贵金属合金电镀废水化学分析方法

第3部分：硫酸盐含量的测定

硫酸钡重量法

试 验 报 告

XXXX有限公司

**贵金属合金电镀废水化学分析方法**

**第3部分：硫酸盐含量的测定**

**硫酸钡重量法**

**1 前言**

根据有色行业国家标准委会的安排，山东辰远检测服务有限公司、山东梦金园珠宝首饰有限公司承担国家标准方法《贵金属合金电镀废水化学分析方法 第3部分：硫酸盐含量的测定 硫酸钡重量法》的起草工作。

本文件拟建立硫酸钡重量法，具体方法概述如下：在pH值3.1～4.4左右，用盐酸羟胺将金等元素还原，过滤，滤液中的硫酸根和氯化钡生成硫酸钡沉淀,与铁、铜等离子分离，经过滤、洗涤、灼烧至恒量，计算硫酸盐含量的含量。

**2 试验部分**

**2.1 工作参数**

**2.2 试验内容**

试验内容详见标准文本。

**3 试验结果与讨论**

**3.1 试样与仪器条件试验**

**3.1.1 试样**

**3.1.1.1 水平样品**

本试验各元素选用了含量在0.03-18.00g/L之间的4个水平样品，其中1#为招金提供有氰金电镀液样品、2#为中金岭南提供有氰银电镀液样品、3#为梦金园提供无氰金电镀液样品；其中19#由2#加入18.00g/L硫酸盐制备而成。样品中各元素大致含量见表1。

**表1 样品水平**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | | | 2# | | | 3# | | | 19# | |
| 硫酸根/g/L | 4.70 | | | 0.03 | | | 6.70 | | | 18.03 | |
| 样品编号 | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 11# | 12# | 13# | 14# |
| 硫酸根/g/L | 7.20 | 9.70 | 12.20 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 10.20 | 13.70 | 17.20 | 27.03 | 31.53 |

**3.1.1.2 试验样品的配制**

本试验以试验样1#、2#、3#样品为底样，准确移取5mL试验样1#、2#、3#样品，按表2加入不同量的硫酸根溶液，配制成试验样4#、5#、6#、7#、8#、9#、10#、11#、12#、13#、14#。具体加入量见表2。

**表2 试验样品的配制**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | | | 2# | | | 3# | | | 19# | |
| 硫酸根加入/g/L | / | | | / | | | / | | | / | |
| 样品编号 | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 11# | 12# | 13# | 14# |
| 硫酸根加入/g/L | 2.50 | 5.00 | 7.50 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 3.50 | 7.00 | 10.50 | 9.00 | 13.50 |

**注：“/”代表此元素不需要加入标准。**

**3.1.2 样品组成**

采用硫酸钡重量法对试验样进行测定，得到试验样中硫酸根含量为0.03-18.03g/L

**3.1.3 仪器条件试验**

考虑到实验中焙烧样品对最终实验样品结果的影响，碳化温度为300℃，灰化温度为820℃

**3.2 试样量**

以试验样1#、试验样2#、试验样3#、试验样19#为试样，依次改变试样量，其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表3。

**表3 试样量试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/mL | 硫酸根测定浓度  g/L | | | RSD/% |
| 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 1 | 4.68 | 4.71 | 4.69 | 0.39 |
| 5 | 4.71 | 4.71 | 4.71 | 0.01 |
| 8 | 4.68 | 4.63 | 4.66 | 0.76 |
| 10 | 4.71 | 4.68 | 4.70 | 0.45 |
| 试验样2# | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 21.68 |
| 5 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 6.95 |
| 8 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 17.95 |
| 10 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 4.27 |
| 试验样3# | 1 | 6.82 | 6.78 | 6.80 | 0.47 |
| 5 | 6.75 | 6.82 | 6.79 | 0.75 |
| 8 | 6.71 | 6.73 | 6.72 | 0.18 |
| 10 | 6.73 | 6.77 | 6.75 | 0.45 |
| 试验样19# | 1 | 18.02 | 18.03 | 18.03 | 0.04 |
| 5 | 18.03 | 18.02 | 18.02 | 0.05 |
| 8 | 18.03 | 18.03 | 18.03 | 0.02 |
| 10 | 18.02 | 18.04 | 18.03 | 0.05 |

从表3可以看出，试验样1#、试验样3#、试验样19#的试样量为1mL～10mL时，测定结果基本一致，试验样2#的试样量为5mL～10mL时，测定结果基本一致。考虑到移取试样的便捷性和天平乘凉的准确性确定本试验的取样量为5mL。

**3.3 试样处理**

**3.3.1 盐酸羟胺加入量**

以试验样1#为试样，分别加入0.1g、0.2g、0.5g、1.0g盐酸羟胺，其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表4。

**表4 盐酸羟胺加入量试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/mL | 硫酸根测定浓度  g/L | | | RSD/% |
| 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 0.1 | 4.93 | 4.87 | 4.90 | 0.84 |
| 0.2 | 4.67 | 4.70 | 4.69 | 0.46 |
| 0.5 | 4.68 | 4.71 | 4.70 | 0.47 |
| 1 | 4.70 | 4.66 | 4.68 | 0.51 |

从表4可以看出，盐酸羟胺加入量在0.1g～1.0g，测定结果基本一致。综合考虑，本试验选择盐酸羟胺加入量为0.5g。

**3.3.2 无水乙醇加入量**

首先考虑到贵金属电镀中大多数添加剂都以有机物的形式存在并添加到电镀液中，其次无水乙醇容易获取且能满足检测适用。

以试验样1#为试样，分别加入20mL、30mL、35mL、40mL盐酸羟胺，其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表5。

**表5 无水乙醇加入量试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 无水乙醇用量/mL | 硫酸根测定浓度 /g/L | | | RSD/% |
| 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 20 | 4.52 | 4.49 | 4.50 | 0.42 |
| 30 | 4.72 | 4.71 | 4.72 | 0.28 |
| 35 | 4.72 | 4.69 | 4.71 | 0.40 |
| 40 | 4.72 | 4.70 | 4.71 | 0.25 |

从表5可以看出，无水乙醇加入量为30mL～40mL，测定结果基本一致。本试验选择无水乙醇加入量为35mL。

**3.3.3 试验条件确定**

根据以上内容，为了使试样分解完全，同时减少酸的用量，本试验条件确定见表6。

**表6 试验条件确定（总酸的加入量）**

|  |  |
| --- | --- |
| 试验条件 | 确定量 |
| 盐酸羟胺加入量 | 0.5g |
| 无水乙醇加入量 | 35mL |

**3.4 样品焙烧**

**3.4.1 碳化温度**

低温碳化在低温碳化炉中进行,温度范围一般为300~800℃,在热氧稳定化形成的热梯形结构这个阶段要发生剧烈变化。

以试验样1#为试样，分别在200℃、300℃、400℃、500℃温度下碳化1小时，其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表7。

**表7 碳化温度试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 温度/℃ | 硫酸根测定浓度  g/L | | | RSD/% |
| 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 200 | 5.14 | 5.11 | 5.13 | 0.43 |
| 300 | 4.66 | 4.68 | 4.67 | 0.31 |
| 400 | 4.73 | 4.69 | 4.71 | 0.56 |
| 500 | 5.10 | 5.00 | 5.05 | 1.33 |

从表7可以看出，碳化温度在300℃时精密度最优，可以忽略样品处理时加入纸浆量及过滤时要用到定量慢速滤纸带来的实验误。综合考虑，本试验选择碳化温度为300℃。

**3.4.2 碳化时间**

以试验样1#为试样，分别在300℃温度下碳化0.5、1、1.5、2小时、在200℃温度下碳化1.5、2、3小时、在400℃温度下碳化0.5、1、1.5、2小时，其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表8。

**表8 碳化时间试验**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度  ℃ | 样品编号 | 时间/h | 硫酸根测定浓度  g/L | | | RSD/% |
| 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 300 | 试验样1# | 0.5 | 5.06 | 5.00 | 5.03 | 0.75 |
| 1.0 | 4.66 | 4.65 | 4.65 | 0.17 |
| 1.5 | 4.66 | 4.68 | 4.67 | 0.38 |
| 2.0 | 4.68 | 4.66 | 4.67 | 0.26 |
| 200 | 1.5 | 4.86 | 4.91 | 4.89 | 0.66 |
| 2 | 4.69 | 4.74 | 4.72 | 0.73 |
| 3 | 4.69 | 4.65 | 4.67 | 0.63 |
| 400 | 0.5 | 4.73 | 4.75 | 4.74 | 0.27 |
| 1.0 | 4.72 | 4.68 | 4.70 | 0.61 |
| 1.5 | 4.64 | 4.69 | 4.67 | 0.66 |
| 2.0 | 4.68 | 4.71 | 4.69 | 0.38 |

从表8可以看出，碳化时间在300℃时一小时精密度最好，综合考虑，本试验选择碳化时间为1h。

**3.4.3 试验条件确定**

根据以上内容，为了使试样灼烧更佳完全，同时实验时长，本试验条件确定见表9。

**表9 试验条件确定（总酸的加入量）**

|  |  |
| --- | --- |
| 试验条件 | 确定量 |
| 碳化温度 | 300℃ |
| 碳化时间 | 1h |

**3.5 干扰试验**

通过对试验样品和空白样品加入干扰元素进行干扰试验，分析干扰元素对最终硫酸钡质量的影响。实验结果见表10

**表10 干扰实验结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Fe加入量 g | 原值 g/L | 测定值 g/L | Cu加入量 g | 原值 g/L | 测定值 g/L |
| 1# | 0.02 | 4.67 | 4.63 | 0.02 | 4.67 | 4.63 |
| 0.04 | 4.64 | 0.04 | 4.61 |
| 0.06 | 4.61 | 0.06 | 4.69 |
| 2# | 0.02 | 0.027 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 |
| 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| 0.06 | 0.03 | 0.06 | 0.03 |
| 3# | 0.02 | 6.76 | 6.73 | 0.02 | 6.76 | 6.75 |
| 0.04 | 6.77 | 0.04 | 6.77 |
| 0.06 | 6.74 | 0.06 | 6.78 |
| 19# | 0.02 | 18.02 | 18.03 | 0.02 | 18.02 | 18.04 |
| 0.04 | 18.04 | 0.04 | 18.03 |
| 0.06 | 18.02 | 0.06 | 18.04 |
| 空白样品 | 0.02 | — | ND | 0.02 | — | ND |
| 0.04 | ND | 0.04 | ND |
| 0.06 | ND | 0.06 | ND |

从表10可以看到，试样中铁、铜等元素的共沉淀质量对最终的实验结果无影响。

**3.6 样品全过程加标回收**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | | 硫酸根  g/L | | | | | | | | |
| 样品编号 | 加标量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | 回收率% |
| 4# | 2.50 | 2.50 | 2.56 | 2.57 | 2.50 | 2.59 | 2.55 | 2.53 | 2.54 | 101.73 |
| 5# | 5.00 | 5.03 | 5.08 | 5.13 | 5.05 | 5.12 | 5.11 | 5.13 | 5.09 | 101.87 |
| 6# | 7.50 | 7.56 | 7.50 | 7.55 | 7.52 | 7.49 | 7.49 | 7.48 | 7.51 | 100.17 |
| 7# | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 152.45 |
| 8# | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 122.86 |
| 9# | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 121.30 |
| 10# | 3.50 | 3.32 | 3.45 | 3.42 | 3.31 | 3.38 | 3.34 | 3.46 | 3.39 | 96.71 |
| 11# | 7.00 | 6.97 | 6.85 | 6.98 | 6.92 | 6.96 | 6.93 | 6.91 | 6.93 | 99.02 |
| 12# | 10.50 | 10.49 | 10.35 | 10.41 | 10.50 | 10.45 | 10.38 | 10.43 | 10.43 | 99.35 |
| 13# | 9.00 | 9.06 | 8.99 | 9.02 | 9.02 | 8.99 | 9.05 | 9.04 | 9.02 | 100.26 |
| 14# | 13.50 | 13.63 | 13.56 | 13.49 | 13.60 | 13.49 | 13.67 | 13.57 | 13.57 | 100.54 |

**3.7 精密度**

每个试验样重复测定7份，计算平均值、相对标准偏差。实验结果见表11。

**表11 方法精密度实验**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | 硫酸根  g/L | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD% |
| 1# | 4.63 | 4.72 | 4.62 | 4.71 | 4.66 | 4.68 | 4.65 | 4.67 | 0.82 |
| 4# | 7.13 | 7.19 | 7.20 | 7.13 | 7.22 | 7.18 | 7.16 | 7.17 | 0.49 |
| 5# | 9.66 | 9.71 | 9.76 | 9.68 | 9.75 | 9.74 | 9.76 | 9.72 | 0.43 |
| 6# | 12.19 | 12.13 | 12.18 | 12.15 | 12.12 | 12.12 | 12.11 | 12.14 | 0.28 |
| 2# | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 27.85 |
| 7# | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 4.23 |
| 8# | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 9.51 |
| 9# | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 4.16 |
| 3# | 6.77 | 6.79 | 6.78 | 6.75 | 6.73 | 6.74 | 6.79 | 6.76 | 0.36 |
| 10# | 10.09 | 10.22 | 10.19 | 10.08 | 10.15 | 10.11 | 10.23 | 10.16 | 0.61 |
| 11# | 13.74 | 13.62 | 13.75 | 13.69 | 13.73 | 13.70 | 13.68 | 13.70 | 0.31 |
| 12# | 17.26 | 17.12 | 17.18 | 17.27 | 17.22 | 17.15 | 17.20 | 17.20 | 0.32 |
| 19# | 17.98 | 18.02 | 18.00 | 18.04 | 18.03 | 18.01 | 18.03 | 18.02 | 0.11 |
| 13# | 27.04 | 26.97 | 27.00 | 27.00 | 26.97 | 27.03 | 27.02 | 27.00 | 0.10 |
| 14# | 31.61 | 31.54 | 31.47 | 31.58 | 31.47 | 31.65 | 31.55 | 31.55 | 0.22 |

从表11可以看到，试验样的精密度良好。

**4 结论与其他**

本方法采用氯化钡沉淀样品中硫酸根离子，测量结果的准确度和精密度均符合测量要求，测量效果良好。可作为推荐性国家标准方法。