



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 957-2018

水质 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of cobalt
—Flame atomic absorption spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-07-29 发布

2019-01-01 实施

生态环境部 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.....	2
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 注意事项.....	5
14 废物处理.....	6
附录 A（规范性附录） 基体干扰检查方法.....	7
附录 B（规范性附录） 标准加入法.....	8
附录 C（资料性附录） 标准加入法的适用性判断.....	9

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，规范水中钴的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水和废水中钴的火焰原子吸收分光光度法。

本标准的附录A和附录B为规范性附录，附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：鞍山市环境监测中心站。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、大连市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心站、辽宁省环境监测实验中心、抚顺市环境监测中心站和辽阳市环境监测站。

本标准生态环境部2018年7月29日批准。

本标准自2019年1月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：硝酸、高氯酸具有强腐蚀性和强氧化性，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中钴的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水和废水中可溶性钴和总钴的测定。

本标准测定可溶性钴的方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L；总钴的方法检出限为 0.06 mg/L，测定下限为 0.24 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 678 水质 金属总量的消解 微波消解法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

可溶性钴 soluble cobalt

指未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后所测定的钴。

3.2

总钴 total quantity of cobalt

指未经过滤的样品经酸消解后所测定的钴。

4 方法原理

样品经过滤或消解后喷入贫燃性空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的钴基态原子对钴空心阴极灯或连续光源发射的 240.7 nm 特征谱线产生选择性吸收。在一定范围内其吸光度与钴的质量浓度成正比。

5 干扰和消除

5.1 钴在灵敏线 240.7 nm 附近存在光谱干扰，选择窄的光谱通带进行测定可减少干扰。

5.2 浓度大于等于 5%的盐酸、磷酸、高氯酸对钴的测定产生正干扰；浓度大于等于 5%的硫酸产生负干扰。消解后试样中高氯酸浓度控制在 2%以下不影响钴的测定。

5.3 当 Ca 浓度大于 200 mg/L、Ni 浓度大于 40 mg/L、Si 浓度大于 100 mg/L 时对钴的测定产生负干扰。基体干扰的检查见附录 A；采用标准加入法可抵消基体干扰，见附录 B；标准加入法的适用性判断见附录 C。

6 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或同等纯度的水。

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 硝酸溶液：1+1。

6.4 硝酸溶液：1+99。

6.5 钴： $w \geq 99.99\%$ ，光谱纯。

6.6 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 或硝酸锶 $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ 。

6.7 钴标准贮备液： $\rho(\text{Co}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1 g（精确至 0.0001g）钴（6.5），溶解于 10 ml 硝酸溶液（6.3）中，加热驱除氮氧化物，冷却后转移至 1000 ml 容量瓶中，并用水稀释定容至标线，混匀。转入聚乙烯瓶中密封，于 4℃以下冷藏，可保存 1 年。也可使用市售有证标准溶液。

6.8 钴标准使用液： $\rho(\text{Co}) = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 ml 钴标准贮备液（6.7）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（6.4）稀释定容至标线，混匀。转入聚乙烯瓶中密封，于 4℃以下冷藏，可保存 30 d。

6.9 基体改进剂：硝酸镧溶液， $\rho(\text{La}) = 20 \text{ g/L}$ ；或硝酸锶溶液， $\rho(\text{Sr}) = 20 \text{ g/L}$ 。

称取 4.7 g 硝酸镧（6.6）或 4.9 g 硝酸锶（6.6），用少量水在烧杯中溶解后转移到 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

6.10 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

6.11 助燃气：空气，进入燃烧器前应除去其中的水、油和其他杂质。

6.12 滤膜：孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

6.13 定量滤纸。

7 仪器和设备

7.1 火焰原子吸收分光光度计。

7.2 光源：钴空心阴极灯或具有 240.7 nm 的连续光源。

7.3 可控温电加热板：温控范围为室温到 300℃，温控精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

7.4 样品瓶：500 ml，聚乙烯或相当材质。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。测定可溶性钴和总钴的样品应分别采集。

8.2 样品的保存

8.2.1 可溶性钴

样品采集后尽快用滤膜(6.12)过滤,弃去初始滤液,收集所需体积的滤液于样品瓶(7.4)中。加入适量硝酸(6.1),酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 14 d 内测定。

8.2.2 总钴

样品采集后立即加入适量硝酸(6.1),酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 14 d 内测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性钴试样

取可溶性钴样品(8.2.1)于 50 ml 比色管中至标线,加入 0.60 ml 基体改进剂(6.9),混匀,待测。

8.3.2 总钴试样

量取 50.0 ml 总钴样品(8.2.2)于 250 ml 玻璃烧杯中,加入 2.5 ml 硝酸(6.1),在可控温电加热板上(7.3)加热消解,确保溶液不沸腾,至 5 ml 左右。再加入 2.5 ml 硝酸(6.1)和 1 ml 高氯酸(6.2)继续消解,至 1 ml 左右。必要时可重复加入硝酸和高氯酸的操作,直到消解完全。冷却后,加入 10 ml 硝酸溶液(6.4),转移至 50 ml 比色管中(如有不溶残渣,先用定量滤纸(6.13)过滤),用硝酸溶液(6.4)定容至标线,然后加入 0.60 ml 基体改进剂(6.9),混匀,待测。

注 1: 总钴试样的制备也可用微波消解法,按 HJ 678 执行。

注 2: 总钴试样的制备也可采用其它消解体系,如 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 。

8.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品,按照与试样的制备(8.3)相同的步骤,进行可溶性钴和总钴实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器测量条件

根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表 1。

表 1 参考测量条件

波长/nm	光源	火焰类型	光谱通带/nm	灯电流/mA
240.7	钴空心阴极灯或连续光源	空气-乙炔（贫燃） 乙炔流量 1.5 L/min，空气流量 15 L/min，助燃比 10:1。	0.2	12.5

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、0.20 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml 钴标准使用液（6.8）于 50 ml 比色管中，用硝酸溶液（6.4）定容至标线，此标准系列浓度依次为 0 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。然后加入 0.60 ml 基体改进剂（6.9），混匀。按照仪器测量条件（9.1），从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以钴的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的仪器测量条件进行试样（8.3）的测定。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用标准系列零浓度点溶液稀释后重新测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的仪器测量条件进行实验室空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中钴的质量浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V} \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中可溶性钴或总钴的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中可溶性钴或总钴的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——由标准曲线得到的空白试样中可溶性钴或总钴的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样定容体积，ml；

V ——取样体积，ml；

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时，保留小数点后两位；当测定结果大于等于 1 mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对含可溶性钴质量浓度为 0.30 mg/L、2.50 mg/L 和 4.50 mg/L 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.4%~2.9%、0.5%~4.1%和 0.3%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为 2.6%、1.1%和 2.4%；重复性限分别为 0.02 mg/L、0.13 mg/L 和 0.15 mg/L；再现性限分别为 0.03 mg/L、0.14 mg/L 和 0.33 mg/L。

六家实验室对含总钴质量浓度为 1.03 mg/L、2.08 mg/L 和 3.15 mg/L 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~2.3%、0.4%~1.2%和 0.3%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为 1.2%、2.9%和 2.7%；重复性限分别为 0.04 mg/L、0.05 mg/L 和 0.07 mg/L；再现性限分别为 0.05 mg/L、0.17 mg/L 和 0.24 mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对质量浓度为 (1.15 ± 0.08) mg/L 的有证标准物质 (203604) 进行了 6 次重复测定：相对误差范围为 -0.9%~4.4%；相对误差最终值为 $0.8\% \pm 4.0\%$ 。

六家实验室对含总钴质量浓度为 1.03 mg/L、2.08 mg/L 和 3.15 mg/L 的统一样品进行了 6 次重复加标分析测定，加标浓度分别为 1.00 mg/L、1.00 mg/L 和 1.50 mg/L：加标回收率范围分别为 95.6%~110%、93.0%~108%和 95.3%~103%；加标回收率最终值分别为 $103\% \pm 12.0\%$ 、 $101\% \pm 10.6\%$ 和 $99.8\% \pm 5.8\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少做一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 每次分析样品均应建立标准曲线，相关系数应 ≥ 0.999 。

12.3 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

12.4 每 10 个样品应分析一个标准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与标准曲线该点质量浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，须重新建立标准曲线。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样，测定结果相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

12.6 每批样品应至少测定 5% 的基体加标样品，样品数量少于 20 个时，应至少测定 1 个加标样品，加标回收率应控制在 85%~115% 之间。或使用有证标准物质控制测量的准确性。

13 注意事项

实验所用器皿用洗涤剂洗净后，应在硝酸溶液 (6.3) 中浸泡 24 h 以上，然后依次用自来水和实验用水冲洗干净。

14 废物处理

实验中产生的废液应分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行集中处理。

附录 A
(规范性附录)
基体干扰检查方法

此方法适用于有一定浓度的样品。取同一试样两份，其中一份稀释 5 倍 (1+4)，稀释后试样的测定值 (不得低于检出限的 10 倍) 乘以稀释倍数与未稀释试样的测定值比较，相对偏差在 $\pm 10\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有干扰存在，可采取稀释或标准加入法消除。

当稀释后试样浓度低于检出限的 10 倍时，可将标准加入法曲线斜率与标准曲线斜率比较，相对偏差在 $\pm 3\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有基体干扰存在。

附录 B
(规范性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的建立

分别量取四份等量的同一待测试样，配制总体积相同的四份溶液。第 1 份不加标准溶液，第 2、3、4 份分别按比例加入不同质量浓度的标准溶液，四份溶液的质量浓度分别为 C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 ；加入标准溶液 C_0 的质量浓度应约等于 0.5 倍量的试样质量浓度即 $C_0 \approx 0.5C_x$ 。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定四份溶液的吸光度。以加入标准溶液的质量浓度为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为待测试样的质量浓度。该方法只适用于质量浓度和吸光度呈线性的区域。待测试样质量浓度与标准加入法标准曲线的关系，见图 B.1。

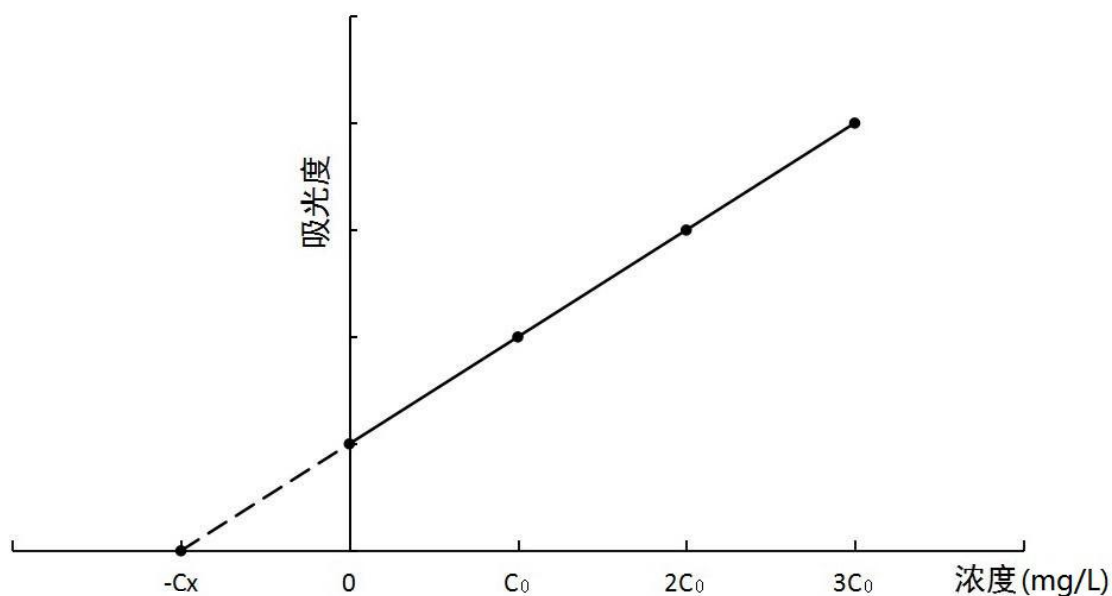


图 B.1 待测试样浓度与标准加入法标准曲线的关系

B.2 注意事项

- B.2.1 加入标准溶液后所引起的体积误差不应超过 0.5%。
- B.2.2 采用标准加入法只能抵消基体效应带来的影响，不能消除背景吸收的影响。
- B.2.3 本方法只适用于样品浓度与吸光度呈线性的区域。

附录 C

(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 ，从标准曲线上查得浓度为 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 ，从标准曲线上查得浓度为 y 。用公式 (C.1) 计算待测试样的含量 c ：

$$c = \left(\frac{S}{y-x} \right) \times x \quad (\text{C.1})$$

当不存在基体效应时， $S/(y-x)$ 应为 1，即 $c=x$ ，此时可用标准溶液校准曲线法。当存在基体效应时， $S/(y-x)$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法， $S/(y-x)$ 超出此范围时，标准加入法不适用，必须预先分离基体后才能进行测定。
