
附件六：

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

代替 GB/T 15506-1995

水质 钡的测定
火焰原子吸收分光光度法

Water quality-Determination of barium-Flame atomic absorption
spectrophotometric method

（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.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）标准加入法.....	1

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中溶解钡及总钡的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中溶解钡和总钡的火焰原子吸收分光光度法。

本标准是对《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 15506-1995）的修订。

本标准首次发布于 1995 年，原标准起草单位为上海市环境保护科学研究院，本次为第一次修订。本次修订的主要内容如下：

- 适用范围增加了总钡的测定；
- 增加了微波消解预处理方法；
- 增加了质量保证和质量控制的规定。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局 1995 年 3 月 15 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 15506-1995）废止。

本标准的附录 A 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：长春市环境监测中心站。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心、大连市环境监测中心、吉林省环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心、吉林出入境检验检疫局技术中心、吉林省产品质量监督检验院。

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。

水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中钡的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于工业废水和受污染水体中溶解钡和总钡的测定。

本方法的检出限为1.70mg/L,测定范围为6.80~500mg/L。对于钡的浓度高于方法测定上限的样品,可适当稀释后进行测定。

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。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

3.1 溶解钡 soluble barium

指未经酸化的样品,通过0.45 μ m滤膜后测定的钡。

3.2 总钡 total quantity of barium

指未经过滤的样品,经消解后测定的钡。即样品中溶解态和悬浮态两部分钡的总和。

4 方法原理

将待测试样喷入富燃性空气-乙炔火焰中,在火焰的高温下,形成钡基态原子,并对钡空心阴极灯发射的特征谱线553.6nm产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下,测定钡的吸光度。

5 干扰和消除

5.1 钡在空气-乙炔火焰中的电离度是16.4%,会产生电离干扰,利用富燃火焰可进行消除。

5.2 当试样中共存有质量浓度为5000mg/L的钾、钠、镁、锶、铁、锡、镍;500mg/L铬;100mg/L锂及10%(V/V)的硝酸、4%(V/V)高氯酸、2%(V/V)盐酸对钡的测定无显著影响。当样品中的这些离子浓度超过时,可通过稀释试样来消除干扰。

5.3 当钙的质量浓度大于500mg/L时,钙在空气-乙炔火焰中所生成的氢氧化钙分子在

530.0-560.0nm 处有一吸收带，干扰钡的测定。可采用“干扰标准”来校正。通常可配置一个不含有被测元素钡的纯“干扰标准—钙标准”，用钡空心阴极灯，在 553.6nm 处，直接测定背景吸收。扣除钙试剂测定的相应背景吸收值，即可消除干扰。

5.4 测定加标回收率来判断是否存在基体干扰。当存在基体干扰时，可用标准加入法进行试样测定并计算结果，来消除基体干扰测定，参见附录 A。或者使用样品稀释法降低基体干扰。

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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 硝酸 (HNO₃)，ρ=1.42g/ml，优级纯。

6.2 高氯酸 (HClO₄)，ρ=1.67g/ml，优级纯。

6.3 硝酸溶液，1+1。

6.4 硝酸溶液，1+99，用硝酸 (6.1) 配制。

6.5 氯化钡 (BaCl₂·2H₂O)，光谱纯。

6.6 钡标准贮备液，ρ=1000mg/L

准确称取氯化钡 (6.5) 1.7787g，用硝酸溶液 (6.4) 溶解，直至溶解完全，稀释定容至 1L。或购买市售有证标准物质。

6.7 燃气，乙炔，纯度≥99.6%。

6.8 助燃气，空气，进入燃烧器以前应经过适当过滤以除去其中的水、油和其他杂质。

6.9 滤膜，孔径为 0.45μm。

7 仪器和设备

实验所用的玻璃器皿、聚乙烯容器等需先用洗涤剂（不含铬酸洗液和其他重金属的洗涤剂）洗净，再用 1+1 硝酸溶液浸泡 24h，使用前再依次用自来水、去离子水洗净。

7.1 火焰原子吸收分光光度计。

7.2 微波消解仪。

7.3 电热板。

7.4 一般常用实验室仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

采样前，聚乙烯采样瓶用洗涤剂（不含铬酸洗液和其他重金属的洗涤剂）洗净，再用 1+1 硝酸（6.3）浸泡 24h 以上，然后用水冲洗干净。按照 HJ/T91 进行水样采集。

8.2 样品的保存

水样如不能在 24h 内测定，采样后应加硝酸（6.1）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，并于 2~5℃ 下冷藏保存，14d 内测定。

8.1 试样的制备

8.3.1 溶解钡试样的制备

样品采集后尽快通过 0.45 μm 滤膜（6.9）过滤，弃去初始的 50~100ml 溶液，收集所需体积的滤液于容量瓶中，每 100ml 样品中加入 1.0ml 硝酸（6.1），待测。

8.3.2 总钡试样的制备

（1）电热板消解法

将采集好的水样摇匀后，准确量取 100ml 水样置于烧杯中，加 5ml 硝酸（6.1），在电热板上加热，确保溶液不沸腾，至 5~10ml。取下稍冷，加入 2ml 高氯酸（6.2）继续加热至溶液澄清或颜色保持不变。

注 1：如溶液呈粘稠状，应再补加 5ml 硝酸（6.1），继续加热，重复上述操作。直至溶液澄清或颜色保持不变为止。

注 2：在消解过程中切不可将溶液蒸干。如果蒸干，应重新进行水样消解过程。

将上述溶液取下稍冷，加入 20ml 硝酸溶液（6.4）温热（30~40℃ 左右）溶解残渣，移入 100 ml 容量瓶中，摇匀。

注 3：消解后如果消解液中有颗粒物，可将消解液过滤或者经过离心处理。

（2）微波消解法

采集好的水样摇匀后，准确量取 45ml 转移至微波消解罐中，加入 5.0ml 的硝酸（6.1），在微波消解仪上按表 1 中的升温程序消解，冷却后将溶液转移至 50ml 容量瓶中定容，如果有颗粒物，过滤后测定。

表1 微波消解仪升温程序

升温时间（min）	消解温度	保持时间（min）
10	室温~160℃	5

10	160℃~170℃	5
----	-----------	---

注：如果样品需要稀释，溶解钡样品需在过滤后用硝酸（6.4）进行适当稀释；总钡样品应在消解过程后用硝酸（6.4）进行适当稀释。

9 分析步骤

9.1 仪器调试与校准

9.1.1 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态，本方法采用表 2 中的参考测量条件。

表2 仪器参考测量条件

元素	Ba
测定波长 (nm)	553.6
灯电流 (mA)	25
通带宽度 (nm)	0.2
燃烧器高度 (mm)	10
火焰性质	富燃还原性

9.1.2 校准曲线的绘制

准确移取钡标准贮备液（6.6）0.00、10.0、20.0、30.0、40.0 和 50.0ml 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（6.4）定容至标线，摇匀，其钡的浓度分别为 0.00、100、200.0、300、400.0 和 500.0mg/L。按 9.1.1 中的仪器测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度，与相对应元素含量绘制校准曲线。

9.2 测定

将样品管插入装有待测试样的容量瓶中，吸喷试剂，按 9.1.2 相同测量条件测定试剂的吸光度，由吸光度值在校准曲线上查得钡的含量。

9.3 空白试验

将去离子水代替试剂，采用和试样制备相同的步骤和试剂，制备全程序空白溶液，并按与 9.1.2 相同条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

水样中钡的浓度按公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times f_1 \times f_2 \quad (1)$$

式中：

ρ ——水样中溶解钡或总钡的浓度，mg/L；

f_1 ——定容体积（ml）/样品体积（ml）；

f_2 ——试样稀释比。

ρ_1 ——查得的试剂中钡的浓度，mg/L；

10.2 结果表示

测量结果均保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室分别对含溶解钡质量浓度为 8.0、10.0 和 20.0 mg/L 的统一标准物质进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为 0.786%~5.15%，1.24%~4.08%，1.0%~2.07%；实验室间相对标准偏差分别为 3.45%、1.23%和 1.43%；重复性限为：0.832 mg/L、0.921 mg/L 和 0.954 mg/L；再现性限为：0.862 mg/L、2.11 mg/L 和 0.966 mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对含溶解钡质量浓度为 10.0、20.0 和 50.0 mg/L 的统一标准物质进行了测定：相对误差：0.73%~3.1%，0.17%~1.57%，0.20%~1.01%；相对误差最终值：1.56%±1.62%，0.953%±1.306%，0.514%±0.534%；

六家实验室对含总钡质量浓度分别为 8.47、15.1、44.6mg/L 的废水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0、15.0、50.0 mg/L，加标回收率分别为：93.1%~101.0%，96.0%~102.3%，97.4%~102.0%；加标回收率最终值：96.1%±6.16%，97.1%±6.58%，100.1%±4.32%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每分析一批水样，应做两个实验室试剂空白。如果空白样品对测定项目有响应，应仔细查找原因，以消除空白值偏高的因素。

12.2 每分析 10 个样品要进行一次仪器零点校正，并吸入标准溶液检查灵敏度是否发生了

变化。

12.3 建立了校准曲线后 ($r \geq 0.999$), 每分析 20 个样品 (少于 20 个, 完成样品分析后) 需分析一个校准样品以检查校准曲线, 如果得到的浓度值超过标准值的 10%, 则查找原因并纠正问题后, 重置校准曲线, 再进行分析。

12.4 分析每批水样时均须做 10% 的平行双样, 样品较少时, 每批样品至少做一份样品的平行双样。测定的平行双样允许差应符合质控规定要求。如平行双样测试结果超出规定允许偏差时 (根据测定浓度范围, 控制在 20% 以下), 在样品允许保存期内, 再加测一次, 取相对偏差符合规定质控指标的两个测定值报出。

12.5 每分析一批水样, 应分析 10% 的加标回收样品, 加标回收率应控制在 85~115% 之间。如果回收率不在质控规定范围内, 则说明分析处于控制之外, 应该首先判断问题的起因, 如检查基体效应, 将其解决后再继续分析水样。

13 注意事项

13.1 乙炔-空气火焰点燃后, 应使燃烧器温度达到平衡后方可进行测量。

13.2 应严格控制乙炔和空气的比例, 恰当地调节燃烧器高度。

附录 A

(资料性附录)

标准加入法

A.1 标准加入法：分别吸取等量的待测试样溶液四份，配制总体积相同的四份溶液，1 份不加标准溶液，2、3、4 份分别按比例加入不同浓度标准溶液，溶液浓度通常分别为： C_X 、 C_X+C_0 、 C_X+2C_0 、 C_X+3C_0 ；加入标准溶液 C_0 的浓度应约等于 0.5 倍量的试样浓度即 $C_0 \approx 0.5C_X$ 。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定吸光度，用加入标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为试样溶液中待测元素的浓度。该方法只适用于浓度和吸光度呈线性的区域。（加入标准的体积所引起的误差不超过 0.5%）。待测元素浓度与对应吸光度的关系，见图 1。

A.2 注意事项

A.2.1 为了得到很好的外推结果，至少应采用 3 个点作外推曲线，而且要使第一个加入量产生的吸收值为试样原吸收值的一半左右。

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

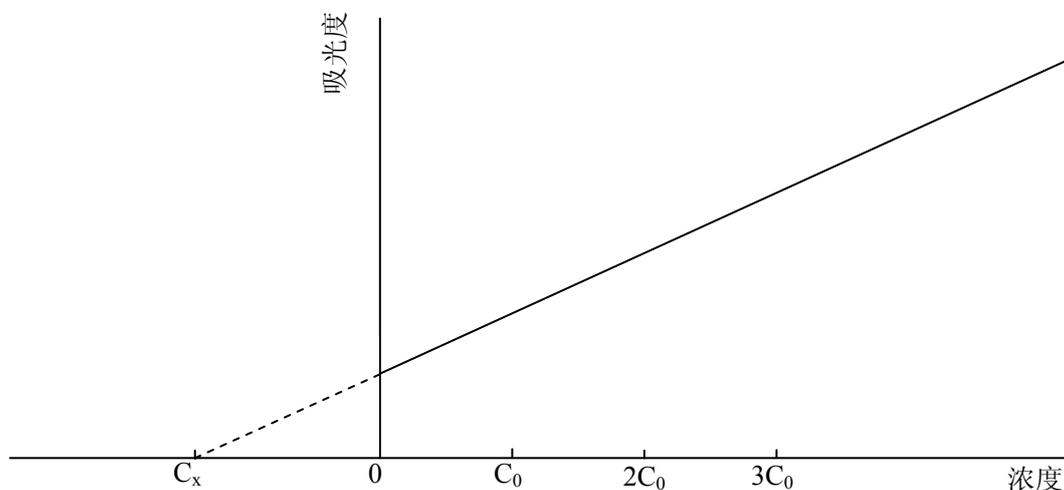


图 1 待测元素浓度与对应吸光度的关系