



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

2009-12-30 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2009 年 第 74 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法（暂行）》等十四项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法（暂行）（HJ 538—2009）；
- 二、环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（暂行）（HJ 539—2009）；
- 三、环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）（HJ 540—2009）；
- 四、黄磷生产废气 气态砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）（HJ 541—2009）；
- 五、环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（暂行）（HJ 542—2009）；
- 六、固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行）（HJ 543—2009）；
- 七、固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法（暂行）（HJ 544—2009）；
- 八、固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法（暂行）（HJ 545—2009）；
- 九、环境空气 五氧化二磷的测定 抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法（暂行）（HJ 546—2009）；
- 十、固定污染源废气 氯气的测定 碘量法（暂行）（HJ 547—2009）；
- 十一、固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）（HJ 548—2009）；
- 十二、环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法（暂行）（HJ 549—2009）；
- 十三、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）；
- 十四、水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）（HJ 551—2009）。

以上标准自 2010 年 4 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

特此公告。

2009 年 12 月 30 日

目 次

前 言.....	iv
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.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	4
9 精密度和准确度.....	4

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 10 ml,方法检出限为 0.007 mg/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 570 nm 波长处测定其吸光度,其摩尔吸光系数为 $1.03 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,钴质量浓度在 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 0.006 mg, Cr^{3+} 含量大于 0.001 mg 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 2.5 ml 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分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 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 乙醚。
- 4.7 36% 乙酸。
- 4.8 95% 乙醇。

4.9 氨水：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： $w(\text{NaOH})=20\%$ 。

称取 20.0 g 氢氧化钠，溶于 100 ml 水中。

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

称取 10.0 g 酒石酸铵，溶于水，稀释至 100 ml。

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

称取 20.0 g 硫代硫酸钠，溶于水，稀释至 100 ml。

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

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

4.17 乙酸-乙酸钠 (HAC-NaAC) 缓冲溶液：pH=5~6。

称取 21.0 g 无水乙酸钠，溶于少量水中，加入乙酸调节 pH 至 5~6，用水稀释至 1 000 ml。

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

称取 0.10 g 5-Cl-PADAB，溶于 95% 的乙醇溶液中，并稀释至 100 ml。贮存于棕色瓶中。

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

称取 5.0 g 焦磷酸钠，溶于水，稀释至 100 ml。

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

称取 0.035 15 g 基准试剂三氧化二钴，加入 2.5 ml 盐酸 (4.3) 溶解，移入 250 ml 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 10.00 ml 钴标准贮备液 (4.20)，移入 500 ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

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

称取 0.20 g 对硝基酚，溶于水，稀释至 100 ml。

4.23 巯基棉

4.23.1 于磨口瓶中依次加入 100 ml 分析纯巯基乙酸 (4.5)、60 ml 乙醚 (4.6)、40 ml 36% 乙酸 (4.7)、0.3 ml 硫酸 (4.4)，充分混合。冷却至室温后，加入 30 g 脱脂棉，使其完全浸没，加盖，置于 40℃ 烘箱中 2~4 d 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 3 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 70 ml 巯基乙酸 (4.5)，0.4 ml 硫酸 (4.4)，摇匀。加入 10 g 脱脂棉使其完全浸没，加盖，于室温下放置 24 h。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) 24 h，然后过滤，用 3 mol/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 20 mm 的比色皿。

5.2 富集装置：采用直径为 1 cm 的固相萃取柱，内填 0.25 g 巯基棉 (4.23) 或 0.5 g 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 250 ml 至 2 L 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。

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 $2 \sim 20$ ml（视水样中钴含量而定）于 100 ml 烧杯中，加入 2 ml 硝酸(4.1)，盖上表面皿，于电热板上加热煮沸 $1 \sim 5$ min，取下稍冷，加入 $1 \sim 2$ ml 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 25 ml 具塞比色管中，加入 $1 \sim 2$ 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 0.02 mg/L 以下的样品，需进行预富集。若水样中含有有机质或其他杂质，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 500 ml（视水样中钴含量而定），加入 2.5 ml 10% 酒石酸铵溶液(4.14)、2.5 ml 20% 硫代硫酸钠(4.15)，调节 pH 至 $8.5 \sim 9.5$ ，加入 10 ml 氯化铵-氨水缓冲溶液(4.16)，以 $1 \sim 4$ ml/min 的流速通过吸附装置富集，待水样流完后，用 4 ml 1 mol/L 盐酸(4.12)以 $1 \sim 4$ ml/min 的流速分两次进行洗脱，洗脱液用 25 ml 具塞比色管承接，向洗脱液中加入 $1 \sim 2$ 滴对硝基酚(4.22)，滴加 20% 氢氧化钠溶液(4.13)至溶液呈现黄色，待测。

6.2.2.3 XAD-2 型树脂预富集

取水样 500 ml（视水样中钴含量而定），调节 pH 至 $5 \sim 6$ ，加入 10 ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.17)，1.5 ml 5-Cl-PADAB 溶液(4.18)，在沸水浴上加热（或直接加热至近沸）5 min。冷却后用 20% NaOH 溶液(4.13)调节 pH 至 10，以 $1 \sim 2$ ml/min 的流速通过吸附装置富集，用 10 ml 95% 的乙醇(4.8)溶液分两次洗脱，洗脱液用 50 ml 烧杯承接。洗脱完毕，将其放在水浴或低温电热板上，蒸发至 5 ml 左右，取下冷却。加入 10 ml (1+1) HCl 溶液(4.10)，转移至 25 ml 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、2.00 ml 于 25 ml 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 5.0 ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.17)、0.50 ml 焦磷酸钠溶液(4.19)、1.0 ml 5-Cl-PADAB 溶液(4.18)，用水稀释至 10 ml 左右，摇匀。置于沸水浴上加热 5 min，取下，冷却至室温后，加入 10 ml (1+1) HCl 溶液(4.10)，用水稀释至标线，摇匀。用 20 mm 比色皿，于波长 570 nm 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 $2 \sim 10$ ml（视水样中钴含量而定）于 25 ml 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 10 ml 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，对钴质量浓度为 0.001~0.130 mg/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，对钴质量浓度为 0.001~0.130 mg/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%。

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

中华人民共和国国家环境保护标准
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

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2010 年 3 月第 1 版 开本 880×1230 1/16

2010 年 3 月第 1 次印刷 印张 0.75

字数 30 千字

统一书号: 135111·055

定价: 12.00 元