贵金属合金电镀废水化学分析方法

第4部分：氯离子含量的测定

氯化银浊度法

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4部分：氯离子含量的测定**

**氯化银浊度法**

**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4部分：氯离子含量的测定 氯化银浊度法》的起草工作。

本文件拟建立氯化银浊度法，具体方法概述如下：氯离子溶液在乙醇介质，氯与硝酸银形成氯化银乳浊液，用分光光度计于波长420nm处测量其吸光度，计算氯离子的质量浓度。

**2 试验部分**

**2.1 工作参数**

北京普析通用仪器有限责任公司的T6新世纪紫外可见分光光度计，可用于190-1100nm波长的分光光度法测定。工作参数见表1。

**表1 T6新世纪紫外可见分光光度计工作条件**

|  |  |
| --- | --- |
| 工作参数 | 设定值 |
| 波长试样池校正比色皿 | 420nm五联池连续空白校正空白样品校正3cm比色皿 |

**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1.0-50.0g/L之间的5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0#由1#样品稀释一倍得到、20#由3#加入15g/L氯离子制备而成。样品中各元素大致含量见表21。

**表2 样品水平**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 0# | 1# | 2# | 3# | 20# |
| 氯离子/g/L | 1.0 | 1.95 | 2.7 | 35.9 | 50.0 |
| 样品编号 | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 11# | 12# | 13# | 14# | 15# | 16# | 17# | 18# | 19# |
| 氯离子/g/L | 1.5 | 1.8 | 2.0 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | 5.0 | 4.2 | 5.0 | 5.7 | 7.2 | 54.0 | 63.0 | 72.0 | 75.0 | 87.5 |

**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#、15#、16#、17#、18#、19#。具体加入量见表3。

**表3 试验样品的配制**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 0# | 1# | 2# | 3# | 20# |
| 氯离子/g/L | 1.0 | 1.95 | 2.7 | 35.9 | 50.0 |
| 样品编号 | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 11# | 12# | 13# | 14# | 15# | 16# | 17# | 18# | 19# |
| 氯离子/g/L | 0.5 | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 1.5 | 2.3 | 3.0 | 4.5 | 18.0 | 27.0 | 36.0 | 25.0 | 37.5 |

**注：“/”代表此元素不需要加入标准。**

**3.1.2 样品组成**

采用氯化银浊度法对试验样进行测定，得到试验样中硫酸根含量为1.0-50.0g/L

**3.1.3 仪器条件试验**

**3.1.3.1 仪器参数的选择**

对本试验所用仪器的几个重要参数，采用标准波长块按仪器使用手册对仪器工作条件进行最佳化选择。综合分析T6新世纪紫外可见分光光度计的优化程序，考察了各因素对被测元素强度的影响，选择了本实验室的最佳仪器测量参数如下表4。

**表4 最佳仪器测量参数**

|  |  |
| --- | --- |
| 工作参数 | 设定值 |
| 波长试样池校正比色皿 | 420nm五联池连续空白校正空白样品校正3cm比色皿 |

**3.1.3.2 标准曲线线性范围**

分别配制不同浓度的各标准溶液，考察工作曲线的线性范围，具体见表5。

**表5 标准曲线线性范围**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 工作曲线 | 曲线线性关系 |
| 氯离子（Cl） | 0.0 0.4 0.8 1.2 1.6 2.0  | 0.99973 |

从表5可以看出，各元素在0.0 mg /L～2 mg /L之间具有良好的线性范围。

**3.1.3.3 灵敏度、检出限和定量下限**

在选定仪器条件下，按照试验步骤（8.5），对随同试样空白溶液连续11次测定，进行各元素的检出限试验，以被测元素浓度标准偏差的3倍作为方法的检出限，标准偏差的10倍为测定下限，结果见表6。由表中数据可见，氯离子（Cl）的检出限均能满足方法中的浓度要求。

**表6 各元素检出限和定量下限**

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 氯离子（Cl） |
| 检出限/μg/L | 0.006 |
| 定量下限/μg/g | 0.021 |

**3.2 试样处理**

**3.2.1 试样分取**

以试验样1#、试验样2#、试验样3#为试样，分别稀释到氯离子（Cl）标线的最高点附近得到如下表7所示的取样稀释表

**表7 氯离子取样分取表**

|  |  |
| --- | --- |
| 样品含量范围g/L | 稀释总倍数 |
| 1.0-2.0 | 1000 |
| 2.0-10.0 | 5000 |
| 10.0-20.0 | 10000 |
| 20.0-50.0 | 25000 |

其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定七次求平均值，试验结果见表8。

**表8 试样取样分取试验**

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 氯离子测定浓度 g/L  |
| 测定值1 | 测定值2 | 测定值3 | 测定值4 | 测定值5 | 测定值6 | 测定值7 | 平均值 | RSD/% |
| 0# | 1.01 | 0.96 | 0.97 | 0.98 | 1.01 | 0.99 | 0.96 | 0.98 | 2.15 |
| 1# | 1.92 | 1.94 | 1.92 | 1.93 | 1.95 | 1.93 | 1.96 | 1.94 | 0.78 |
| 2# | 2.55 | 2.57 | 2.63 | 2.66 | 2.70 | 2.73 | 2.71 | 2.65 | 2.64 |
| 3# | 35.81 | 35.86 | 35.91 | 35.84 | 35.89 | 35.83 | 35.85 | 35.86 | 0.10 |
| 20# | 50.97 | 50.95 | 50.87 | 50.90 | 50.89 | 50.92 | 50.99 | 50.93 | 0.08 |

从表8可以看出，试样取样分取按表7进行测定结果平行性、精度良好，能够满足检测使用。

**3.2.2 硝酸加入量**

以试验样1#为试样，分别加入1mL、3mL、5mL硝酸，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9。

**表9 硝酸加入量试验**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 硝酸加入量/mL | 氯离子测定浓度 g/L  |
| 测定值1 | 测定值2 | 测定值3 | 测定值4 | 测定值5 | 测定值6 | 测定值7 | 平均值 |
| 1# | 1 | 1.93 | 1.97 | 2.00 | 1.99 | 1.91 | 1.91 | 1.94 | 1.95 |
| 3 | 1.89 | 1.95 | 1.92 | 2.03 | 1.96 | 1.95 | 1.96 | 1.95 |
| 5 | 1.89 | 1.98 | 2.01 | 1.91 | 2.03 | 1.99 | 2.01 | 1.98 |

从表9可以看出，硝酸加入量为1mL～5mL，测定结果基本一致。本试验选择硝酸加入量为3mL。

**3.2.3 无水乙醇加入量**

以试验样1#为试样，分别加入3mL、5mL、8mL无水乙醇，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10。

**表10 无水乙醇加入量试验**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 无水乙醇加入量/mL | 氯离子测定浓度 g/L  |
| 测定值1 | 测定值2 | 测定值3 | 测定值4 | 测定值5 | 测定值6 | 测定值7 | 平均值 |
| 1# | 3 | 1.73 | 1.70 | 1.86 | 1.64 | 1.72 | 1.75 | 1.85 | 1.75 |
| 5 | 1.94 | 1.89 | 1.96 | 1.91 | 1.98 | 1.94 | 1.90 | 1.93 |
| 8 | 1.88 | 1.85 | 1.98 | 1.91 | 1.90 | 1.94 | 1.88 | 1.90 |

从表10可以看出，无水乙醇加入量为5mL～8mL，测定结果基本一致。本试验选择无水乙醇加入量为5mL。

**3.2.4 水浴温度试验**

本实验考察了不同的水浴锅温度对氯化银在乙醇溶液体系中的分散程度及形成浊液难易，方便于后期避光和上机检测

**表11 水浴温度试验**

| 水浴温度/oC | 实验现象 |
| --- | --- |
| 50 | 分散效果差、能形成浊液 |
| 60 | 分散效果差、能形成浊液 |
| 70 | 分散效果好、易于形成浊液 |
| 75 | 分散效果好、易于形成浊液 |
| 80 | 分散效果差、能形成浊液 |
| 90 | 分散效果差、不能形成浊液，易团聚 |

通过表11可以看出，温度过高氯化银溶液团聚，形成浊液体系不理想，温度过低溶液虽能形成浊液但体系分散效果差，无法满足检测需求。

**3.2.4 试验条件确定**

根据以上内容，为了使试样分散体系更加稳定，同时减少测试误差，本试验条件确定见表12。

**表12 试验条件确定（总酸的加入量）**

| 试验条件 | 确定量 |
| --- | --- |
| 硝酸加入量 | 3mL |
| 无水乙醇 | 5mL |
| 水浴温度 | 70℃ |

**3.3 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13。

**表13 方法精密度实验**

|  |  |
| --- | --- |
| 检测元素 | 氯离子 g/L  |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD% |
| 0# | 1.01 | 0.96 | 0.97 | 0.98 | 1.01 | 0.99 | 0.96 | 0.98 | 2.15 |
| 4# | 1.46 | 1.45 | 1.43 | 1.47 | 1.44 | 1.47 | 1.45 | 1.45 | 1.10 |
| 5# | 1.68 | 1.67 | 1.72 | 1.74 | 1.68 | 1.63 | 1.66 | 1.68 | 2.30 |
| 6# | 1.99 | 1.97 | 2.01 | 1.94 | 1.95 | 1.98 | 1.94 | 1.97 | 1.45 |
| 1# | 1.92 | 1.94 | 1.92 | 1.93 | 1.95 | 1.93 | 1.96 | 1.94 | 0.78 |
| 7# | 2.94 | 2.97 | 3.00 | 2.96 | 3.00 | 2.93 | 3.00 | 2.97 | 1.03 |
| 8# | 3.43 | 3.54 | 3.45 | 3.54 | 3.43 | 3.51 | 3.52 | 3.49 | 1.42 |
| 9# | 4.01 | 3.96 | 4.04 | 4.01 | 4.05 | 3.93 | 3.97 | 3.99 | 1.11 |
| 10# | 5.00 | 4.97 | 5.04 | 5.01 | 5.00 | 4.99 | 4.93 | 4.99 | 0.68 |
| 2# | 2.55 | 2.57 | 2.63 | 2.66 | 2.70 | 2.73 | 2.71 | 2.65 | 2.64 |
| 11# | 4.10 | 4.26 | 4.18 | 4.20 | 4.12 | 4.04 | 4.23 | 4.16 | 1.88 |
| 12# | 4.96 | 4.88 | 4.86 | 4.93 | 4.99 | 5.05 | 4.96 | 4.95 | 1.32 |
| 13# | 5.74 | 5.67 | 5.72 | 5.84 | 5.78 | 5.66 | 5.81 | 5.75 | 1.16 |
| 14# | 7.06 | 7.04 | 7.25 | 7.19 | 7.11 | 7.17 | 7.21 | 7.15 | 1.09 |
| 3# | 35.81 | 35.86 | 35.91 | 35.84 | 35.89 | 35.83 | 35.85 | 35.86 | 0.10 |
| 15# | 53.94 | 54.07 | 54.00 | 53.94 | 53.93 | 53.89 | 54.04 | 53.97 | 0.12 |
| 16# | 62.91 | 61.98 | 63.01 | 62.37 | 62.64 | 62.81 | 62.08 | 62.54 | 0.65 |
| 17# | 71.09 | 71.61 | 71.14 | 70.92 | 71.26 | 72.28 | 71.58 | 71.41 | 0.64 |
| 20# | 50.97 | 50.95 | 50.87 | 50.90 | 50.89 | 50.92 | 50.99 | 50.93 | 0.08 |
| 18# | 75.89 | 75.93 | 75.84 | 75.78 | 76.00 | 75.92 | 75.80 | 75.88 | 0.10 |
| 19# | 88.02 | 88.14 | 87.92 | 87.87 | 88.10 | 87.97 | 87.81 | 87.98 | 0.13 |

从表13表可以看到，试验样的精密度良好。

**4 结论与其他**

本方法采用氯离子溶液在乙醇介质，氯与硝酸银形成氯化银乳浊液，用分光光度计于波长420nm处测量其吸光度，计算氯离子的质量浓度，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。