

文章编号: 1673-9981(2021)01-0051-05

丁二酮肟分光光度法测定工业电镀废水中镍量

刘 标, 卢超培, 覃永振

广东省科学院工业分析检测中心, 广东 广州 510650



摘 要:准确快速测定含镍工业电镀废水中镍的含量,对提升含镍废水的综合利用水平具有重要意义.实验采用丁二酮肟分光光度法对镍含量在 1.0%~15.0%的含镍废水中镍进行测定,结果表明测定值与认定值一致,该方法的相对标准偏差为 0.15%~0.72% (RSD, $n=11$),加标回收率 93.53%~105.17%.采用实验方法对含镍废水实际样品中的镍进行测定,并与 EDTA 络合滴定法进行方法对照试验,两种方法的测定结果相吻合.因此,丁二酮肟分光光度法重复性好、精密度高、测得结果准确可靠,能满足分析要求.

关键词:含镍废水;镍;丁二酮肟;分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

引文格式:刘标,卢超培,覃永振.丁二酮肟分光光度法测定工业电镀废水中镍量[J].材料研究与应用,2021,15(1):51-55.

LIU Biao, LU Chaopei, QIN Yongzhen. Determination of nickel content in industrial electroplating wastewater by dimethylglyoxime spectrophotometry[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(1): 51-55.

镍是一种重要的金属资源,具有良好的防腐蚀、耐高温等性能,被广泛应用于工业电镀、金属加工等各行各业中^[1].近年来,我国制造业蓬勃发展,每年都会向外界排放大量的电镀废水,并且废水成分复杂,含有大量的铅、铜、镉、镍、锌、铁、铬等重金属离子^[2].在 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中镍、镉、铬、铅是第一类污染物,其超标排放会对环境造成严重污染^[3].因此,准确快速测定电镀废水中镍的含量,对环境保护及电镀废水中镍的综合利用具有重要意义.目前,镍含量的分析方法有原子吸收光谱法^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法^[5]、分光光度法^[6]、重量法^[7]及 EDTA 络合滴定法^[8].原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法灵敏度高,仅适用于镍含量为 1.0%以下的试样;重量法和 EDTA 络合滴定法适用于镍量为 1.0%以上的试样,但存在流程复杂、耗时长、环境干扰较大及重现

性较差等缺点.基于这些方法的局限性,研究采用丁二酮肟分光光度法测定 1.0%~15.0%的含镍废水中镍,通过研究检测波长、显色反应时间、氧化剂等因素对测试结果的影响,并对丁二酮肟分光光度法测定结果及抗干扰能力进行了详细的阐述.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:酒石酸钾钠、氢氧化钠、丁二酮肟、过硫酸铵、乙醇 95% (体积分数)以上、硝酸 ($\rho=1.42$ g/mL)和高氯酸 ($\rho=1.67$ g/mL),以上试剂均为分析纯,实验用水为二级水.

试剂制备:酒石酸钾钠(300 g/L),在 1 L 烧杯中加入 150 g 酒石酸钾钠和 500 mL 水,用玻璃棒充分搅拌使其溶解;氢氧化钠(100 g/L),在 1 L 烧杯

收稿日期:2020-07-28

* 基金项目:广东省科学院发展专项资金项目(2020GDASYL-2020030214)

作者简介:刘标(1990-),男,湖南浏阳人,本科,助理工程师,主要从事金属及矿物的化学检测工作.

中加入 50 g 氢氧化钠和 500 mL 水,用玻璃棒充分搅拌使其溶解;过硫酸铵(40 g/L),在 1 L 烧杯中加入 20 g 过硫酸铵和 500 mL 水,用玻璃棒充分搅拌使其溶解;丁二酮肟(10 g/L),称取 5 g 丁二酮肟于 1 L 烧杯中,加入 500 mL 乙醇,搅拌使其溶解,并保存于棕色瓶中。

镍标准贮存溶液:在 150 mL 烧杯中加入 1.0000 g 纯镍(纯度 99.99%)和 20 mL 硝酸,盖上表面皿在电热板上低温加热使其完全溶解,沿杯壁吹入 20 mL 水煮沸除去氮氧化物,待其冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液镍含量为 1.0 mg/mL。

镍标准溶液:移取 20.00 mL 配置完成的镍标准贮存溶液置于 200 mL 容量瓶中并加入 2 mL 硝酸,用水稀释至刻度,充分摇匀。此溶液镍含量为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

仪器:723 型可见分光光度计,AB204-S 型电子天平。

1.2 实验方法

移取一定量的待测溶液于 50 mL 容量瓶中,依次加入酒石酸钠溶液 5.0 mL、氢氧化钠溶液 3.0 mL、丁二酮肟溶液 3.0 mL 及过硫酸铵溶液 3.0 mL,并且将其摇匀,然后用水稀释至刻度并充分摇匀,再做一份不加丁二酮肟而其它试剂均加的空白溶液。静置 15 min 后移部分溶液进入 1 cm 比色皿中,以空白溶液为参比,在分光光度计于波长 470 nm 处,对其吸光度进行测量。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

为了获取最佳检测灵敏度波长,以试剂空白为参比,对含镍 50,100 和 250 μg 的镍标准溶液与丁二酮肟形成的络合物进行光谱扫描,试验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,不同含镍量的溶液中丁二酮肟-镍络合物的最大吸收峰均在 470 nm 处。因此,本方法选择 470 nm 的波长为测定波长。

2.2 显色时间实验

分别移取 0.50,1.00 和 2.00 mL 的已配置的镍标准溶液于 50 mL 洗净容量瓶中,对丁二酮肟-镍络合物显色时间分别为 2,5,10,15,20,30 和 35 min 及 24 h 后的吸光度值进行测定。实验结果显示,丁

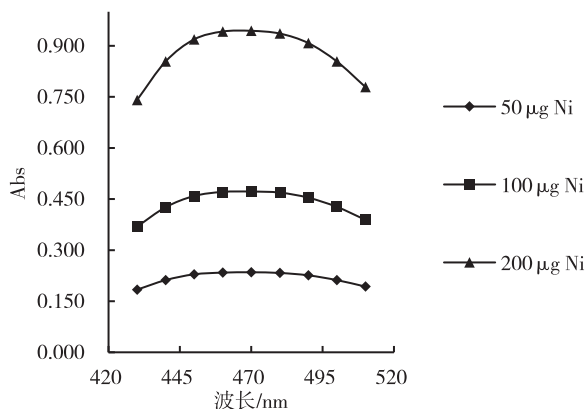


图 1 丁二酮肟-镍络合物吸收曲线

Fig. 1 Absorbance spectrum curve of butadiene oxime-nickel complex

二酮肟-镍络合物的吸光度值在 2~10 min 内逐渐增大,10 min 后达到最大,随后趋于稳定。因此,选择显色时间为 15 min。

2.3 试剂用量实验

2.3.1 氢氧化钠用量

丁二酮肟-镍络合物在碱性条件下显橙红色,实验考察了氢氧化钠的用量。首先移取 2.00 mL 镍标准溶液于一组 50 mL 洗净容量瓶中,分别加入 0,1.0,3.0,5.0,7.0 和 10.0 mL 氢氧化钠溶液,按试验方法测定丁二酮肟-镍络合物的吸光度值。实验结果显示:氢氧化钠用量在 3 mL 以下时,由于碱度未达到实验要求,溶液呈浑浊状态;氢氧化钠用量在 3 mL 及以上时,溶液清亮且显呈正常的橙红色,此时丁二酮肟-镍络合物的吸光度值也不再发生明显变化。因此,选择氢氧化钠溶液加入量为 3.0 mL。

2.3.2 丁二酮肟用量

移取 2.00 mL 镍标准溶液于一组 50 mL 洗净容量瓶中,分别加入 0,1.0,3.0,5.0,7.0 和 10.0 mL 丁二酮肟溶液,按实验方法测定丁二酮肟-镍络合物的吸光度值。实验结果显示:丁二酮肟溶液用量在 0~3.0 mL 时,丁二酮肟-镍络合物的吸光度值逐渐增大;用量在 3.0 mL 及以上时,吸光度值达到最大并趋于稳定。因此,选择丁二酮肟溶液加入量为 3.0 mL。

2.3.3 氧化剂过硫酸铵用量

移取 2.00 mL 镍标准溶液于一组 50 mL 洗净容量瓶中,分别加入 0,1.0,3.0,5.0,7.0 和 10.0 mL 过硫酸铵溶液,按实验方法测定丁二酮肟-镍络

合物的吸光度值. 实验结果显示:过硫酸铵溶液用量在 0~3.0 mL 时,丁二酮肟-镍络合物的吸光度值逐渐增大;当加入量为 3.0 mL 及以上时,吸光度达到最大并趋于稳定. 因此,选择过硫酸铵溶液加入量为 3.0 mL.

2.3.4 酒石酸钾钠用量

电镀废水中主要含有元素为铅、锌、铁、镉、铜、铬、镍等,而酒石酸钾钠作为络合剂,主要用于掩蔽溶液中共存离子的干扰. 为了研究酒石酸钾钠溶液的用量,移取 2.00 mL 镍标准溶液于一组 50 mL 含有 10 mg 的铅、锌、铁、镉、铬及 0.3 mg 铜的容量瓶中,分别加入 0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 和 10.0 mL 酒石酸钾钠溶液,按实验方法测定丁二酮肟-镍络合物的吸光度值,并做空白对照试验. 结果显示:酒石酸钾钠溶液用量在 0~5.0 mL 时,吸光度值逐渐减小;在 5.0 mL 时,达到最小并趋于稳定. 因此,选择酒石酸钾钠溶液加入量为 5.0 mL.

2.4 干扰元素

按照实验方法,对铅、锌、铁、镉在 100 μg 镍中设置 0~10 mg 的浓度梯度实验,对铬在 100 μg 镍中设置 0~10 mg 的浓度梯度试验,在对铜设置 0~1.0 mg 浓度梯度试验. 结果显示:0~10 mg 的铅、锌、铁、镉元素,对实验结果不产生影响;铬离子在溶液中显黄色会对实验产生颜色干扰,但做了空白对照减去空白吸光度后发现,铬元素对实验结果不产生影响;铜在 0~0.3 mg 时对实验结果不产生影响,但是在大于 0.3 mg 后会使得实验结果偏高.

2.5 线性范围试验

移取 0, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50 和 2.00 mL 镍标准溶液,置于一组 50 mL 容量瓶中,按 1.2 实验方法用 1 cm 的比色皿测定丁二酮肟-镍络合物的吸

光度值. 以 Ni^{2+} 质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,线性方程为 $y = 0.0048x - 0.002$. 实验结果显示相关系数 $R^2 = 0.9998$,表明 Ni^{2+} 质量浓度在 0~4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与其对应的吸光度具有较好的线性关系,符合 Lambert-Beer 定律.

2.6 精密度实验

表 1 为试料量. 首先按表 1 称取镍含量不同的废水样品,将其置于 150 mL 的烧杯中后加入 2.0 mL 硝酸、2.0 mL 高氯酸,盖上表面皿并置于电热板上低温加热,直至冒高氯酸烟氧化铬呈六价,冷却. 然后以水吹洗杯壁及表面皿,加热使盐类溶解,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,静置. 最后按表 1 分取部分试液于 50 mL 容量瓶中,按实验方法对样品进行 11 次平行测定,测定结果列于表 2.

表 1 试料量

Table 1 Quantity of sample

镍的质量 分数/%	试料 质量/g	试液总 体积/mL	分取试液 体积/mL
1.00~4.00	1.0000	1000	5.0
4.00~10.00	1.0000	1000	2.0
10.00~15.00	0.7000	1000	2.0

采用格拉布斯检验方法,对表 2 中数值进行分
析. 通过公式 $G_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$ 和 $G_m = \frac{X_m - \bar{X}}{S}$ 计算出
舍弃界限值,式中 X_1 为最小值, X_m 为最大值, S 为
标准偏差,结果列于表 3.

表 2 不同含镍量样品分析结果

Table 2 Analysis results of different nickel content samples

样品编号	测得值 $X_n/\%$											$\bar{X}/\%$
1	1.242	1.248	1.241	1.259	1.262	1.255	1.243	1.264	1.253	1.246	1.265	1.253
2	5.228	5.213	5.257	5.218	5.241	5.263	5.205	5.212	5.239	5.244	5.291	5.237
3	9.748	9.756	9.734	9.746	9.736	9.757	9.743	9.768	9.761	9.757	9.782	9.753
4	14.644	14.686	14.693	14.638	14.662	14.635	14.662	14.654	14.656	14.703	14.679	14.665

表3 不同含镍量异常值分析结果

Table 3 Analysis results of abnormal values of different nickel contents

样品编号	$\bar{X}/\%$	标准偏差	相对标准偏差/ $\%$	$G_1/\%$	$G_m/\%$	舍弃界限值($n=11, \alpha=0.05$)	结论
1	1.253	0.00907	0.72	1.323	1.323	2.201	无异常值
2	5.237	0.02594	0.49	0.964	2.082	2.201	无异常值
3	9.753	0.01412	0.14	1.204	2.054	2.201	无异常值
4	14.665	0.02270	0.15	1.322	1.674	2.201	无异常值

由格拉布斯检验方法可知,当 $n=11$ 和 $\alpha=0.05$ 时,查临界 $T_{(\alpha, n)}$ 表得舍弃临界值为 2.201. 由表 3 可知,对不同镍含量样品进行 11 次测定所得数据均未出现异常值. 由此证明,该方法的重复性与精密度均能满足实验要求.

为验证丁二酮肟分光光度法测定含镍废水镍量的准确度,将丁二酮肟分光光度法测定的样品镍量值与 EDTA 络合滴定法测定的样品镍量值进行对比,对照结果列于表 4. 由表 4 可知,丁二酮肟分光光度法对镍量在 1.0%~15.0% 的含镍废水的分析结果与 EDTA 络合滴定法测得的结果相比未出现明显差异. 表明,该方法准确度可靠.

表4 准确度试验结果

Table 4 Accuracy test results

样品编号	光度法测定值/ $\%$	滴定法测定值/ $\%$
1	1.242	1.168
2	5.228	5.144
3	9.748	9.673
4	14.644	14.579

2.7 加标回收试验

称取 1.0000 g 试样,加入镍标准溶液进行加标回收试验,结果列于表 5,由表 5 可知,试样的镍回收率在 93.53%~105.17% 之间. 表明,采用丁二酮肟分光光度法回收镍效果较好.

表5 加标回收率试验结果

Table 5 Test result of standard recovery

样品编号	本底值/ μg	加标量/ μg	测得值/ μg	回收率/ $\%$
1	12424	5000	17252	96.56
		10000	22941	105.17
2	52285	20000	72281	99.98
		50000	104400	104.23
3	97484	50000	147479	99.99
		100000	202234	104.75
4	146439	50000	193204	93.53
		100000	242779	96.34

3 结论

采用丁二酮肟分光光度法测定工业电镀废水中的镍量(镍含量为 1%~15%),通过对吸收曲线、显色时间及实验试剂用量等实验条件的研究,确定了

最佳实验条件. 通过干扰元素实验的研究发现,铬离子在溶液中呈显黄色会对实验产生颜色干扰,但做空白对照可去除干扰. 铜含量大于 0.3 mg 都会对实验结果产生正影响而使得实验结果偏高;对镍量在 1%~15% 的四个样品进行 11 次平行测定,实验数据采用格拉布斯检验方法进行分析无异常值,相对

标准偏差为 0.15%~0.72% (RSD, $n=11$); 将本实验方法测得样品的结果与 EDTA 络合滴定法进行对比无明显差异, 加标回收实验的回收率在 93.53%~105.15% 之间, 表明该方法的重复性、精密度及准确度都能满足分析要求, 并且对回收工业电镀废水中的镍有很好的效果。

参考文献:

- [1] 徐守霞, 王斌. 丁二酮肟法测定瓜果中镍离子(II)含量的研究[J]. 现代园艺, 2016(19): 9-10.
- [2] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰. 电镀废水综合治理的应用实践[J]. 工业水处理, 2003(9): 69-71.

- [3] 国家环境保护总局. GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [4] 金华, 刘志刚, 曾晓丹, 等. 火焰原子吸收光谱法测定硫酸锌中的镍含量[J]. 上海纺织科技, 2015, 43(5): 58-59.
- [5] 高乃兵, 陆向东. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定不锈钢中镍含量[J]. 金属制品, 2013, 39(3): 59-61.
- [6] 刘宏伟, 邱湘莲. 丁二酮肟分光光度法测定 Mo-Ni 废料中的 Ni 含量[J]. 中国铝业, 2009, 33(1): 30-33.
- [7] 王珏, 阮代钺, 张秀, 等. 丁二酮肟重量法测定镍磷铁中的镍[J]. 山东化工, 2014, 43(2): 68-69.
- [8] 菅豫梅, 王培. EDTA 滴定法测定铬基焊粉中的镍含量[J]. 湖南有色金属, 2006(3): 58-60.

Determination of nickel content in industrial electroplating wastewater by dimethylglyoxime spectrophotometry

LIU Biao, LU Chaopei, QIN Yongzhen

Industrial Analysis and Testing Center of Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: A variety of recyclable metallic elements (such as nickel) are associated with industrial electroplating wastewater. Therefore, accurate and rapid determination of nickel content in nickel-containing electroplating wastewater is of great significance for improving the comprehensive utilization of nickel-containing wastewater. In the experiment, diacetylgyoxime spectrophotometry was used to determine the amount of nickel in nickel-containing wastewater with a nickel content of 1.0% to 15.0%. The results show that the measured values are consistent with the certified values. The relative standard deviation of this method is 0.15% to 0.72% (RSD, $n=11$), and the recoveries for standard addition is 93.53% to 105.17%. The experimental method was used to determine the nickel in the actual sample of nickel-containing wastewater, and the method was compared with the EDTA complex titration method. The results of the two methods were consistent. Therefore, the diacetylgyoxime spectrophotometry method has good repeatability, high precision, accurate and reliable measurement results, and can meet the analysis requirements.

Key words: nickel-containing wastewater; nickel; dimethylglyoxime; spectrophotometry