

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 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

可溶性钡 soluble barium

指未经酸化的样品经 0.45 μ 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% (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 ρ （ $\mu\text{g/L}$ ），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：

ρ ——样品中可溶性钡或总钡的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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。

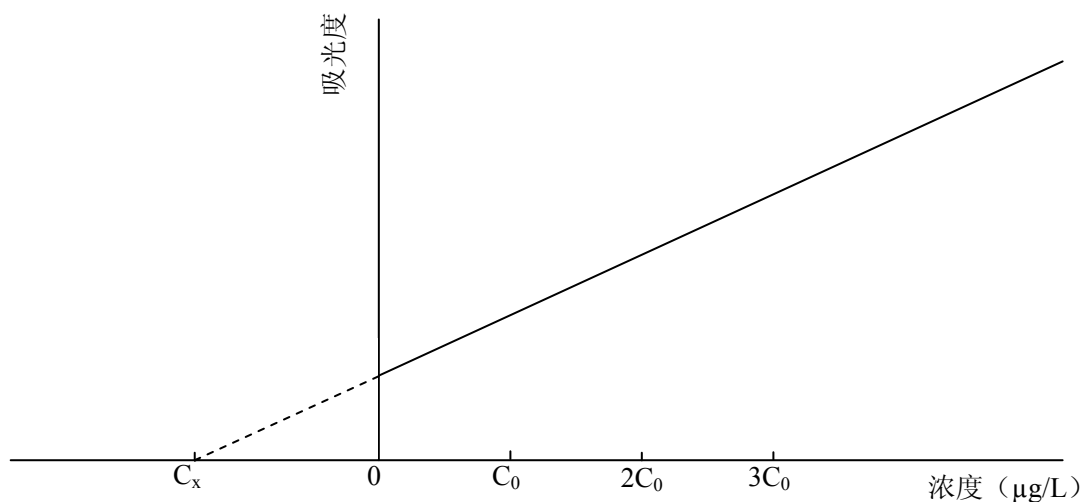
13.2 钡是高温元素，在普通石墨管中易形成难解离的碳化钡，引起记忆效应，使测定灵敏度很低。建议使用优质的热解涂层石墨管或钨、钼等金属涂层石墨管，且分析每一个样品后应高温空烧石墨管。金属涂层石墨管的处理方法见附录 C。

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。