



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 550—2009

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)

Water quality-Determination of cobalt

-5-Cl-PADAB 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。

2009-12-30发布

2010-04-01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.....	5
9 精密度和准确度.....	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。

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

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2009 年 12 月 30 日批准。

本标准自 2010 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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）

1 适用范围

本标准规定了测定水中总钴的 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总钴的测定。

不经预富集，当取样体积为 10ml，方法检出限为 0.007mg/L，测定下限为 0.02 mg/L，测定上限为 0.16 mg/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 $1.03 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，钴浓度在 0.02~0.16 mg/L 范围内符合朗伯比尔定律。

水中钴含量低于 0.02 mg/L 时，用巯基棉或 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

不经预富集处理，碱金属及碱土金属不干扰测定。当 Fe^{3+} 含量大于 0.006mg， Cr^{3+} 含量大于 0.001mg 时产生正干扰。 Fe^{3+} 的干扰可在 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 来掩蔽； Cr^{3+} 干扰可通过 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ 消解挥发除去。某些重金属离子与 5-Cl-PADAB 显色干扰钴的测定，但在显色完成后，加 HCl 至呈强酸性可分解褪色而消除其干扰，而此时钴络合物十分稳定，不受影响。

大量 Fe^{2+} 、 Cr^{6+} 存在会产生负干扰，也可用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ 消解，通过氧化、掩蔽和挥发分别除去。

SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、酒石酸根等不干扰测定。柠檬酸根使钴显色不完全。

若用巯基棉进行预富集，加入适量酒石酸盐可以防止锰、铁在 pH=9 时水解形成胶体，其余金属离子都可分离除去，不产生干扰。柠檬酸、半胱氨酸等有机络合剂不影响 Co^{2+} 的吸附。

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 巯基乙酸

4.6 乙酐

4.7 36%乙酸

4.8 95%乙醇

4.9 氨水： $\text{pH}=10$ 。

4.10 盐酸溶液：1+1。

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

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

4.13 氢氧化钠： $\omega(\text{NaOH}) = 20\%$ 。

称取 20.0g 氢氧化钠，溶解于 100 ml 水中。

4.14 酒石酸铵溶液： $\omega(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) = 10\%$ 。

称取 10.0g 酒石酸铵，溶解于水，稀释至 100ml。

4.15 硫代硫酸钠溶液： $\omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20\%$ 。

称取 20.0g 硫代硫酸钠，溶解于水，稀释至 100ml。

4.16 氯化铵-氨水($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$)缓冲溶液： $\text{pH}=10$ 。

称取 20.0g 氯化铵(NH_4Cl)，溶解于 100 ml 浓氨水中，密塞，置于冰箱中保存。

4.17 乙酸-乙酸钠($\text{HAC}-\text{NaAC}$)缓冲溶液： $\text{pH}=5\sim6$ 。

称取 21.0g 无水乙酸钠，溶解于少量水中，加入乙酸调节 pH 至 $5\sim6$ ，用水稀释至 1000ml。

4.18 5-C1-PADAB 乙醇溶液： $\omega(5\text{-C1-PADAB}) = 0.1\%$ 。

称取 0.10g 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。

4.19 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。

4.20 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。

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

吸取 10.00ml 钴标准贮备液(4.20), 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

4.22 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。

4.23 巯基棉

4.23.1 于磨口瓶中依次加入 100ml 分析纯巯基乙酸(4.5)、60ml 乙醚(4.6)、40ml 36% 乙酸(4.7)、0.3ml 硫酸(4.4), 充分混合。冷却至室温后, 加入 30g 脱脂棉, 使其完全浸没, 加盖, 置于 40℃ 烘箱中 2~4d 后取出, 抽滤, 用蒸馏水洗至中性, 在 30℃ 烘干。放入磨口瓶中, 加盖避光低温贮存, 可保存三个月。

4.23.2 巯基棉也可按下列方法制备: 在小广口瓶中加入 70ml 巯基乙酸(4.5), 0.4ml 硫酸(4.4), 摇匀。加入 10g 脱脂棉使其完全浸没, 加盖, 于室温下放置 24h。以下步骤同 4.23.1。

4.24 XAD-2 型大孔网状树脂

将 XAD-2 型树脂用甲醇浸泡(淹没树脂) 24h, 然后过滤, 用 3mol/L 盐酸(4.11)溶液洗涤数次, 再用氨水(4.9)冲洗数次, 最后用蒸馏水洗至中性。

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 0.25g 巯基棉(4.23)或 0.5g 树脂(4.24)。

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 至 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℃-4℃ 保存。

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 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 (4.22), 滴加 20% 氢氧化钠溶液 (4.13) 至溶液呈现黄色, 待测。

6.2.2 预富集

6.2.2.1 对于含钴量在 0.02mg/L 以下的样品, 需进行预富集。若水样中含有机质或其他杂质, 应事先进行消解, 再进行预富集。

6.2.2.2 巯基棉法预富集

取水样 500ml (视水样中钴含量而定), 加入 2.5ml 10% 酒石酸铵溶液 (4.14)、2.5ml 20% 硫代硫酸钠 (4.15), 调节 pH 至 8.5~9.5, 加入 10ml 氯化铵-氨水缓冲溶液 (4.16), 以 1~4ml/min 的流速通过吸附装置富集, 待水样流完后, 用 4ml 1mol/L 盐酸 (4.12) 以 1~4ml/min 的流速分两次进行洗脱, 洗脱液用 25ml 具塞比色管承接, 向洗脱液中加入 1~2 滴对硝基酚 (4.22), 滴加 20% 氢氧化钠 (4.13) 溶液至溶液呈现黄色, 待测。

6.2.2.3 XAD-2 型树脂预富集

取水样 500ml (视水样中钴含量而定), 调节 pH 至 5~6, 加入 10ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (4.17), 1.5ml 5-Cl-PADAB 溶液 (4.18), 在沸水浴上加热 (或直接加热至近沸) 5min。冷却后用 20% NaOH 溶液 (4.13) 调节 pH 至 10, 以 1~2ml/min 的流速通过吸附装置富集, 用 10ml 95% 的乙醇 (4.8) 溶液分两次洗脱, 洗脱液用 50ml 烧杯承接。洗脱完毕, 将其放在水浴或低温电热板上, 蒸发至 5ml 左右, 取下冷却。加入 10ml (1+1) HCl 溶液 (4.10), 转移至 25ml 具塞比色管中, 用水稀释至标线, 摇匀, 待测。

7 分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

分别吸取钴标准使用液 (4.21) 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 μ g。分别加入 5.0ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (4.17)、0.50ml 焦磷酸钠溶液 (4.19)、1.0ml 5-Cl-PADAB 溶液 (4.18), 用水稀释至 10ml 左右, 摇匀。置于沸水浴上加热 5min, 取下, 冷却至室温后, 加入 10ml (1+1) HCl 溶液 (4.10), 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 样品分析

7.2.1 吸取清洁水样 2~10ml（视水样中钴含量而定）于 25ml 具塞比色管中，以下步骤同（7.1）。

7.2.2 用经消解处理的试样（6.2.1），或用巯基棉法预富集的试样（6.2.2.2），以下步骤同（7.1）。

注意：若水样中含铁量高，应适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。

7.2.3 经 XAD-2 型树脂预富集的试样（6.2.2.3），同校准曲线的比色条件直接进行吸光度测定。

7.3 空白试验

用 10mL 水代替样品，按与样品测定（7.2）相同的步骤测量吸光度。

8 结果计算

样品中的总钴含量 ρ 按照公式（1）计算

$$\rho(\text{Co}) = \frac{A - A_0 - a}{bV} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Co})$ —水样中总钴的含量，mg/L；

A —水样的吸光度；

A_0 —空白试验的吸光度；

a —校准曲线的截距；

b —校准曲线的斜率；

V —水样体积，ml。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六个实验室采用不同前处理方法，对含钴浓度为 0.001mg/L~0.130mg/L 的地下水、地表水和工业废水统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 0.2%~23.0%。

9.2 准确度

六个实验室采用不同前处理方法，对含钴浓度为 0.001mg/L~0.130mg/L 的地下水、地表水和工业废水统一样品进行加标测定，加标回收率为 90%~120%。

六个实验室对含钴浓度为 0.099 mg/L 标准物质进行测定，相对误差为 -5%~2%。