

附件七：

《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》
(征求意见稿) 编制说明

《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准编制组

二〇一〇年八月

项目名称：水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：998

承担单位：长春市环境监测中心站

编制组主要成员：李雪花 赵静 于连贵 王永芝 刘春阳 朱永娟
王琦 李仁声

标准所技术管理承办人：黄翠芳

标准所技术管理负责人：周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

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.....	2
2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	4
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制修订的基本原则.....	5
4.2 标准制修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	8
5.1 方法研究的目标.....	8
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.....	9
5.6 分析步骤.....	11
5.7 结果计算.....	14
5.8 方法检出限.....	14
5.9 精密度和准确度.....	15
5.10 质量保证和控制.....	16
6 方法验证.....	17
6.1 方法验证方案.....	17
6.2 方法验证过程.....	18
6.3 方法验证结论.....	18
7 与开题报告的差异说明.....	18
8 相关分析方法标准比较.....	18
9 参考文献.....	19
附：方法验证报告.....	21

《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为进一步完善国家环境保护标准体系，给环境保护执法和监督管理提供依据，国家环保部发布了《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，下达了《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目计划，该标准由长春市环境监测中心站独立承担修订工作，项目统一编号为：998。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组

2008 年 2 月，长春市环境监测中心接到国家环保部下发的环办函[2008]44 号《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组。

(2) 查询国内外相关标准和文献资料

2008 年 5~7 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内目前的相应监测方法。认真学习研究现行国标水质钡的测定标准《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T15506-1995），走访了多家省、市环境监测站，与使用现行国标 GB/T15506-1995 的监测人员进行座谈，找出现行方法中存在的问题。

(3) 组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2009 年 6 月组织专家论证，明确了标准制定的技术路线。会上专家对于标准《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》的制修订任务，建议更名为《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。本标准为修订《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》。

(4) 研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行验证试验。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2009 年 10 月至 2010 年 3 月，编写《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》的

标准征求意见稿和编制说明。

(6) 方法验证工作

2010年1月至3月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，六家实验室都具备了水质中钡的测定分析仪器设备和相应的前处理设备，统一派发了标准溶液和标准样品。与2010年3月收回了全部的验证报告，2010年4月，进行了数据的汇总和数据的数理的分析工作，并编写完成了《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

(1) 钡的化合物种类繁多，常见的有氯化钡(BaCl_2)、醋酸钡 $[\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 、硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ 、碳化钡(BaC_2)、碳酸钡(BaCO_3)、硫化钡(BaS)、硫酸钡(BaSO_4)和氢氧化钡 $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ 等。其中硫酸钡和碳酸钡不溶于水。但可溶性钡盐的毒性很高。不同的钡化合物的毒性大小与溶解度有关，溶解度高，毒性大，可溶性钡盐如氯化钡、醋酸钡、硝酸钡等为剧毒。碳酸钡虽不溶于水，但误服后与胃酸反应成为氯化钡而有毒。

(2) 钡在自然界以重晶石(BaSO_4)和毒重石(BaCO_3)的形式存在。土壤中钡的含量约为500mg/kg，地表水和海水中的含量分别为0.01mg/L和0.013mg/L左右。钡的化合物应用甚广，如硫酸钡用作白色颜料、胃肠造影剂，氯化钡用于制造其他钡盐或钢材淬火，碳酸钡用于陶瓷、搪瓷和玻璃工业，也被用作鼠药。许多钡盐可用作分析试剂。随着钡化合物的广泛应用，生产过程中向环境排放的含钡废水、废弃物也随之增加，在环境中的积累将造成一定程度的污染，威胁人类的健康。人体内氯化钡含量达到0.2~0.5克即可中毒，出现消化道刺激症状、进行性肌麻痹、心肌受累、低血钾等。严重中毒可引起呼吸肌麻痹、心肌损害可导致死亡。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 中国《地下水质量标准》(GB/T14848-93)中钡的标准如下：I类 ≤ 0.01 ；II类 ≤ 0.1 ；III类 ≤ 1.0 ；IV类 ≤ 4.0 ；V类 > 4.0 (mg/L)。

(2) 中国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值为0.7mg/L。

(3) 中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中钡为水质非常规检验指标及标准限值为0.7mg/L。

(4) 中国《饮用天然矿泉水国家标准》(GB 8537-1995)中钡的限量指标为0.7mg/L。

世界卫生组织规定饮用水中可允许钡的最大浓度为 0.7mg/L，美国环境保护署规定饮用水中可允许钡的最大浓度为 2mg/L。前苏联(1975 年) 水中钡的最高允许浓度为 4mg/L(以 Ba²⁺计)，污水排放标准为 10mg/L。目前我国《海水水质标准》(GB3097-1997)、《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005)、《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456-92)、《医疗机构水污染物排放标准》(GB18466-2005)、《污水排入城市下水道水质标准》(CJ3082-1999)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 以及《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 等都没有规定钡的最高允许排放浓度。随着钻井技术和钢铁业的不断发展，金属钡被大量开采和广泛使用，污水被排放到环境中去，它们对水体和土壤的污染已成为一个全球关注的、越来越严重的问题。因此对钡的测定方法进行研究，有效地控制污染，为环境监测部门提供技术依据，对环境保护工作具有重要意义。

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在问题

我国现行方法标准《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》(GB/T15506-1995) 在重金属污染物分析中发挥了重要的作用。原标准在方法的适用范围中叙述为该方法适用于化工、机械制造行业等排放工业废水中可滤性钡的测定，但在试样制备中又将水样进行消解处理(此法测定结果为总钡)前后概念比较模糊。另外，一种样品消解方法：电热板消解法难以满足目前监测工作的需求。因此，本标准修订过程中补充了微波消解法。同时补充了质量保证和质量控制的相关规定。

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

国外对水质中钡的测定方法，主要有美国 EPA 方法，包括原子吸收分光光度法、ICP-AES 和 ICP-MS 法等；国际标准化组织测定钡的方法有离子色谱法、ICP-AES 和 ICP-MS 等，见表 1。

表 1 国内外相关分析方法研究

国家、地区或组织	标准名称	标准编号	主要内容	测定范围
国际标准化组织 (ISO)	离子色谱 法	ISO 14911-1998	利用离子交换原理，连续对多种阳离子进行定性和定量分析	21-100mg/L

国际标准化组织 (ISO)	ICP-AES	ISO11885: 2007	以电感耦合等 离子炬为激发 光源的光谱分 析方法	0.001 mg/L
国际标准化组织 (ISO)	ICP-MS	ISO17294-2:2003	用等离子体 (ICP) 作为离 子源, 质谱 (MS) 分析器 检测产生的离 子	0.0003mg/L
美国	火焰原子 吸收法	EPA7080A	笑气-乙炔火 焰原子化系统	0.1-20mg/L
美国	石墨炉原 子吸收法	EPA7081	石墨炉原子化 产生的原子蒸 气对特征波长 产生选择性吸 收	0.01-0.2mg/L
美国	ICP-AES	EPA6010C	以电感耦合等 离子炬为激发 光源的光谱分 析方法	0.004mg/L

3.2 国内相关分析方法研究

目前, 国内测定水质中钡的分析方法主要包括铬酸盐间接分光光度法、电位滴定法、火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收分光光度法、ICP-AES 法等五种方法, 其方法的原理和特点比较见表 2。

表 2 国内相关分析方法标准

方法	原理	特点	测定范围
铬酸盐间接分光光度 法 (HJ-01533)	钡离子在铬酸盐的中性或氨性 溶液中生成铬酸钡沉淀。该沉 淀不溶于乙酸, 而溶于稀无机 酸, 以此特点将沉淀分离出来,	方法对于测定钡 有较好的选择 性, 铅离子有干 扰, 使用试剂繁	用 10mm 比色皿最 低检出浓 度为 0.06

	用稀的无机酸溶解，将释放出的铬酸根离子用二苯碳酰二肼显色测铬，间接测定钡离子。	多，操作步骤繁琐。	mg/L
电 位 滴 定 法 (GB14671-93)	聚乙二醇及其衍生物与钡离子形成阳离子，该阳离子能与四苯硼钠定量反应。以四苯硼酸根离子电极指示终点，用四苯硼钠溶液作滴定剂进行电位测定，到达终点时电位产生突跃。	适用于废水中可溶性钡的测定。 锶、钙、锂、钾、铵离子产生干扰。	47.1 ~ 1180ug
火 焰 原 子 吸 收 法 (GB/T15506-1995)	从钡空心阴极灯辐射出的特征波长(553.6nm)的光，通过火焰(乙炔-空气)原子化系统产生的样品蒸汽，被蒸汽中钡元素的基态原子所吸收，测量553.6nm处的吸光度便可定量测出样品中钡的浓度。	适用于化工、机械制造行业等排放工业废水中可溶性钡的测定。	1.7~500 mg/L
石 墨 炉 原 子 吸 收 分 光 光 度 法 (GB/T5750.6-2006)	将样品注入石墨管，用电加热方式使石墨炉升温，样品蒸发离解形成原子蒸气，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。	检出限低，能满足饮用水的检测要求。	0.01 mg/L
ICP-AES法(水和废水 监测分析方法 第四 版)	以电感耦合等离子炬为激发光源的光谱分析方法。	检出限低、可同时测定多种元素、线性范围宽。	0.003 mg/L

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

(1)本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168)的要求，参照美国 EPA208.2、

METHOD7010 和 EPA3015 的方法，以国内外文献为基础而编制，确保方法标准的科学性，先进性，可行性和可操作性。

(2)方法应满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3)方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

(4)检出限应能够满足相关环境监测工作的需要。

(5)方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

(1) 美国 EPA208.1 火焰原子吸收分光光度法测定钡采用的是笑气(N_2O)-乙炔(C_2H_2)火焰，考虑在我国环保部门很少使用此气源，本标准修订仍采用原标准使用的是空气(Air)-乙炔(C_2H_2)火焰，即从安全考虑又考虑到方法适用的普遍性。

(2) 本标准修订技术路线，见图 1。

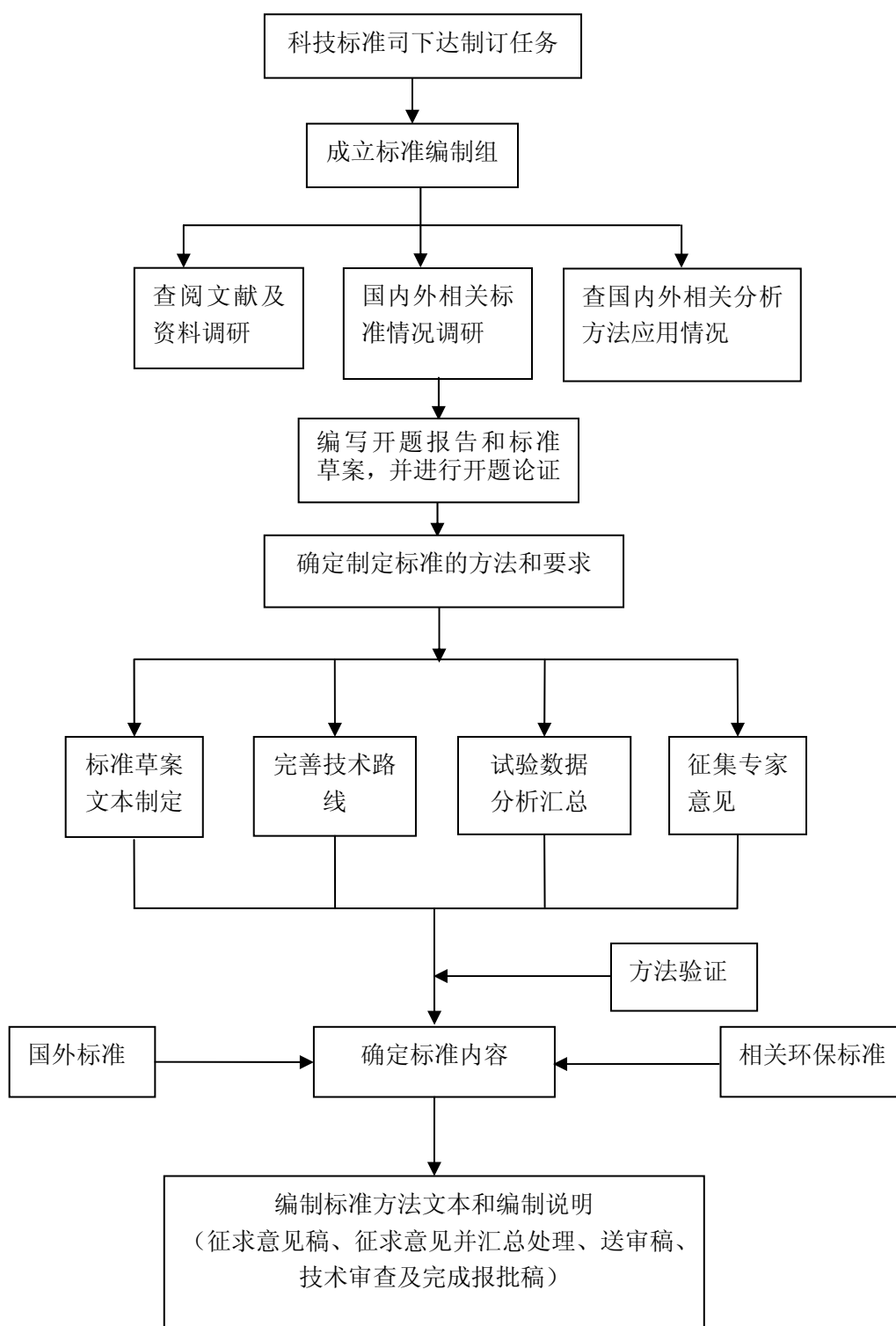


图1 本标准修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用于工业废水和受污染水体中溶解钡及总钡的测定。

(2) 通过本标准的修订，使监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足废水相关环境保护标准中对溶解钡和总钡的测定。

5.2 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。

5.3 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。

5.3.1 硝酸， $\rho=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.3.2 高氯酸， $\rho=1.67\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.3.3 硝酸溶液，1+1。

5.3.4 硝酸溶液，1.0+99.0，用硝酸（5.3.1）配制。

5.3.5 氯化钡（ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），光谱纯。

5.3.6 钡标准储备液， $\rho=1000\text{mg/L}$ ，准确称取氯化钡(5.3.5)1.7787g，用硝酸（5.3.4）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。

5.3.7 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。

5.3.8 助燃气，乙炔，纯度不低于 99.6%。

5.3.9 滤膜，孔径 $0.45\mu\text{m}$ 。

5.4 仪器和设备

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。

5.4.1 原子吸收分光光度计。

5.4.2 微波消解仪。

5.4.3 电热板。

5.4.4 一般常用实验室仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

按照 HJ/T91-2002 进行水样采集。

采样前，聚乙烯采样瓶用洗涤剂（不含铬酸洗液和其它重金属的洗涤剂）洗净，再用 1+1 硝酸（5.3.3）浸泡 24h 以上，然后依次用自来水、蒸馏水冲洗干净。

样品采集后如不能在 24h 内测定，采样后应加硝酸（5.3.1）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，并于 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏保存，14d 内测定。

5.5.2 试料的制备

（1）溶解钡试样的制备：样品采集后尽快通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜（6.9）过滤，弃去初始的 50~100ml 溶液，收集所需体积的滤液，每 100ml 样品中加入 1.0ml 硝酸（6.1），待测。

（2）测定总钡时，样品需消解。

a. 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（ $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 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。

b. 微波消解法

本方法参考美国 EPA3015（MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS）微波消解条件，升温程序见表 3。

表 3 EPA3015 微波消解水样升温程序

升温时间	消解温度	保持时间
10min	室温~160°C	0

10min	160℃~170℃	0
-------	-----------	---

由于一般微波消解仪配备的微波消解罐的体积为 100ml，所以把消解样品体积确定为 45ml。（可根据微波消解罐的体积等比例减少取样量和加入的酸量。）

微波消解条件的选择，包括加入硝酸的体积、升温时间的变化和消解温度的选择。试验过程如下：

加入酸量的选择：取 45ml 样品依次加入 2、3、4、5ml 的硝酸，每个加酸量做 6 个平行样，保持时间为 5min，其它条件同表 3。

表 4 加入不同量的硝酸微波消解后测定结果

加入酸量 (ml)	结果 1 (mg/L)	结果 2 (mg/L)	结果 3 (mg/L)	结果 4 (mg/L)	结果 5 (mg/L)	结果 6 (mg/L)	RSD (%)
2	32.0	35.2	38.5	37.2	36	30	9.25
3	39.3	38.6	37	41.2	39	40.5	3.7
4	42.0	44.5	44	43	43.2	43.1	2.0
5	44.4	45.1	44	45.3	45	44	1.3

表 5 加入不同量的硝酸微波消解后加标回收实验

加入酸量 (ml)	样品测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)	回收率 (%)
2	34.8	50.0	73.3	77.0
3	39.2	50.0	81.3	84.2
4	43.3	50.0	91.5	96.4
5	44.6	50.0	96.0	102.8

从以上结果可看出加入硝酸量不足导致消解不完全，且回收率比较低，加入 3~5ml 的硝酸微波消解后样品测定的相对标准偏差和回收率结果是令人满意的。考虑加入过量的酸能使水样消解比较完全，最后确定硝酸的加入量为 5ml。

消解时间的选择：为保证样品在微波消解罐内不沸腾，应严格控制最高温度不超过 180℃。升温程序分两步，保持第二阶段升温程序不变，第一阶段升温时间从 4~15min 变化，升温时间与回收率关系见表 6。

表 6 第一阶段温度的变化与测定结果

升温时间	4	5	6	7	8	9	10	15
结果 (mg/L)	38.3	41.2	42.0	43.8	45.6	43.7	44.6	44.0
加标量	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标后结果	72.0	81.5	85.4	90.1	92.2	93.0	96.0	94.1
回收率 (%)	67.4	80.6	83.2	92.6	93.2	98.6	102.8	100.2

从表 6 得出控制升温时间对样品测定结果影响很大，快速升温不利于样品的消解，当升温时间控制在 7~15min，回收率基本稳定，变化不大，所以把第一阶段升温时间确定为 10min，保持时间 5min。

为保证基体复杂的水样消解完全，进行了第二阶段升温程序，温度缓慢升至 170℃左右，

保持时间 5min。

根据以上实验结果，我们把废水样品的微波消解程序确定如下（见表 7），和 EPA3015 基本是相同的。样品消解后冷却到室温，移入 50 ml 容量瓶中定容，如果有颗粒物，过滤后测定，测定结果见表 8。

表 7 微波消解仪升温程序

升温时间	消解温度	保持时间
10min	室温~160℃	5
10min	160℃~170℃	5

表 8 按表 7 升温程序消解样品测定值

	结果 1 (mg/L)	结果 2 (mg/L)	结果 3 (mg/L)	结果 4 (mg/L)	结果 5 (mg/L)	结果 6 (mg/L)
样品测定值	45.1	44.4	44.0	45.3	45.0	44.0
加标量	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标后测定值	96.7	97.5	96.0	95.6	93.5	96.5
回收率	103.2	106.2	104.0	100.6	97.0	105.0

5.6 分析步骤

5.6.1 干扰和消除

(1) 由于钡在空气-乙炔火焰中的电离度是 16.4%，必须严格控制乙炔和空气的比例，利用富燃火焰抑制电离干扰。具体实验过程如下：

乙炔流量的选择

在固定空气流量的条件下，改变乙炔流量，测定标准溶液在不同流量时的吸光度，绘制吸光度与乙炔流量关系曲线，吸光度大且又比较稳定时的乙炔流量就是最佳的。以 50mg/l 钡标准溶液为实验浓度，空气流量不变，改变乙炔流量，关系曲线见图 2。

空气流量的选择

在固定乙炔流量的条件下，改变空气流量，测定 50mg/l 钡标准溶液在不同流量时的吸光度，绘制吸光度与空气流量关系曲线，吸光度大且又比较稳定时的空气流量就是最佳的，关系曲线见图 3。

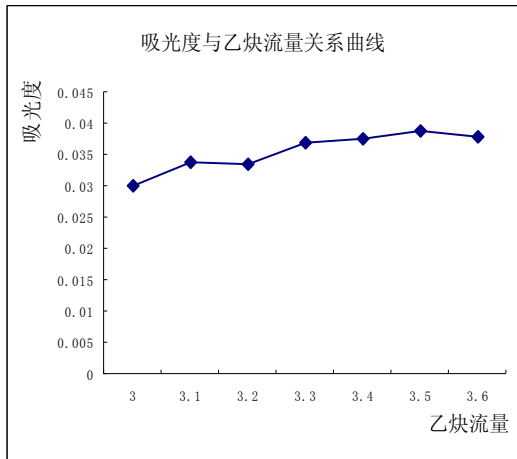


图 2 吸光度与乙炔流量关系曲线

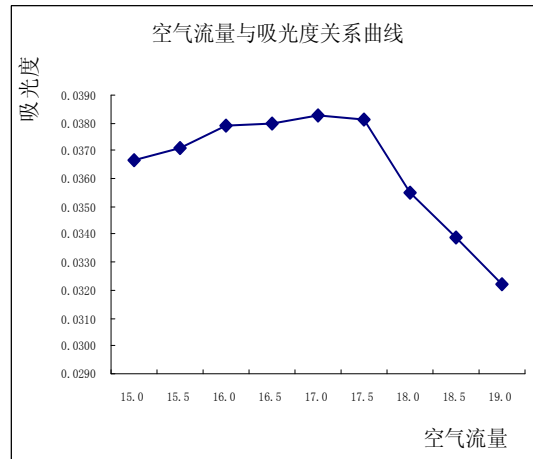


图 3 空气流量与吸光度关系曲线

通过对火焰原子化条件的选择，确定测定钡时乙炔与空气的燃助比为 0.194，该火焰为富燃还原性火焰。

(2) 当钙的浓度大于 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。扣除试剂测定中相应的背景吸收值，即可消除干扰。

(3) 按照修订后的标准方法操作步骤，对钡的测定进行了干扰实验，考虑到实际水样中重金属含量情况，当相对误差控制在±5%以内时，当 50mg/L 钡标准溶液中共存有 5000mg/L 钾、钠、镁、锶、铁、锡、镍；500mg/L 铬；100mg/L 锂及 10% (V/V) 硝酸、4% (V/V) 高氯酸、2% (V/V) 盐酸对钡的测定无显著影响。干扰离子浓度超过以上浓度范围时，可将水样稀释后测定，以消除干扰。

表 9 加入干扰物质测定结果

干扰离子	干扰离子加入量 (mg/L)	水中钡含量 (mg/L)	加入干扰离子后测得结果 (mg/L)	相对误差
钾	5000	50.0	51.7	3.4
钠	5000	50.0	52.3	4.6
镁	5000	50.0	49.9	-0.2
锶	5000	50.0	48.7	-2.6
铁	5000	50.0	47.9	-4.2
锡	5000	50.0	48.0	-4.0
镍	5000	50.0	49.0	-2.0

铬	500	50.0	48.1	-3.8
锂	100	50.0	52.1	4.2
硝酸	10% (V/V)	50.0	48.8	-2.4
高氯酸	4% (V/V)	50.0	48.1	-3.8
盐酸	2% (V/V)	50.0	48.9	-2.2

(4)对于基体复杂的水样，通过测定加标回收率来判断基体干扰的程度。如果存在基体干扰，则用标准加入法进行试样测定并计算结果。此外也可使用样品稀释法降低基体干扰。此法和EPA7000是一致的。

5.6.2 仪器调试与校准

本标准采用表 10 中的测量条件，不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明调至最佳工作状态。

表 10 仪器测量条件

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

(2) 校准曲线的绘制

准确移取钡标准储备液 (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 5.6.2 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。

表 11 标准曲线测定数据

钡标液 (μg/L)	0	100	200	300	400	500
吸光度 A	0.00046	0.0467	0.097	0.141	0.195	0.236

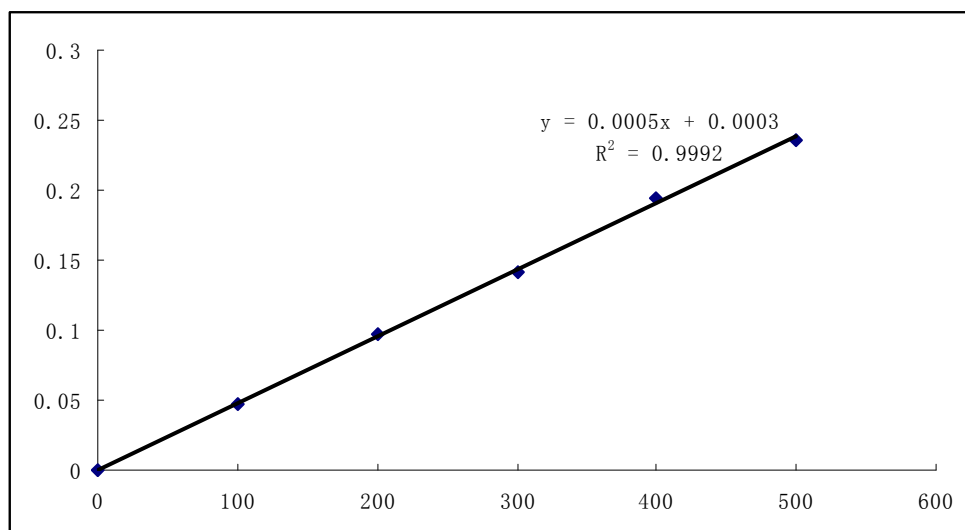


图 4 钡标准曲线

(3)空白试验

将去离子水代替试样，采用和试样制备相同的步骤和试剂，制备全程序空白溶液，按 5.6.2 相同条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

(4)测定

将样品管插入试料瓶中，吸喷试料，按 5.6.2 相同条件测定试料的吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得钡含量。如果试料在测定之前进行了稀释，应将测定结果乘以一个相应的倍数。

5.7 结果计算

水样中钡的浓度 (mg/L)，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 ——查得的试料中钡的浓度，mg/L；

5.8 方法检出限

按照样品分析的全部步骤，按照仪器测定的最佳条件，对浓度值约为 6mg/L 的样品进行测定，计算 21 次平行测定的标准偏差，按公式 (2) 计算方法检出限。

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

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）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 11 取值。

表 12 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
21	20	2.528

表 13 火焰原子吸收方法检出限数据

项目	实验结果
以约 6mg/L 水样 21 次测定结果	5.12, 5.58, 6.93, 6.06, 6.42, 7.53, 6.32, 5.42, 4.71 5.49, 5.90, 5.95, 6.48, 5.86, 5.95, 5.09, 5.56, 6.21, 6.65, 5.92, 6.73
标准偏差 (S)	0.675
检出限 (mg/L)	1.70
检测下限 (mg/L)	6.80

5.9 精密度和准确度

表 14 精密度测定结果

平行号	试样			
	浓度 (8.0 mg/L)	浓度 (10.0 mg/L)	浓度 (20.0 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	8.14	9.67	20.1
	2	8.06	9.99	20.6
	3	8.03	9.55	20.4
	4	7.69	10.1	19.8
	5	8.53	10.0	20.6
	6	7.69	10.7	21.0
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		8.02	10.0	20.4
标准偏差 S_i (mg/L)		0.314	0.403	0.421
相对标准偏差		3.91	4.03	2.06

RSD_i			
---------	--	--	--

表 15 加标回收实验结果

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	8.51	12.9	15.6	30.2	45.1	96.7
	2	8.40	13.0	15.2	29.6	44.4	97.5
	3	8.50	13.2	15.8	30.0	44.0	96.0
	4	8.44	13.0	14.9	28.7	45.3	95.6
	5	8.48	13.5	14.6	28.8	45.0	93.5
	6	8.49	13.3	14.7	28.9	44.0	96.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		8.47	13.1	15.1	29.4	44.6	96.0
加标量 μ (mg/L)		5.0		15.0		50.0	
加标回收率 $P_i\%$		93.6		94.9		103	

5.10 质量保证和质量控制

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

5.10.2 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。

5.10.3 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。

5.10.4 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 10%~20% 之间)，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。

5.10.5 每分析一批水样,必须分析 10%的加标回收样品,加标回收率应控制在 85~110%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。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证:吉林省环境监测中心、沈阳市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心、大连市环境监测中心、吉林省产品质量监督检验院和吉林省出入境检验检疫局技术中心。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况,见表 16。

表 16 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	吉林出入境检验检疫局技术中心	陈明岩	男	45	正高	分析化学	1988
2	吉林省产品质量监督检验院	王莹	女	29	工程师	分析化学	2006
		杜小翠	女	30	工程师	生物化学	2006
		王宇	女	30	工程师	环境化学	2006
3	哈尔滨市环境监测中心站	王晓燕	女	34	高工	环境保护	1999
		宋志明	男	26	助工	应用化学	2008
		赵晓婧	女	27	工程师	环境工程	2008
4	沈阳市环境监测中心站	马金波	男	32	高工	环境保护	2002
5	大连市环境监测中心站	李玉璞	男	29	助工	环境监测	2005
6	吉林省环境监测中心站	张淑茹	女	51	正高	有机化学	1982
		金艳	女	40	副高	有机化学	1991

(2) 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168)的规定,组织 6 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,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按 HJ168 的要求完成方法验证报告。

6.2 方法验证过程

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，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应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、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.1 方法检出限、测定下限验证方案

六个验证实验室按照《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，对浓度值约为 6mg/L 的样品进行测定，计算 21 次平行测定的标准偏差，按 HJ168 中检出限计算公式得出方法检出限。

6.2.2 精密度验证方案

对低、中、高三个不同浓度标准溶液在六个实验室间进行测定，根据测量结果对分析方法精密度进行统计。

6.2.3 准确度验证方案

- (1) 六个验证实验室对三个不同浓度水平的标准物质进行测定，计算相对误差。
- (2) 六个验证实验室对不同浓度水平的样品进行加标回收实验，计算回收率。

6.3 方法验证结论

本标准制定的具体《方法验证报告》附后。

六家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异说明

因火焰原子吸收分光光度法为修订标准，石墨炉原子吸收分光光度法为制定标准，且两种方法在适用范围和干扰消除上不同，便于以后标准的管理及从修订计划上考虑，与开题报告中要求将此标准命名的《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》改为《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

8 相关分析方法标准比较

与国内外主要相关分析方法的比较见表 13。

表 17 本标准与国内外主要相关分析方法的比较一览表

方法来源	方法名称	检出限	方法比较
美国 EPA208.1	火焰原子吸收法（笑气-乙炔）	0.1	方法相同，测量条件不同
美国 EPA208.2	石墨炉原子吸收法	0.002	方法相同，测量条件相近
美国 EPA6010C	电感耦合等离子体发射光谱法		方法不同
美国 EPA200.8	电感耦合等离子体发射质谱法	0.004	方法不同

ISO11885: 2007	电感耦合等离子体发射光谱法	0.00004	方法不同
ISO17294-2:2003	电感耦合等离子体发射质谱法	0.001	方法不同
日本 JIS	电感耦合等离子体发射质谱法	0.0003	方法不同
国家标准 GB/T5750.6-2006	生活饮用水标准检验方法金属指标	0.000006 0.01	方法相同，测量条件相近

9 参考文献

- (1)GB/T15506-1995 水质 钡的测定 原子吸收分光光度法.
- (2)EPA METHOD 7080A 《BARIUM(ATOMIC ABSORPTION,DIRECT ASPIRATION)》.
- (3)EPA METHOD 7081 《BARIUM(ATOMIC ABSORPTION,FURNACE TECHNIQUE)》.
- (4)EPA METHOD 7000B FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
- (5)EPAMETHOD 7010 GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
- (6)ISO ISO15587-2:2002(E).
- (7)EPA3015 MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS.
- (8)Kingston,H.M.,FinaL Report EPA IAG #DWI3932541-01-I,September30,1998,Appendix A.
- (9) GB/T5750.6-2006. 生活饮用水标准检验方法-金属指标钡[S].
- (10) HJ/T168-2004 《环境监测分析方法标准制定导则》.
- (11) 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会, 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京 : 中国环境科学出版社, 2002.311-318.
- (12)邓勃. 原子吸收分光光度法. 第 265 页. 清华大学出版社, 1982 年.
- (13)孙汉文. 原子吸收光谱分析技术.
- (14)王素文. 分析化学, 14 (5), 362 (1986) .
- (15)闫吉昌. 环境分析, 371-390, 化学工业出版社, 2002 年.
- (16)梁延鹏等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量钡[J]. 干旱环境监测. 2006,20(2):65-68.
- (17)魏宏伟等. 石墨炉原子吸收光谱法测定地表水中钡[J]. 光谱实验室 2003,20(4): 574-576.
- (18)孙世荣. 衬钽石墨炉院系吸收分光光度法测定水中痕量钡[J] . 分析化学 1986, 14 (7): 494-501.
- (19)韩华云, 林琳. 涂澜石墨管-电热原子吸收法测定环境样品中的微量钡[J]. 光谱学与光谱

分析, 2002, 22 (1): 143-145.

(20) 季海冰, 潘荷芳等塞曼效应背景校正—石墨炉原子吸收光谱法测定天然水中微量钡[J]. 理化检验—化学分册, 2008, 44: 1091-1093.

(21) 齐文启, 曹杰山. 无火焰原子吸收法石墨炉的涂层处理[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 13-16.

(22) 何自冥. 涂钨热解石墨管—石墨炉原子吸收法测定天然水中微量钡[J]. 岩矿测试, 1996, 15(2): 97-103.

附：

方法验证报告

方法名称：水质 钡的测定 原子吸收分光光度法

项目主编单位：长春市环境监测中心站

项目负责人及职称：于连贵（正高）

通讯地址：长春市卫星路 7930 号

电话：0431-85302074

报告编写人及职称：李雪花（副高）

报告日期：2010 年 4 月 30 日

1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	吉林出入境检验检疫局技术中心	陈明岩	男	45	正高	分析化学	1988
2	吉林省产品质量监督检验院	王莹	女	29	工程师	分析化学	2006
		杜小翠	女	30	工程师	生物化学	2006
		王宇	女	30	工程师	环境化学	2006
3	哈尔滨市环境监测中心站	王晓燕	女	34	高工	环境保护	1999
		宋志明	男	26	助工	应用化学	2008
		赵晓婧	女	27	工程师	环境工程	2008
4	沈阳市环境监测中心站	马金波	男	32	高工	环境保护	2002
5	大连市环境监测中心站	李玉璞	男	29	助工	环境监测	2005
6	吉林省环境监测中心站	张淑茹	女	51	正高	有机化学	1982
		金艳	女	40	副高	有机化学	1991

附表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
吉林出入境检验检疫局技术中心	耶拿 700	150Z70446	良好	
吉林省产品质量监督检验院	岛津 AA6800F	SHP203	良好	
哈尔滨市环境监测中心站	PE800	B3120081	良好	
沈阳市环境监测中心站	PE200	NO.0415/NO.0466	良好	
	PE600			
大连市环境监测中心站	220FS	EL3016311	良好	
吉林省环境监测中心站	耶拿 contr700	201S5061303	良好	
	PE400			

2 方法验证测定结果

六家单位参加了方法验证，实验室编号 1——吉林省环境监测中心；2——沈阳市环境监测中心；3——哈尔滨市环境监测中心；4——大连市环境监测中心；5——吉林省产品质量监督检验院；6——吉林省出入境检验检疫局技术中心。

2.1 方法检出限、测定下限汇总

六家验证实验室按照《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，对浓度值约为 6mg/L 的样品进行测定，计算 21 次平行测定的标准偏差，按 HJ168 中检出限计算公式得出方法检出限。6 家实验室的方法检出限和测定下限测定结果见附表 2-1。

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	1.50	6.00
2	1.27	5.07
3	1.70	6.80
4	1.69	6.76
5	0.51	2.03
6	1.66	6.62

结论：最后确定所得数据的最高值 1.70 mg/L 为该方法的检出限，测定下限为 6.80 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

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

6 家实验室的精密度验证结果见附表 2-2。

附表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (8.0 mg/L)			浓度 (10.0 mg/L)			浓度 (20.0 mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	8.04	0.357	4.44	10.1	0.350	3.47	20.3	0.394	1.94
2	8.04	0.293	3.60	10.21	0.237	2.30	19.99	0.203	1.00
3	8.10	0.417	5.15	10.19	0.416	4.08	20.32	0.420	2.07
4	8.10	0.238	2.94	9.76	0.340	3.48	20.2	0.361	1.79
5	8.12	0.064	0.786	10.07	0.125	1.24	20.06	0.205	1.02
6	7.98	0.267	3.35	10.04	0.336	3.34	20.12	0.300	1.49

\bar{x}	8.06	10.05	20.19
S'	0.278	0.315	0.329
RSD'	3.45	3.13	1.62
重复性 限 r	0.832	0.921	0.954
再现性 限 R	0.862	2.11	0.966

结论：对低、中、高三个不同浓度标准溶液在六家实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.45%、3.13%和 1.62%；重复性限 r 为 0.832 mg/L、0.921 mg/L 和 0.954 mg/L，再现性限 R 为 0.862 mg/L、2.11 mg/L 和 0.966 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

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：6 家实验室的准确度验证结果见附表 2-3。

附表 2-3 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 (10.0 mg/L)		浓度 (20.0 mg/L)		浓度 (50.0 mg/L)	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
1	10.10	1.00	20.2	1.00	49.80	0.40
2	10.14	1.40	20.13	0.65	49.86	0.28
3	10.31	3.10	20.31	1.57	49.49	1.01
4	10.10	0.99	20.00	0.17	50.10	0.20
5	10.07	0.73	20.06	0.29	50.25	0.51
6	9.83	1.70	20.18	0.90	49.72	0.60
\overline{RE}	1.56		0.935		0.514	
$S_{\overline{RE}}$	0.810		0.653		0.267	

结论：六个验证实验室对三个不同浓度水平的标准物质进行测定，相对误差为相对误差分别为 0.73~3.1%，0.17~1.57%，0.20~1.01%。

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。6 家实验室的准确度验证结果见附表 2-4。

附表 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$

1	94.2	96.0	97.4
2	97.9	101.0	102.0
3	101.0	96.0	97.6
4	94.4	93.3	99.8
5	98.9	102.3	99.5
6	93.1	96.1	101.5
$\bar{P}\%$	96.1	97.1	100.1
$S_{\bar{P}}$	3.08	3.29	2.16

结论：六家验证实验室对不同浓度水平的样品进行加标回收实验，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%)

3 方法验证结论

- (1) 本方法的检出限确定为 1.70 mg/L，测定下限为 6.80 mg/L。
- (2) 六家实验室分别对低、中、高三个不同浓度标准溶液进行了测定，实验室间相对标准偏差为 3.45%、3.13%和 1.62%；重复性限 r 为 0.832 mg/L、0.921 mg/L 和 0.954 mg/L，再现性限 R 为 0.862 mg/L、2.11 mg/L 和 0.966 mg/L。六家验证实验室对三个不同浓度水平的标准物质进行测定，相对误差为相对误差分别为 0.73%~3.1%，0.17%~1.57%，0.20%~1.01%。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%)。
- (3) 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。