HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 603-2011

代替 GB/T 15506-1995

水质 钡的测定

火焰原子吸收分光光度法

Water quality- Determination of barium- Flame 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
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

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火焰原子吸收分光光度法。

本标准是对《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 15506-1995）的修订。

本标准首次发布于1995年，原标准起草单位为上海市环境保护科学研究院，本次为第一次修订。本次修订的主要内容如下：

——增加了总钡的测定；

——增加了规范性引用文件；

——增加了干扰和消除条款；

——增加了微波消解预处理方法；

——增加了质量保证和质量控制的规定。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局1995年3月15日批准、发布的国家环境保护标准《水质 钡的测定 原子吸收分光光度法》（GB/T 15506-1995）废止。

本标准的附录A为规范性附录，附录B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 火焰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火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于高浓度废水中可溶性钡和总钡的测定。

本方法的检出限为 1.7mg/L，测定范围为 6.8 ~500mg/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

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 0.45μm 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喷入富燃性空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的钡基态原子对钡空心阴极灯发射的 553.6nm 特征谱线产生选择性吸收，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、镁、锶、铁、锡和镍的浓度为 5000mg/L、铬为 500mg/L、锂为 100mg/L、硝酸为 10%（V/V）、高氯酸为 4%（V/V）、盐酸为 2%（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 在空气–乙炔火焰中，样品中的钙生成氢氧化钙分子，在 530.0~560.0nm 处有一吸收带，当其质量浓度大于 100mg/L 时，干扰钡的测定。可配制与样品浓度相同的钙标准溶液（6.10），在与样品测定相同条件下测定其吸光度，通过扣除该背景吸光度值，消除钙的干扰。

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试剂，实验用水为去离子水或同等纯度的水。

6.1 浓硝酸：ρ（HNO_3）=1.42g/ml，优级纯。

6.2 浓硝酸：ρ（HNO_3）=1.42g/ml。

6.3 高氯酸：ρ（$HClO_4$）=1.67g/ml，优级纯。

6.4 硝酸溶液：1+9，用浓硝酸（6.1）配制。

6.5 硝酸溶液：1+99，用浓硝酸（6.1）配制。

6.6 硝酸溶液：1+9，用浓硝酸（6.2）配制。

6.7 硝酸钡[$Ba(NO_3)_2$]：光谱纯。

6.8 钡标准贮备液：ρ（Ba）=1000mg/L

准确称取 1.9030g 硝酸钡（6.7），用硝酸溶液（6.5）溶解并稀释定容至 1000 ml。或购买市售有证标准物质。

6.9 硝酸钙[$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$]。

6.10 钙标准溶液：用硝酸钙（6.9）配制，用于消除钙的干扰测定。

6.11 燃气：乙炔，纯度≥99.6%。

6.12 助燃气：空气，进入燃烧器之前应经过适当过滤以除去其中的水、油和其他杂质。

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，再用硝酸溶液（6.6）浸泡 24h 以上，使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

7.1 火焰原子吸收分光光度计。

7.2 微波消解仪。

7.3 抽滤装置，孔径为 0.45μm 的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

7.4 电热板。

7.5 样品瓶：材质为聚乙烯。

7.6 一般常用实验室仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

样品的采集参照 HJ/T 91 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。收集所需体积的滤液于样品瓶中。每 100ml 滤液中加入 1 ml 浓硝酸（6.1），于 4°C 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 pH≤2，于 4°C 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

参见 8.2.1。

8.3.2 总钡试样

（1）电热板消解法

准确量取 100.0ml 摇匀后的样品（8.2.2）于 250ml 烧杯或锥形瓶中，加入 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。取下后冷却 2min 左右，再加入 2 ml 高氯酸（6.3），置于电热板上继续加热至白烟将尽。

如溶液呈粘稠状，应再补加 5ml 浓硝酸（6.1），继续加热，重复上述操作。

注 1：在消解过程中不得将溶液蒸干。如果蒸干，应重新取样进行消解。

将烧杯或锥形瓶取下后冷却 1min 左右，加入 20ml 硝酸溶液（6.5），置于电热板上再加热（60℃~70℃之间）直至残渣溶解，冷却至室温后转移至 100 ml 容量瓶中，用水淋洗烧杯或锥形瓶两次，淋洗液全部移至容量瓶中，用硝酸溶液（6.5）定容至刻度，摇匀，待测。

（2）微波消解法

准确量取 45.0ml 摇匀后的样品（8.2.2）至微波消解罐中，加入 5 ml 浓硝酸（6.1），加盖密封。将微波消解罐放入微波消解仪中，参照表 1 中的条件进行消解。消解完毕后，冷却至室温。将消解液移至 50ml 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，待测。

表1　微波消解仪参考条件

程序	升温时间（min）	消解温度	保持时间（min）
第一步	10	室温~160℃	5
第二步	10	160℃~170℃	5

注 2：本消解方法不宜用于含悬浮物和有机物较高的样品。

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 2。

表2　参考测量条件

测定元素	Ba
测定波长（nm）	553.6
灯电流（mA）	25
狭缝宽度（nm）	0.2
燃烧器高度（mm）	10

注 1 ：点燃乙炔-空气火焰后，应使燃烧器温度达到热平衡后方可进行测定。

注 2 ：火焰类型和燃烧器高度对于测定钡的灵敏度有很大影响，因此，应严格控制乙炔和空气的比例，准确调节燃烧器高度。

9.1.2　校准曲线的绘制

分别量取 0.00、1.00、5.00、10.00、20.00 和 40.00ml 钡标准贮备液（6.8）于 100ml

容量瓶中，用硝酸溶液（6.5）定容至标线，摇匀，标准系列浓度分别为 0.0、10.0、50、100、200 和 400mg/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（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

注：采用微波消解法时，标准系列用硝酸溶液（6.4）定容。

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（mg/L），按照公式（1）进行计算。

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

式中：

ρ——样品中可溶性钡或总钡的浓度，mg/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，mg/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，mg/L；

V_1——水样消解后定容体积，ml；

V——样品体积，ml。

10.2 结果表示

测定结果小于 100 mg/L 时，保留小数点后一位；测定结果大于等于 100 mg/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 8.0 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/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 0.8%~5.1%，1.2%~4.1%，1.0%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%，3.1%，1.6%；重复性限分别为 0.8 mg/L，0.9mg/L，1.0mg/L；再现性限分别为 0.9 mg/L，2.1 mg/L，1.0 mg/L。

六家实验室对总钡质量浓度分别为 9.2 mg/L、16.4 mg/L 和 45.8 mg/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 0.3%~4.0%，0.7%~3.9%，0.7%~2.5%；实验室间相对标准偏差分别为 10%，18%，8.4%；重复性限分别为 0.6mg/L，1.1mg/L，3.8mg/L；再现性限分别为 1.3mg/L，8.4 mg/L，11.6mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对可溶性钡质量浓度分别为 10.0 mg/L、20.0 mg/L 和 50.0 mg/L 的统一标准样品进行了测定，相对误差分别为：0.7%~3.1%，0.2%~1.6%，0.2%~1.0%；相对误差最终值分别为：1.6%±1.6%，1.0%±1.3%，0.5%±0.5%。

六家实验室对总钡质量浓度分别为 9.2mg/L、16.4 mg/L、45.8mg/L 的统一实际样品样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 5.0 mg/L、15.0 mg/L、50.0 mg/L，加标回收率分别为：93%~101%，96%~102%，97%~102%；加标回收率最终值分别为：96%±6.2%，97%±6.6%，100%±4.3%。

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 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数应大于等于 0.999。

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 每批样品应至少做一个空白试验，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 85~115%之间。

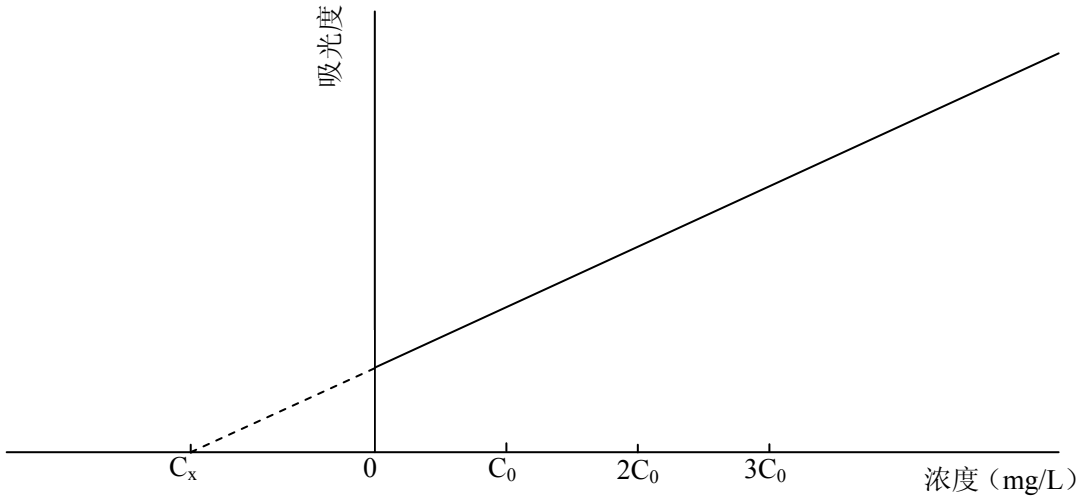
附录 A

（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　待测试样浓度与对应吸光度的关系图

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：

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

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。