



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

代替 HJ 550-2009

水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮) -1, 3-二氨基苯分光光度法

Water quality-Determination of cobalt

-5-Cl-PADAB Spectrophotometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰和消除.....	1
4 试剂和材料.....	2
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算.....	4
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5

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，规范水中钴的监测方法，制定本标准。

本标准是对《水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法》（暂行）（HJ 550-2009）的修订。

本标准首次发布于 2009 年，本次为第一次修订，本次修订主要对该方法的适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器设备、样品采集和保存、试剂制备及分析步骤等内容重新进行了规定。增加了质量保证和质量控制。

自本标准实施之日起，《水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法》（暂行）（HJ 550-2009）废止。

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：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：北京市朝阳区环境保护监测站、延庆县环境保护监测站、清华大学环境质量检测中心、北京市康居环境检测站、北京华测北方检测技术有限公司。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯 分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中溶解态钴和总钴的 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中钴的测定。

不经预富集，当取样体积为 8ml 时，方法检出限为 0.007mg/L，测定下限为 0.028mg/L，测定上限为 0.50mg/L。

经预富集后，方法检出限可降低 50 倍。

2 方法原理

在 pH 为 5~6 的乙酸-乙酸钠缓冲介质中，钴与 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯(简称 5-Cl-PADAB)反应生成紫红色络合物，用分光光度计于 570nm 波长处测定其吸光度，其摩尔吸光系数为 $1.03 \times 10^5 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，取样体积为 8ml 时，钴浓度在 0.028~0.50 mg/L 范围内符合朗伯比尔定律。

水中钴含量低于 0.028 mg/L 时，用 XAD-2 型大孔网状树脂预富集后，再进行显色测定，其灵敏度可提高 5~50 倍。

3 干扰和消除

①当 Fe^{2+} 含量大于 0.1mg 时有负干扰，消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠(4.14)可以去除 Fe^{2+} 含量在 0.1mg~0.3mg 的干扰。

② Fe^{3+} 含量大于 4 μg 以上有正干扰，足量的焦磷酸钠可以去除干扰(pH=5~6 时加入适量焦磷酸钠溶液至铁棕色消失后，再加入 2.5ml 掩蔽)。

③ Cr^{3+} 含量大于 0.5 μg 时有正干扰，消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠(4.14)可以去除 Cr^{3+} 含量在 0.5 μg ~1.5 μg 的干扰。

④ Cr^{6+} 含量大于 2 μg 时有负干扰，加入 0.5ml 焦磷酸钠(4.14)可以去除 Cr^{6+} 含量在 2 μg ~4 μg 的干扰。

⑤当 Cu^{2+} 含量大于 0.5 μg 时有负干扰，加入 0.5ml 焦磷酸钠(4.14)可以去除 Cu^{2+} 含量在 0.5 μg ~1.5 μg 的干扰。

⑥Al、Cd、Zn、Mg、Ca、Ni、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 等不干扰测定。

若用 XAD-2 型大孔网状树脂预富集，其干扰和消除方法与不经预富集处理相同。

4 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。水，GB/T 6682，三级。

4.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

4.2 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.67\text{g/ml}$ ，优级纯。

4.3 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

4.4 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/ml}$ ，优级纯。

4.5 36%乙酸。

4.6 95%乙醇。

4.7 氨水：pH=10。

4.8 盐酸溶液：1+1。

4.9 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 3\text{mol/L}$ 。

4.10 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$ 。

4.11 氢氧化钠： $\omega(\text{NaOH}) = 40\%$ 。

称取 40.0g 氢氧化钠，溶解于 100 ml 水中。

4.12 乙酸-乙酸钠（HAC-NaAC）缓冲溶液：pH= 5~6。

称取 21.0g 无水乙酸钠，溶解于少量水中，加入乙酸调节 pH 至 5~6，用水稀释至 1000ml。

4.13 5-C1-PADAB 乙醇溶液： $\omega(5\text{-C1-PADAB}) = 0.05\%$ 。

称取 0.05g 5-C1-PADAB，溶解于 95%的乙醇溶液中，并稀释至 100ml。贮存于棕色瓶中。

4.14 焦磷酸钠溶液： $\omega(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 5\%$ 。

称取 5.0g 焦磷酸钠，溶解于水，稀释至 100ml。

4.15 钴标准贮备液： $\rho(\text{Co}) = 100\mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.03515g 基准试剂三氧化二钴，加入 2.5ml 盐酸（4.3）溶解，移入 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

4.16 钴标准使用液： $\rho(\text{Co}) = 2\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 10.00ml 钴标准贮备液（4.15），移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

4.17 对硝基酚溶液： $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3) = 0.2\%$ 。

称取 0.20g 对硝基酚，溶解于水，稀释至 100ml。

4.18 XAD-2 型大孔网状树脂

将 XAD-2 型树脂用乙醇浸泡 (淹没树脂) 1~2h, 再用大量蒸馏水反复洗涤 4~6 次, 至树脂中已无明显乙醇气味方可使用。

5 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.1 可见分光光度计: 配有光程为 20mm 的比色皿。

5.2 富集装置: 采用直径为 1cm 的固相萃取柱, 内填 3.5cm 高度的 XAD-2 型树脂 (4.18)。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

根据水样中钴的含量, 采集 250ml~2L 水样。样品采集后, 加硫酸或盐酸至 $\text{pH} < 2$, 对基体复杂的废水样品, 应使酸度约为 1%, 在 $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$ 保存, 可保存时间不多于 4 天。

6.2 试样的制备

6.2.1 硝酸-高氯酸消解

对于含有机质较高的地表水和污水, 吸取水样 2~20ml (视水样中钴含量而定) 于 100ml 烧杯中, 加入 1~2ml 硝酸 (4.1), 盖上表面皿, 于电热板上加热煮沸 1~5min, 取下稍冷, 加入 1~2ml 高氯酸 (4.2) (视有机质含量多少而定), 继续加热至冒浓白烟, 并持续至溶液无黑色残渣透明为止。取下冷却后, 转移至 25ml 具塞比色管中, 加入 1~2 滴对硝基酚指示剂 (4.17), 滴加 40% 氢氧化钠溶液 (4.11) 至溶液呈现黄色, 待测。

6.2.2 预富集

6.2.2.1 对于取样体积为 1ml 时, 钴浓度在 0.23mg/L 以下的样品, 需进行预富集。

6.2.2.2 XAD-2 型树脂预富集

取水样 500ml (视水样中钴含量而定), 滴加 40% 氢氧化钠溶液 (4.11) 调节 pH 至 5~6, 加入 10ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (4.12), 1ml 5-Cl-PADAB 溶液 (4.13), 在沸水浴上加热 (或直接加热至沸) 5min。趁热用 40% NaOH 溶液 (4.11) 调节 pH 至 10, 以 2ml/min 左右的流速通过吸附装置富集, 用 10ml 95% 的乙醇 (4.6) 溶液分四次洗脱。洗脱液加入 10ml (1+1) HCl 溶液 (4.8), 转移至 25ml 具塞比色管中, 用水稀释至标线, 摇匀, 待测。

注: 地下水样品矿物质含量高, 加入氢氧化钠溶液后容易产生沉淀。如产生大量沉淀, 应用离心方法去除沉淀, 离心后剩余的沉淀残渣用蒸馏水洗涤 2~3 次后弃去, 洗涤液并入准备富集的水样。

7 分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

分别吸取钴标准使用液（4.16）0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml 于 25ml 具塞比色管中，钴的含量依次为：0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 μg 。分别加入 5.0ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（4.12）、0.50ml 焦磷酸钠溶液（4.14）、1.0ml 5-Cl-PADAB 溶液（4.13），用水稀释至 10ml 左右，摇匀。置于沸水浴上加热 5min，取下，趁热加入 10ml（1+1）HCl 溶液（4.8），用水稀释至标线，摇匀。用 20mm 比色皿，于波长 570nm 处，以水为参比测定吸光度。以扣除试剂空白的吸光度对应钴含量绘制校准曲线。

7.2 消解工作曲线的绘制

分别吸取钴标准使用液（4.16）0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml 于 100ml 烧杯中，加入蒸馏水至 5ml 左右，以下步骤同（6.2.1）处理后，再同（7.1）步骤绘制曲线。

7.3 预富集工作曲线的绘制

分别吸取钴标准使用液（4.16）0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml 于 1000ml 烧杯中，加入蒸馏水至 500ml，，以下步骤同（6.2.2.2）。

7.4 样品分析

7.4.1 吸取清洁水样 1~8ml（视水样中钴含量而定）于 25ml 具塞比色管中，以下步骤同（7.1）。

注：若水样中三价铁含量高，应当多加焦磷酸钠溶液，制备校准曲线时焦磷酸钠溶液的用量应与测定水样相同。

7.4.2 用经消解处理的水样（6.2.1），以下步骤同（7.2）。

7.4.3 用经 XAD-2 型树脂预富集处理的水样（6.2.2），以下步骤同（7.3）。

8 结果计算

样品中的总钴含量 ρ 按照公式（1）计算

$$\rho(\text{Co}) = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Co})$ —水样中总钴的含量，mg/L；

m —根据校准曲线计算出试样中钴的含量， μg ；

V —水样体积，ml。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对0.4mg/L、2.0mg/L、3.6 mg/L浓度的统一样品进行了6次平行测试，实验室内标准偏差分别为：0.003~0.017、0.018~0.031、0.010~0.044；实验室间标准偏差为：0.022、0.008、0.012；重复性限r为：0.034、0.070、0.070；再现性限R分别为：0.068、0.073、0.074。

9.2 准确度

6家实验室分别对 0.141 ± 0.013 mg/L、 1.15 ± 0.08 mg/L两种浓度的标准样品进行了6次平行测试，实验室内相对误差分别为-2.13%~3.55%、-0.87%~1.74%；相对误差最终值分别为： $0.48\% \pm 0.040\%$ 、 $0.30\% \pm 0.026\%$ 。

9.3 加标回收率：

6家实验室分别对4种不同类型的水样样品进行了6次加标平行测试，实验室内加标回收率分别为99%~101%、93%~106%、94%~99%、95%~106%；实验室间加标回收率最终值分别为 $100\% \pm 2.0\%$ 、 $98\% \pm 9.2\%$ 、 $97\% \pm 4.6\%$ 、 $98\% \pm 8.2\%$ 。

10 质量保证和质量控制

10.1 每分析10个样品应进行一次仪器零点校正。

10.2 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。

10.3 每批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。

10.4 校准曲线和消解工作曲线的相关系数应大于等于0.999。预富集工作曲线的相关系数应大于等于0.99。