

HZ-HJ-SZ-0103

水质—钴的测定—5-Cl-PADAB分光光度法

钴是人体和植物所必须的微量元素之一，在人体内钴主要通过形成维生素B₁₂发挥生物学作用及生理功能。此外钴对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育等均有重要生理功能。

天然水中钴含量很低，浓度多数为每升0.01~11g，这样的浓度对人、动植物不会产生毒害作用。

有色金属冶炼厂和加工厂等企业的废水中常含高浓度的钴，例如铅锌加工厂废水钴的浓度可达0.5~1.0mg/L。制备次氯酸盐的工厂废水钴浓度可达1.3mg/L。水中钴的浓度为0.1~0.27mg/L时，对西红柿等植物产生毒害作用，硫酸钴浓度为2mg/L可使农作物生长减缓，甚至枯萎。钴对人体的毒害作用报导不多，水中含钴超过一定量会对水的色、嗅、味等性状产生影响，并有中毒和致癌作用，含7.0~15.0mg/L导致鱼类死亡。钴对水体自净作用的致害作用浓度为0.9mg/L。

1 范围

不经预富集，本方法检测限为0.02mg/L，测定上限为0.16mg/L。经预富集后方法检测限可降低至0.002mg/L。本方法可测定河水、湖水中的钴，也可测定钢厂、冶炼厂、电镀厂、电热厂、汽车制造厂等排放废水中的钴。

不经预富集处理，碱金属及碱土金属不干扰测定，其余金属离子也大都不干扰测定，仅Fe³⁺（大于0.006mg），Cr³⁺（大于0.001mg）产生正干扰，当超过允许量时，Fe³⁺的干扰可在pH5-6时加入适量焦磷酸钠溶液（至乙酸铁棕色消失后，再加入2.5mL）来掩蔽。Cr³⁺可通过HNO₃-HCl-HClO₄消解氧化挥发除去。大量Fe²⁺、Cr⁶⁺存在会产生负干扰，也可用HNO₃-HCl-HClO₄消解、氧化、掩蔽和挥发分别除去。硫酸根、氯离子、磷酸根、酒石酸根、硝酸根、过氯酸根、溴离子等不干扰测定。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pH9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Co²⁺的吸附。若用Ambrelite 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。

2 原理

在pH5-6的乙酸-乙酸钠缓冲介质中，钴与5-Cl-PADAB反应生成红紫色络合物（在加热条件反应更迅速）。该络合物的吸收波长为530nm和570nm，试剂的吸收波长为440nm，对比度Δε为90和130nm。本文采用测定长为570nm，由此计算出摩尔吸光系数为1.03×10⁵L/(mol·cm)钴浓度介于0.02~0.16mg/L，服从比尔定律。

当水中铁含量高时，用焦磷酸钠掩蔽。水中钴含量低于0.02mg/L时，用巯基棉或Ambrelite 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5-10倍。

3 试剂

3.1 5-Cl-PADAB乙醇溶液，1g/L：称取0.10g 4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯（简称5-Cl-PADAB）。溶解于95%的乙醇溶液中，并稀释至100mL。贮存于棕色瓶中。

3.2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：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1000mL。

3.3 氯化铵-氨水缓冲溶液（pH10）：称取20.0g氯化铵（NH₄Cl），溶解于100mL浓氨水中，密塞，置冰箱中保存。

3.4 对硝基酚溶液，2g/L：称取0.20g对硝基酚，溶解于水，稀释100mL。

3.5 焦磷酸钠溶液，50g/L：称取5.0g焦磷酸钠，溶解于水，稀释100mL。

3.6 （1+1）盐酸溶液：量取分析纯盐酸259mL，用水稀释至500mL。

3.7 硫酸：分析纯。

3.8 钴标准贮备液：称取35.15mg基准试剂三氧化二钴，加入2.5mL盐酸溶解，移入250mL容量瓶中，用水稀释至标线。该溶液每毫升含钴0.1000mg。

3.9 钴标准使用液：吸取10.00mL钴标准贮备液，移入500mL容量瓶中，用水稀释至标线，该溶液每毫升含钴2.00 μg。

3.10 巯基棉：于磨口瓶中依次加入分析纯巯基乙酸100mL、乙醚60mL、(36%)乙酸40mL、硫酸0.3mL，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，2-4天后取出，抽滤，用蒸馏水洗至中性，在30℃下烘干。成品放入磨口瓶中，加盖避光低温贮存。存放期为三个月。

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，0.4mL硫酸，摇匀，加入10g脱脂棉使其完全浸没，加盖，于室温下放置24h。以下步骤同上法。

3.11 Ambrelite XAD-2型大孔网状树脂(进口)：将XAD-2型树脂用甲醇浸泡24h(淹没树脂)，然后过滤，用3mol/L盐酸溶液洗涤数次，再用氨水(pH10)冲洗数次，最后用蒸馏水洗至中性。取0.5g装柱。

4 仪器

4.1 分光光度计；

4.2 酸度计；

4.3 富集装置：见图1。该装置也可用25mL酸式滴定管或500mL分液漏斗代替。

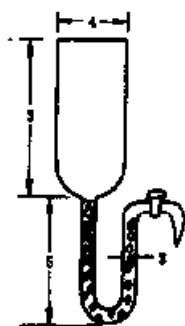


图1 富集装置示意图

1——柱长160mm（放置巯基棉或树脂）；2——柱径10mm；
3——储液器长120mm；4——储液器直径80mm

5 操作步骤

5.1 校准曲线的绘制

分别吸取每毫升含钴量为2.00 μg的标准使用液0、0.25、0.5、1.00、1.50、2.00mL于25mL容量瓶中，依次加入5.0mLHAC-NaAc缓冲溶液，0.50mL5%焦磷酸钠溶液，1.0mL 5-Cl-PADAB溶液，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(1+1) HCl溶液10mL，用水稀释至标线，摇匀，用20mm比色皿于波长570nm处，以试剂空白溶液为参比，测定吸光度。

5.2 样品分析

5.2.1 清洁地面水：吸取水样2-10mL（视水样中钴离子含量而定），于25mL容量瓶中，以下步骤同校准曲线的绘制。若水样中含铁量高，应适当多加焦磷酸钠溶液，此种情况下制备校准曲线时焦磷酸钠溶液的用量应与测定水样相同。

5.2.2 对于含有机质较高的地面水和工业废水：吸取水样2-20mL(视水样中钴离子含量而定)

于100mL烧杯中，加入2mL硝酸，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(现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容量瓶中，加入1-2滴对硝基酚指示剂，滴加20%氢氧化钠至溶液呈现黄色，以下步骤同校准曲线的绘制。

5.2.3 对于含钴量在0.02m/L以下的地面水或工业废水，按下列方法进行预富集。

①巯基棉法：分取水样500mL(视水样中钴离子含量而定)，加入10%酒石酸铵溶液2.5mL、20%硫代硫酸钠2.5mL，调节pH至8.5-9.5，加入pH10的氯化铵-氨水缓冲溶液10mL，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盐酸以1-4mL/min的流速分2次进行洗脱，洗脱液用25mL容量瓶承接，向洗脱液中加入1-2滴对硝基酚，滴加20%氢氧化钠至溶液呈现黄色，以下步骤同校准曲线的绘制。

②Ambrelite XAD-2型树脂预富集：取水样500mL(视水样中钴离子含量而定)，调节pH至5-6，加入pH5-6的乙酸-乙酸钠缓冲溶液10mL，5-Cl-PADAB溶液1.5mL，在沸水浴上加热(或直接加热至近沸)5min。冷却后用20%NaOH溶液调节pH至10，以1-2mL/min的流速通过吸附装置富集，用95%的乙醇溶液10mL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(1+1)HCl溶液10mL，转移至25mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。以下步骤同校准曲线绘制。若钴含量更低时，可改用10mL容量瓶或比色管显色。在显色时，各种试剂用量应按比例减小。制备校准曲线的条件亦应与样品测定条件相同。

若水样中含有机质或其它杂质以及悬浮物等，应事先进行消解或过滤，再进行预富集。

6 结果计算

$$c_{\text{钴}} (\text{Co, mg/L}) = \text{测得钴含量 (}\mu\text{g)} / \text{取水样体积 (mL)}$$

7 精密度和准确度

6个实验室验证结果见表2。

表2 6实验室方法验证结果

水样种类	钴浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)	富集方法	备注
河水	<3.0	0.5-21.0	90-98	巯基棉法	
湖水	<6.0	<10.0	80-120	同上	
地下水	1-10.0	0.2-23.0	90-100.7	树脂法	
电镀、冶炼	<10.0	1.0-15.0	90-104	同上	
焦化废水	10.0	0.2-0.4	95-102	同上	
汽车厂废水	20.0	<9.0	95-100	未富集	
汽车厂废水	80.0	<2.0	95-105	同上	
电化废水	130.0	<1.0	95-108	同上	
统一标样	90.0	<3.0	95-102	同上	RE%<±3%

注：以上测定结果除加标回收率外，均为平行测定6份的数据。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南(中册)，pp. 432~436，中国环境科学出版社，北京，1997。