

固体废物 镍的测定

丁二酮肟分光光度法

Solid Waste-Determination Of Nickel-
Dimethylglyoxime Spectrophotometric Method

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定固体废物浸出液中镍的丁二酮肟(二甲基乙二醛肟)分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于含镍废渣浸出液中镍的测定。

1.2.2 本标准检测浓度为 0.1mg/L, 测定上限为 4 mg/L。

1.2.3 铁、钴、铜离子干扰测定, 加入 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液, 可消除 300 mg/L 铁、100mg/L 钴及 50 mg/L 铜, 对 5 mg/L 镍测定的干扰。若铁、钴、铜的含量超过上述浓度, 则可用丁二酮肟-正丁醇萃取分离除去(见附录 A)。

氰化物亦干扰测定。可在测定前于样品中加入 2 mL 次氯酸钠溶液和 0.5 mL 硝酸加热分解镍氰络合物。

2 原理

在柠檬酸铵-氨水介质中, 当有氧化剂碘存在下, 镍与二丁酮肟作用, 形成组成比为 1:4 的酒红色络合物, 可于波长 530 nm 处进行分光光度的测定。

3 试剂

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硝酸(HNO_3), $\rho = 1.40 \text{ g/ml}$ 。

3.2 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $\rho = 0.90 \text{ g/ml}$ 。

3.3 高氯酸(HClO_4), $\rho = 1.68 \text{ g/ml}$ 。

3.4 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95% (V/V)。

3.5 次氯酸钠(NaOCl)溶液, 活性氯含量不小于 52 g/L。

3.6 正丁醇 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$], $\rho_{20} = 0.81 \text{ g/ml}$ 。

3.7 硝酸溶液, 1+1 (V/V)。

3.8 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ 。

3.9 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 溶液, 500g/L。

3.10 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 溶液, 200g/L。

3.11 碘溶液, $c(\text{I}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$: 称取 12.7 g 碘片(I_2), 加到含有 25g 碘化钾(KI)的少量水中, 研磨溶解后, 用水稀释至 1000 ml。

3.12 丁二酮肟 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$] 溶液, 5 g/L: 称取 0.5 g 丁二酮肟溶解于 50 ml 氨水(3.2)中, 用水稀释至 100 ml。

3.13 丁二酮肟乙醇液, 10 g/L: 称取 1g 丁二酮肟, 溶解于 100 ml 乙醇(3.4)中。

- 3.14 $\text{Na}_2\text{-EDTA}[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶液, 50 g / L。
- 3.15 氨水溶液, 1+1 (V / V)。
- 3.16 氨水溶液, $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.5\text{mol/L}$ 。
- 3.17 盐酸溶液, $C(\text{HCl})=0.5\text{mol/L}$ 。
- 3.18 氨水-氯化铵缓冲溶液, $\text{pH}=10\pm 0.2$; 称取 16.9 氯化铵(NH_4Cl), 加到 143 mL 氨水(3.2)中, 用水稀释至 250 mL, 贮存于聚乙烯塑料瓶中, 4℃下保存。
- 3.19 镍标准贮备液 100mg/L: 准确称取金属镍(含量 99.9%以上)0.1000g 溶解在 10 mL 硝酸溶液(3.7)中, 加热蒸发至近干, 冷却后加硝酸溶液(3.7)溶解, 转移到 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。
- 3.20 镍标准工作溶液 20.0mg / L: 取 10.0 mL 镍标准贮备液(3.19)于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。
- 3.21 酚酞乙醇溶液, 1g/L: 称取 0.1g 酚酞, 溶解于 100 mL 乙醇(3.4)中。

4 仪器

常用实验室仪器及分光光度计。

5 步骤

5.1 样品的保存

浸出液制备后应立即加入浓硝酸(3.1)酸化, 至 pH 值 1~2。保存时间不要超过一周。

5.2 空白试验:

在测定的同时进行空白试验, 所用试剂及用量均与测定(5.4、5.5)中所用相同, 测定步骤亦相同, 但用 10.0 mL 水取代试样。

5.3 样品前处理

除非证明样品的消解处理是不必要的, 可直接进行显色。否则按下述步骤进行处理。

取适量试样(含镍不超过 100 μg)于烧杯中, 加 0.5 mL 的硝酸(3.1), 置于电热板上, 在近沸状态下蒸发至近干, 冷却后, 再加 0.5mL 的硝酸(3.1)和 0.5 mL 的高氯酸(3.3)继续加热消解, 蒸发至近干。用硝酸溶液(3.7)溶解, 若溶液仍不清澈, 则重复上述操作, 直到溶液清澈为止。将溶液转移到 25 mL 的容量瓶中, 用少量的蒸馏水冲洗烧杯, 按(5.4)进行显色。

5.4 显色

取适量试样(含镍不超过 100 μg), 置于 25 mL 容量瓶中并用水稀释至约 10 mL, 用氢氧化钠溶液(3.8)约 1 mL 使呈中性, 加 2mL 柠檬酸铵溶液(3.9), 1 mL 碘溶液(3.11), 加水至约 20 mL, 摇匀, 加 2 mL 丁二酮肟溶液(3.12)摇匀。加 2mL $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液(3.14); 加水至标线, 摇匀。放置 5 min。

注: 加入柠檬酸铵络合铁和锰, 防止在氨碱性中形成氢氧化物沉淀, 并可使显色液较快达到稳定。并不干扰测定, 但使灵敏度稍有降低。

5.5 测量

用 10 mm 比色皿, 以水为参比液, 在 530 nm 波长处测量显色液(5.4)的吸光度并扣除空白(5.2)所测的吸光度。

注: 在室温低于 20℃下显色时, 络合物吸光度至少在 1 h 内不变, 否则络合物的吸光度稳定性随温度升高而下降。因此, 在此情况下, 须在较短时间(15 min)内显色测定, 且试样测定与绘制校准曲线的显色时间尽量一致。

5.6 校准曲线的绘制

往 6 个 25 mL 容量瓶中, 分别加入 0、1.00、2.00、3.00、4.00 及 5.00 mL 镍标准工作

溶液(3.20)，并加水到10 mL，加2 mL 柠檬酸铵溶液(3.9)，以下步骤按(5.4)和(5.5)所述进行显色与测量。

以测定的各标准溶液的吸光度扣除空白(零浓度)后的吸光度，与对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线。

6 结果的表示

浸出液中镍浓度 c (mg/L) 由回归方程或下式计算：

$$c = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(3)$$

式中： m — 由校准曲线上查得的含镍量， μg ；

V — 试料的体积，mL。

7 精密度和准确因

7.1 可参考 GB 11910《水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法》。

7.2 于镍渣浸出液(含镍 $12.5\mu\text{g}$)，加标 $10\sim 20\mu\text{g}$ ，其回收率在 $95\%\sim 103\%$ 之间。

附 件 A

丁二酮肟—正丁醇萃取分离操作步骤 (补充件)

A1 萃取分离

A1.1 置试料于100 mL 分液漏斗中，加2 mL 柠檬酸铵溶液(3.10)、2 mL 丁二酮肟乙醇溶液(3.13)，摇匀。加一滴酚酞溶液(3.21)，滴加氨水溶液(3.15)使溶液出现红色，再加1 mL 氨水—氯化铵缓冲液(3.18)，加水至约30 mL，摇匀。

A1.2 用10 mL 正丁醇(3.6)萃取1~2 min，静止分层后，弃尽水相。

A1.3 用5mL 氨水溶液(3.16)振摇30s，洗涤有机相一次，弃去水相。

A1.4 加入5 mL 盐酸溶液(3.17)振摇1~2 min，反萃取镍。分层后将水相完全转入25mL 容量瓶中，再用5 mL 水洗涤有机相一次、合并水相。

A2 显色和测量

于25 mL 容量瓶中加入约1 mL 氢氧化钠溶液(3.8)使呈中性，加0.5 mL 柠檬酸铵溶液(3.10)。以下按(5.4)和(5.5)步骤进行显色和测量。

A3 校准曲线的绘制

向6个100 mL 分液漏斗中，分别加入0、0.50、1.00、2.00及2.50 mL 镍标准工作溶液(3.20)。以下按 A1、A2 步骤进行萃取分离、显色和测量，以测量的各标准溶液的吸光度扣除空白的吸光度，与对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线。

注：浸出液的制备方法，参见(GB / T15555. 1—1995《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》中的附录B。

附加说明：

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人陈赋杏。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。