

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 767-2015

固体废物 钡的测定

石墨炉原子吸收分光光度法

Solid waste—Determination of total barium—Graphite furnace atomic
absorption spectrophotometry

（发布稿）

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。

2015-11-20 发布

2015-12-15 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 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（资料性附录） 标准加入法.....	10
附录 B（资料性附录） 标准加入法的适用性判断.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及固体废物浸出液中钡的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及固体废物浸出液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、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：中国环境监测总站、广东省环境监测中心。

本标准验证单位：四川省环境监测总站、重庆市环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、河南省环境监测中心、广东省环境监测中心、广州市环境监测中心站、南昌市环境监测站。

本标准环境保护部 2015 年 11 月 20 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 15 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中所使用的钡标准溶液具有毒性。硝酸、高氯酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱内操作。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及固体废物浸出液中钡的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物及固体废物浸出液中钡的测定。

当固体废物取样量为 0.1 g，消解定容至 250 ml 时，本方法检出限为 6.3 mg/kg，测定下限为 25.2 mg/kg。当固体废物浸出液取样体积为 25 ml，定容至 50 ml，进样量为 20 μ l 时，本方法检出限为 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。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

HJ 557 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法

3 方法原理

固体废物或固体废物浸出液经消解后，注入石墨炉原子化器中，经过干燥、灰化和原子化，钡化合物形成的钡基态原子对 553.6 nm 特征谱线产生吸收，其吸收强度在一定范围内与试液中钡的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 试样中钾、钠和镁的总浓度为 500 mg/L、铬为 10 mg/L、锰为 25 mg/L、铁和锌总浓度为 2.5 mg/L、铝为 2 mg/L、硝酸为 5% 以下时，对钡的测定无影响。当这些物质的浓度超过上述质量浓度时，可采用样品稀释法或标准加入法消除其干扰。

4.2 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 100 mg/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，加入基

体改进剂硝酸钙，既可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。

4.3 当样品基体成份复杂或者不明时，应采用样品稀释法或标准加入法，用于考查样品是否宜用校准曲线法直接定量。标准加入法曲线绘制见附录 A，标准加入法的适用性判断见附录 B。

5 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，实验用水为新制备的去离子水。

5.1 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。

5.2 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯。

5.3 氢氟酸 (HF): $\rho=1.49$ g/ml, 优级纯。

5.4 高氯酸 (HClO₄): $\rho=1.68$ g/ml, 优级纯。

5.5 硝酸钡[Ba (NO₃)₂]: 光谱纯。

5.6 硝酸钙[Ca (NO₃)₂·4H₂O]: 优级纯。

5.7 氩气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.8 硝酸溶液: 1+1 (v/v), 用 (5.1) 配制。

5.9 硝酸溶液: 1+9 (v/v), 用 (5.1) 配制。

5.10 硝酸溶液: 1+99 (v/v), 用 (5.1) 配制。

5.11 盐酸溶液: 1+1 (v/v), 用 (5.2) 配制。

5.12 钡标准贮备液: ρ (Ba) =1 000 mg/L。

使用市售的有证标准溶液或称取 0.190 3 g 硝酸钡 (5.5) (精确至 0.000 1 g), 加入 1 ml 硝酸 (5.1) 溶解, 必要时可加热。移入 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.10) 定容至标线, 混匀。

5.13 钡标准中间液: ρ (Ba) =10.00 mg/L。

准确移取钡标准贮备液 (5.12) 10.00 ml 于 1 000 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.10) 定容至标线, 混匀。可在 4 °C 下冷藏保存 30 d。

5.14 钡标准使用液: ρ (Ba) =1.00 mg/L。

准确移取钡标准中间液 (5.13) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.10) 定容至标线, 混匀。临用现配。

5.15 硝酸钙溶液: ρ (Ca) =500 mg/L。

准确称取 0.295 g 硝酸钙 (5.6), 用硝酸溶液 (5.10) 溶解并稀释定容至 100 ml, 混匀。

6 仪器和设备

- 6.1 石墨炉原子吸收分光光度计（具有背景校正功能）。
- 6.2 热解涂层石墨管。
- 6.3 电热板或石墨消解仪：具有温控功能（温度稳定 ± 5 °C），最高温度可设定至 180 °C。
- 6.4 微波消解仪：输出功率 1 000 W~1 600 W。具有可编程控制功能，可对温度、压力和时间（升温时间和保持时间）进行全程监控；具有安全防护功能。
- 6.5 消解罐：由碳氟化合物（可溶性聚四氟乙烯 PFA 或改性聚四氟乙烯 TFM）制成的封闭罐体，可抗压（170 psi~200 psi），耐酸和耐腐蚀，具有自动泄压功能。
- 6.6 天平：精度 0.01 g。
- 6.7 分析天平：精度 0.0001 g。
- 6.8 三角瓶：150 ml。
- 6.9 玻璃小漏斗：可放于三角瓶口。
- 6.10 聚四氟乙烯坩埚：50 ml。
- 6.11 容量瓶：25 ml，50 ml，100 ml，250 ml。
- 6.12 抽滤装置：配有孔径为 0.45 μm 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。
- 6.13 筛：非金属筛，100 目。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 20 及 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。

7.2 样品制备

7.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。对于固态或可干化半固态样品，称取 10 g 样品 (m_1 ，精确至 0.01 g)，自然风干或冷冻干燥，再次称重 (m_2 ，精确至 0.01 g)，研磨，全部过 100 目筛（6.13）备用。

7.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 或 HJ 557 的相关规定进行浸出液制备。浸出液如不能很快进行处理分析，应加硝酸（5.1）酸化（1 L 浸出液加入 10 ml 硝酸（5.1）），并尽快消解，不要超过 24 h。

7.3 试样制备

7.3.1 固体废物试样

7.3.1.1 电热板消解法

称取 0.1 g 过筛后的样品 (m_3 , 精确至 0.0001 g) 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚 (6.10) 中。用少量水湿润后加入 10 ml 盐酸 (5.2), 于通风橱内的电热板上低温 ($95\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) 加热, 使样品初步分解 (有机质含量较高的样品, 需提前加入盐酸 (5.2) 浸泡过夜)。待蒸发至约剩 3 ml 时取下稍冷。加入 5 ml 硝酸 (5.1)、5 ml 氢氟酸 (5.3)、3 ml 高氯酸 (5.4), 加盖后于电热板上中温 ($120\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) 加热 1 h。开盖, 电热板温度控制在 ($140\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$), 继续加热, 并经常摇动坩埚。当加热至冒浓白烟时, 加盖使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况, 可补加 3 ml 硝酸 (5.1)、3 ml 氢氟酸 (5.3)、1 ml 高氯酸 (5.4), 重复上述消解过程。取下坩埚稍冷, 加入 2 ml 硝酸溶液 (5.8), 温热溶解可溶性残渣。冷却后转移至 250 ml 容量瓶中, 用实验用水淋洗坩埚, 将淋洗液全部转移至容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀, 待测。

若使用石墨消解仪替代电热板消解样品, 可参照上述步骤进行。

7.3.1.2 微波消解法

称取 0.1 g 过筛后的样品 (m_3 , 精确至 0.0001 g) 于微波消解罐中。用少量水湿润后加入 6 ml 硝酸 (5.1)、2 ml 氢氟酸 (5.3) (有机质含量较高的样品, 需提前加入硝酸 (5.1) 浸泡过夜)。设定微波消解仪的工作程序 (表 1), 启动仪器。待冷却后, 用少量实验用水将微波消解罐中全部内容物转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 加入 2 ml 高氯酸 (5.4), 电热板温度控制在 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 驱赶白烟并至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷, 加入 2 ml 硝酸溶液 (5.8), 温热溶解可溶性残渣。冷却后转移至 250 ml 容量瓶中, 用实验用水淋洗坩埚, 将淋洗液全部转移至容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀, 待测。

表 1 固体废物微波消解法升温程序参考表

升温时间 (min)	消解温度 ($^\circ\text{C}$)	保持时间 (min)
5	100	2
5	150	3
5	180	25

7.3.2 固体废物浸出液试样

7.3.2.1 电热板消解法

量取 50.0 ml 浸出液于 150 ml 三角瓶中, 加入 2 ml 硝酸 (5.1), 混匀。在三角瓶口插入小

漏斗后置于电热板上低温（95℃±5℃）加热，少于 20 ml 时取下冷却。用少量实验用水冲洗小漏斗和三角瓶内壁，如消解液中含有较多杂质，则需进行过滤，抽滤装置需用硝酸溶液（5.9）润洗。全量消解液转移到 50 ml 容量瓶中，用实验用水淋洗三角瓶，将淋洗液转移至容量瓶中，用实验用水定容至标线，混匀，待测。

7.3.2.2 微波消解法

量取 25.0 ml 浸出液倒入消解罐中（根据消解罐容积和样品浓度高低确定浸出液量取体积，最终溶液体积不得超过仪器规定的限值）。向消解罐中加入 2 ml 硝酸（5.1），盖紧消解罐。将消解罐放在微波炉转盘上。设定微波消解仪的工作程序（表 2），启动仪器。

表 2 固体废物浸出液微波消解法升温程序参考表

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
10	180	15

消解程序结束后，消解罐应在微波消解仪内冷却至少 5 min 后取出。在通风橱内小心打开消解罐的盖子，释放其中的气体。如消解液中含有较多杂质，则需进行过滤。抽滤装置需用硝酸溶液（5.9）润洗。将消解液移入 50 ml 容量瓶中，用实验用水淋洗消解罐，将淋洗液转移至容量瓶，用实验用水定容至标线，混匀，待测。也可用电热板或石墨消解仪将微波消解后的消解液在亚沸状态下（保持溶液温度 95℃±5℃）加热浓缩，用实验用水淋洗消解罐，将淋洗液转移至 25 ml 容量瓶，用实验用水定容至标线。

7.3.3 空白样品的制备

7.3.3.1 固体废物空白

使用空容器按照 7.3.1 的步骤制备固体废物空白样品。

7.3.3.2 固体废物浸出液空白

使用实验用水配制成浸提剂，按照 7.2.2 制备固体废物浸出液空白，按照 7.3.2 进行消解。

8 分析步骤

8.1 仪器参考测量条件

根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考测量条件见表 3。

表 3 仪器参考测量条件

元素	钡 (Ba)
光源	钡空心阴极灯
测定波长 (nm)	553.6

通带宽度 (nm)	0.5
干燥温度/时间/(°C/s)	85~120/55
灰化温度/时间/(°C/s)	1 000/8
原子化温度/时间/(°C/s)	2 600/2.8
清除温度/时间/(°C/s)	2 650/2
原子化阶段是否停气	是
氩气流速(L/min)	3.0
进样量(μl)	20

8.2 校准曲线

分别吸取钡标准使用液（5.14）0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、6.00 ml、8.00 ml、10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.10）定容至标线，混匀。此标准系列含钡分别为 0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L、100.0 μg/L。或者按照以上浓度由仪器自动配制。由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入 20 μl 标准溶液，按照仪器测量条件（8.1）测量吸光度。以相应吸光度为纵坐标，以钡标准系列质量浓度为横坐标，建立钡的校准曲线。

8.3 空白样品测定

制备好的空白样品（7.3.3），按照与建立校准曲线相同的条件进行测定。

8.4 样品测定

制备好的样品（7.3.1或7.3.2），按照与建立校准曲线相同的条件进行测定。

注1：根据样品分析过程中背景干扰，确定是否需要加入10%体积的基体改进剂硝酸钙溶液（5.15）。若样品中加入基体改进剂，所使用的校准曲线配制时也应按照比例加入。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 固体废物

9.1.1.1 固态或可干化半固态固体废物

固体废物中钡的含量 w 按照式（1）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 \times f - \rho_0) \times V_0}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中： w ——固体废物中钡的含量，mg/kg；

ρ_1 ——由校准曲线查得试样中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——试样稀释倍数；

ρ_0 ——实验室空白试样中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——消解后试样的定容体积，ml；

m_1 ——固体废物样品的称取量，g；

m_2 ——风干或冷冻干燥后固体废物样品的质量，g；

m_3 ——研磨过筛后试样的称取量，g。

9.1.1.2 液态或无需干化的半固态固体废物

固体废物中钡的含量 w 按照式 (2) 计算：

$$w = \frac{(\rho_1 \times f - \rho_0) \times V_0}{m_1} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中： w ——固体废物中钡的含量， mg/kg ；

ρ_1 ——由校准曲线查得试样中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——试样稀释倍数；

ρ_0 ——实验室空白试样中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——消解后试样的定容体积，ml；

m_1 ——固体废物样品的称取量，g。

9.1.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中钡的质量浓度 ρ 按照式 (3) 计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 \times f - \rho_0) \times V_1}{V_2} \quad (3)$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线查得试样中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——试样稀释倍数；

ρ_0 ——实验室空白试样中钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——浸出液消解后的定容体积，ml；

V_2 ——消解时取浸出液的体积，ml。

9.2 结果表示

对于固体废物，当测定结果小于 10 mg/kg 时，保留小数点后一位；当测定结果大于或等于 10 mg/kg 时，保留三位有效数字。

对于固体废物浸出液，当测定结果小于 10 $\mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后一位；当测定结果大于或等于 10 $\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

七家实验室对固体废物钡含量为 110 mg/kg 的统一实际样品进行 6 次重复测定：电热板法实验室内相对标准偏差为 1.5%~8.6%；实验室间相对标准偏差为 3.3%，重复性限为 17 mg/kg，再现性限为 19 mg/kg。微波法实验室内相对标准偏差为 2.9%~8.4%；实验室间相对标准偏差为 5.4%，重复性限为 19 mg/kg，再现性限为 24 mg/kg。

七家实验室对固体废物浸出液钡质量浓度为 480 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行 6 次重复测定：电热板法实验室内相对标准偏差为 0.87%~13%；实验室间相对标准偏差为 14%，重复性限为 90 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 210 $\mu\text{g/L}$ 。微波法实验室内相对标准偏差为 1.6%~7.0%；实验室间相对标准偏差为 8.0%，重复性限为 60 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 114 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

七家实验室分别对固体废物钡含量为 213 ± 20 mg/kg、 296 ± 26 mg/kg 的标准样品进行 6 次重复测定：电热板法相对误差分别为 -8.0%~1.9%、-5.4~1.0%；相对误差最终值分别为 $-2.4\% \pm 6.2\%$ 、 $-2.8\% \pm 4.6\%$ 。微波法相对误差分别为 -6.6%~2.3%、-5.4%~1.7%；相对误差最终值分别为 $-1.5\% \pm 6.8\%$ 、 $-0.95\% \pm 5.8\%$ 。

七家实验室对固体废物钡含量为 110 mg/kg 的统一实际样品进行消解后加标回收率 6 次重复测定：电热板法加标回收率为 82.7%~109%；加标回收率最终值为 $93.7\% \pm 19.0\%$ 。微波法加标回收率为 82.0%~107%；加标回收率最终值为 $95.3\% \pm 20.2\%$ 。

七家实验室对固体废物浸出液钡质量浓度为 480 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行消解后加标回收率 6 次重复测定：电热板法加标回收率为 78.0%~110%；加标回收率最终值为 $95.5\% \pm 19.6\%$ 。微波法加标回收率为 79.0%~101%；加标回收率最终值为 $95.0\% \pm 16.4\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少做 2 个实验室空白，其测定结果应低于测定下限。

11.2 每批样品需做校准曲线，用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于或等于 0.995。

11.3 每批样品至少按 10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次测定结果的相对偏差不大于 20%。

11.4 每批样品至少应做 10%加标回收试验，样品数量少于 10 个时至少做一个，加标回收率应为 70%~120%。

11.5 每测 10 个样品和分析结束后，应测定校准空白和一个位于校准曲线中间的标准点，确保标准点测量值的变化不大于 10%。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集，并送具有资质的单位集中处理。

13 注意事项

13.1 所用消解罐和玻璃容器先用硝酸溶液（5.9）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。对于新使用的或疑似受污染的容器，需用热盐酸溶液（5.11）浸泡至少 2 h，再用热硝酸溶液（5.9）浸泡至少 2 h，然后用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

13.2 为降低基体干扰影响，分析时须开启背景校正模式。

13.3 固体废物消解时，应在不蒸干样品的前提下将白烟赶尽，以降低分析过程中的干扰，延长石墨管的使用寿命。

附录 A
(资料性附录)
标准加入法

A.1 校准曲线的绘制

分别量取四份等量待测试样（浓度为 C_x ），配制总体积相同的四份溶液。第一份不加标准溶液，第二、三、四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 ；加入标准的最小浓度 $C_0 \approx 0.5C_x$ ，用空白溶液调零，在相同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，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品的浓度。该方法只适用于浓度和吸光值呈线性的区域。标准加入法校准曲线示意图见附图 A.1。

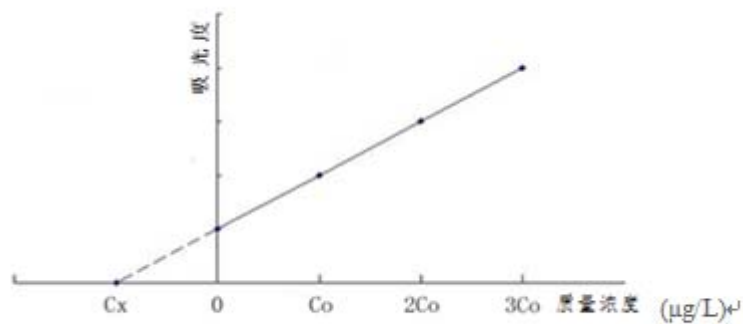


图 A.1 标准加入法校准曲线示意图

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，从校正曲线上查得浓度为 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，从校正曲线上查得浓度为 y。按照公式 (B.1) 计算待测试样的浓度 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；当 $\frac{s}{y-x}$ 超出此范围时，

标准加入法不适用。
