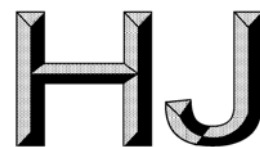


附件八：



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 钡的测定

石墨炉原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of barium—graphite furnace 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.....	3
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.....	6
13 注意事项.....	6
附录A（资料性附录）标准加入法	7

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。

本标准规定了地表水、地下水中溶解钡及总钡的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准为首次发布。

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 石墨炉原子吸收分光光度法

1 适用范围

本标准规定了水中溶解钡及总钡的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水中溶解钡及总钡的测定。

当取样量为 20 μ l 时，本方法的检出限为 2.5 μ g/L，测定下限为 10.0 μ g/L。

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

HJ/T164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

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

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 干扰和消除

5.1 钡是高温元素，在普通石墨管中易形成难解离的碳化钡，从而引起严重的记忆效应，较高的原子化温度造成背景干扰增大，使测定灵敏度降低。使用热解涂层石墨管或钨、钨等金属涂层石墨管可有效地减少干扰。

5.2 当水样中钙的浓度大于 5 mg/L 时，对钡的测定产生严重的干扰。根据钙的干扰特性，加入基体改进剂硝酸钙或氯化钙等可以消除钙的干扰。基体改进剂的用量一般控制在 0.1% 左右，且样品和标准系列中的添加量应保持一致。

5.3 通过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的分析纯化学试剂，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 硝酸溶液，1+1。

6.3 硝酸溶液，0.5+99.5，用硝酸 (6.1) 配制。

6.4 氯化钡 (BaCl₂·2H₂O)，光谱纯。

6.5 钡标准贮备液，ρ=1000mg/L

准确称取氯化钡(6.4)1.7787g，用硝酸 (6.3) 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。

6.6 钡标准使用液，ρ=1000μg/L

准确移取钡标准贮备液 (6.5) 0.10ml 于 100ml 容量瓶中，用硝酸 (6.3) 定容至标线。

6.7 硝酸钙 (氯化钙) 溶液，φ=0.1%，优级纯。

6.8 氩气，纯度不低于 99.9%。

6.9 氧化剂，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。

6.10 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 石墨炉原子吸收分光光度计。

7.2 电热板。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

采样前，聚乙烯采样瓶用洗涤剂洗净，再用 1+1 硝酸（6.2）浸泡 24h 以上，然后用水冲洗干净。按照 HJ/T 91 和 HJ/T164 相关规定进行水样的采集。

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 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏保存，14d 内测定。

8.3 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 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜（6.10）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（6.1），待测。

8.3.2 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（6.1），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（6.1），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（6.3）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。

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 1 中的仪器参考测量条件。

表1 仪器参考测量条件

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

9.1.2 校准曲线的绘制

分别准确移取钡标准使用液 (6.6) 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (6.3) 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 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 (μg/L) 绘制校准曲线。

注 3：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。

9.2 测定

将过滤或消解后的试样倒入样品杯，按与 9.1.2 相同测量条件测定其吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得钡的含量。

注 4：如果样品需要稀释，溶解钡样品需在过滤后、总钡样品在消解过程之后用硝酸溶液 (6.3) 进行适当稀释。

9.3 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 9.1.2 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。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

水样中溶解钡或总钡的浓度 (μg/L)，按照公式 (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， $\mu\text{g/L}$ ；

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， $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 结果表示

测量结果保留三位有效数字。

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 10.0、20.0、25.0 $\mu\text{g/L}$ 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 2.9%~5.0%，1.7%~3.5%，2.3%~6.4%；

实验室间相对标准偏差分别为 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 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分别对含总钡质量浓度为 13.0、56.0、91.4 $\mu\text{g/L}$ 地下水、地表水样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为 8.2%~11.8%，3.9%~5.7%，2.1%~4.1%；

实验室间相对标准偏差分别为 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 $\mu\text{g/L}$ 。

11.2 准确度

六家实验室对含溶解钡质量浓度为 20.0、33.0、38.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准物质进行了测定，相对误差分别为 0.20%~1.01%，0.73%~3.1%，0.17%~1.57%；相对误差最终值：（2.16% \pm 1.67%），（1.48% \pm 1.45%），（0.792% \pm 1.04%）。

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%±5.46%)。

六家实验室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%±15%)，(93.0%±8.8%)，(93.3%±9.9%)。

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。如果空白样品响应值高，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 分析每批水样时均应做 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。

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 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。

13 注意事项

13.1 钡在一般地表水中含量差别较大，测定时可将水样适当稀释后测定。

13.2 因仪器设备不同，工作条件差异也较大，钡是高温元素，只能使用优质的新的热解涂层石墨管或钨、钼等金属涂层石墨管，且每次分析完毕后应空烧石墨管一次。

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；

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。

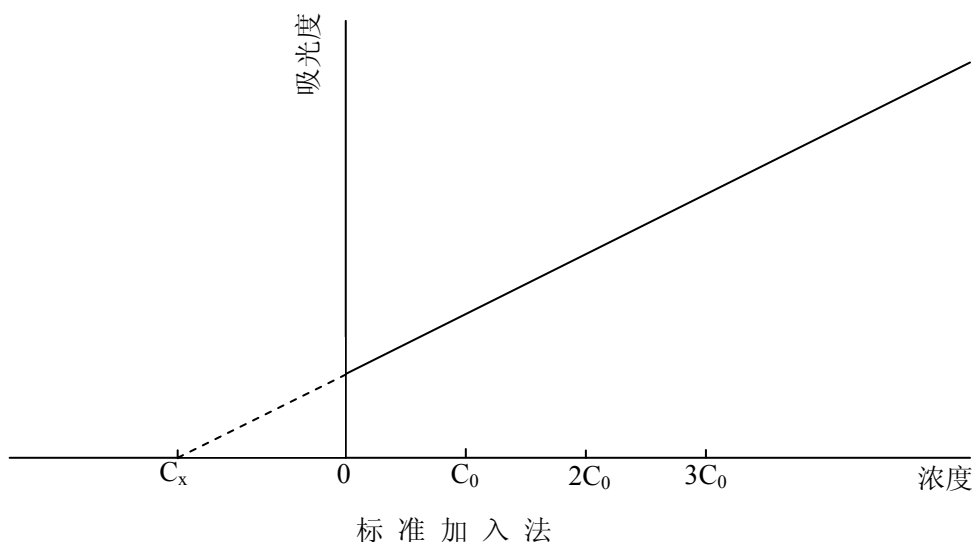


图 1 待测元素浓度与对应吸光度的关系