

HZ-HJ-SZ-0056

水质—镍的测定—丁二酮 分光光度法

1 范围

本方法规定了用丁二酮 (二甲基乙二醛肟)分光光度法测定工业废水及受到镍污染的环境水。

当取试样体积 10mL, 本法可测定上限为 10mg/L, 最低检出浓度为 0.25mg/L。适当多取样品或稀释, 可测浓度范围还能扩展。

2 原理

在氨溶液中, 镍存在下, 镍与丁二酮 作用, 形成组成比为 1: 4 的酒红色可溶性络合物。于波长 530nm 处进行分光光度测定。

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), 密度(ρ_{20})为 1.40g/mL。

3.2 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 密度(ρ_{20})为 0.90g/mL。

3.3 高氯酸(HClO_4), 密度(ρ_{20})为 1.68g/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 52g/L。

3.6 正丁醇($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$), 密度(ρ_{20})为 0.81g/mL。

3.7 硝酸溶液, 1+1(8mol/L)。

3.8 硝酸溶液, 0.16mol/L。

3.9 氢氧化钠溶液, 2mol/L。

3.10 柠檬酸铵[(NH_4)₃ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$]溶液, 500g/L。

3.11 柠檬酸铵[(NH_4)₃ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$]溶液, 200g/L。

3.12 碘溶液, 0.05mol/L: 称取 12.7g 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 1000mL。

3.13 丁二酮 [(CH_3)₂ $\text{C}_2(\text{NOH})_2$]溶液, 5g/L: 称取 0.5g 丁二酮 溶解于 50mL 氨水(3.2)中, 用水稀释至 100mL。

3.14 丁二酮 乙醇溶液, 10g/L: 称取 1g 丁二酮 , 溶解于 100mL 乙醇(3.4)中。

3.15 Na_2 -EDTA[$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]溶液, 50g/L。

3.16 氨水溶液, 1+1(V/V)。

3.17 氨水溶液, 0.5mol/L。

3.18 盐酸溶液, 0.5mol/L。

3.19 氨水—氯化铵缓冲溶液, pH=10±0.2: 称取 16.9g 氯化铵(NH_4Cl), 加到 143mL 氨水(3.2)中, 用水稀释至 250mL。贮存于聚乙烯塑料瓶中, 4℃下保存。

3.20 镍标准贮备液, 1000mg/L: 准确称取金属镍(含量 99.9%以上)0.1000g 溶解在 10mL 硝酸溶液(3.7)中, 加热蒸发至近干, 冷却后加硝酸溶液(3.8)溶解, 转移到 100mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

3.21 镍标准工作溶液, 20.0mg/L: 取 10.0mL 镍标准贮备液(3.20)于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

3.22 酚酞乙醇溶液, 1g/L: 称取 0.1g 酚酞, 溶解于 100mL 乙醇(3.4)中。

4 仪器

常用实验室仪器及分光光度计。

5 试样制备

采样后，立即用硝酸(3.1)调节水样的 pH 值为 1~2。

6 操作步骤

6.1 试料

取适量样品(含镍量不得超过 100 μ g)，置于 25mL 容量瓶中并用水稀释至约 10mL，用氢氧化钠溶液(3.9)约 1mL 使呈中性，加 2mL 柠檬酸铵溶液(3.10)。

6.2 空白试验

在测定的同时应进行空白试验，所用试剂及其用量与在测定中所用的相同，测定步骤亦相同，但用 10.0mL 水代替试料。

6.3 干扰的消除

在测定条件下，干扰物主要是铁、钴、铜离子，加入 Na₂-EDTA 溶液，可消除 300mg/L 铁、100mg/L 钴及 50mg/L 铜对 5mg/L 镍测定的干扰。若铁、钴、铜的含量超过上述浓度，则可采用丁二酮—正丁醇萃取分离除去(见附录 A)。

氰化物亦干扰测定，样品经前处理即可消除。若直接制备试料，则可在样品中加 2mL 次氯酸钠溶液(3.5)和 0.5mL 硝酸(3.1)加热分解镍氰络合物。

6.4 测定

6.4.1 前处理

除非证明样品的消解处理是不必要的，可直接制备试料(6.1)，否则按下述步骤进行前处理。

取样品适量(含镍量不得超过 100 μ g)于烧杯中，加 0.5mL 硝酸(3.1)，置烧杯于电热板上，在近沸状态下蒸发至近干，冷却后，再加 0.5mL 硝酸(3.1)和 0.5mL 高氯酸(3.3)继续加热消解，蒸发至近干。冷却后，用硝酸溶液(3.8)溶解，若溶液仍不清澈，则重复上述操作，直至溶液清澈为止。将溶解液转移到 25mL 容量瓶中，用少量水冲洗烧杯，溶液体积不宜超过 1.5mL，按(6.1)制备试料。

6.4.2 显色

于试料中加 1mL 碘溶液(3.12)，加水至 20mL，摇匀¹⁾，加 2mL 丁二酮—溶液(3.13)，摇匀²⁾。加 2mL Na₂-EDTA 溶液(3.15)，加水至标线，摇匀。

注：¹⁾加入碘溶液后，必须加水至约 20mL 并摇匀，否则加入丁二酮—后不能正常显色。

²⁾必须在加入丁二酮—溶液并摇匀后再加入 Na₂-EDTA 溶液，否则将不显色。

6.4.3 测量

用 10mm 比色皿，以水为参比液，在 530nm 波长下测量显色液(6.4.2)的吸光度并减去空白试验(6.2)所测的吸光度。

注：在低于 20℃室温下显色时，络合物吸光度至少在 1h 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(15min)内显色测定，且样品测定与绘制曲线的显色时间应尽量一致。

6.5 校准曲线的绘制

6.5.1 显色与测量

往 6 个 25mL 容量瓶中，分别加入 0、1.0、2.0、3.0、4.0 及 5.0mL 镍标准工作溶液(3.2.1)，并加水至 10mL，加 2mL 柠檬酸铵溶液(3.10)，以下步骤按 6.4.2 和 6.4.3 所述进行显色与测量。

6.5.2 校准曲线的绘制

以测定的各标准溶液的吸光度(6.5.1)减去试剂空白(零浓度)的吸光度，和对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线。

7 结果计算

镍含量 c (mg/L)由回归方程或下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由校准曲线查得的试料含镍量， μg ；

V ——试料的体积， mL 。

8 精密度和准确度

9 个实验室分析含 7.18mg/L 及 5.74mg/L 镍的统一样品。

8.1 精密度

8.1.1 重复性

重复性相对标准偏差分别为 0.79% 及 1.14% 。

8.1.2 再现性

再现性相对标准偏差分别为 2.11% 及 2.25% 。

8.2 准确度

相对误差分别为 0.4% 及 0.5% 。加标回收率分别为 $100 \pm 3.4\%$ 及 $99 \pm 4.4\%$ 。

9 参考文献

GB11910-89。

附录 A

丁二酮—正丁醇萃取分离操作步骤 (补充件)

A1 萃取分离

A1.1 置试料或经前处理的试料于 100mL 分液漏斗中，加 2mL 丁二酮—乙醇溶液(3.14)，摇匀。加一滴酚酞溶液(3.22)，滴加氨水溶液(3.16)使溶液出现红色，再加 1mL 氨水—氯化铵缓冲液(3.19)，加水至约 30mL ，摇匀。

A1.2 用 10mL 正丁醇(3.6)萃取 $1\sim 2\text{min}$ ，静止分层后，弃尽水相。

A1.3 用 5mL 氨水溶液(3.17)振摇 30s ，洗涤有机相一次，弃尽水相。

A1.4 加入 5mL 盐酸溶液(3.18)振摇 $1\sim 2\text{min}$ ，反萃取镍。分层后将水相完全转入 25mL 容量瓶中，再用 5mL 水洗涤有机相一次，合并水相。

A2 显色和测量

于 25mL 容量瓶中加入约 1mL 氢氧化钠溶液(3.9)使呈中性，加 0.5mL 柠檬酸铵溶液(3.11)，以下按 6.4.2 和 6.4.3 步骤进行显色和测量。

A3 校准曲线的绘制

向 6 个 100mL 分液漏斗中，分别加入 0 ， 0.5 ， 1.0 ， 2.0 及 2.5mL 镍标准工作溶液(3.21)。以下按 A1，A2 步骤进行萃取分离、显色和测量，以测定的各标准溶液的吸光度减去空白试验(零浓度)的吸光度和对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线。