

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

2011-02-10 发布

2011-06-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 602—2011

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京东城区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2011年4月第1版 开本 880×1230 1/16

2011年4月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·151

定价: 15.00元

中华人民共和国环境保护部 公告

2011年 第9号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》等九项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法（HJ 597—2011）；
- 二、水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法（HJ 598—2011）；
- 三、水质 梯恩梯的测定 N-氯代十六烷基吡啶-亚硫酸钠分光光度法（HJ 599—2011）；
- 四、水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法（HJ 600—2011）；
- 五、水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法（HJ 601—2011）；
- 六、水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 602—2011）；
- 七、水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法（HJ 603—2011）；
- 八、环境空气 总烃的测定 气相色谱法（HJ 604—2011）；
- 九、土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法（HJ 605—2011）。

以上标准自2011年6月1日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述七项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法（GB 7468—87）；
- 二、水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法（GB/T 13905—92）；
- 三、水质 梯恩梯的测定 分光光度法（GB/T 13903—92）；
- 四、水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法（GB/T 13904—92）；
- 五、水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法（GB 13197—91）；
- 六、水质 钡的测定 原子吸收分光光度法（GB/T 15506—1995）；
- 七、环境空气 总烃的测定 气相色谱法（GB/T 15263—94）。

特此公告。

2011年2月10日

目 次

前 言.....	iv
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.....	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.....	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，规范水中钼的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中钼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、吉林省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 μL 时，本方法的检出限为 2.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

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/T 164 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 μm 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 553.6 nm 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、钠和镁的质量浓度为 500 mg/L、铬为 10 mg/L、锰为 25 mg/L、铁和锌为 2.5 mg/L、铝为 2 mg/L、硝酸为 5%（体积分数）以下时，对钡的测定无影响。当这些物质的质量浓度超过上述质量浓度时，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 试样中钙的质量浓度大于 5 mg/L 时，对钡的测定产生正干扰。当注入原子化器中钙的质量浓度在 100~300 mg/L 时，钙对钡的干扰不随钙质量浓度变化而变化，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。若试样中钙的质量浓度超过 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和分析纯试剂，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%（体积分数），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： $\rho(\text{Ba})=1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.190 3 g 硝酸钡（6.5），用硝酸溶液（6.2）溶解并稀释定容至 100 ml，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 5.00 ml 钡标准贮备液（6.6）于 100 ml 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 30 d。

- 6.8 钡标准使用溶液： $\rho(\text{Ba})=1.0 \text{ mg/L}$ 。

准确量取 2.00 ml 钡标准中间溶液（6.7）于 100 ml 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： $\rho(\text{Ca})=500 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 2.95 g 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 1 000 ml，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 μm 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。
- 7.4 样品瓶，500 ml，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/T 91 和 HJ/T 164 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 0.5 ml 浓硝酸（6.1），于 4℃下冷藏保存，14 d 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，14 d 内测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性钡试样

准确量取 40.0 ml 样品 (8.2.1) 于 50 ml 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 50.0 ml 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 5 ml 左右。若溶液浑浊, 再补加 2 ml 浓硝酸 (6.1), 继续加热至溶液透明。将烧杯取下冷却 1 min, 加入 20 ml 硝酸溶液 (6.2) 置于电热板上继续加热 (60~70℃) 直至残渣溶解。冷却至室温后溶液转移至 50 ml 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 10 ml 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: 当样品中钙的质量浓度为 100~300 mg/L 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: 当样品中钙的质量浓度超过 300 mg/L 时, 用硝酸溶液 (6.2) 稀释样品, 使其钙质量浓度范围在 100~300 mg/L。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/℃	1 100
原子化温度/℃	2 550
净化温度/℃	2 600
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、2.50 ml 钡标准使用溶液 (6.8) 于 50 ml 容量瓶中, 分别加入 10 ml 硝酸钙溶液 (6.9), 用硝酸溶液 (6.2) 定容至标线, 摇匀, 标准系列质量浓度分别为 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg/L。按照参考测量条件 (9.1.1), 由低质量浓度到高质量浓度依次测定

HJ 602—2011

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 ρ ，按照式（1）进行计算。

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

式中： ρ ——样品中可溶性钡或总钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中可溶性钡或总钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中可溶性钡或总钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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、20.0 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、2.1、2.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 1.3、2.2、3.8 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对总钡质量浓度分别为 13.0、56.0、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、7.6、8.1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 4.3、9.9、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、33.0、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、14.9、25.4 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行了加标分析测定，加标质量浓度分别为 5.0、10.0、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、56.0 和 91.4 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行了加标分析测定，加标质量浓度分别为 5.0、60.0、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%。

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 24 h 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质量浓度的标准溶液，四份溶液的质量浓度分别为 ρ_x 、 $\rho_x + \rho_0$ 、 $\rho_x + 2\rho_0$ 、 $\rho_x + 3\rho_0$ ；加入标准溶液 ρ_0 的质量浓度应约等于 0.5 倍量的试样质量浓度即 $\rho_0 \approx 0.5\rho_x$ 。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，加入标准溶液的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与质量浓度轴的交点即为待测试样的质量浓度。该方法只适用于质量浓度和吸光度值呈线性的区域。待测试样质量浓度与对应吸光度的关系，见图 A.1。

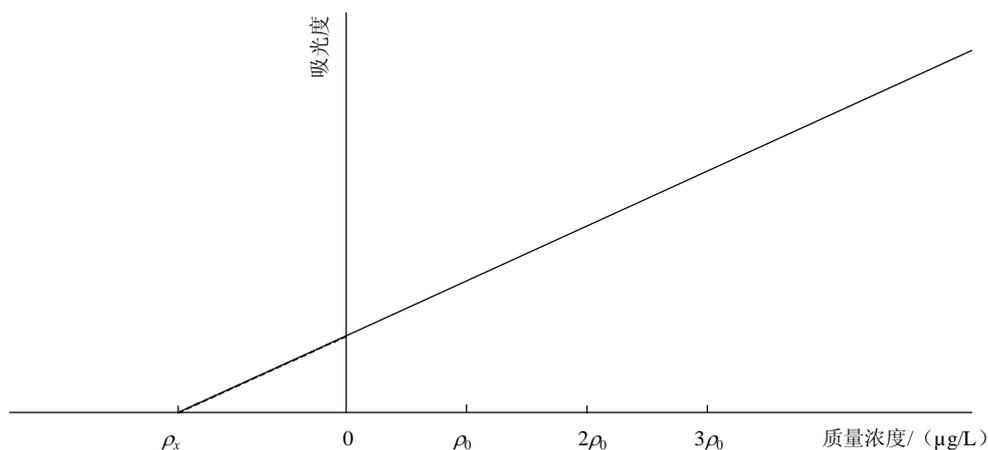


图 A.1 待测元素质量浓度与对应吸光度的关系

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 ，从校准曲线上查得质量浓度为 x 。再向待测试样中加入标准溶液，加标质量浓度为 S ，测定其吸光度为 B ，从校准曲线上查得质量浓度为 y 。按照式 (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、钽金属涂层石墨管的处理方法

将普通石墨管放入 5% 钨酸钾（或硝酸钽）溶液中浸泡 24 h 后取出，在 105℃ 烘箱中干燥 2 h，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℃ (15 s) — 1 100℃ (20 s) — 2 550℃ (6 s) 的程序处理 2~3 次。