

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 63.3—2001

大气固定污染源 镍的测定 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法

Stationary source emission—Determination of nickel—
Dimethylglyoxime with *n*-Butanol by spectrophotometry

2001-07-27 发布

2001-11-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

本标准是 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》配套标准分析方法之一。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局解释。

大气固定污染源 镍的测定

丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法

1 范围

1.1 适用范围

本标准适用于大气固定污染源有组织和无组织排放中镍及其化合物的测定。

1.2 测定范围

当采样体积为 50 L 时,将滤膜或滤筒制备成 25 ml 样品溶液进行测定,检出限为 0.002 mg/L,测定范围 0.4~1.6 mg/L。

1.3 干扰

在 25 ml 定容的测定体系中,当 Fe^{3+} 大于 110mg、 Cu^{2+} 大于 1.6 mg、 Co^{2+} 大于 1.6 mg、 Mn^{2+} 大于 15 mg、 Al^{3+} 大于 15 mg 时,对 20 μg Ni^{2+} 的测定有干扰。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的正式条文。本标准出版时,所出版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

2.1 GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物的测定和大气污染物采样方法

2.2 GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

2.3 GB/T 15432—1995 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

3 定义

本标准中大气固定污染源中的镍及其化合物:系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸浸出的镍及其化合物。

4 原理

用过氯乙烯滤膜采集无组织排放中颗粒物样品,用玻璃纤维滤筒采集有组织排放中的颗粒物样品,用硝酸-高氯酸消解后制成样品溶液。

将样品溶液用丁二酮肟-正丁醇萃取分离后,在氨溶液中,碘存在下,镍与丁二酮肟作用,形成酒红色可溶性络合物,在 440 nm 波长处进行分光光度测定。

5 试剂

除另有说明外,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,水为去离子水或同等纯度的水。

5.1 硝酸 (HNO_3), ρ 为 1.40 g/ml

5.2 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ρ 为 0.90 g/ml

5.3 高氯酸 (HClO_4), ρ 为 1.68 g/ml

5.4 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95%

5.5 正丁醇 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$], ρ 为 0.81 g/ml

5.6 硝酸溶液, 1+1

5.7 硝酸溶液, 1%

5.8 氢氧化钠溶液, 40 g/L

HJ/T 63.3—2001

5.9 柠檬酸铵溶液 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$, 500 g/L

5.10 柠檬酸铵溶液 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$, 200 g/L

5.11 盐酸羟胺溶液 $(\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl})$, 5% (W/V)

称取 5 g 盐酸羟胺溶解于 100 ml 水中。

5.12 碘溶液, 0.05 mol/L

称取 12.7 g 碘片 (I_2), 加到含有 25 g 的碘化钾 (KI) 的少量水中, 研磨稀释至 1 000 ml 水中。

5.13 丁二酮肟溶液 $[\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2]$, 5 g/L

称取 0.5 g 丁二酮肟溶解于 50 ml 氨水 (5.2) 中, 用水稀释至 100 ml

5.14 丁二酮肟乙醇溶液, 10 g/L

称取 1 g 丁二酮肟溶解于 100 ml 乙醇 (5.4) 中。

5.15 $\text{Na}_2\text{-EDTA}[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶液, 50 g/L

5.16 氨水溶液, 1+1

5.17 氨水溶液, 0.5 mol/L

5.18 盐酸溶液, 1 mol/L

5.19 氯化铵-氨水缓冲溶液

称取 16.9 g 氯化铵 (NH_4Cl), 加到 143 ml 氨水 (5.2) 中, 用水稀释至约 250 ml, 用 pH 计调至 $\text{pH}=10 \pm 0.2$, 贮存于聚乙烯塑料瓶中, 4℃下保存。

5.20 镍标准贮备液, 1 000 mg/L, 准确称取镍 (含量 99.9% 以上), 0.100 0 ± 0.000 1 g 溶解在 10 ml 硝酸溶液 (5.7) 中, 加热蒸发至近干, 冷却后加 2 ml 硝酸溶液 (5.6) 溶解, 转移到 100 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

5.21 镍标准使用溶液, 20.0 mg/L

取 10.0 ml 镍标准贮备液 (5.20) 于 500 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

5.22 酚酞乙醇溶液, 1 g/L:

称取 0.1 g 酚酞, 溶解于 100 ml 乙醇 (5.4) 中。

6 实验室常用仪器及仪器

6.1 烟尘采样器

6.2 总悬浮颗粒物采样器

6.3 过氯乙烯滤膜和玻动纤维滤筒

7 样品的采集和保存

7.1 样品的采集

7.1.1 无组织排放

采样时间及采样监控点位置的确定, 按照 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》附录 C 规定进行, 操作步骤按 GB/T 15432—1995《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》进行采样

7.1.2 有组织排放

采样点位的布设及操作步骤按 GB/T 16157—1996《固定污染源排气中颗粒物的测定和大气污染物采样方法》中的有关规定进行。

采样频次和时间, 按 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》有关规定进行。

7.2 样品的保存

采样结束后, 将滤筒或滤膜取出, 编号后放入干燥洁净的器皿中, 并按采样的要求, 做好记录。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的绘制

取6个125 ml梨形分液漏斗依次加入镍标准使用溶液(5.21) 0, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 ml, 加入5 ml水, 然后加入2 ml丁二酮肟乙醇溶液(5.14), 2 ml柠檬酸铵溶液(5.9), 1 ml盐酸羟胺溶液(5.11), 摇匀。加2滴酚酞溶液(5.22), 加入2 ml氨水溶液(5.16), 摇匀, 使溶液呈粉红色, 再加入1 ml氯化铵-氨水缓冲溶液(5.19), 加水15 ml, 使总体积至30 ml, 摇匀。

用15 ml正丁醇(5.5)萃取2 min, 静止分层后, 弃去水相。

用15 ml氨水溶液(5.17)振摇30 s, 弃去水相。

加入5.0 ml盐酸溶液(5.18)振摇2 min, 静置分层后, 将水相完全转入25 ml容量瓶中, 再用5 ml水洗涤有机相一次, 合并水相。

在容量瓶中加入氢氧化钠溶液(5.8)约2 ml使溶液呈中性, 加入0.5 ml柠檬酸溶液(5.10)摇匀。加入2 ml碘溶液(5.12), 加水约至20 ml, 摇匀, 加2 ml丁二酮肟溶液(5.13), 摇匀, 加2 ml Na₂-EDTA溶液(5.15), 加水至标线, 摇匀。放置5 min。

在440 nm波长下, 用1 cm比色皿, 10 min内, 以试剂空白作参比, 测定吸收液, 以吸光度对镍含量(μg)绘制校准曲线。

8.2 样品的测定

滤筒样品: 将滤筒剪碎, 置于150 ml锥形瓶中, 用少量水润湿, 加30 ml硝酸(5.1)和5 ml高氯酸(5.3)(以酸液浸过样品为宜, 不足加入硝酸), 瓶口插入一短颈玻璃漏斗, 在电热板上加热至沸腾, 蒸至近干时取下冷却, 再加10 ml硝酸(5.1)继续加热至溶液颜色变浅, 颗粒物样品呈灰白色(如果没有处理好, 加入硝酸继续加热至颗粒物呈灰白色), 直到样品溶液至近干, 稍冷。加少量水过滤, 每次转移洗涤液时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净。浓缩滤液至近干, 冷却后, 定量转移到25 ml容量瓶中, 再用水稀释至刻度, 此溶液即为试样溶液。

滤膜样品: 将滤膜剪碎, 置于100 ml锥形瓶中, 加15 ml硝酸(5.1)浸泡过夜。再加2 ml高氯酸(5.3), 瓶口插入一短颈玻璃漏斗, 其它步骤同滤筒的处理方法, 所用酸量均减半。

8.3 空白溶液的制备

取同批号等面积空白滤膜或同批号空白滤筒(每种至少两个), 按8.2的操作步骤, 制备空白溶液。

8.4 样品的测定

取适量样品溶液和空白溶液, 按校准曲线绘制步骤进行萃取显色, 测定吸光度值。

9 计算和结果表示

9.1 根据样品显色溶液的吸光度值从相应的校准曲线上查出或用相应的回归方程计算出样品显色液中的镍含量(W , μg)。

9.2 无组织排放镍含量的计算

$$c(\text{Ni}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \times \frac{S_{\text{t}}}{S_{\text{a}}}$$

式中: W ——测定时所取样品溶液中镍的含量, μg;

W_0 ——空白滤膜中镍的含量, μg;

V_{t} ——样品溶液总体积, ml;

V_{a} ——测定时所取样品溶液体积, ml;

S_{t} ——样品滤膜总面积, cm²;

S_{a} ——测定时所取样品滤膜面积, cm²;

V_{nd} ——标准状态下的采样体积, m³。

9.3 有组织排放镍含量的计算

$$c(\text{Ni}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}}$$

式中: W ——测定时所取样品中镍含量, μg;

HJ/T 63.3—2001

W_0 ——空白滤筒溶液中镍的含量, μg ;

V_t ——样品溶液总体积, ml;

V_a ——测定时所取样品溶液体积, ml;

V_{nd} ——标准状态下废气的采样体积, m^3 。

9.4 排放速率的计算

根据 GB 16279—1996《大气污染物综合排放标准》有关条款, 确定排放速率。

10 精密度和准确度

五个实验室分析含 $53\mu\text{g/g}$ 及 $254\mu\text{g/g}$ 镍的统一样品。

10.1 精密度

10.1.1 重复性

在单个实验室内, 进行六次测定重复性相对标准偏差分别为 2.8% 及 1.1%。

10.1.2 再现性

在五个实验室内, 各进行六次测定, 相对标准偏差分别为 4.8% 及 3.0%。

10.2 准确度

相对误差为 3.2% 及 7.0%, 加标回收率分别为 84.4%~95%。

11 说明

11.1 加入碘溶液后, 必须加水至约 20 ml 摇匀, 否则加入丁二酮肟后不能正常显色。

11.2 必须在加入丁二酮肟溶液并摇匀后, 再加入 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液, 否则将不能正常显色。

11.3 用氢氧化钠溶液中和样品呈中性后, 应立即加入柠檬酸铵溶液, 因样品在中性介质中不稳定。

11.4 有组织排放污染物滤筒采集的样品消解时, 加热回流时间最多不能超过 16h, 否则滤筒在酸液中泡糟, 消解时易出现爆沸现象。