



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 550—2015

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

(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。

2015-04-03 发布

2015-07-01 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.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	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、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度等内容重新进行了规定。增加了规范性引用文件、术语和定义、质量保证和质量控制等内容。

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、北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2015 年 04 月 03 日批准。

本标准自 2015 年 07 月 01 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、工业废水和生活污水中钴的测定。

当取样体积为 20.0ml 时，方法检出限为 0.009mg/L，测定下限为 0.036mg/L，测定上限为 0.500mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，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 溶解态钴

指未经酸化的样品通过 0.45 μ m 孔径滤膜后测定的钴。

3.2 总钴

指未经过滤的样品测得的钴，即样品中溶解态和悬浮态两部分钴的总和。

4 方法原理

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，在 570nm 波长处测定其吸光度，吸光值与钴浓度符合朗伯比尔定律。

5 干扰和消除

5.1 在 25ml 显色体系中，当单一离子干扰存在时，Fe²⁺含量大于 0.1mg 时有负干扰、Cr³⁺含量大于 0.5 μ g 时有正干扰、Cr⁶⁺含量大于 2 μ g 时有负干扰、Cu²⁺含量大于 0.5 μ g 时有负干扰。样品消解后，加入 0.5ml 焦磷酸钠（6.12），可去除 0.3mgFe²⁺ 的干扰、1.5 μ gCr³⁺的干扰、4 μ gCr⁶⁺ 的干扰、1.5 μ gCu²⁺的干扰。

5.2 在 25ml 显色体系中, Fe^{3+} 含量大于 $4\mu\text{g}$ 以上有正干扰。在 $\text{pH}=5\sim 6$ 条件下, 加入适量焦磷酸钠溶液至铁棕色消失后, 再加入 2.5ml 焦磷酸钠 (6.12), 可去除 $6\mu\text{gFe}^{3+}$ 的干扰。

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

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。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

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

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

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

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

6.5 36%乙酸。

6.6 95%乙醇。

6.7 盐酸溶液: 1+1。

6.8 三氧化二钴: 光谱纯。

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

称取 40.0g 氢氧化钠, 溶解于 100 ml 水中。

6.10 乙酸-乙酸钠 (HAC-NaAC) 缓冲溶液: $\text{pH}=5\sim 6$ 。

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, 现用现配。

6.11 5-C1-PADAB 乙醇溶液: $\omega(5\text{-C1-PADAB})=0.05\%$ 。

称取 0.05g 5-C1-PADAB, 溶解于 100ml 95% 的乙醇溶液, 贮存于棕色瓶中, 现用现配。

6.12 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, 现用现配。

6.13 钴标准贮备液: $\rho(\text{Co})=0.100\text{mg/L}$ 。

称取 0.0703g 三氧化二钴 (6.8), 加入 5.0ml 盐酸 (6.3) 溶解, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 4°C 下可保存至少一个月。也可采用市售有证标准物质。

6.14 钴标准使用液: $\rho(\text{Co})=2.00\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 10.00ml 钴标准贮备液（6.13），移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，现用现配。

6.15 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，现用现配。

6.16 滤膜：0.45 μm 的醋酸纤维滤膜。

7 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。

7.1 可见分光光度计：配有光程为 20mm 的比色皿。

7.2 万分之一天平。

7.3 实验室常用设备及玻璃器皿。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按 HJ/T91 地表水和污水监测技术规范采集水样。样品采集后，加硫酸（6.4）或硝酸（6.1）至 $\text{pH} < 2$ ，在 0℃ ~4℃ 冷藏保存，可保存 14 天。

注 1：采集溶解态钴时应在加酸前先通过 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

8.2 试样的制备

采用硝酸-高氯酸消解制备试样。

吸取水样 2.00~20.0ml（视水样中钴含量而定）于 100ml 烧杯中，加入 1~2ml 硝酸（6.1），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（6.2）（视有机物含量多少而定），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，加入 1~2 滴对硝基酚指示剂（6.15），滴加 40% 氢氧化钠溶液（6.9）至溶液呈现黄色，总体积不能超过 5ml，待测。

8.3 空白试样的制备

吸取 2.00~20.0ml 蒸馏水于 100ml 烧杯中，以下步骤同（8.2）。

9 分析步骤

9.1 工作曲线的绘制

9.1.1 消解

分别吸取钴标准使用液（6.14）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，同步骤（8.2）进行消解处理。

9.1.2 绘制工作曲线

将消解后的标准溶液系列（9.1.1）分别转移至 25ml 具塞比色管中，转移时将小烧杯用蒸馏水洗涤 2~3 次，洗涤液并入比色管，总体积不能超过 8ml。分别加入 5.0ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（6.10）、0.50ml 焦磷酸钠溶液（6.12）、1.00ml 5-Cl-PADAB 溶液（6.11），摇匀。置于沸水浴上加热 5min，取下，趁热加入 10ml（1+1）盐酸溶液（6.7），用水稀释至标线，摇匀。冷却后用 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。

9.2 样品分析

9.2.1 用经消解处理的水样（8.2），同绘制工作曲线步骤（9.1.2）进行测定。

注 2：若水样中三价铁含量高，应适当多加焦磷酸钠溶液，绘制工作曲线时焦磷酸钠溶液的用量应与测定水样相同。

9.2.2 空白试样分析

用经消解处理的空白试样（8.3），同绘制工作曲线的步骤（9.1.2）进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中钴的质量浓度 ρ 按照公式（1）计算

$$\rho(\text{Co}) = \rho_1 - \rho_0 = \frac{y - a}{bV} - \frac{y_0 - a}{bV} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Co})$ —样品中钴的质量浓度，mg/L；

ρ_1 —由工作曲线查得的试样中钴的质量浓度，mg/L；

ρ_0 —由工作曲线查得的空白试样中钴的质量浓度，mg/L；

y —测定试样的吸光度值；

y_0 —测定空白试样的吸光度值；

b —工作曲线的斜率；

a —工作曲线的截距， μg ；

V —水样体积，ml。

10.2 结果表示

当测量结果小于 1 mg/L 时，结果保留到小数点后三位；当测量结果大于等于 1 mg/L 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对含钴浓度为 0.400mg/L、2.00mg/L、3.60mg/L 的统一标准样品进行了平行测试：实验室内相对标准偏差分别为：0.7%~4.0%、0.9%~1.4%、0.3%~1.2%；实验室间相对标准偏差为：5.3%、0.4%、0.3%；重复性限 r 为：0.034 mg/L、0.070 mg/L、0.070 mg/L；再现性限 R 分别为：0.068 mg/L、0.073 mg/L、0.074 mg/L。

11.2 准确度

6 家实验室分别对含钴浓度为 0.141 ± 0.013 mg/L、 1.15 ± 0.08 mg/L 的标准样品进行测定：实验室内相对误差分别为 -2.1%~3.6%、-0.9%~1.7%；相对误差最终值分别为：0.5%±0.04%、0.3%±0.03%。

6 家实验室分别对地表水、生活污水、工业废水样品进行了加标回收率测定：实验室内加标回收率分别为 99.7%~101%、94.3%~98.6%、94.7%~106%；实验室间加标回收率最终值分别为 $99.5\% \pm 2.0\%$ 、 $97.3\% \pm 4.6\%$ 、 $98.7\% \pm 8.2\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少做一个全程空白试验和实验室空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 工作曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。

12.3 每批样品应分析校准曲线中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线中间点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则，需重新绘制校准曲线。

12.4 每批样品应做加标回收率测定，加标回收率应在 90%~110% 范围内。

12.5 每分析 10 个样品应进行一次平行样测定，样品数量少于 10 个时，至少进行一次平行样测定，两次平行样品分析结果相对偏差应小于 10%。

13 废物处理

实验过程中产生的废液，应放置于适当的容器中集中保存，并交由有资质的单位处理。