

ICS 13.020.40
Z 10
备案号: 73750-2020

DB21

辽 宁 省 地 方 标 准

DB21/T 3288—2020

水质 镍、钴的测定 吸附溶出伏安法



2020 - 08 - 30 发布

2020 - 09 - 30 实施

辽宁省市场监督管理局 发布

目 次

前 言 II

1 适用范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 干扰和消除 1

5 试剂 1

6 仪器和设备 2

7 样品 2

8 分析步骤 3

9 结果计算与表示 3

10 精密度和准确度 4

11 质量保证和质量控制 5

12 废物处理 5

附录 A （资料性附录） 方法的精密度和准确度 6



前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准附录A为资料性附录。

本标准由大连市市场监督管理局提出。

本标准由辽宁省生态环境厅归口。

本标准主要起草单位：辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准主要起草人：王晴萱、彭晓。

本标准发布实施后，任何单位和个人如有问题和意见建议，均可以通过来电和来函等方式进行反馈，我们将及时答复并认真处理，根据实际情况依法进行评估及复审。

归口管理部门通讯地址：辽宁省生态环境厅（沈阳市浑南区双园路30号甲），联系电话：024-62788517。

标准起草单位通讯地址：辽宁省大连生态环境监测中心（辽宁省大连市沙河口区连山街58号），联系电话：0411-84671900。



水质 镍、钴的测定 吸附溶出伏安法

警告：重金属、硝酸和氨水具有毒性和腐蚀性，样品前处理过程应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中镍、钴的吸附溶出伏安法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和低浓度工业废水中镍、钴的测定。

当进样体积为10.0 ml时，本方法镍和钴的检出限分别为0.0004 mg/L和0.0001 mg/L，测定下限分别为0.0016 mg/L和0.0004 mg/L，测量范围分别为0.0016~0.010 mg/L和0.0004~0.010 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范（部分代替HJ/T 91 污水监测技术规范）

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

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

水样用氨水-氯化铵缓冲溶液调节至pH 9.0~9.5，丁二酮肟与水中镍、钴于-0.60 V恒压下在悬汞电极上反应生成具有吸附作用的络合物。富集完成后，使电极电位由-0.80V向-1.30V扫描，富集在电极上的镍和钴络合物相继还原，其中镍的还原电位为-0.95V、钴的还原电位为-1.08V。还原过程中产生的电流与样品中镍和钴的浓度成正比，用标准加入法计算镍和钴的含量。

4 干扰和消除

当样品加氨水-氯化铵缓冲溶液后pH值小于9.0时，钴在-1.00 V附近存在锌的叠波干扰，将样品pH调节至9.0~9.5之间进行测定可消除干扰。

5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水符合 GB/T 6682，二级。

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

5.2 氨水： $\rho(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.91\text{ g/ml}$ 。

5.3 氨水溶液：1+3 (v/v)。

将10 ml 氨水(5.2)加入30 ml 实验用水中混匀。

5.4 氯化氨溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=54.0\text{ g/L}$ 。

称取5.4 g 氯化氨加入到100 ml 实验用水中混匀。

5.5 丁二酮肟乙醇溶液： $\omega(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)=0.05\%$ 。

称取0.05 g 丁二酮肟与100 ml 乙醇混匀，避光密封贮存于棕色瓶中，可保存9个月。

5.6 标准溶液

5.6.1 镍标准贮备液： $\rho(\text{Ni})=1000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，参照制造商的产品说明保存。

5.6.2 镍标准中间液： $\rho(\text{Ni})=10.0\text{ mg/L}$ 。

移取2.00 ml 镍标准贮备液(5.6.1)于200 ml 容量瓶中，加入2.00 ml 硝酸(5.1)，用实验用水定容至标线，混匀。

5.6.3 钴标准贮备液： $\rho(\text{Ni})=500\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，参照制造商的产品说明保存。

5.6.4 钴标准中间液： $\rho(\text{Ni})=2.00\text{ mg/L}$ 。

移取2.00 ml 钴标准贮备液(5.6.3)于500 ml 容量瓶中，加入5.00 ml 硝酸(5.1)，用实验用水定容至标线，混匀。

5.6.5 镍、钴标准混合使用溶液： $\rho(\text{Ni})=0.1\text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{Co})=0.05\text{ mg/L}$ 。

分别移2.00 ml 镍标准中间液(5.6.2)、5.00 ml 钴标准中间液(5.6.4)于200 ml 容量瓶中，加入2.00 ml 硝酸(5.1)，用实验用水定容至标线，混匀。

注：不同种类样品的本底值不同，可根据样品的本底值配制其他浓度的使用溶液，使使用液的添加体积小于100 μl 。

5.7 汞：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.8 氮气：纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.9 滤膜：孔径为0.45 μm 水性滤膜。

6 仪器和设备

6.1 极谱仪：具悬汞电极、Ag/AgCl 参比电极和铂丝辅助电极。

6.2 pH 计：测量范围0.0~14.0。

6.3 微量注射器：100 μl 、1.00 ml。

6.4 样品瓶：聚乙烯或相当材质，100 ml、250 ml、500 ml。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照GB/T 14581、HJ 91.1、HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 442和HJ 493的相关规定进行样品的采集。

将样品采集在样品瓶(6.4)中。地表水、地下水、生活污水和低浓度工业废水采集后加入硝酸(5.1)进行酸化，使pH小于2，4℃冷藏密封保存，保存期为14 d。海水采集后经0.45 μm滤膜过滤后加入硝酸(5.1)进行酸化，使pH小于2，4℃冷藏密封保存，保存期为90 d。

7.2 空白试样的制备

用实验用水代替样品按照(7.1)相同操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 测定条件

仪器参考条件见表1。

表1 极谱仪参数

扫描电位范围	-0.80 V~-1.30 V
富集电位	-0.60 V
富集时间	60 s~120 s
脉冲幅度	0.05 V
吹氮气压力	0.1 MPa
吹氮气时间	300 s
扫描速率	6.6 mV/s~26.4 mV/s
搅拌速度	2000 rpm

8.2 试样的测定

样品恢复至室温，量取10.0 ml样品(7.1)于烧杯中，加入0.5 ml的氯化铵溶液(5.4)，用氨水溶液(5.3)调节体系pH值在9.0~9.5之间后，加入0.1 ml的丁二酮肟乙醇溶液(5.5)，混匀后测定，分别记录镍、钴的峰电流值。然后加入一定体积的镍、钴标准混合使用溶液(5.6.5)，测量镍、钴的峰电流值，加标后的镍、钴的峰电流值应是加标前峰电流值的0.5~2倍左右。

8.3 空白试验

按照与试样的测定(8.2)相同的步骤进行空白试样(7.2)的测定并记录峰电流值。

9 结果计算与表示

9.1 镍和钴的定量分析

样品中镍、钴的浓度分别按公式(1)计算：

$$\rho_{Me} = \frac{I \times \rho'_{Me} \times V_{Me}}{(I' - I) \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_{Me} ——水样中镍、钴的浓度，mg/L；

I ——加入标准使用溶液前镍或钴的峰电流值，nA；

ρ'_{Me} ——添加的标准使用溶液的浓度，mg/L

V_{Me} ——添加的标准使用溶液的体积，ml；

I' ——加入标准使用溶液后镍或钴的峰电流值，nA；

V ——测定水样的体积，ml。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时，保留至小数点后三位；当测定结果大于或等于 1 mg/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

3家实验室分别对镍、钴的加标浓度为1.00 $\mu\text{g/L}$ 和4.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、海水和生活污水进行了6次重复测定。

镍的地表水实验室内相对标准偏差分别为2.1%~3.8%和1.7%~3.0%，实验室间相对标准偏差分别为4.3%和2.0%，重复性限分别为0.1 $\mu\text{g/L}$ 和0.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 和0.4 $\mu\text{g/L}$ ；海水实验室内相对标准偏差分别为1.9%~3.8%和1.1%~6.8%，实验室间相对标准偏差分别为12.3%和5.2%，重复性限分别为0.1 $\mu\text{g/L}$ 和0.7 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.6 $\mu\text{g/L}$ 和0.9 $\mu\text{g/L}$ ；生活污水实验室内相对标准偏差分别为2.6%~5.1%和2.0%~4.6%，实验室间相对标准偏差分别为2.2%和4.5%，重复性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ 和0.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ 和0.9 $\mu\text{g/L}$ 。

钴的地表水实验室内相对标准偏差分别为3.0%~7.1%和2.1%~6.9%，实验室间相对标准偏差分别为18.2%和7.7%，重复性限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 和0.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.5 $\mu\text{g/L}$ 和1.0 $\mu\text{g/L}$ ；海水实验室内相对标准偏差分别为2.1%~9.1%和1.5%~4.7%，实验室间相对标准偏差分别为5.2%和9.0%，重复性限分别为0.1 $\mu\text{g/L}$ 和0.4 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 和1.1 $\mu\text{g/L}$ ；生活污水实验室内相对标准偏差分别为1.8%~5.3%和1.7%~3.9%，实验室间相对标准偏差分别为3.4%和6.0%，重复性限分别为0.1 $\mu\text{g/L}$ 和0.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 和0.8 $\mu\text{g/L}$ 。具体见表A.1。

10.2 准确度

3家实验室分别对镍、钴的加标浓度为1.00 $\mu\text{g/L}$ 和4.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、海水和生活污水进行了6次重复测定。镍的地表水加标回收率在100%~110%、101%~104%之间；海水加标回收率在80.7%~117%、93.6%~104%之间；生活污水加标回收率在88.0%~102%、90.4%~104%之间。钴的地表水加标回收率在

84.4%~119%、94.4%~109%之间；海水水加标回收率在88.7%~98.1%、96.0%~113%之间；生活污水加标回收率在86.6%~98.5%、92.7%~106%之间。具体见表A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品（≤20个/批）至少做一个空白实验，空白试样值低于方法检出限。

11.2 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应在±20%以内。

11.3 准确度控制

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，应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在70%~120%之间。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

三家实验室分别对三种不同类型两种不同浓度的样品进行了测定。精密度和准确度结果见表 A.1 和表 A.2。

表A.1 方法的精密度

样品类型	精密度统计结果					
	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
地表水	镍	1.0	2.1~3.8	4.3	0.1	0.2
		4.0	1.7~3.0	2.0	0.3	0.4
	钴	1.0	3.0~7.1	18.2	0.2	0.5
		4.0	2.1~6.9	7.7	0.5	1.0
海水	镍	1.0	1.9~3.8	12.3	0.1	0.6
		4.0	1.1~6.8	5.2	0.7	0.9
	钴	1.0	2.1~9.1	5.2	0.1	0.2
		4.0	1.5~4.7	9.0	0.4	1.1
生活污水	镍	1.0	2.6~5.1	2.2	0.3	0.3
		4.0	2.0~4.6	4.5	0.5	0.9
	钴	1.0	1.8~5.3	3.4	0.1	0.2
		4.0	1.7~3.9	6.0	0.3	0.8

表A.2 方法的准确度

样品类型	准确度统计结果			
	化合物名称	加标浓度 (μ g/L)	回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
地表水	镍	1.0	100~110	104 ± 10.3
		4.0	101~104	102 ± 3.1
	钴	1.0	84.4~119	98.6 ± 36.2
		4.0	94.4~109	100 ± 15.7
海水	镍	1.0	80.7~117	102 ± 37.5
		4.0	93.6~104	100 ± 11.5
	钴	1.0	88.7~98.1	92.7 ± 9.7
		4.0	96.0~113	102 ± 18.1
生活污水	镍	1.0	88.0~102	95.9 ± 14.3
		4.0	90.4~104	97.7 ± 13.7
	钴	1.0	86.6~98.5	91.8 ± 12.2
		4.0	92.7~106	98.6 ± 13.6

