

ICS 13.030.01

CCS Z 04

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

# 化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量 测定方法

Determination methods for phosphite and total phosphorus in

spend electroless nickel-plating baths

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、格林美股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、 、 、 。

本文件主要起草人： 。

# 化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法

**警告：**使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件规定了化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定的一般规定、测定方法。

本文件适用于化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定。化学镀镍废液中亚磷酸盐含量采用容量法测定；化学镀镍废液中总磷含量大于 5.0 %采用重量法测定，小于等于 5.0 %采用电感耦合等离子体发射光谱法测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 33057 废弃化学品取样制样方法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第 1 部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第 2 部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第 3 部分：试剂及制品的制备

HG/T 5207—2017 化学镀镍废液处理处置方法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**化学镀镍废液** spend electroless nickel-plating baths

也称化学镀镍老化液，是指在化学镀镍生产工艺过程中失去原有性能，不能够达到镀镍工艺要求的镀槽液。

[来源：HG/T 5207—2017, 3.1]

## 4 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中的三级水。试验中所用的杂质标准溶液、制剂和制品，在没有注明其他规定时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

## 5 测定方法

### 5.1 样品取样与保存

按照 GB/T 33057 的规定进行化学镀镍废液取样。收集所需体积不少于 250 mL，置于洁净聚乙烯瓶中，1 °C~5 °C 冷藏避光保存并尽快完成测定，最长保存时间不超过 14 d。

### 5.2 亚磷酸盐测定

#### 5.2.1 原理

在弱碱性溶液中，亚磷酸根能被过量的碘完全氧化为磷酸根，其中次磷酸根不被氧化而无干扰。过量的碘在弱酸性介质条件下，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液进行滴定定量。

#### 5.2.2 试剂或材料

5.2.2.1 氢氧化钠溶液：80 g/L。

5.2.2.2 盐酸溶液：1+1。

5.2.2.3 乙酸溶液：1+9。将 10 mL 36 % 乙酸与 90 mL 水混匀。

5.2.2.4 磷酸氢二钠—磷酸二氢钠缓冲溶液：pH≈7.1~7.5。称取 26.6 g 磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）与 7.5 g 磷酸二氢钠（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ）溶于水，稀释至 1000 mL 混匀，用酸度计检查其 pH；或将 75 mL 磷酸氢二钠溶液[ $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  约 0.25 mol/L]与 25 mL 磷酸二氢钠溶液[ $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$  约 0.25 mol/L]混匀，用酸度计检查其 pH。

5.2.2.5 碘标准溶液[ $c(1/2\text{I}_2) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ ]。

5.2.2.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液[ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ ]。

5.2.2.7 酚酞指示液（10 g/L）。

5.2.2.8 淀粉指示液（10 g/L）。

#### 5.2.3 仪器设备

酸式滴定管：25 mL 或 50 mL。

#### 5.2.4 试验溶液制备

准确移取5 mL化学镀镍废液于100 mL容量瓶中用水定容至刻度，混匀。此为试验溶液A。用于亚磷酸盐（容量法）与总磷含量（电感耦合等离子体发射光谱法）测定。

### 5.2.5 试验步骤

移取上述试验溶液A适量（以磷计的亚磷酸盐35 mg以内），置于500 mL碘量瓶中，加20 mL水，加一滴酚酞指示液（10 g/L），先用氢氧化钠溶液调至刚变色，再用盐酸溶液回调至变色刚好消失，加50 mL磷酸氢二钠—磷酸二氢钠缓冲溶液，用移液管加25 mL碘标准溶液 $[c(1/2I_2) \approx 0.1 \text{ mol/L}]$ ，盖好瓶塞，水封，缓慢摇匀，于20℃以下，暗处存放30 min。然后加入20 mL乙酸溶液，用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(Na_2S_2O_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液呈浅黄色，加入2 mL淀粉指示液（10 g/L），继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。

同时同样做空白试验。空白试验除不加试样外，其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验相同。

### 5.2.6 试验数据处理

亚磷酸盐含量以磷（P）的质量浓度  $\rho_1$  计，以 mg/L 表示，按式（1）计算：

$$\rho_1 = \frac{(V_0 - V)cM}{V_1 \times (5/100)} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$V_0$ ——滴定空白试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

$V$ ——滴定试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

$c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

$V_1$ ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

$M$ ——亚磷酸盐 (1/2 P)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=15.487$ ）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于15 %。

## 5.3 总磷含量测定（重量法）

### 5.3.1 原理

硝酸介质中，试验溶液中磷酸根离子与喹钼柠酮生成磷钼酸喹啉沉淀，经过滤、烘干、称量后确定总磷的含量。

### 5.3.2 试剂或材料

#### 5.3.2.1 硝酸。

#### 5.3.2.2 高氯酸。

5.3.2.3 硝酸溶液：1+1。

5.3.2.4 喹钼柠酮溶液。

### 5.3.3 仪器设备

5.3.3.1 电加热炉。

5.3.3.2 电热恒温干燥箱：温度可控制在  $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.3.3 玻璃砂坩埚：孔径  $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 。

### 5.3.4 试验溶液制备

准确移取5 mL化学镀镍废液，置于100 mL锥形瓶中，加入5 mL硝酸，在通风橱内电热板上缓慢加热至剩余1 mL~2 mL，稍冷后加入5 mL硝酸、3 mL高氯酸，于 $180^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 电热板上缓慢加热至冒白烟，在锥形瓶上加小漏斗或调节电热板温度，使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态，直至剩下1 mL~2 mL，取下冷却，加20 mL水，2 mL硝酸，温热溶解。冷却后将试样转移至100 mL容量瓶中，以水定容至刻度，混匀。此为试验溶液B。

同时同样制备空白试验溶液。

### 5.3.5 试验步骤

准确移取适量上述试验溶液B（总磷含量 $4.5\ \text{mg} \sim 8.5\ \text{mg}$ ），置于500 mL烧杯中，加10 mL硝酸溶液，用水稀释至100 mL。盖上表面皿，在电加热炉上加热至沸，取下烧杯，加入35 mL喹钼柠酮溶液，盖上表面皿，在电热板上煮沸1min（或置于近沸水浴中保温至沉淀分层），取出烧杯，用少量水冲洗表面皿，冷却至室温。用预先在 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱内干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤，先将上层清液过滤，后以倾泄法用洗瓶冲洗沉淀3次~4次（每次用水约25 mL）。最后将沉淀全部转移至玻璃砂坩埚中，再用水洗涤沉淀4次。将沉淀连同玻璃砂坩埚置于 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱内，待温度达到 $180^{\circ}\text{C}$ 后计时，干燥45 min，取出稍冷后，置于干燥器内，冷却至室温，称量。

同时同样做空白试验。

### 5.3.6 试验数据处理

总磷含量以磷（P）的质量浓度以 $\rho_2$ 计，以mg/L表示，按公式（2）计算：

$$\rho_2 = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.0140 \times 10^3}{V_2 \times (5/100)} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$m_1$ ——试验溶液中生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克（g）；

$m_0$ ——空白试验溶液中生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克（g）；

$V_2$ ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

0.0140——磷钼酸喹啉算为磷的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于15 %。

## 5.4 总磷含量测定（电感耦合等离子体发射光谱法）

### 5.4.1 原理

试验溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气带入等离子体内，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，并辐射出特征谱线，通过确定这种特征辐射的波长及相对强度，用工作曲线法测定磷元素含量。

### 5.4.2 试剂或材料

5.4.2.1 硝酸：优级纯。

5.4.2.2 磷（P）标准溶液：1000 mg/L。

5.4.2.3 水：符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

### 5.4.3 仪器设备

5.4.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.4.3.2 电热板：温度能控制在 180 °C～200 °C。

### 5.4.3.3 工作曲线绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL 磷（P）标准溶液，分别置于一系列 100 mL 容量瓶中，加 2 mL 硝酸，用水定容至刻度，混匀。

调整电感耦合等离子体发射光谱仪至最佳工作条件，将上述系列溶液由低浓度到高浓度依次导入电感耦合等离子体发射光谱仪，测定待测元素的发射光谱强度。分析谱线波长见附录 A。以标准溶液中待测元素的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应待测元素的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

### 5.4.3.4 试验步骤

准确移取适量试验溶 A，按照工作曲线绘制条件用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素发射强度值，若测试光谱强度超出工作曲线范围，则应对试样溶液进行适当稀释，并保持酸度与稀释前一致。在工作曲线上分别查出试验溶液中待测元素的质量浓度。

同时同样做空白试验。

### 5.4.4 试验数据处理

总磷含量以磷（P）的质量浓度以  $\rho_2$  计，以 mg/L 表示，按式（3）计算：

$$\rho_2 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 100}{V_3 \times (10/100)} \times k \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中磷的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中磷的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V_3$ ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$k$ ——稀释倍数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 15 %。



附 录 A  
(资料性)  
参考仪器工作条件

使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素磷（P）含量的分析谱线波长见表A. 1。

表 A. 1 分析谱线波长

元素名称	波长（nm）
磷（P）	178.222（优选）
	177.434
	213.618