

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 602-2011

---

## 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 spectrophotometry**

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。

2011-02-10发布

2011-06-01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 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.....	1
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项.....	5
附录A（规范性附录）标准加入法.....	6
附录B（资料性附录）标准加入法的适用性判断.....	7
附录C（资料性附录）钨、钨金属涂层石墨管的处理方法.....	8

## 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，规范水中钡的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中钡的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 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站、大连市环境监测中心、吉林省环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、吉林出入境检验检疫局技术中心和吉林省产品质量监督检验院。

本标准环境保护部 2011 年 2 月 10 日批准。

本标准自 2011 年 6 月 1 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

本标准规定了测定水中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、工业废水和生活污水中可溶性钡和总钡的测定。

当进样量为 20.0 $\mu$ l 时，本方法的检出限为 2.5 $\mu$ g/L，测定下限为 10.0 $\mu$ 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

**可溶性钡** soluble barium

指未经酸化的样品经 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤后测定的钡。

### 3.2

**总钡** total quantity of barium

指未经过滤的样品经消解后测定的钡。

## 4 方法原理

样品经过滤或消解后注入石墨炉原子化器中，钡离子在石墨管内经高温原子化，其基态原子对钡空心阴极灯发射的特征谱线 553.6nm 产生选择性吸收，其吸光度值与钡的质量浓度成正比。

## 5 干扰和消除

5.1 试样中钾、钠和镁的浓度为 500mg/L、铬为 10mg/L、锰为 25mg/L、铁和锌为 2.5 mg/L、铝为 2 mg/L、硝酸为 5% (V/V) 以下时，对钡的测定无影响。当这些物质的浓度超过上述浓度时，可采用标准加入法消除其干扰，参见附录 A。标准加入法的适用性判断见附录 B。

5.2 试样中钙的浓度大于 5 mg/L 时，对钡的测定产生正干扰。当注入原子化器中钙的浓度在 100mg/L~300 mg/L 时，钙对钡的干扰不随钙浓度变化而变化，根据钙的干扰特征，加入化学改进剂硝酸钙溶液（6.9）既可以消除记忆效应又能提高测定的灵敏度。若试样中钙的浓度超过 300 mg/L，应将试样适当稀释后测定。

## 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试剂，实验用水为去离子水或同等纯度的水。

- 6.1 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 6.2 硝酸溶液：0.5% (V/V)，用浓硝酸 (6.1) 配制。
- 6.3 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 6.4 硝酸溶液：1+9，用浓硝酸 (6.3) 配制。
- 6.5 硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ ：光谱纯。
- 6.6 钡标准贮备液： $\rho(\text{Ba}) = 1000\text{mg/L}$   
准确称取 0.1903g 硝酸钡 (6.5)，用硝酸溶液 (6.2) 溶解并稀释定容至 100ml，混匀。  
或购买市售有证标准物质。
- 6.7 钡标准中间溶液： $\rho(\text{Ba}) = 50.0\text{mg/L}$   
准确量取 5.00ml 钡标准贮备液 (6.6) 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (6.2) 稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃下可保存 30d。
- 6.8 钡标准使用溶液： $\rho(\text{Ba}) = 1.0\text{mg/L}$   
准确量取 2.00ml 钡标准中间溶液 (6.7) 于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (6.2) 稀释至标线，混匀。
- 6.9 硝酸钙溶液： $\rho(\text{Ca}) = 500\text{mg/L}$   
称取 2.95g 硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，用硝酸溶液 (6.2) 溶解并稀释定容至 1000ml，混匀。
- 6.10 氩气：纯度 $\geq 99.9\%$ 。

## 7 仪器和设备

- 7.1 石墨炉原子吸收分光光度计。
- 7.2 电热板。
- 7.3 抽滤装置，孔径为  $0.45\mu\text{m}$  醋酸纤维或聚乙烯滤膜。
- 7.4 样品瓶，500ml，材质为聚乙烯。
- 7.5 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品的采集

样品的采集参照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定进行，可溶性钡和总钡的样品应分别采集。

### 8.2 样品的保存

#### 8.2.1 可溶性钡样品

样品采集后应尽快用抽滤装置过滤，弃去初始的滤液。收集 100 ml 滤液于样品瓶中，加入 0.5ml 浓硝酸 (6.1)，于 4℃ 下冷藏保存，14d 内测定。

#### 8.2.2 总钡样品

样品采集后应加入浓硝酸 (6.1) 酸化至  $\text{pH} \leq 2$ ，于 4℃ 下冷藏保存，14d 内测定。

### 8.3 试样的制备

#### 8.3.1 可溶性钡试样

准确量取 40.0ml 样品 (8.2.1) 于 50ml 容量瓶中，用硝酸钙溶液 (6.9) 定容至刻度，

摇匀，待测。

### 8.3.2 总钡试样

准确量取 50.0ml 摇匀后的样品(8.2.2)于聚四氟乙烯烧杯中,加入 3~5 ml 浓硝酸(6.1),在电热板上加热,保持溶液不沸腾(95℃左右),蒸至 5ml 左右。若溶液浑浊,再补加 2ml 浓硝酸(6.1),继续加热至溶液透明。将烧杯取下冷却 1min,加入 20ml 硝酸溶液(6.2)置于电热板上继续加热(60℃~70℃之间)直至残渣溶解。冷却至室温后溶液转移至 50ml 容量瓶中,用水淋洗烧杯两次,淋洗液全部移至容量瓶中,加入 10ml 硝酸钙溶液(6.9),用硝酸溶液(6.2)定容至刻度,摇匀,待测。

注 1: 在消解过程中切不可将溶液蒸干。如果蒸干,应重新取样进行消解。

注 2: 当样品中钙的浓度为 100mg/L~300mg/L 之间时,可溶性钡或总钡样品在试样的制备过程中不需加入硝酸钙溶液(6.9)。

注 3: 当样品中钙的浓度超过 300mg/L 时,用硝酸溶液(6.2)稀释样品,使其钙浓度范围在 100mg/L~300mg/L 之间。此时,可溶性钡或总钡样品在试样的制备过程中不需加入硝酸钙溶液(6.9)。

### 8.4 空白试样的制备

用水代替样品,按照 8.3.1 的步骤制备可溶性钡空白试样,按照 8.3.2 的步骤制备总钡空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器调试与校准

#### 9.1.1 参考测量条件

依据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态,参考测量条件见表 1。

表1 参考测量条件

测定元素	Ba
光源	钡空心阴极灯
灯电流 (mA)	25
波长 (nm)	553.6
狭缝宽度 (nm)	0.2
干燥温度(℃)	110
灰化温度(℃)	1100
原子化温度(℃)	2550
净化温度 (℃)	2600
氩气流量 (ml/min)	250
进样体积 (μl)	20.0

#### 9.1.2 校准曲线的绘制

分别量取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50ml 钡标准使用溶液(6.8)于 50ml 容量瓶中,分别加入 10ml 硝酸钙溶液(6.9),用硝酸溶液(6.2)定容至标线,摇匀,标准系列浓度分别为 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0μg/L。按照参考测量条件(9.1.1),由低

浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度，以零浓度校正吸光度为纵坐标，以钡的含量（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制校准曲线。

## 9.2 测定

按照与绘制校准曲线相同条件测定试样的吸光度。

## 9.3 空白试验

按照与测定（9.2）相同步骤测定空白试样的吸光度。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中钡的质量浓度  $\rho$ （ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中：

$\rho$ ——样品中可溶性钡或总钡的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——由校准曲线上查得的试样中可溶性钡或总钡的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_0$ ——由校准曲线上查得的空白试样中可溶性钡或总钡的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$f$ ——试样稀释比；

$V_1$ ——定容体积，ml；

$V$ ——样品体积，ml。

### 10.2 结果表示

当测定结果小于  $100\mu\text{g/L}$  时，保留小数点后一位；测定结果大于  $100\mu\text{g/L}$  时，保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

六家实验室对可溶性钡质量浓度分别为  $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$  和  $25.0\mu\text{g/L}$  的统一标准溶液进行了测定，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 3.4%，1.2%，1.4%；重复性限分别为  $1.0\mu\text{g/L}$ ， $2.1\mu\text{g/L}$ ， $2.6\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为  $1.3\mu\text{g/L}$ ， $2.2\mu\text{g/L}$ ， $3.8\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对总钡质量浓度分别为  $13.0\mu\text{g/L}$ 、 $56.0\mu\text{g/L}$ 、 $91.4\mu\text{g/L}$  的统一实际样品进行了测定，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%；重复性限分别为  $3.8\mu\text{g/L}$ ， $7.6\mu\text{g/L}$ ， $8.1\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为  $4.3\mu\text{g/L}$ ， $9.9\mu\text{g/L}$ ， $15.9\mu\text{g/L}$ 。

### 11.2 准确度

六家实验室对可溶性钡质量浓度分别为  $20.0\mu\text{g/L}$ 、 $33.0\mu\text{g/L}$ 、 $38.0\mu\text{g/L}$  的统一标准样品进行了测定，相对误差分别为：0.2%~1.0%，0.7%~3.1%，0.2%~1.6%；相对误差最终值分别为： $2.2\% \pm 1.7\%$ ， $1.5\% \pm 1.5\%$ ， $0.8\% \pm 1.0\%$ 。

六家实验室对可溶性钡质量浓度分别为  $10.6\mu\text{g/L}$ 、 $14.9\mu\text{g/L}$ 、 $25.4\mu\text{g/L}$  的统一实际样

品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：85%~97%，93%~105%，88%~96%；加标回收率最终值分别为：91% $\pm$ 8.1%，97% $\pm$ 9.9%，93% $\pm$ 5.5%。

六家实验室对总钡质量浓度分别为 13.0 $\mu\text{g/L}$ 、56.0 $\mu\text{g/L}$  和 91.4 $\mu\text{g/L}$  的统一实际样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：82%~116%，87%~109%，88%~114%；加标回收率最终值分别为：91% $\pm$ 15%，93% $\pm$ 8.8%，93% $\pm$ 9.9%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

12.2 每次分析样品应绘制校准曲线，相关系数应大于等于 0.995。

12.3 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

12.4 每批样品应做空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样，测定结果相对偏差应小于 20%。

12.6 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 80~120% 之间。

## 13 注意事项

13.1 实验所用的玻璃器皿、聚乙烯容器等需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液（6.4）浸泡 24h 以上，使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

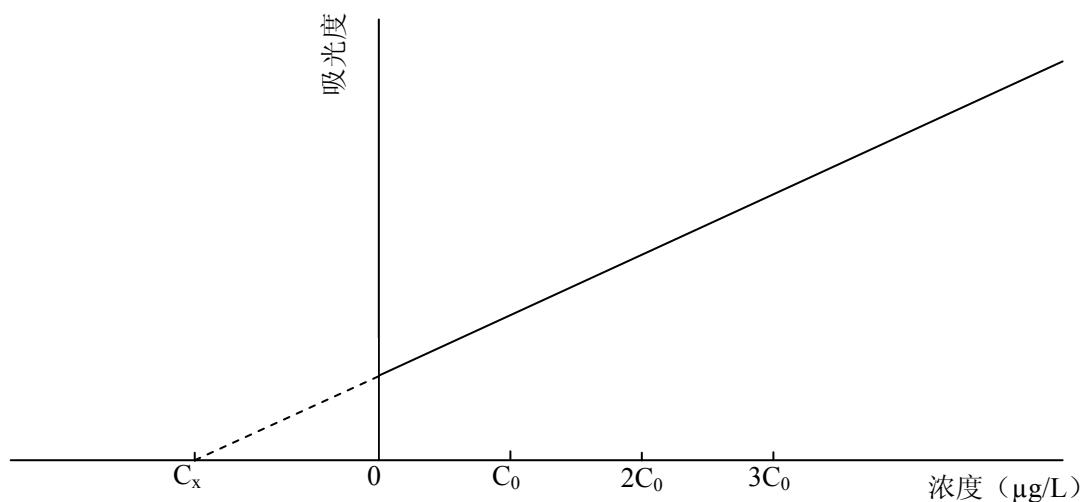
13.2 钡是高温元素，在普通石墨管中易形成难解离的碳化钡，引起记忆效应，使测定灵敏度很低。建议使用优质的热解涂层石墨管或钨、钨等金属涂层石墨管，且分析每一个样品后应高温空烧石墨管。金属涂层石墨管的处理方法见附录 C。



附录A  
(规范性附录)  
标准加入法

A.1 校准曲线的绘制

分别量取四份等量的待测试样，配制总体积相同的四份溶液。第1份不加标准溶液，第2、3、4份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，四份溶液的浓度分别为： $C_X$ 、 $C_X+C_0$ 、 $C_X+2C_0$ 、 $C_X+3C_0$ ；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四份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为待测试样的浓度。该方法只适用于浓度和吸光度值呈线性的区域。待测试样浓度与对应吸光度的关系，见附图 A.1。



附图 A.1 待测元素浓度与对应吸光度的关系

A.2 注意事项

A.2.1 加入标准溶液后所引起的体积误差不应超过 0.5%。

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

## 附录B

(资料性附录)

### 标准加入法的适用性判断

测定待测试样的吸光度为  $A$ ，从校准曲线上查得浓度为  $x$ 。再向待测试样中加入标准溶液，加标浓度为  $s$ ，测定其吸光度为  $B$ ，从校准曲线上查得浓度为  $y$ 。按照公式 (B.1) 计算待测试样的含量  $c$ ：

$$c = \left( \frac{s}{y-x} \right) \times x \quad (\text{B.1})$$

当存在基体效应时， $\frac{s}{y-x}$  在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法， $\frac{s}{y-x}$  超出此范围时，

标准加入法不适用。

## 附录C

(资料性附录)

### 钨、钨金属涂层石墨管的处理方法

将普通石墨管放入 5%钨酸钾(或硝酸钨)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。按照 110℃ (15s) —1100℃ (20s) —2550℃ (6s) 的程序处理 2~3 次。