



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 737-2015

---

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-Graphite furnace  
atomic absorption spectrophotometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-02-07发布

2015-04-01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 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	5
13 注意事项.....	5

## 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、沉积物中铍的测定方法，制定本标准。

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

本标准由环境保护部 2015 年 2 月 7 日批准。

本标准自 2015 年 4 月 1 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剧毒化学品，高氯酸、硝酸具有腐蚀性和强氧化性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和腐蚀性，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的测定。当称取 0.2 g 样品消解，定容至 50 ml 时，本方法的检出限为 0.03 mg/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 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

## 3 方法原理

土壤或沉积物经消解后，注入石墨炉原子化器中，经过干燥、灰化和原子化，铍化合物形成的铍基态原子对 234.9 nm 特征谱线产生吸收，其吸收强度在一定范围内与铍浓度成正比。

## 4 干扰和消除

20 mg/L 的铁对铍的测定产生负干扰；75 mg/L 的镁对铍的测定产生正干扰。加入氯化钾基体改进剂，可消除干扰。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

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

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

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

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

5.5 硝酸溶液：1+1，用(5.2)配制。

5.6 硝酸溶液：5+95，用(5.2)配制。

5.7 硝酸溶液：1+99，用(5.2)配制。

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

使用市售有证标准溶液或准确称取 1.9660 g 硫酸铍 ( $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 用少量水溶解后全量转入 1000 ml 容量瓶中, 加入 10 ml 硝酸(5.2), 用水定容至标线, 摇匀。

5.9 铍标准中间液:  $\rho(\text{Be})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

准确吸取 1.00ml 铍标准贮备液(5.8)于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液(5.7)定容至标线, 摇匀。

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

准确吸取 1.00 ml 标准中间液(5.9)于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液(5.7)定容至标线, 摇匀。临用现配。

5.11 氯化钯溶液,  $\rho(\text{PdCl}_2) = 17.0 \text{ g/L}$ 。

称取 1.70 g 氯化钯, 用硝酸溶液 (5.6) 低温加热溶解, 定容至 100 ml。

5.12 氩气: 纯度  $\geq 99.99\%$ 。

## 6 仪器和设备

6.1 石墨炉原子吸收分光光度计, 具有背景校正功能。

6.2 铍空心阴极灯。

6.3 石墨管: 热解涂层石墨管 (市售商品)。

6.4 微波消解装置。

6.5 电热板: 具有温控功能。

6.6 聚四氟乙烯坩埚。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定采集及保存土壤样品; 按照 GB 17378.3 和 HJ/T 91 的相关规定采集及保存沉积物样品。

7.2 样品制备

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的要求, 将采集的样品在实验室进行风干、粗磨、细磨至过孔径 0.15 mm(100 目)筛。样品采集、运输、制备和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

7.3 试样制备

7.3.1 电热板消解法

称取样品 0.1~0.3 g (精确至 0.1 mg) 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入 10 ml 盐酸 (5.1), 于通风橱内的电热板上低温( $95 \pm 5^\circ\text{C}$ )加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3 ml 时, 加入 5 ml 硝酸 (5.2), 5 ml 氢氟酸 (5.3), 加盖于电热板上中温( $120 \pm 5^\circ\text{C}$ )加热 0.5~1 h, 冷却后加入 2 ml 高氯酸 (5.4), 加盖中温加热 1 h, 开盖飞硅 (为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚), 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 (温度控制在  $140 \pm 5^\circ\text{C}$ ) 并蒸至近干 (趁热观察内容物呈不流动状态的液珠状)。视消解情况, 可再补加 3 ml 硝酸 (5.2), 3 ml 氢氟酸 (5.3), 1 ml 高氯酸 (5.4), 重复以上消解过程。取下坩埚稍冷, 加入 1 ml 硝酸溶液 (5.5), 温热溶解可溶性残渣, 转移至 50 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 保存于聚乙烯瓶中。

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。

### 7.3.2 微波消解法

称取样品 0.1~0.3 g(精确至 0.1 mg)于微波消解罐中,用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸(5.2), 2 ml 盐酸 (5.1), 2~5 ml 氢氟酸 (5.3), 按照一定升温程序 (参见表 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) 加入 1.0 ml 高氯酸 (5.4), 在电热板上加热, 温度控制在 150℃, 加热至冒浓厚高氯酸白烟且内容物呈不流动状态时, 取下坩埚稍冷, 加入 1 ml 硝酸溶液 (5.5), 温热溶解可溶性残渣, 转移至 50 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 保存于聚乙烯瓶中。

**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

### 7.4 实验室空白的制备

用去离子水代替试样, 采用和试样制备相同的步骤和试剂, 制备实验室空白。

### 7.5 样品干物质含量和含水率的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品的干物质含量。按照 GB 17378.5 测定沉积物样品的含水率。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考测量条件

根据仪器说明书要求选择测量条件, 仪器参考测量条件见表 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)
基体改进剂加入量(μl)	2

### 8.2 校准曲线

准确移取铍标准使用液 (5.10) 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 10 ml 容量瓶中,

用硝酸溶液(5.7)定容后摇匀。此标准系列中铍浓度依次为0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 μg/L。按照仪器测量条件(8.1),由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入20 μl标准溶液和2 μl基体改进剂(5.11),测量吸光度。以相应吸光度为纵坐标,以铍标准系列质量浓度为横坐标,绘制铍的校准曲线。

### 8.3 测定

在与绘制校准曲线相同的条件下,测定实验室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。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

#### 9.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中铍的含量 $\omega_1$  (mg/kg)按照公式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times W_{dm}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中:  $\omega_1$ ——土壤中铍的含量, mg/kg;

$\rho$ ——由校准曲线查得试液中铍的质量浓度, μg/L;

$\rho_0$ ——空白溶液中铍的质量浓度, μg/L;

$V$ ——试样的定容体积, ml;

$m$ ——称取试样的质量, g;

$W_{dm}$ ——土壤样品干物质含量, %。

#### 9.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中铍的含量 $\omega_2$  (mg/kg)按照公式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中:  $\omega_2$ ——沉积物中铍的含量, mg/kg;

$\rho$ ——由校准曲线查得的试液中铍的质量浓度, μg/L;

$\rho_0$ ——空白溶液中铍的质量浓度, μg/L;

$V$ ——试样的定容体积, ml;

$m$ ——称取试样的质量, g;

$f$ ——沉积物样品水分, %。

### 9.2 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。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

七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 0.465 mg/kg 和 0.419 mg/kg；

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

## 10.2 准确度

七家实验室分别对浓度为  $2.0\pm 0.4$  mg/kg 的土壤标准样品和浓度为  $1.8\pm 0.3$  mg/kg 的沉积物标准样品进行统一测定，相对误差分别为 -18%~9.2%和 -13%~13%；相对误差的平均值分别为（ $-5.7\%\pm 22\%$ ）和（ $0.8\%\pm 17.6\%$ ）。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少做 2 个实验室空白，其测定结果应低于测定下限。

11.2 每批样品需做校准曲线，用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于 0.995。

11.3 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 个时，应至少测定一个平行双样，测定结果的相对偏差一般不大于 20%。

11.4 每测 10 个样品和分析结束后，应测定校准空白和一个位于校准曲线中间的标准点，确保标准点测量值的变化不大于 10%。

11.5 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 个时，应至少测定一个标准样品，以控制样品测定的准确性。

## 12 废物处理

实验中产生的废弃溶液应分类收集，委托有资质的单位进行处理。

## 13 注意事项

13.1 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 24 h，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。

13.2 配制标准溶液与制备试样应使用同一批试剂。

13.3 为了延长石墨管的使用寿命，消解后定容加入的硝酸量，视不同仪器要求可适当调整。