土壤（A样）	沉积物（B样）	
测定结果 (mg/kg)	1	2.11	1.90	
	2	2.08	1.83	
	3	2.12	1.72	
	4	2.12	1.82	
	5	2.13	1.69	
	6	2.13	1.80	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		2.12	1.79	
有证标准物质浓度（含量）(mg/kg)		2.0	1.8	
相对误差REi(%)		5.7	-0.37	
国家有证标准物质的标准值±不确定度： A样：土壤GSS-5（Be 2.0±0.4 μg/g）（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。 B样：水系沉积物GSD-9（Be 1.8±0.3 μg/g）（廊坊）地球物理地球化学勘查研究所生产。				

表2-7-5 土壤和沉积物中铍有证标准物质测定结果（微波消解法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2011.10.28

平行样编号		标准物质		备注
		土壤 (A样)	沉积物 (B样)	
测定结果 (mg/kg)	1	1.98	1.63	
	2	1.94	1.62	
	3	2.02	1.53	
	4	1.88	1.56	
	5	2.04	1.59	
	6	1.99	1.51	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		1.98	1.57	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg)		2.0	1.8	
相对误差 REi (%)		-1.3	-13	

3. 方法验证数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

准确吸取铍标准使用液 (5.00 $\mu\text{g/L}$) 2.0ml 2份于聚四氟乙烯坩埚中或微波消解罐中, 按照《方法验证方案》及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 附录 A 要求测定, 每家实验室重复做 7 天, 每天测 2 个样品, 并标明测定日期。7 家实验室方法检出限及测定下限数据见表 3-1。

表3-1 土壤和沉积物中铍方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	
	检出限	测定下限
1	0.0634	0.253
2	0.0486	0.194
3	0.0487	0.195
4	0.0299	0.119
5	0.0498	0.199
6	0.0856	0.342
7	0.0462	0.185

结论: 所得数据最大值为 0.0856 $\mu\text{g/L}$, 当取样量为 0.200g, 定容体积为 50ml 时, 最高值检出限 0.021mg/kg, 故将检出限定为: 0.03mg/kg, 测定下限 0.12mg/kg。

3.2 方法精密度数据汇总

7家实验室分别对实际土壤样品 (黑钙土) 沉积物样品 (松花江沉积物) 进行统一测定 (n=6), 精密度测定结果见表3-2。

表3-2 土壤和沉积物中铍方法精密度汇总表

实验室编号	土壤实际样品(黑钙土)			沉积物实际样品 (松花江沉积物)		
	平均值	S _i	RSD _i (%)	平均值	S _i	RSD _i (%)
1	2.67	0.12	4.3	2.71	0.12	4.3
2	2.66	0.16	6.0	2.80	0.15	5.5
3	2.58	0.32	12	2.77	0.25	9.1
4	2.59	0.13	4.9	2.94	0.069	2.4
5	2.26	0.068	3.0	2.40	0.082	3.4
6	2.52	0.17	6.8	2.80	0.21	7.5
7	2.23	0.062	2.8	2.33	0.028	1.2
X (mg/kg)	2.50			2.68		
S' (mg/kg)	0.18			0.22		
RSD' (%)	7.3			8.4		
重复性限 r (mg/kg)	0.465			0.419		
再现性限 R (mg/kg)	0.665			0.736		

结论：7家实验室对实际土壤样品和沉积物样品进行测定，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。

3.3 方法准确度数据汇总

7家实验室分别对浓度为 2.0 ± 0.4 mg/kg 的土壤标准样品和浓度为 1.8 ± 0.3 mg/kg 的沉积物标准样品进行统一测定 (n=6)，准确度测定结果见表 3-3。

表3-3 土壤和沉积物中铍方法准确度汇总表

实验室编号	有证标准物质浓度 (含量)			
	A 样土壤 2.0 ± 0.4 (mg/kg)		B 样沉积物 1.8 ± 0.3 (mg/kg)	
	平均值 (mg/kg)	相对误差 RE1 (%)	平均值 (mg/kg)	相对误差 RE2 (%)
1	1.72	-14	1.92	6.8
2	1.69	-16	1.92	6.8
3	1.95	-2.8	1.56	-13
4	1.91	-4.7	2.03	13
5	2.18	9.2	1.71	-5.3
6	1.65	-18	1.76	-2.1
7	2.12	5.7	1.79	-0.37
$\overline{RE}(\%)$		-5.7		0.8

S_{RE}	(%)		11		8.8
----------	-----	--	----	--	-----

结论：7家实验室对土壤和沉积物标准样品进行测定，相对误差范围分别为-18%~9.2%和-13%~13%；相对误差的平均值分别为（-5.7%±22%）和（0.8%±17.6%）。

4. 方法验证结论

（1）检出限：本标准土壤和沉积物中铍的检出限（按取样量为0.200g，定容体积为50ml计算）为0.03mg/kg，测定下限为0.12mg/kg。

（2）精密度：7家实验室对实际土壤和沉积物进行测定，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。

（3）准确度：7家实验室对土壤和沉积物标准样品进行测定，相对误差范围分别为-18%~9.2%和-13%~13%；相对误差的平均值分别为（-5.7%±22%）和（0.8%±17.6%）。

（4）方法的检出限、精密度和准确度统计结果均能满足方法特性指标要求。