

基于重量法的贵金属合金电镀废水中硫酸根离子的测定

赵鲁国¹, 李尚远¹, 徐剑瑛^{1,2*}, 王绍娟^{1,2}, 曹全革^{1,2}, 丁志超¹

(1. 山东招金金银精炼有限公司; 2. 中恒诺贵金属检测有限公司)

摘要: 贵金属合金电镀废水中硫酸根离子的准确测定具有重要意义。研究建立了一种基于重量法的贵金属合金电镀废水中硫酸根离子的分析方法, 通过一系列条件优化实验, 确定了以盐酸羟胺作为去除干扰的试剂, 以及盐酸羟胺用量、氯化钡用量、取样量等。在最佳条件下, 本方法加标回收率为 99.33 % ~ 101.07 %, 测定结果的相对标准偏差为 0.27 % ~ 3.42 %, 加标回收率和精密度满足分析测试需求。

关键词: 重量法; 电镀废水; 硫酸根离子; 干扰去除; 取样量

中图分类号: TD926.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-1277(2024)08-0117-04

doi:10.11792/hj20240819

引言

电镀工艺近些年来发展极为迅速, 应用领域也十分广泛^[1]。例如: 在金属表面电镀一层耐腐蚀材料用于防腐; 在眼镜、皮带、手表等日用品表面镀金、银用于装饰; 在普通材料表面电镀一层其他材料用于改变材料性能等。随着电镀工艺的发展, 其所带来的环境污染也是不能忽视的^[2]。电镀中镀件漂洗、废槽清洗、设备冷却、首饰冲洗、缸废液处理等过程会产生大量废水, 这些废水成分较为复杂, 一旦处理不好, 会严重污染生态环境, 危害人类健康^[3-4]。

电镀过程产生的电镀废水中含有大量的硫酸盐, 若不加以处理直接排放, 一是会造成水资源浪费; 二是会严重污染环境。因此, 准确测定电镀废水中的硫酸根离子非常重要。目前, 对于硫酸根离子的分析方法主要有浊度法、原子吸收光谱法、ICP 光谱法、分光光度法、容量法及重量法等^[5-10]。重量法具有检测成本低、检测速度快、操作简单、准确度高、测量范围广等优点, 尤其对于较高浓度硫酸根离子的检测, 具有良好的适用性。本文采用重量法测定贵金属合金电镀废水中的硫酸根离子, 并优化了实验条件。本方法已申请国家标准并获批^[11], 将于 2024 年 10 月 1 日正式实施。

1 实验部分

1.1 设备与试剂

微量天平: XA-105 型梅特勒-托利多, 感量 0.01 mg。

马弗炉: 龙口市电炉制造厂, $\leq 1\ 350\ ^\circ\text{C}$, 可调。

恒温水浴锅: 上海力辰邦西仪器科技有限公司,

允许误差 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 。

盐酸羟胺, 盐酸, 氨水, 无水乙醇, 氯化钡, 硝酸银, 均为分析纯。

1.2 废水来源

黄金首饰电镀、钟表电镀(黄金)、眼镜电镀(黄金)、服饰配件电镀(黄金)废水, 以及加工过程中产生的废水, 如镀件漂洗水, 废槽清洗液, 设备冷却水, 冲洗首饰、地面水等混合水, 统称为贵金属合金电镀废水。

1.3 实验步骤

1) 移取适量贵金属合金电镀废水于 250 mL 烧杯中, 加水至 150 mL。加入 0.5 g 盐酸羟胺, 使用盐酸或氨水调节 pH 值至 3.1 ~ 4.4, 加入 35 mL 无水乙醇, 用玻璃棒搅拌均匀。

2) 将烧杯置于加热板上加热至近沸, 取下, 过滤沉淀。在不断搅拌下快速加入过量 10 % 氯化钡溶液, 之后加入少量定量纸浆, 在水浴锅中于 $60\ ^\circ\text{C}$ ~ $70\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 冷却至室温。

3) 用慢速定量滤纸过滤, 用热稀盐酸(1+99)洗涤烧杯和沉淀数次, 再用热水洗涤滤纸和沉淀至无氯离子为止(用硝酸银溶液检查)。

4) 将沉淀连同滤纸转移至已烘干至恒质量的瓷坩埚中, 先低温灰化, 再于 $800\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 30 min。取出瓷坩埚放置于干燥器中, 冷却至室温, 称量。

2 结果与讨论

2.1 取样量

前期探索实验过程中发现, 当最终得到的恒质量固体量较少时, 测定结果相对标准偏差较大, 准确度较差。为提高测定结果的准确度和精密度, 减少天平称量

及实验操作过程中带来的系统误差,实验考察了贵金属合金电镀废水取样量对测定结果的影响,如表 1 所示。

表 1 取样量实验结果

Table 1 Test results of sampling volume					
样品 编号	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	取样量/ mL	恒质量固体 理论值/g	回收率/ %	RSD/%
1 [#]	1	30	0.03	99.09	1.49
		50	0.05	99.76	0.93
		10	0.1	99.62	0.37
2 [#]	10	30	0.3	101.17	0.48
		50	0.5	100.49	0.91
		5	0.25	99.29	0.52
3 [#]	50	10	0.5	99.35	0.83
		20	1	102.28	1.36
		5	0.5	100.09	0.67
4 [#]	100	10	1	103.35	2.08

由表 1 可知:当最终得到的恒质量固体理论值小于 0.05 g 时,实验过程中样品转移及清洗等操作对测定结果影响较大;当最终得到的恒质量固体理论值大于 0.5 g 时,在灼烧过程中,较多的硫酸钡粘在滤纸上,增加了灼烧时间。综合考虑,所取样品中硫酸根离子量宜控制在 0.05 ~ 0.5 g。实验开始前,先取适量待测样品,缓慢滴加氯化钡溶液至不再产生沉淀。根据加入的氯化钡溶液含量,预测定硫酸根离子含量,再选择合适的取样体积。

2.2 干扰元素去除

贵金属合金电镀废水中通常含有大量的银、铁、铜等干扰元素,易导致测定结果偏高。移取自配制试剂 10 mL(硫酸根离子质量浓度为 30 g/L),分别选用酒石酸、草酸、柠檬酸、盐酸羟铵去除干扰。每个实验平行测定 6 次,测定结果如表 2 所示。

表 2 干扰元素去除实验结果

Table 2 Test results of interference elements elimination									
试剂名称	测定结果/mg							标准偏差	RSD/%
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值		
酒石酸	321.21	321.44	325.70	312.98	322.27	324.18	321.30	4.42	1.38
草酸	347.27	358.96	366.25	355.54	369.18	353.53	358.46	8.17	2.28
柠檬酸	342.43	333.18	328.54	339.18	335.57	330.04	334.82	5.34	1.59
盐酸羟铵	298.73	302.11	300.99	297.36	299.82	298.75	299.63	1.72	0.57

由表 2 可知:酒石酸、草酸、柠檬酸、盐酸羟铵均有去除干扰元素的作用,但相比较而言,盐酸羟铵的去除效果最佳。故选用盐酸羟铵作为本方法的干扰元素去除试剂。

2.3 盐酸羟铵用量

移取自配制溶液 10 mL(硫酸根离子质量浓度为

30 g/L),盐酸羟铵用量分别为 0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g、0.6 g、0.7 g、0.8 g、0.9 g、1.0 g、1.5 g。每个实验平行测定 6 次,结果如表 3 所示。

贵金属合金电镀废水中含有大量的铁、铜等干扰元素,盐酸羟铵加入量不足时,干扰元素去除不完全,最终生成的沉淀中含有较多干扰元素,导致测定结

表 3 盐酸羟铵用量实验结果

Table 3 Test results of ammonium hydroxychloride dosage conditions									
盐酸羟铵用量/ g	测定结果/mg							标准偏差	RSD/%
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值		
0.2	383.83	380.29	390.19	377.97	382.26	379.12	382.28	4.42	1.16
0.3	353.53	357.18	342.93	346.28	351.94	355.02	351.15	5.46	1.55
0.4	319.96	322.21	325.17	318.98	323.94	326.69	322.83	3.00	0.93
0.5	300.18	298.73	297.69	299.38	302.18	300.64	299.80	1.57	0.52
0.6	298.83	297.35	300.19	302.13	301.22	300.93	300.11	1.75	0.58
0.7	302.11	301.72	302.16	299.38	298.16	303.08	301.10	1.90	0.63
0.8	301.02	296.16	296.09	299.18	300.21	299.65	298.72	2.10	0.70
0.9	297.92	298.61	301.12	301.27	300.04	300.16	299.85	1.34	0.45
1.0	297.38	299.83	304.13	302.31	303.17	300.17	301.17	2.50	0.83
1.5	300.29	300.76	298.32	300.26	301.97	296.03	299.61	2.11	0.70

果偏高。由表 3 可知:当盐酸羟铵加入量≥0.5 g 时,测定结果平均值及相对标准偏差均满足分析方法要求。本着节约试剂的原则,盐酸羟铵用量选择 0.5 g。

2.4 氯化钡用量

移取自配制溶液 10 mL(硫酸根离子质量浓度为 30 g/L),缓慢向溶液中加入氯化钡溶液至不再产生

沉淀时,再分别加入已加入氯化钡溶液用量 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 % 的氯化钡溶液。每个实验平行测定 6 次,结果如表 4 所示。

由表 4 可知:氯化钡用量对测定结果影响不大。

表 4 氯化钡用量实验结果

Table 4 Test results of barium chloride dosage conditions

氯化钡用量/ %	测定结果/mg							标准偏差	RSD/%
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值		
0	303.03	299.16	296.36	300.08	295.65	299.93	299.04	2.70	0.90
5	299.96	298.73	296.18	300.92	302.11	296.76	299.11	2.33	0.78
10	300.15	300.15	296.89	298.96	303.11	301.88	300.19	2.18	0.73
15	301.44	299.69	305.24	301.23	297.86	299.34	300.80	2.54	0.85
20	300.35	301.19	298.98	299.53	304.25	298.87	300.53	2.02	0.67
25	302.94	298.34	301.77	300.55	303.17	301.25	301.34	1.77	0.59
30	305.28	303.19	299.93	302.12	302.17	298.24	301.82	2.47	0.82

但是,在实验过程中发现,加入氯化钡生成沉淀的现象不是很明显,较难确定反应终点。结合实践经验及本着节约试剂的原则,无白色沉淀后再加入已加入氯化钡溶液用量 10 % 的氯化钡溶液。

50 g/L 的自配制溶液 10 mL,向其中分别加入不同量的硫酸盐溶液,按照已确定的方法进行实验,结果如表 5 所示。

2.5 加标回收率实验

分别移取硫酸根离子质量浓度为 5 g/L、20 g/L、50 g/L 的自配制溶液 10 mL,向其中分别加入不同量的硫酸盐溶液,按照已确定的方法进行实验,结果如表 5 所示。

由表 5 可知,本方法加标回收率为 99.33 % ~ 101.07 %,加标回收率结果良好,可以满足检测需求。

表 5 加标回收率实验结果

Table 5 Test results of spiked sample recovery rates

样品编号	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定结果/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				加标回收率/%
			平行 1	平行 2	平行 3	平均值	
1	5	2.50	7.43	7.53	7.49	7.48	99.33
		5.00	9.95	10.03	9.98	9.99	99.73
		7.50	12.47	12.58	12.51	12.52	100.27
2	20	10	30.21	30.04	30.07	30.11	101.07
		20.00	39.82	40.09	40.14	40.02	100.08
		30.00	50.06	49.92	49.83	49.94	99.79
3	50	25.00	75.26	75.08	74.88	75.07	100.29
		50.00	99.93	99.72	100.15	99.93	99.87
		75.00	124.39	124.53	124.91	124.61	99.48

2.6 方法的精密度

按照本实验方法对 6 种不同质量浓度的贵金属合金电镀废水中硫酸根离子分别进行 6 次平行测定,结果如表 6 所示。

由表 6 可知,本方法测定结果的相对标准偏差为 0.27 % ~ 3.42 %,方法的精密度满足检测要求。

表 6 方法的精密度实验结果

Table 6 Precision test results of the method

样品 编号	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定结果/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$							标准偏差	RSD/%
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值		
4	0.39	0.39	0.41	0.42	0.39	0.42	0.40	0.40	0.014	3.42
5	2.86	2.79	2.88	2.91	2.77	2.76	2.84	2.83	0.062	2.18
6	14.29	14.33	14.37	14.27	14.20	14.28	14.31	14.29	0.058	0.41
7	28.28	28.13	28.25	28.37	28.31	28.30	28.24	28.27	0.082	0.29
8	37.05	37.02	37.04	37.09	37.24	36.87	36.97	37.04	0.124	0.33
9	69.23	69.41	68.90	69.15	69.20	69.37	69.29	69.22	0.185	0.27

3 结 语

研究建立了一种贵金属合金电镀废水中硫酸根离子含量的分析方法,该方法申请的标准已于 2024 年 3 月 15 日发布,10 月 1 日正式实施。本方法所取样品中硫酸根离子量宜控制在 0.05 ~ 0.5 g;选择盐酸羟胺作为去除干扰元素的试剂,用量为 0.5 g;氯化钡用量为已加入氯化钡溶液用量的 10 %。本方法的准确度及精密度良好,可用于贵金属合金电镀废水中硫酸根离子含量的测定。

[参 考 文 献]

[1] 赖柳锋. 浅谈电镀工艺的发展[J]. 当代化工研究,2017(5):101 - 102.

[2] 徐剑瑛,丁志超,王兵强,等. 无氰电镀雷酸金清洗废水回收金试验研究[J]. 黄金,2022,43(3):91 - 93.

[3] 王建军,庄宇凯,徐剑瑛,等. 电感耦合等离子体光谱法测定贵金属合金电镀废水中贵金属[J]. 黄金,2023,44(10):106 - 108.

[4] 杨欣. 电镀工艺环境影响评价污染防治对策[J]. 江西化工, 2018(2):49 - 50.

[5] 皮文翰. 水中硫酸根检测方法研究[J]. 中国石油和化工标准与质量,2021,41(3):50 - 52.

[6] 黄嘉亮. 铬酸钡分光光度法和间接原子吸收法测定水中硫酸盐的比较[J]. 北方环境,2011,23(9):194 - 195.

[7] 刘冰冰,刘佳,贾娜,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地下水及生活饮用水中硫酸根的含量[J]. 理化检验(化学分册),2022,58(11):1 260 - 1 264.

[8] 詹文毅,江国庆,姜国民,等. 紫外分光光度法直接测定常量硫酸根[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(2):159 - 162.

[9] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇污水水质标准检验方法:CJ/T 51—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.

[10] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S]. 北京:中国环境出版社,2020.

[11] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 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:GB/T 43753.3—2024[S]. 北京:中国标准出版社,2024.

Determination of sulfate ions in precious metal alloy electroplating wastewater using gravimetric method

Zhao Lugu¹, Li Shangyuan¹, Xu Jianying^{1,2}, Wang Shaojuan^{1,2}, Cao Quanping^{1,2}, Ding Zhichao¹
(1. Shandong Zhaojin Gold & Silver Refinery Co., Ltd.;
2. ZHN Precious Metals Testing Co., Ltd.)

Abstract: The accurate determination of sulfate ions in precious metal alloy electroplating wastewater is of great significance. This study establishes a gravimetric method for analyzing sulfate ions in precious metal alloy electroplating wastewater. Through a series of condition optimization experiments, ammonium hydroxide hydrochloride was identified as the reagent for interference removal, along with the optimal amounts of ammonium hydroxide hydrochloride, barium chloride, and sample volume. Under optimal conditions, the spiked sample recovery rate of this method is 99.33 % - 101.07 %, with a relative standard deviation of 0.27 % - 3.42 % for the determination results. The spiked sample recovery rate and precision meet the requirements for analytical testing.

Keywords: gravimetric method; electroplating wastewater; sulfate ions; interference elimination; sampling volume