

附件九：

《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》  
(征求意见稿) 编制说明

《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》标准编制组

二〇一〇年九月

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

标准所技术管理负责人：周羽化、黄翠芳

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
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.....	3
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	4
4.1 标准制定的基本原则.....	4
4.2 标准制修订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 规范性引用文件.....	7
5.3 方法原理.....	7
5.4 试剂和材料.....	7
5.5 仪器和设备.....	8
5.6 样品.....	8
5.7 分析步骤.....	9
5.8 结果计算.....	16
5.9 精密度和准确度.....	16
5.10 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.....	18
6.3 方法验证结论.....	19
7 相关分析方法标准比较.....	19
8 与开题报告的差异说明.....	19
9 参考文献.....	20
附：方法验证报告.....	22

# 《水质 钡的测定 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

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》（环办函[2008]44 号文件），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制定工作，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

标准编制小组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。走访了多家省、市环境监测站，同从事多年重金属分析的工作人员交谈，汲取了宝贵的经验。

#### (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》的制修订工作，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《水质 钡的测定 石墨炉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 石墨炉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，组织了六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、标准样品和实际样品。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 石墨炉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( $\text{BaCl}_2$ )、醋酸钡 $[\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 、硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ 、碳化钡( $\text{BaC}_2$ )、碳酸钡( $\text{BaCO}_3$ )、硫化钡( $\text{BaS}$ )、硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )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( $\text{BaSO}_4$ )和毒重石( $\text{BaCO}_3$ )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，也被用做鼠药。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 $\leq 0.01$ ；II类 $\leq 0.1$ ；III类 $\leq 1.0$ ；IV类 $\leq 4.0$ ；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 Ba<sup>2+</sup>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。

### 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, 主要内容见表 1。

表 1 国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, 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。	方法对于测定钡有较好的选择性, 但铅离子有正干扰。	用 10mm 比色皿最低检出浓度为 0.06 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 ~ 1180 $\mu$ g
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)	以电感耦合等离子矩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 标准制定的基本原则

(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 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168) 的要求, 参照美国 EPA208.2 和 METHOD7010 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) 本标准是在查阅国内外相关文献的基础上，进行试验的准备、实验的开展及对实验结果进行分析，通过标准验证实验，完成标准征求意见稿的制定工作。

(2) 制定了石墨炉原子吸收分光光度法，能够满足地表水和地下水中溶解钡及总钡的测定。

(3) 本标准修订技术路线，见图 1。



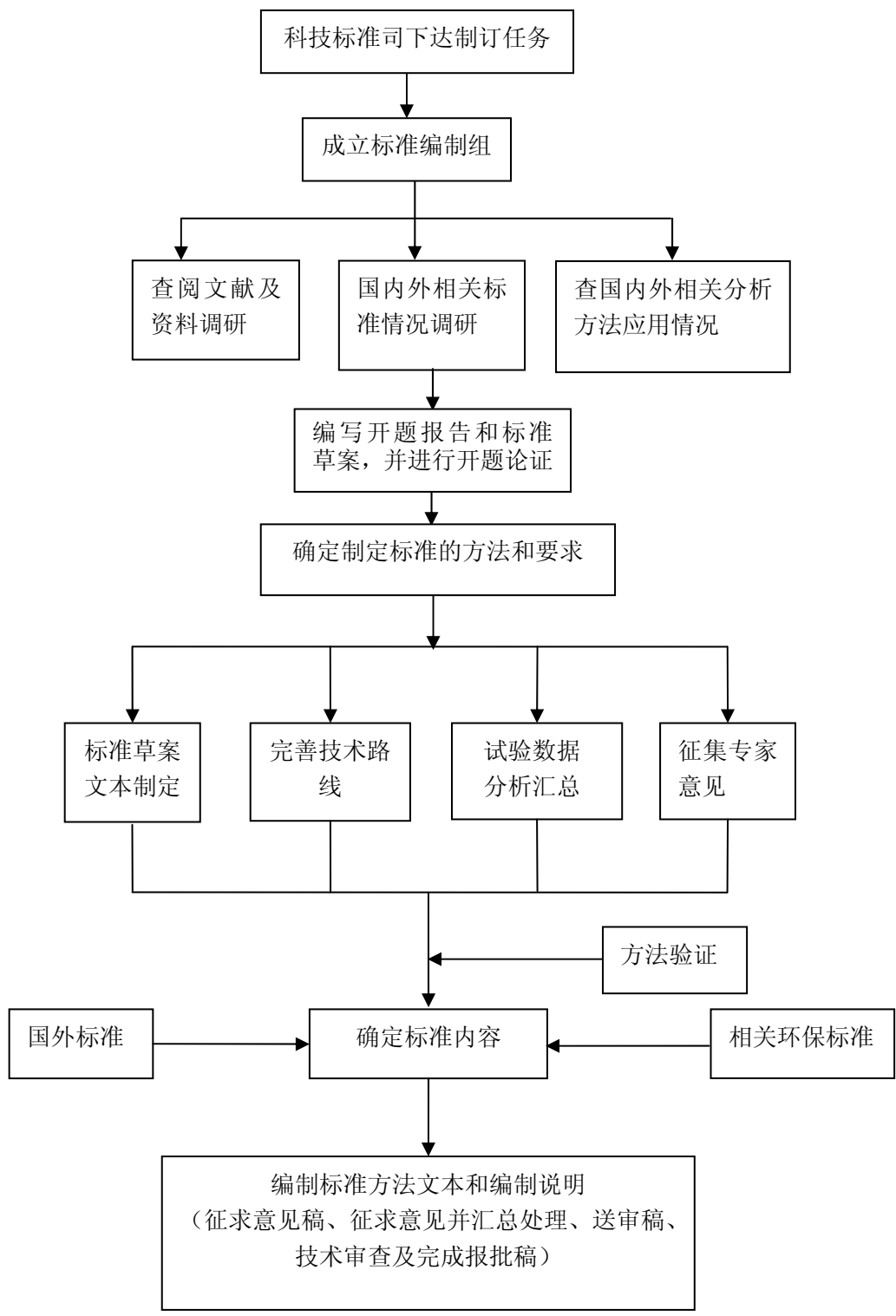


图 1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用于地表水和地下水中溶解钡及总钡的测定。

(2) 通过本标准的制定, 使监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足地表水和地下水等环境质量控制标准中对溶解钡及总钡的测定。

本标准规定进样量为 20 $\mu$ l 时, 石墨炉原子吸收分光光度法的检出限为 2.5 $\mu$ g/L, 按 4 倍检出限视为测定下限, 测定下限为 10.0 $\mu$ g/L, 可满足我国现行环境质量标准对钡的监测要求。

## 5.2 规范性引用文件

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T164 地下水环境监测技术规范

地表水和地下水的采样方法、采样技术规范, 监测数据的整理以及实验室监测质量保证和质量控制等要求相关内容应按照规范性引用文件执行。

## 5.3 方法原理

水样中的钡在石墨管中被加热原子化, 形成的原子蒸气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。

## 5.4 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。

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

5.4.2 硝酸溶液, 1+1。

5.4.3 硝酸溶液, 0.5+99.5, 用硝酸 (5.4.1) 配制。

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

5.4.5 钡标准贮备液,  $\rho=1000\text{mg/L}$ , 准确称取氯化钡 (5.4.4) 1.7787g, 用硝酸 (5.4.3) 溶解, 直至溶解完全, 稀释定容至 1L; 或可从相应的标准样品研究机构购买。

5.4.6 钡标准使用液,  $\rho=1000\mu\text{g/L}$ 。准确移取钡标准贮备液 0.10ml 于 100ml 容量瓶中, 用硝酸 (5.4.3) 定容至标线。

5.4.7 硝酸钙 (氯化钙) 溶液,  $\phi=0.1\%$ , 优级纯。

5.4.8 氩气, 纯度不低于 99.9%。

5.4.9 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。

5.4.10 滤膜, 孔径 0.45 $\mu\text{m}$ 。

## 5.5 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。

5.5.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

5.5.2 电热板。

5.5.3 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.6 样品

### 5.6.1 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洗净，再用 1+1 硝酸（5.4.2）浸泡 24h 以上，然后用水冲洗干净。

样品如不能在 24h 内测定，采样后应加硝酸（5.4.1）酸化至  $\text{pH} \leq 2$ ，并于  $2 \sim 5^\circ\text{C}$  下冷藏保存，14d 内测定。

### 5.6.2 试样的制备

#### 5.6.2.1 溶解钡试样的制备

样品采集后尽快通过  $0.45\mu\text{m}$  滤膜（5.4.10）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 0.5ml 硝酸（5.4.1），待测。

#### 5.6.2.2 总钡试样的制备

采集好的水样摇匀后准确量取 50~100ml 置于聚四氟乙烯烧杯中，加入 5ml 硝酸（5.4.1），在电热板上加热，确保溶液不沸腾，蒸至 1ml 左右。此时溶液应是透明或颜色不变。如溶液浑浊，应再补加 2ml 硝酸（5.4.1），继续消解至试液透明或颜色不变，并蒸至近干，取下稍冷，加入 20ml 硝酸溶液（5.4.3）温热（ $30 \sim 40^\circ\text{C}$  左右）溶解残渣，移入 50~100ml 容量瓶中用去离子水定容，摇匀。

注 1：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。

注 2：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。

石墨炉法对地表水、地下水中总钡的测定没有采用微波消解法，原因是微波消解加入的酸量过大（10%）对石墨管造成腐蚀，影响石墨管的寿命，如果在微波消解后在电热板上赶酸，相当于电热板消解的一部分。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 方法选择性试验

石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量钡的最佳条件，包括石墨管的选择、加热程序的优化、最佳基体改进剂和干扰消除等。

#### (1) 石墨管的选择

通过实验证明，普通热解石墨管测定钡，所得空白值非常高，与标准溶液吸光度基本相同，而且标准溶液的仪器响应值重复性差，工作曲线不成线性。为了克服这个困难，必须使用优质的热解涂层石墨管或对石墨管进行涂层处理。通过查阅相关资料及实验证明，进行了钨盐、钼盐处理后的石墨管精密度大有改善。金属涂层石墨管，处理方法如下：

将普通热解石墨管放入 5%钨盐（或硝酸钼）溶液中浸泡 24h 后取出，在 105℃烘箱中干燥 2h，用滤纸擦去石墨管两端析出的盐类，置于原子化器中，按干燥温度 110℃保持 15s；灰化温度 1100℃保持 20s；原子化温度 2550℃保持时间 6s 的程序处理 2~3 次。

#### (2) 加热程序的优化

加热程序主要包括干燥、灰化、原子化、净化等阶段。本标准在以下的条件优化实验中，所采用的钡标准溶液浓度均为 20.0μg/L。试验结果见图 2~5。

##### a. 干燥阶段

干燥阶段的目的是去除试剂中溶剂（包括水分），干燥分两个阶段：升温程序为：初始温度 100℃斜坡升温时间 5s，保持时间 30s；110℃斜坡升温时间 15s，保持 30s。

##### b. 灰化阶段

灰化的目的是蒸发去除共存的基体和局外组分，从而减轻基体干扰，降低背景吸收。在实验中保持原子化温度 2500℃不变，改变灰化温度，温度范围为 800~1500℃，根据相应的测定结果绘制灰化曲线。灰化温度在 1100~1300℃时吸光度最大且稳定，最后确定灰化温度为 1100℃，此时样品的加标回收率在 86.0~101.0%之间，斜坡升温时间 10s，保持时间 30s。

##### c. 原子化阶段

原子化的目的是使试样中待测元素转变成基态原子蒸汽，以测定其吸收值。原子化温度的选择，是以达到最大吸收信号的最低温度作为最佳原子化温度；原子化时间的选择，以保证待测元素完全蒸发和原子化为原则；原子化温度过低和原子化时间不足会使吸收信号变低，并使“记忆”效应增大。在上面选定的最佳灰化条件下，改变原子化温度（温度范围 1800~2550℃），根据测定结果绘制相应的原子化曲线。结果表明，随着原子化温度的升高，标准溶

液的吸光度不断升高，考虑石墨管的使用寿命，确定原子化温度为 2550℃，在此原子化温度下样品的加标回收率为 90~110%。

#### d. 净化阶段

净化的目的是将残存在石墨管中的基体和未完全蒸发的待测元素完全蒸发出去，并考虑石墨管的最高承受温度，本试验清洗温度选择 2600℃。将清洗时间增加到 7s，并在每进样一次空烧石墨管一次，可基本消除记忆效应。

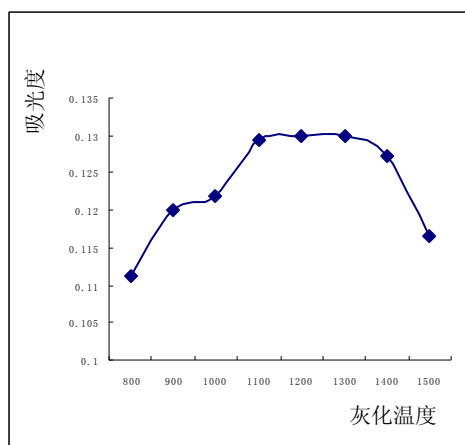


图 2 灰化曲线

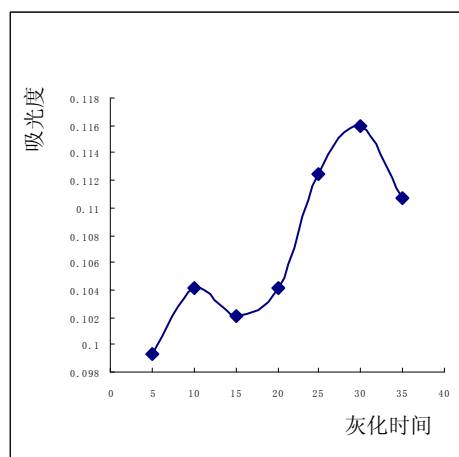


图 3 灰化时间曲线

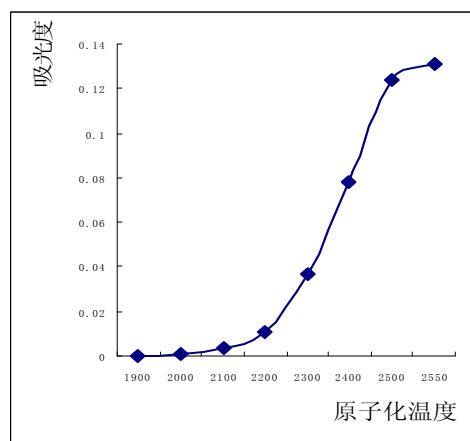


图 4 原子化温度曲线

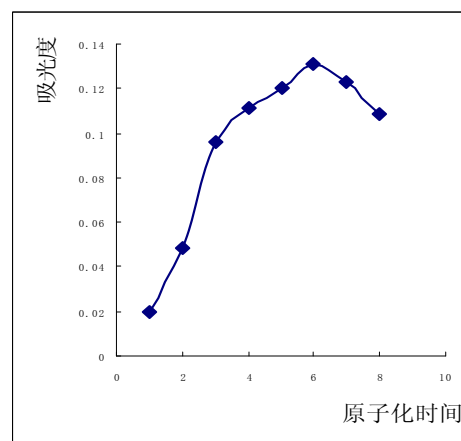


图 5 原子化时间曲线

### (3) 基体改进剂的选择

本次试验选用了硝酸镁、氯化铯和氯化钙基体改进剂进行研究，试验浓度均为 1000mg/L，进样量为 5 $\mu$ L。结果表明，氯化钙的效果最好，且具有较高的灵敏度，有效地消除记忆效应。实验结果见图 6 和表 3。

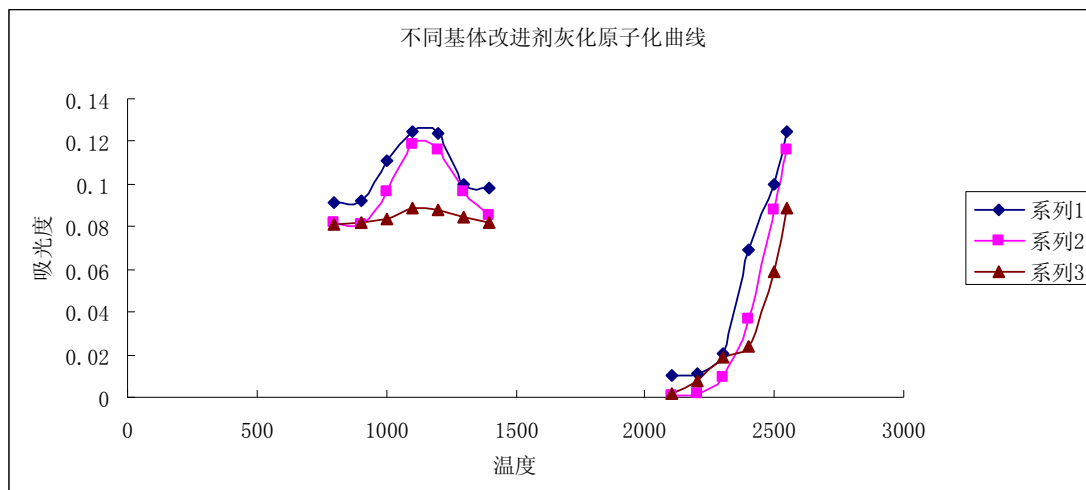


图 6 不同基体改进剂灰化原子化曲线

1 氯化钙为基改剂灰化原子化曲线 2 硝酸镁基改剂灰化原子化曲线 3 氯化铯基改剂灰化原子化曲线

表 3 几种不同基改剂标准曲线对比

不加基改剂	0	10	20	30	40	50	μg/L
减去空白后吸光度	0	0.0600	0.1091	0.1677	0.2168	0.2628	
标准曲线	r=0.9991	k=0.0053		b=0.0044			
加 0.1%氯化钙	0	10	20	30	40	50	μg/L
减去空白后吸光度	0	0.0724	0.1339	0.1950	0.2780	0.3035	
标准曲线	r=0.9998	k=0.0068		b=0.0021			
加 0.1%氯化铯	0	10	20	30	40	50	μg/L
减去空白后吸光度	0	0.0475	0.0930	0.1131	0.1665	0.2245	
标准曲线	r=0.999	k=0.0043		b=0.0003			
加 0.1%硝酸镁	0	10	20	30	40	50	μg/L
减去空白后吸光度	0	0.050	0.0908	0.1103	0.1543	0.2031	
标准曲线	r=0.994	k=0.0039		b=0.0051			

#### (4) 干扰和消除

按照标准方法操作步骤，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，以下共存离子（以 mg/L 计）：Ca (5)，K、Na、Mg (500)，Cr (10)，Mn (25)，Fe、Zn (2.5)、Al (2.0) 不干扰测定。但在钡 553.6nm 谱线附近存在氢氧化钙分子带吸收，当钙的浓度大于 5mg/L 时，钙对钡的测定产生显著的正干扰，以 20.0μg/L 钡标准溶液加入不同浓度的钙做实验，其干扰情况见图 7。

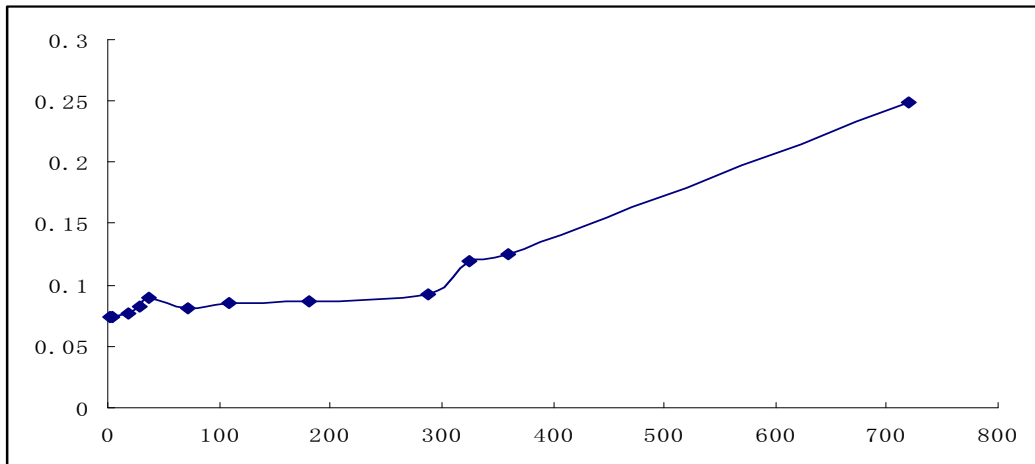


图 7 不同浓度钙对钡吸光度的影响

根据图 7 呈现的钙的干扰特性，本法选用 0.5%硝酸介质，根据水体情况将水样及标准中的钙含量均控制在 100-300mg/L（钙浓度太高空白值也偏高），既可以提高灵敏度，又可以消除记忆效应，消除钙对测定钡时的干扰。

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或排除基体干扰。此法和 EPA7010 保持一致。

标准加入法：分别吸取等量的待测试样溶液四份，配置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  $C_0 \approx 0.5 C_X$ 。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。

使用标准加入法应注意以下两点：

- a. 为了得到很好的外推结果，至少应采用 3 个点来作外推曲线，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；
- b. 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。

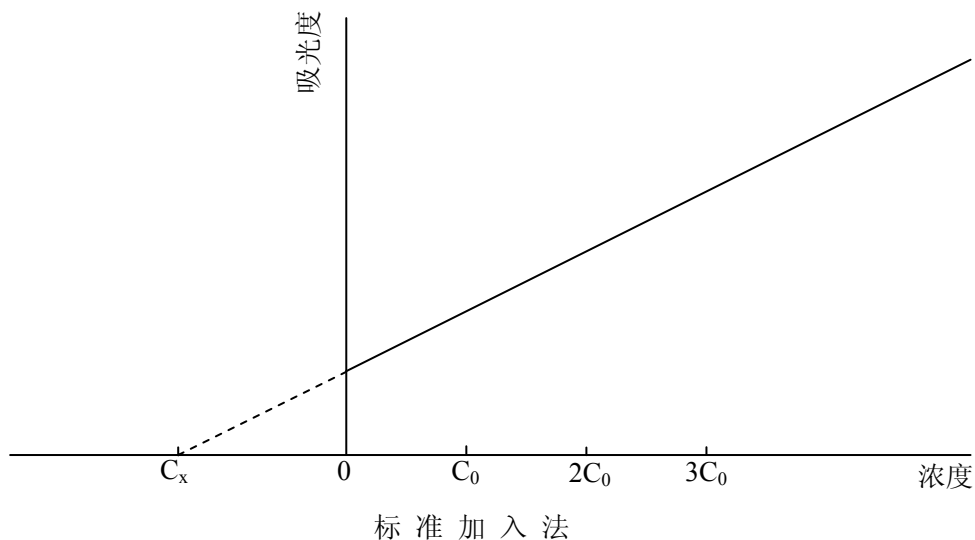


图 8 标准加入法

根据以上最佳工作条件的选择，本标准采用表 4 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书调至最佳工作状态。

表 4 仪器工作参数

工作参数	元素 Ba
光源	空心阴极灯
灯电流 (mA)	25
波长 (nm)	553.6
通带宽度 (nm)	0.2
干燥	110℃
灰化	1100℃
原子化	2550℃
清除	2600℃
氩气流量	250ml/min
进样体积 (μL)	20

5.7.2 校准曲线：准确移取钡标准使用液（5.4.6）0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.4.3）定容至标线，摇匀，其钡的含量分别为 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0μg/L。按 5.7.1 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（μg/L）绘制校准曲线。

测试基体复杂的水样如需加入基体改进剂，标准溶液中的加入量应和试料及空白加入量一致。钡的标准曲线及线性关系见表 5~7，图 9-11。



注：1 带有自动进样系统的仪器可由仪器自行稀释，只需配制曲线最高点浓度的标准溶液即可。

表 5 热解涂层石墨管标准曲线测定数据

钡标液 (μg/L)	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸光度 A	0	0.0600	0.1091	0.1677	0.2168	0.2628

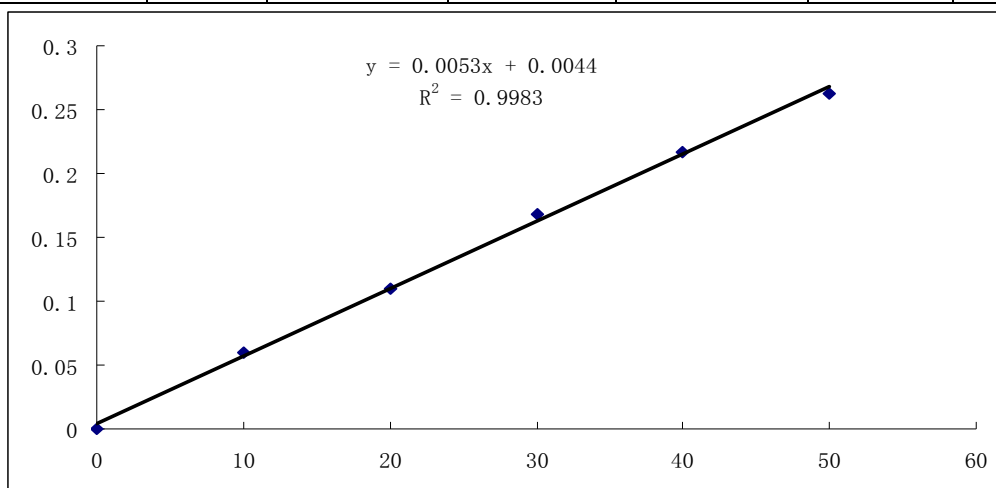


图 9 钡标准曲线

表 6 涂钨石墨管标准曲线测定数据

钡标液 (μg/L)	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸光度 A	0	0.0685	0.1373	0.2076	0.2760	0.3382

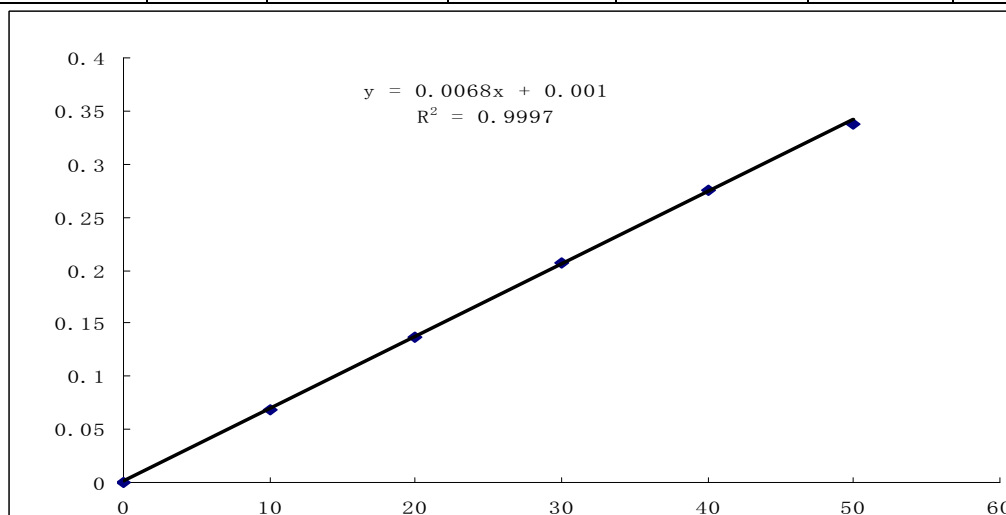


图 10 涂钨石墨管标准曲线

表 7 涂镧石墨管标准曲线测定数据

钡标液 (μg/L)	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸光度 A	0	0.0665	0.1370	0.2083	0.2761	0.3438

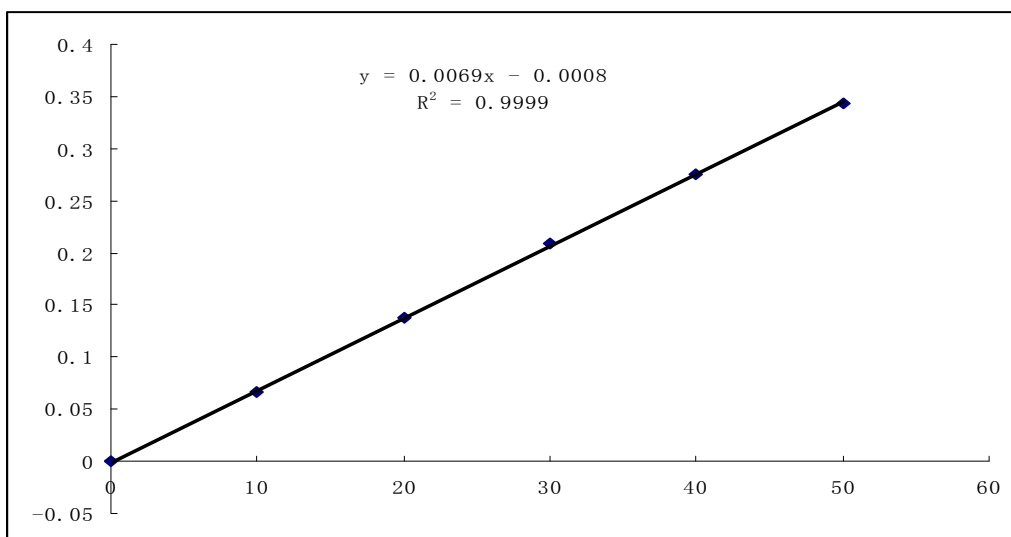


图 11 涂钨石墨管标准曲线

如果仪器配备的热解涂层石墨管能够满足测定要求，石墨管不需涂层处理，如果空白值过高，标准曲线无法绘制，建议使用金属涂层石墨管。

### 5.7.3 测定

将过滤或消解后的样品倒入样品杯，按 5.7.2 相同测量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。

### 5.7.4 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 5.7.2 相同测量条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

### 5.7.5 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  $7\mu\text{g/L}$  的样品进行测定，计算 9 次平行测定的标准偏差，按公式 1 计算方法检出限。

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

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 8 取值。

表 8  $t$  值表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	$t_{(n-1,0.99)}$
9	8	2.896

表 9 石墨炉原子吸收分光光度法检出限数据

项目	实验结果
以约 7 $\mu\text{g/L}$ 水样 9 次测定结果	7.78, 7.62, 7.25, 6.05, 6.06, 5.87, 6.04, 7.56, 7.80
标准偏差 (S)	0.86
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	2.5
检测下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	10.0

## 5.8 结果计算

### 5.8.1 结果计算

水样中溶解钡或总钡的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ), 按照公式 (2) 进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f_1 \times f_2 \quad (2)$$

式中:

$\rho$ ——水样中溶解钡或总钡的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$f_1$ ——定容体积 (ml) / 样品体积 (ml);

$f_2$ ——试样稀释比;

$\rho_1$ ——查得的试料中钡的浓度,  $\mu\text{g/L}$ 。

### 5.8.2 结果表示

测量结果保留三位有效数字。

## 5.9 精密度和准确度

使用优质的热解涂层石墨管和金属涂层石墨管, 精密度和准确度结果能满足方法特性指标要求。

表 10 精密度测定结果

石墨管类型	实际样品测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )								
	1	2	3	4	5	6	平均值	SD	RSD(%)
热解石墨管	9.79	9.27	9.30	9.72	9.48	9.50	9.51	0.212	2.20
涂钨石墨管	9.70	9.56	9.38	9.62	9.48	9.55	9.55	0.111	1.16
涂钼石墨管	9.57	9.38	9.3	9.67	9.73	9.50	9.53	0.166	1.74

表 11 加标回收实验结果

平行号		实际样品 (μg/L)					
		热解石墨管		涂钨石墨管		涂钼石墨管	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	9.79	14.2	9.70	14.8	9.57	13.9
	2	9.27	14.0	9.56	14.6	9.38	14.0
	3	9.30	13.8	9.38	13.5	9.30	14.5
	4	9.72	14.0	9.62	14.3	9.67	14.6
	5	9.48	14.3	9.48	14.1	9.73	14.5
	6	9.50	13.9	9.55	14.9	9.50	14.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (μg/L)		9.51	14.0	9.55	14.4	9.55	14.3
加标量 $\mu$ (μg/L)		5.0		5.0		5.0	
加标回收率 $P_i\%$		89.8		97.0		92.8	

## 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。如果空白样品响应值高，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，应小于 10%~20%)，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 80~120% 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 12。

表 12 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	吕洪涛	男	28	工程师	环境工程	2008
		马金波	男	32	工程师	分析化学	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	41	副高	有机化学	1991

#### (2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(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，验证单位按表 B.6 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 石墨炉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 7 $\mu\text{g/L}$  的样品进行测定，计算 9 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和实际水样在六个实验室内进行测定，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》见附件一。

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 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 13 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 (mg/L)	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	0.004	方法不同
美国 EPA200.8	电感耦合等离子体发射质谱法	0.00004	方法不同
ISO11885: 2007	电感耦合等离子体发射光谱法	0.001	方法不同
ISO17294-2:2003	电感耦合等离子体发射质谱法	0.0003	方法不同
日本 JIS	电感耦合等离子体发射质谱法	0.000006	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	0.01	方法相同，测量条件相近

## 8 与开题报告的差异说明

1. 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》拆分为《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》。

2. 开题报告中标准的适用范围为地表水、地下水和废水的测定，参照 1975 年前苏联污水排放标准中规定钡的最高允许排放浓度为 10mg/L，火焰分光光度法能够满足废水的分析

要求。编制组决定把标准的适用范围更改为地表水和地下水中钡的测定。

## 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/T168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》.
- (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 石墨炉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	吕洪涛	男	28	工程师	环境工程	2008
		马金波	男	32	工程师	分析化学	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	41	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	PE600	NO.0415/NO.0466	良好	
大连市环境监测中心站	220FS	EL3016311	良好	
吉林省环境监测中心站	PE400	201S5061303	良好	

## 2 方法验证测定结果

六家单位参加了方法验证：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

六个验证实验室按照《水质 钡的测定 石墨炉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 7 $\mu\text{g/L}$  的样品进行测定，计算 9 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 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	2.0	8.0
2	1.79	7.16
3	2.40	9.60
4	1.03	4.12
5	2.0	8.0
6	2.5	10.0

结论：最后确定所得数据的最高值 2.5 $\mu\text{g/L}$  为该方法的检出限，测定下限为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.2 方法精密度数据汇总

(1) 六家实验室分别对含溶解钡质量浓度为 10.0、20.0 和 25.0 $\mu\text{g/L}$  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 1 (10.0 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 3 (25.0 $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	9.80	0.41	4.2	19.9	0.92	4.6	25.0	0.77	3.1
2	9.58	0.30	3.1	19.3	0.67	3.5	24.8	1.58	6.4
3	9.91	0.49	4.9	19.7	0.68	3.4	24.9	0.83	3.3
4	9.82	0.35	3.5	19.3	0.32	1.7	25.9	0.60	2.3
5	10.3	0.30	2.9	19.7	0.68	3.5	25.2	0.73	2.9
6	10.3	0.42	4.1	19.35	0.60	3.1	25.3	0.87	3.4
$\bar{x}$	9.88			19.56			25.16		
$S'$	0.331			0.241			0.360		
$RSD'$	3.35			1.23			1.43		
重复性限 $r$	1.04			2.12			2.61		
再现性限 $R$	1.30			2.16			3.82		

(2) 六家实验室分别对总钡质量浓度为 13.0、56.0 和 91.4 $\mu\text{g/L}$  的地下水、地表水样品进行了测定。6 家实验室的精密度验证结果见附表 2-3。

附表 2-3 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	13.8	1.54	11.1	59.8	3.22	5.4	91.3	1.90	2.1
2	12.1	1.33	11.0	60.4	3.41	5.7	99.1	3.69	3.7
3	12.9	1.06	8.2	54.5	2.4	4.4	93.9	3.82	4.1
4	11.6	1.13	9.7	54.9	2.49	4.5	91.9	1.70	1.8
5	13.6	1.61	11.8	54.5	2.71	5.0	87.6	3.17	3.6
6	14.1	1.38	9.8	51.8	1.62	3.9	84.6	2.34	2.8
$\bar{x}$	13.0			56.0			91.4		
$S'$	1.0			3.4			5.0		
$RSD'$	7.6			6.0			5.5		
重复性限 $r$	3.78			7.56			8.09		
再现性限 $R$	4.34			9.86			15.9		

结论：对低、中、高三个不同浓度标准溶液在六个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.35%、1.23%和 1.43%；重复性限 $r$ 为 1.04 $\mu\text{g/L}$ 、2.12 $\mu\text{g/L}$ 和 2.61 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限 $R$ 为 1.30 $\mu\text{g/L}$ 、2.16 $\mu\text{g/L}$ 和 3.82 $\mu\text{g/L}$ 。对低、中、高三个不同浓度地表水和地下水样品在六个实验室内进行总钡的测定，实验室间相对标准偏差为 7.6%、6.0%和 5.5%；重复性限 $r$ 为 3.78 $\mu\text{g/L}$ 、7.56 $\mu\text{g/L}$ 和 8.09 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限 $R$ 为 4.34 $\mu\text{g/L}$ 、9.86 $\mu\text{g/L}$ 和 15.9 $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 方法准确度数据汇总

(1) 六家实验室对含溶解钡质量浓度为 33.0、38.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$  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 2-4。

附表 2-4 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (33.0 $\mu\text{g/L}$ )		浓度 2 (38.0 $\mu\text{g/L}$ )		浓度 3 (20.0 $\mu\text{g/L}$ )	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	32.5	1.5	37.6	1.0	19.4	3.0
2	33.4	1.2	37.8	0.5	19.8	1.0
3	32.7	0.91	37.4	1.5	19.5	2.7
4	32.9	0.45	37.9	0.34	19.4	3.2
5	33.6	1.82	38.1	0.26	21.5	2.0
6	33.6	2.7	37.8	1.4	19.7	1.7
$\overline{RE}$	1.48		0.792		2.16	
$S_{\overline{RE}}$	0.726		0.521		0.834	

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，相对误差分别为 0.73~3.1%，0.17~1.57%，0.20~1.01%。相对误差最终值为（1.48%±1.45%），（0.792%±1.04%），（2.16%±1.67%）。

(2) 六家实验室对溶解钡质量浓度分别为 10.6、14.9、25.4 $\mu\text{g/L}$  的地表水、地下水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0、10.0、20.0  $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室的准确度验证结果见附表 2-5。

附表 2-5 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	95.0	94.3	95.1
2	89.9	93.0	92.9
3	92.3	94.0	92.7
4	97.2	105	88.3
5	90.8	93.0	96.5
6	84.5	103	95.8
$\bar{P}\%$	91.4	96.7	93.4
$S_{\bar{P}}$	4.03	4.97	2.73

(3) 六家实验室分别对总钡质量浓度为 13.0、56.0 和 91.4 $\mu\text{g/L}$  的地下水、地表水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0、60.0、50.0  $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室的准确度验证结果见附表 2-6。

附表 2-6 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	116	87.0	95.4
2	102	109	93.8
3	118	97.5	86.2
4	82.0	105	88.2
5	86.0	108	92.8
6	106	109	114
$\bar{P}\%$	101	103	95.1
$S_{\bar{P}}$	15.0	8.8	9.9

结论：六家验证实验室对不同浓度水平的样品进行溶解钡测定的加标回收实验，加标浓

度分别为加标浓度分别为 5.0、10.0、20.0  $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：84.5%~97.2%，93.0%~105%，88.3%~96.5%；加标回收率最终值：(91.4% $\pm$ 8.06%)，(96.7% $\pm$ 9.94%)，(93.4% $\pm$ 5.46%)。对不同浓度水平的样品进行总钡测定的加标回收实验，加标浓度分别为 5.0、60.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：82.0%~116%，87.0%~109%，88.2%~114%；加标回收率最终值：(90.6% $\pm$ 15%)，(93.0% $\pm$ 8.8%)，(93.3% $\pm$ 9.9%)

### 3 方法验证结论

(1) 本方法的检出限确定为 2.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 对含钡质量浓度为 10.0、20.0 和 25.0 $\mu\text{g/L}$  的统一标准物质在六个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.35%、1.23%和 1.43%；重复性限  $r$  为 1.04 $\mu\text{g/L}$ 、2.12 $\mu\text{g/L}$  和 2.61 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限  $R$  为 1.30 $\mu\text{g/L}$ 、2.16 $\mu\text{g/L}$  和 3.82 $\mu\text{g/L}$ 。对总钡质量浓度分别为 13.0、56.0 和 91.4 $\mu\text{g/L}$  的地下水、地表水样品在六个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 7.6%、6.0%和 5.5%；重复性限  $r$  为 3.78 $\mu\text{g/L}$ 、7.56 $\mu\text{g/L}$  和 8.09 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限  $R$  为 4.34 $\mu\text{g/L}$ 、9.86 $\mu\text{g/L}$  和 15.9 $\mu\text{g/L}$ 。

六家验证实验室对含钡质量浓度为 33.0、38.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$  的统一标准物质进行测定，相对误差分别为 0.73%~3.1%，0.17%~1.57%，0.20%~1.01%；相对误差最终值：(1.48% $\pm$ 1.45%)，(0.792% $\pm$ 1.04%)，(2.16% $\pm$ 1.67%)。六家实验室对溶解钡质量浓度分别为 10.6、14.9、25.4 $\mu\text{g/L}$  的地下水、地表水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0、10.0、20.0  $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：84.5%~97.2%，93.0%~105%，88.3%~96.5%；加标回收率最终值：(91.4% $\pm$ 8.06%)，(96.7% $\pm$ 9.94%)，(93.4% $\pm$ 5.46%)；对总钡质量浓度分别为 13.0、56.0 和 91.4 $\mu\text{g/L}$  的地下水、地表水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0、60.0、50.0  $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：82.0%~116%，87.0%~109%，88.2%~114%；加标回收率最终值：(90.6% $\pm$ 15%)，(93.0% $\pm$ 8.8%)，(93.3% $\pm$ 9.9%)。

(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。