



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 958—2018

水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of cobalt
—Graphite furnace atomic absorption spectrometry

2018-07-29 发布

2019-01-01 实施

生态环境部 发布

中华人民共和国生态环境部 公 告

2018 年 第 23 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范生态环境监测工作，现批准《水质 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》等三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、《水质 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 957—2018）；
- 二、《水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 958—2018）；
- 三、《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 959—2018）。

以上标准自 2019 年 1 月 1 日起实施，由中国环境出版集团出版。标准内容可在生态环境部网站（kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/）查询。

特此公告。

生态环境部
2018 年 7 月 29 日

目 次

前 言..... iv

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..... 4

12 质量保证和质量控制..... 5

13 注意事项..... 5

14 废物处理..... 5

附录 A（规范性附录） 基体干扰检查方法..... 6

附录 B（规范性附录） 标准加入法 7

附录 C（资料性附录） 标准加入法的适用性判断 8

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石墨炉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。

本标准为首次发布。

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 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：硝酸、过氧化氢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石墨炉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。

当进样体积为 20 μl 时，本标准测定可溶性钴和总钴的方法检出限均为 2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 8 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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注入石墨炉原子化器中，经干燥、灰化和原子化形成的钴基态原子蒸气，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 质量分数大于等于 1% 的磷酸和高氯酸、3% 的硝酸和过氧化氢、0.4% 硫酸对钴的测定产生负干扰；质量分数大于等于 3% 的盐酸产生正干扰。消解后试样中过氧化氢质量分数控制在 3% 以下不影响钴的测定。

5.3 500 mg/L 以下的 Ca; 200 mg/L 以下的 Mg、K、Na; 4.00 mg/L 以下的 Ni、Mn、Al、Cu、Pb、Zn、Cr; 10.0 mg/L 以下的 Fe; 100 mg/L 以下的 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 均不干扰钴的测定。

5.4 当样品基体复杂, 存在基体干扰时, 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和分析纯试剂, 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 过氧化氢: $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$, 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 硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 。

6.7 钴标准贮备液: $\rho(\text{Co}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1 g (精确至 0.000 1 g) 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 1 000 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 钴标准中间液: $\rho(\text{Co}) = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

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 钴标准使用液: $\rho(\text{Co}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 2.00 ml 钴标准中间液 (6.8) 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (6.4) 稀释定容至标线, 混匀。临用现配。

6.10 基体改进剂: 硝酸镁溶液: $\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 50 \text{ g/L}$ 。

称取 5.0 g 硝酸镁 (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。

6.11 氩气: 纯度 $\geq 99.98\%$ 。

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 石墨炉原子吸收分光光度计 (具有背景校正功能)。

7.2 光源: 钴空心阴极灯或具有 240.7 nm 的连续光源。

7.3 热解涂层石墨管。

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

7.5 样品瓶: 500 ml, 聚乙烯或相当材质。

7.6 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（7.5）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 25 ml 比色管中至标线，加入 0.25 ml 基体改进剂（6.10），混匀，待测。

8.3.2 总钴试样

量取 25.0 ml 总钴样品（8.2.2）于 150 ml 玻璃烧杯中，加入 1~2 ml 硝酸（6.1）和 1 ml 过氧化氢（6.2），在可控温电加热板上（7.4）加热消解，确保溶液不沸腾，至 5 ml 左右。再加入 1~2 ml 硝酸（6.1），继续消解，至 1 ml 左右。必要时可重复加入硝酸和过氧化氢的操作，直到消解完全。冷却后，加入 5 ml 硝酸溶液（6.4），转移至 25 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 0.25 ml 基体改进剂（6.10），混匀，待测。

注：总钴试样的制备也可用微波消解法，按 HJ 678 执行。

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，石墨炉升温程序见表 2。

表 1 参考测量条件

波长/nm	光源	光谱通带/nm	灯电流/mA	进样体积/ μl
240.7	钴空心阴极灯或连续光源	0.2	12.5	20.0

表 2 石墨炉推荐升温程序

升温阶段	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/s
干燥	80~120	30
灰化	1 300	30

续表

升温阶段	温度/℃	时间/s
原子化（通氩气）	2 600	6
清除	2 800	4

注：如果使用横向塞曼扣除背景的仪器进行测定，可将灰化、原子化和清除温度降低 100～200℃。

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、2.50 ml、3.00 ml 钴标准使用液（6.9）于 25 ml 比色管中，用硝酸溶液（6.4）定容至标线，此标准系列质量浓度依次为 0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、80 μg/L、100 μg/L、120 μg/L。然后加入 0.25 ml 基体改进剂（6.10），混匀。按照仪器测量条件（9.1），从低质量浓度到高质量浓度依次测量吸光度。以钴的质量浓度（μg/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，按照式（1）进行计算：

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

式中：ρ——样品中可溶性钴或总钴的质量浓度，μg/L；
ρ₁——由标准曲线得到的试样中可溶性钴或总钴的质量浓度，μg/L；
ρ₀——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，μg/L；
V₁——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 100 μg/L 时，保留至整数位；当测定结果大于等于 100 μg/L 时，保留 3 位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室对含可溶性钴质量浓度为 20 μg/L、60 μg/L 和 100 μg/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 0.6%~7.1%、0.5%~6.6%和 0.8%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 7.1%、4.3%和 2.7%；重复性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 和 7 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 4 $\mu\text{g/L}$ 、9 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对含总钴质量浓度为 21 $\mu\text{g/L}$ 、42 $\mu\text{g/L}$ 和 63 $\mu\text{g/L}$ 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 1.2%~3.7%、0.8%~2.9%和 0.8%~2.2%；实验室间相对标准偏差分别为 2.9%、2.1%和 2.3%；重复性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ 、3 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ 、3 $\mu\text{g/L}$ 和 4 $\mu\text{g/L}$ 。

11.2 准确度

6 家实验室对质量浓度为 $(1.15 \pm 0.08) \text{ mg/L}$ 和 $(0.141 \pm 0.013) \text{ mg/L}$ 的有证标准物质（203604 和 203605）进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 -2.6%~6.1%和 -3.5%~3.6%；相对误差最终值分别为 $0.9\% \pm 6.1\%$ 和 $-0.7\% \pm 5.7\%$ 。

6 家实验室对含总钴质量浓度为 21 $\mu\text{g/L}$ 、42 $\mu\text{g/L}$ 和 63 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了 6 次重复加标分析测定，加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ 和 40 $\mu\text{g/L}$ ；加标回收率范围分别为 91.0%~108%，97.3%~107% 和 91.8%~103%；加标回收率最终值分别为 $99.7\% \pm 12.0\%$ ， $102\% \pm 6.6\%$ 和 $98.3\% \pm 9.6\%$ 。

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 ≥ 0.995 。

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 80%~120%。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，委托有资质的单位集中进行处理。

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 4 份等量的同一待测试样，配制总体积相同的 4 份溶液。第 1 份不加标准溶液，第 2、第 3、第 4 份分别按比例加入不同质量浓度的标准溶液，4 份溶液的质量浓度分别为 ρ_x 、 $\rho_x + \rho_0$ 、 $\rho_x + 2\rho_0$ 、 $\rho_x + 3\rho_0$ ；加入标准溶液 ρ_0 的质量浓度应约等于 0.5 倍量的试样质量浓度即 $\rho_0 \approx 0.5\rho_x$ 。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定 4 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。

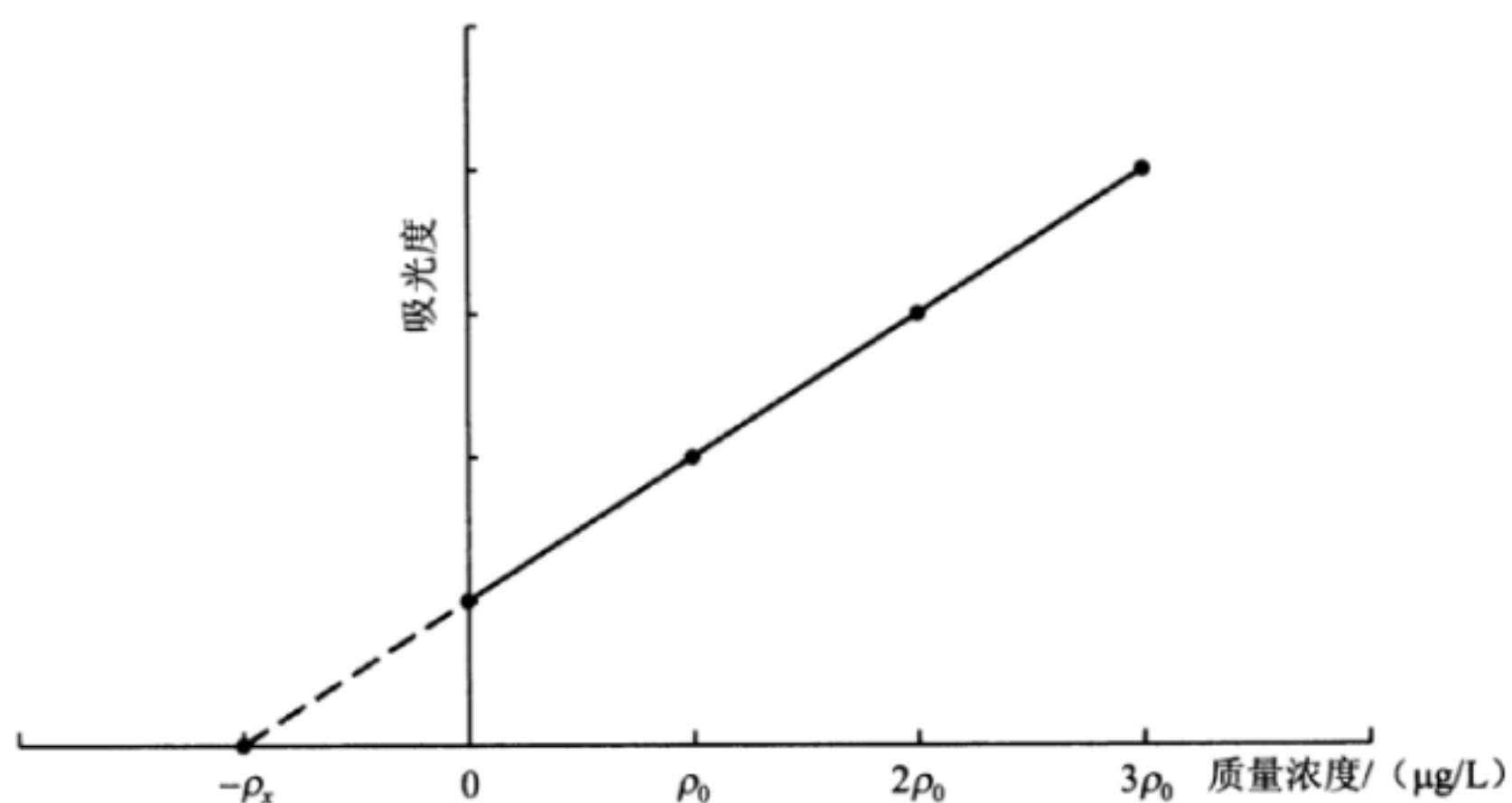


图 B.1 待测试样浓度与标准加入法标准曲线的关系

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 。用式 (C.1) 计算待测试样的含量 c ：

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

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。
