

《化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法》

行业标准编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1 任务来源

根据国家工业和信息化部文件“工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知 工信厅科函〔2022〕312 号”要求，全国废弃化学品处置标准化技术委员会将于 2022 年底完成《化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法》行业标准的制定工作，计划编号：2022-2018T-HG，本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会归口。

2 主要工作过程

2.1 标准方案会

全国废弃化学品处置标准化技术委员会接到上级部门下达的制定《化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法》行业标准计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关质检单位发函，广泛征求对制定标准工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

2023 年 3 月 12 日全国废弃化学品处置标准化技术委员会在云南昆明召开标准制修订方案会，会上起草小组成员就目前的草案稿，提出以下意见及建议：总磷含量测定 ICP 方法测定范围为总磷含量 $<5\%$ ，喹钼柠酮重量法测定范围为 $\geq 5\%$ ；亚磷酸盐测定方法中确定取样量，是否需要 10 倍稀释后测定；亚磷酸盐测定方法中的 20°C 要求要核实，是否实验室温度即可，并且核实实验室温度的要求范围；亚磷酸盐测定方法中的缓冲溶液确定，尽量采用 HG/T 3696 中的现成的缓冲溶液，目前的缓冲溶液浓度较高，需要进行试验来确定缓冲溶液的浓度；亚磷酸盐测定方法数据的质量控制控制相对差值为 10%；总磷测定方法的选择上，要进行 5% 左右含量的测定对比，确定方法的差距，试验要能说明在 5% 附近两个方法差距不大；总磷测定的两个方法希望能在章节中予以区分；ICP 方法中去掉铜、铁标液的描述；ICP 方法可以取样稀释后直接测定，不再酸化处理，硝酸-高氯酸消解方法写到重量法中；ICP 测定波长选用 177nm 或 178nm 的次灵敏线，减少干扰；测定试验结果放到编制说明中去。镀镍废液中的主要杂质为钠、镍、硫，稀释后基本上对测定磷含量的干扰不大；核实重量法的取样量以及稀释倍数；附录 A 不再保留，干扰的消除参照通则即可。

2 主要参与单位和工作组成员及所做工作

本文件起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、厦门市蓝恒环保有限公司、华东师范大学、江西核工业环境保护中心有限公司、浙江水知音检测有限公司、中海油天津化工研究院设计院有限公司。

中海油天津院主要负责标准制定工作总体协调及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、试验方案制定、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位主要负责提出试验方案、征集试验样品、开展试验方法验证和数据统

计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

二、标准编制原则、解决的主要问题和主要内容的论据

1 编制原则

- 1) 积极采用国际和国外先进标准的原则；
- 2) 有利于促进技术进步，提高检验质量的原则；
- 3) 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4) 符合用户的需要，保护消费者利益、促进资源综合利用的原则；
- 5) 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

2 主要解决的问题

化学镀又称为无电解镀，或自催化电镀，是一种无需外加电流即可将金属镍镀在镀件表面的技术，被广泛的用于电子、石油、计算机和汽车等领域。中国的化学镀镍工业近几年的发展十分迅速，国内的化学镀镍市场总规模超过 300 亿元，并且以每年 10%~15%的速度发展。

化学镀镍镀液组成非常复杂，主要成分包括：镍盐、将镍离子还原到镀件表面的次磷酸盐、维持镀液稳定性的有机络合剂、稳定剂，促进剂，光亮剂等。目前化学镀镍液一般使用寿命为 6~8 个周期，随着化学镀时间的不断延长，镀液中的次磷酸根转化为亚磷酸根离子，亚磷酸根等副产物达到一定浓度时，镀层的沉积受到影响，导致废弃，形成化学镀镍废液。化学镀镍废液中含有大量难降解有机污染物和无机盐，其中的镍元素含量 2g/L~10 g/L，少量约 10 g/L~30 g/L 次磷酸根和大量约 200 g/L 亚磷酸根离子等。

我国磷矿资源储量丰富，但高品位磷矿储量低，磷矿富矿资源可供开采的部分仅够供应十年左右，所以磷矿资源已经被我国定性为战略性资源。随着新能源汽车等新兴产业的发展，磷酸铁锂等产品价格水涨船高，企业回收磷资源，具有了可观的经济效益。

化学镀镍废液的处理处置方法也在原有基础上进行了改进，由单一的回收高价值镍元素，向综合回收有价元素的方向发展；在原有基础上化学镀镍液循环回用的技术也有了长足发展。

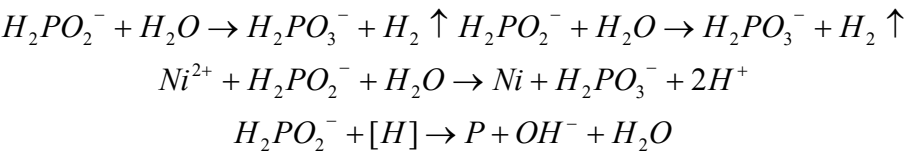
化学镀镍废液中的磷元素含量高达 200g/L 以上，如回收为磷酸铁盐，年回收量将超过 10 万吨，市场价值超过 30 亿元。化学镀镍废液的综合处理中，需要对废液中主要成分亚磷酸盐与总磷含量进行分析，用以指导回收利用生产工艺设计与运行。化学镀镍废液循环回用过程中更要检测循环镀液中亚磷酸盐的含量，用于监控循环镀液的品质与处理效果，制定《化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法》标准十分必要。

3 行业概况

(1) 化学镀镍原理

目前广泛采用的以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀镍液在施镀过程中发生的化学反应是三个相互竞争的氧化-还原反应：具有催化活性表面和足够能量条件下，水溶液中的次亚磷酸根开始脱氢，释放氢原子，同时被氧化成亚磷酸根；金属表面吸附初生态原子氢，同时被活化，镀液中的镍离子吸收氢释放的电子被还原为镍，在镀件表面沉积；催化金属表面的初生态原子氢催化分解次磷酸根，产生亚磷酸根和分子态氢，同时，使得次磷酸根还原为磷；

磷镍共沉淀，生成合金层。



化学镀镍液长时间施镀后，镍盐、次亚磷酸盐等有效成分被消耗，亚磷酸根、次亚磷酸盐阳离子等副产物逐渐增加，达到一定浓度时会影响到镍、磷的沉积，使得施镀的速度降低，质量下降，此时镀镍液已经老化，成为化学镀镍废液。

(2) 化学镀镍液分类

化学镀镍液的种类按 pH 不同可分为酸性镀液、碱性镀液，一般酸性镀液的 pH 在 4~6，碱性镀液的 pH 一般大于 8；按照镀层磷含量又可分为高磷镀液，中磷镀液和低磷镀液，高磷镀液的含磷量为 9~12%，主要用于计算机硬盘的底镀层、电子仪器防电磁波干扰的屏蔽等，中磷镀液的含磷量为 5~8%，此类镀液在工业中应用最为广泛；低磷镀液的含磷量为 1~4%，此类镀液所得到的镀层硬度高、耐磨，在碱性介质中有良好的耐腐蚀性能。

(3) 化学镀镍液主要成分

化学镀镍液的组分多种多样，主盐的作用为提供镍离子，如 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ；还原剂的作用是提供还原镍离子所需电子，主要用还原剂为次磷酸盐；络合剂，其主要作用为与镍离子形成稳定的络合剂，防止镍离子与其他的阴离子生成沉淀，使镀液失效，有效提高沉积速度，提高镀层溶液的 pH 范围以及改善镀层质量，络合剂一般情况下不参与反应；缓冲剂的作用为维持镀液 pH 值，防止化学镀镍过程中的 pH 值下降，通常用的缓冲剂为 NaAc；其他成分有为了降低镀层孔隙率而加入的表面活性剂，为了使镀件表面光亮、美观的光亮剂等。

典型的化学镀镍溶液主要成分参照《化学镀镍溶液分析方法》（QJ/Z170-86）中的表述，如表 1：

表 1 化学镀镍溶液配方

类别	成分	浓度（g/L）
配方一	硫酸镍	20~25
	次亚磷酸钠	15~20
	柠檬酸钠	10~15
	醋酸钠	10~15
配方二	硫酸镍	20~25
	次亚磷酸钠	10~20
	乳酸	20~25
	硼酸	15~20

(4) 化学镀镍废液现状

目前，化学镀镍工艺大多采用以次磷酸钠为还原剂的镀液，化学镀镍过程中溶液生成的亚磷酸钠是导致化学镀镍溶液老化失效的重要原因。当化学镀镍溶液中的亚磷酸钠达到一定质量浓度时，将与镍离子反应生成亚磷酸镍，导致镀层表面光亮度下降并生成麻点，因此，

不得不经常更新化学镀镍溶液。牵头单位对多个批次的化学镀镍废液检测结果如下：

表 2 收集化学镀镍废液基础检测数据

序号	测试相关元素含量数据（mg/L）		
	铜（Cu）	镍（Ni）	磷（P）
公司 1	1.268	3186.6	20994.0
公司 2	0.244	4940.8	17851.0
公司 3	0.281	23.2	---
公司 4	9.141	2194.8	8486.5
公司 5	1.887	889.6	162.8
公司 6	未检出	4689.2	57054.0
公司 7	911.53	798.9	579.6
公司 8	9.293	4905.8	47263.0
	2086.0	39145.0	7973.1
公司 9	2.614	4339.5	26133.0
公司 10	1.753	1912.8	13017.0



图 1 化学镀镍废液样品

4 标准主要内容及依据

4.1 适用范围

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。

4.2 术语与定义

根据标准内容要求，把“化学镀镍废液”作为术语，规范了术语的内容。

4.3 一般规定

试验中用到的试剂要求使用低空白试剂，没有特殊要求的，规定使用分析纯试剂以及三级水。

4.4 测定方法

(1) 亚磷酸盐

亚磷酸盐以及总磷的测定常用方法为碘量法和重量法，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。

目前亚磷酸根的测定基本上采用的容量法，本次测定采用此方法，调节试验溶液pH后按照容量法进行测定，并进行了验证。

(2) 总磷

总磷含量根据磷元素含量的高低，采用电感耦合等离子体发射光谱法与重量法。

总磷测定先对试验溶液进行处理：准确移取10 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 °C~200 °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。

重量法：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。

上述方法均为亚磷酸盐测定和总磷测定的经典方法。不再对方法的原理进行验证，主要验证实验过程中存在的其他干扰因素。

4.5 废液样品保存

废液样品的采集与保存拟按照 G/T33057 的要求进行，包括推荐的采样容器、采集或保存方法、保存期限、采样量等。样品应尽快分析。

4.6 质量控制

(1) 空白试验

每批次样品分析时应同时同样进行空白试验，空白试验测定结果应满足分析方法中的要求，一般应低于方法检出限。对出现空白值明显偏高时，应仔细检查原因，以消除空白值偏高的因素。

(2) 精密度控制

平行样的相对偏差不得超过 $\pm 10\%$ （定量下限以上）。

(3) 准确度控制

加标回收率应控制在 80%~120%。

三、主要试验情况分析

标准制定过程中，就实际试验中发现的问题提出了解决方案，并以此完善了标准内容。

3.1 亚磷酸盐含量测定碱及乙酸用量

参照《化学镀镍溶液分析方法》QJ/Z 170-1986 中方法，在碱性条件下，加入过量碘标准溶液与亚磷酸盐反应，然后用硫代硫酸钠标液滴定过量碘。

5%碳酸氢钠用量为 25mL，对应碳酸氢钠摩尔数为 0.01488 mol。加入过量碘的摩尔数：0.0025mol。而根据下述反应方程： $\text{NaHCO}_3 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_3 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaI} + \text{CO}_2$ ，碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）与碘（ I_2 ）为 1:1 反应关系，实际加入的碳酸氢钠量与反应消耗碳酸氢钠量之比约为 6 倍。标准中，缓冲溶液用量为 50mL，其中磷酸氢二钠摩尔数 0.00936mol。加入过量碘的摩尔数 0.0025mol。根据下述反应方程： $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaI}$ ，磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ）与碘（ I_2 ）为 1:1 反应关系，实际加入的磷酸氢二钠量与反应消耗磷酸氢二钠量之比约为 4 倍。

上述分析说明，碱的用量与相当化学计量之比 4~6 倍为合适范围。

3.2 试验溶液中和到弱酸性

标准中，50mL 缓冲溶液用量相当 OH^- 摩尔数为 0.009369mol，减去与碘反应的摩尔数：0.0025mol 剩余 OH^- ：0.006869mol。加入乙酸（1+9）20mL，相当 H^+ 摩尔数为：0.01199mol > 剩余 OH^- ：0.006869mol，相当中和后剩余 0.005121mol HAc，确保碘量法滴定时的微酸性条件。

3.3 亚磷酸盐含量测定时试样量改变引起 pH 值变化趋势

- 1) 于 250mL 高型烧杯中加入 20ml 水，放置在磁力搅拌器上搅拌，加入一滴酚酞指示液，先用氢氧化钠溶液调至刚变色，再用盐酸回调至颜色刚消失，测定初始读数 $\text{pH}=2.92$;
 - 2) 加 50mL 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲溶液后，读数 $\text{pH}=7.09$;
 - 3) 加入 0.5mL 化学镀镍废液（亚磷酸盐以磷计约 16000mg/L）后，读数 $\text{pH}=6.99$;
 - 4) 加入 25mL 碘标准溶液（0.1mol/L）后，读数 $\text{pH}=7.07$;
 - 5) 加入 0.5mL 化学镀镍废液后，读数 $\text{pH}=7.00$;
 - 6) 加入 0.5mL 化学镀镍废液后，读数 $\text{pH}=6.91$;
 - 7) 加入 0.5mL 化学镀镍废液后，读数 $\text{pH}=6.81$;
 - 8) 加入 0.5mL 化学镀镍废液后，读数 $\text{pH}=6.72$ ；（注：此步骤碘标液接近被消耗完全）
 - 9) 加入 0.5mL 化学镀镍废液后，读数 $\text{pH}=6.63$;
 - 10) 加入 0.5mL 化学镀镍废液后，读数 $\text{pH}=6.54$;
 - 11) 加入 10mL 乙酸溶液（1+9）后，读数 $\text{pH}=4.52$;
 - 12) 加入 10mL 乙酸溶液（1+9）后，读数 $\text{pH}=3.85$;
- 注：水溶液温度 23.5℃。

3.4 次磷酸根干扰试验

通过采用次亚磷酸钠与五水亚磷酸二钠纯试剂混合试验，验证测定亚磷酸方法是稳定的，且不受来自次磷酸盐干扰。

表 3 亚磷酸盐根测定

试剂名称	分子式	分子量	纯度	试样量, g	定容体积, mL	总磷浓度, mg/L	10mL 中磷, mg	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液体积, mL	回测浓度, mg/L	验证纯度
------	-----	-----	----	--------	----------	------------	-------------	--	------------	------

五水亚磷酸二钠	H ₁₁ Na ₂ O ₈ P	216.0358	≥ 98%	1.4381	100	2062	20.6	11.7	2038	98.8%
五水亚磷酸二钠	H ₁₁ Na ₂ O ₈ P	216.0358	≥ 98%	1.4381	100	2062	20.6	11.71	2036	98.8%
固体亚磷酸	H ₃ PO ₃	81.9958	99%	0.5409	100	2043	20.4	11.9	2006	98.2%
固体亚磷酸	H ₃ PO ₃	81.9958	99%	0.5409	100	2043	20.4	11.91	2004	98.1%
次亚磷酸钠与五水亚磷酸二钠混合	NaH ₂ PO ₂	87.9782	99%	0.3909	100	1376	13.8	15.98	1346	98.5%
	H ₁₁ Na ₂ O ₈ P	216.0358	≥ 98%	0.9524	100	1365	13.7	15.95	1350	98.9%

3.5 ICP 方法条件选择

使用 ICP 方法测定总磷条件试验如下：

表 4 ICP 方法测定总磷条件

元素/浓度	P 177.434 nm mg/L	P 178.222 nm mg/L	P 185.878 nm mg/L	P 213.618 nm mg/L	P 214.914 nm mg/L
1	0	0	0	0	0
2	19.6	19.6	19.6	19.6	19.6
3	49	49	49	49	49
4	98	98	98	98	98
5	196.1	196.1	196.1	196.1	196.1
6	294.1	294.1	294.1	294.1	294.1
元素/强度	P 177.434 nm c/s	P 178.222 nm c/s	P 185.878 nm c/s	P 213.618 nm c/s	P 214.914 nm c/s
1	17.261	11	11.08	52.378	19.95
2	3476.35	1470.94	2785.42	12487.377	2055.53
3	8276.175	3527.49	6723.3	30220.902	4974.66
4	16190.696	6932.39	13321.02	59706.001	9896.33
5	30771.511	13357.98	26227.29	117539.7	19454.02
6	46003.684	20264.66	40378.1	182051.676	30214.19
曲线方程	y=157.3694923 8*x+17.260879 27	y=68.83076054 *x+11.0031641 6	y=136.1635526 9*x+11.078968 47	y=612.5950071 2*x+52.378141 95	y=101.5129928 3*x+19.948959 80
标准曲线点数：n	6	6	6	6	6
相关系数	0.9998	0.99991	0.9999	0.9998	0.9998
斜率	157.4	68.8	136.2	612.6	101.5
截距	17.3	11.0	11.1	52.4	19.9
\bar{X}	109.467	109.467	109.467	109.467	109.467
s	3.66E+02	1.17E+02	2.92E+02	1.61E+03	2.91E+02
t	0.080	0.159	0.064	0.055	0.116
T	2.776	2.776	2.776	2.776	2.776
截距检验判定	因 t<T，截距	因 t<T，截距	因 t<T，截距	因 t<T，截距	因 t<T，截距

	a与0无显著性 差异，截距检 验通过	a与0无显著性 差异，截距检 验通过	a与0无显著性 差异，截距检 验通过	a与0无显著性 差异，截距检 验通过	a与0无显著性 差异，截距检 验通过
--	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

3.6 试验验证情况

其他试验验证见附件 1：试验报告。

四、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

标准不涉及专利。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

目前国内外暂未有针对化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量分析的专门标准方法。本标准适用于化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定，方法检出限：亚磷酸盐 0.08g/L、总磷 0.0008g/L。按照标准中方法进行试验验证，元素回收率达到 90%-110%，满足工业应用要求。本标准的制定将进一步完善现有标准体系，为废弃化学品处置废液的达标排放提供检测依据。

六、标准水平分析

本标准根据化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量分析方法实际情况进行制定。方法全面，测定速度快，可操作性强，已经在相关领域中得到广泛应用。综合分析，本标准为国内先进水平。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

目前国内外查阅到的相关标准如下：

HG/T 2339-2005 二盐基亚磷酸铅

HG /T 5207-2017 化学镀镍废液处理处置方法

GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB/T 23843-2009 无机化工产品中五氧化二磷含量测定的通用方法

QJ/Z 170-1986 化学镀镍溶液分析方法

参考以上标准对镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量进行测定，化处标委归口的《化学镀镍废液处理处置方法》（HG /T 5207-2017）标准已经发布多年，本项目作为该项目的配套分析方法使用，该标准制定也将进一步完善全国废弃化学品处置标准化技术委员会现有标准体系。

本标准的制定与上述标准不存在交叉，与现有标准，尤其是强制性标准是协调一致的。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧。

九、标准性质的建议说明；

本标准为推荐性化工行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议尽快实施。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项。

无。

《化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法》行业标准起草小组

2023 年 12 月 20 日

附件 1

**《化学镀镍废液中亚磷酸盐与总磷含量测定方法》
化工行业标准**

方法验证实验报告

2023.5

1 实验室及试验人员情况简介：

附表 1 参加试验验证人员情况登记表

实验室名称	试验人员姓名	性别	年龄	职称	所学专业
深圳市艾科尔特检测有限公司	彭义华	男	49	高工	精细化工
	叶嘉盛	男	27	助工	大专

2 仪器

附表 2 使用仪器及材料情况登记表

仪器及材料名称	规格型号	仪器出厂编号（或固定资产编号）	性能情况（检定、校准状态、量程、灵敏度等）	备注
电感耦合等离子体发射光谱仪	5110VDV	MY19031017 / JCSB184	元素微量分析（0.01~1）%	安捷伦
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9240A	1607699 / JCSB108	室温+10~200℃，U=±1℃	上海精宏
电子天平	AE200	SNR 1222251085 / JCSB010	0~200g，0.1mg	梅特勒-托利多
酸式滴定管	50ml，A 级	202201	容量允许误差±0.05mL	天玻
实验电热板	HT-300	193444 / JCSB194	20~370℃，±1℃	格丹纳
玻璃坩埚式滤器	G4 号，容积为 30mL，滤片孔径 2~4 μm			

3 试剂

附表 3 使用试剂（溶剂）登记表

试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	纯度	备注
氢氧化钠	国药	AR500g 批号 20201127	≥96.0%	NaOH，M40.0，CAS1310-73-2
盐酸	国药	GR500mL，批号 20210902	36.0~38.0%	HCl，M36.46，CAS 7647-01-0
乙酸（冰醋酸）	国药	AR500mL，批号 20200918	≥99.5%	C ₂ H ₄ O ₂ ，M60.05，CAS64-19-7
无水磷酸氢二钠	西亚试剂	AR500g，批号 2019-03-17	99%	Na ₂ HPO ₄ ，M141.96，CAS7558-79-4
无水磷酸二氢钠	麦克林	AR500g，批号 C14920589	99.0%	NaH ₂ PO ₄ ，M119.98，CAS7558-80-7
碘	西陇科学	AR25g，批号 190330	≥99.8%	I ₂ ，M126.9，CAS7553-56-2。按 HG/T 3696.1 配制碘溶液：c(1/2I ₂)≈0.1mol/L
硫代硫酸钠	国药	AR500g，批号 20211018	≥99.0%	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O，M248.18，CAS10102-17-7。按 HG/T 3696.1 配制硫代硫酸钠标准滴定溶液：c(Na ₂ S ₂ O ₃)≈0.1mol/L
酚酞	国药	指示剂，25g	68.0~75%	按 HG/T 3696.3 配制酚酞指示液：10g/L
淀粉	西亚试剂	AR500g，批号 20210306	99%	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ，CAS9005-84-9。按 HG/T 3696.3 配制淀粉指示剂：10g/L
硝酸	国药	AR500mL 批号 20211109	65~68%	HNO ₃ ，M63.01，CAS7697-37-2
高氯酸	阿拉丁	GR500mL，批号	70.0~72.0%	HC10 ₄ ，M100.46，CAS7601-90-3

试剂（溶剂） 名称	生产厂家	规格	纯度	备注
		P112072		
磷酸二氢钾	江苏永华精细 化学品	基准试剂 PT, 批号 20120428	≥99.5%	KH ₂ PO ₄ , M136.09, CAS778-77-0, 按 HG/T 3696.2 配制(磷单元素标准贮 备液)
三氧化二钇	国药	高纯试剂, 4N, 10g, 批号 F20060314	高纯试剂	Y ₂ O ₃ , M 225.8099, CAS1314-36-9, 按 HG/T 3696.2 配制内标钇
液氩	空气化工		≥99.99%	Ar
硫酸	国药	AR500mL 批号 20210517	95~98%	H ₂ SO ₄ , M98.08, CAS7664-93-9
钼酸铵	上海凌峰	AR500g, 批号 20120608	≥99.0%	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O, M1235.86, CAS12054-85-2
一水合柠檬 酸	国药	AR500g 批号:20171212	≥99.5%	C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O, M210.14, CAS: 5949-29-1
喹啉	上海凌峰	AR500g, 批号 070120	≥98%	C ₉ H ₇ N, M129.15, CAS12054-85-2
次亚磷酸钠	西亚试剂	AR500g, 批号 20221119	99%	NaH ₂ PO ₂ , M87.98, CAS7681-53-0
五水亚磷酸 二钠	安谱	500g, 批号 CFEQ-9-700772-0500	≥98%	H ₁₁ Na ₂ O ₈ P, M216.04, CAS13517-23-2
固体亚磷酸	麦克林	AR500g, 批号 C14354938	99%	H ₃ PO ₃ , M82, CAS13598-36-2

4 分析步骤

4.1 亚磷酸盐测定

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。

4.2 总磷含量测定

重量法：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。

电感耦合等离子体发射光谱法：直接稀释后测定。

5 试验数据的处理

(1) 亚磷酸盐含量测定

鉴于亚磷酸盐测定方法为经典的碘量法，所以不再验证方法本身，验证实验注意滴定终点的判断与其他元素的干扰情况。

终点颜色判断：蓝色消失。

干扰情况：通过试验，次磷酸根在试验条件下不干扰。

附表 5 精密度验证

平行样品编号		试 样			
		1	2	3	备注
测定结果	1	7.23	1.624	4.16	

平行样品编号		试 样			
		1	2	3	备注
(mg/L) ×10 ⁴	2	7.23	1.61	4.15	
	3	7.18	1.60	4.12	
	4	7.32	1.61	4.14	
	5	7.27	1.63	4.20	
	6	7.26	1.63	4.16	
	7	7.14	1.61	4.13	
平均值 (mg/L) ×10 ⁴		7.23	1.61	4.15	
标准偏差 (mg/L) ×10 ⁴		540	115	251	
相对标准偏差 (%)		0.75%	0.71%	0.60%	

附表 6 加标回收率

平行号		实际样品					
		样品测定值			加标后测定值		
		1	2	3	1	2	3
测定结果 (mg/L) ×10 ⁴	1	7.23	1.62	4.16	1.05×10 ⁵	4.82	7.40
	2	7.23	1.61	4.15	1.05×10 ⁵	4.86	7.40
	3	7.18	1.60	4.12	1.05×10 ⁵	4.90	7.41
	4	7.32	1.61	4.14	1.06×10 ⁵	4.84	7.51
	5	7.27	1.63	4.20	1.05×10 ⁵	4.78	7.31
	6	7.26	1.63	4.16	1.07×10 ⁵	4.89	7.46
	7	7.14	1.61	4.13	1.06×10 ⁵	4.83	7.38
平均值 (mg/L) ×10 ⁴		7.23	1.61	4.15	1.05×10 ⁵	4.84	7.41
加标量 (mg/L)					32598	32598	32598
加标回收率 (%)					101.7%	99.1%	100.0%

化学镀镍废液中亚磷酸盐含量容量法测定精密度 0.60%~0.75%，加标回收率 99.1%~101.7%，次磷酸盐不干扰试验，方法可行。

(2) 重量法总磷测定

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。

按照实验步骤进行精密度试验。

附表 7 精密度验证

平行样品编号		试 样			
		1	2	3	备注
测定结果 (mg/L) ×10 ⁴	1	7.69	2.47	5.21	
	2	7.67	2.46	5.12	
	3	7.49	2.54	5.08	
	4	7.69	2.49	5.16	
	5	7.52	2.49	5.18	
	6	7.65	2.48	5.17	

平行样品编号		试 样			
		1	2	3	备注
	7	7.59	2.52	5.20	
平均值 (mg/L) ×10 ⁴		7.61	2.49	5.16	
标准偏差 (mg/L)		813.9	300.1	449.5	
相对标准偏差 (%)		1.1%	1.2%	0.9%	

化学镀镍废液中总磷含量重量法测定精密度 0.9%~1.2%，方法可行。

(3) ICP 仪器法总磷测定

方法检出限、测定下限试验数据（基于磷测定波长 178.222nm），以水为空白溶液，测试方法检出限。

附表 8 方法检出限、测定下限试验测定数据表

样品编号		样品 1（空白水）		
		空白 1	空白 2	仪器检出限
测定结果 (mg/L)	1	0.018015201	0.088332599	0.05
	2	0.124217718	0.076419321	
	3	0.086008057	0.134823441	
	4	0.050704074	0.12654226	
	5	0.133806454	0.122619595	
	6	0.107800639	0.111723304	
	7	0.099374174	0.126396976	
平均值 (mg/L)		0.088560903	0.112408214	--
标准偏差 (mg/L)		0.041275528	0.0218993	--
t 值		2.998	2.998	--
检出限 (mg/L)		0.2	0.07	--
测定下限 (mg/L)		0.8	0.28	--

附表 9 样品精密度测试数据

平行样品编号		试 样			
		浓度/含量 1	浓度/含量 2	浓度/含量 3	备注
测定结果 (mg/L)	1	77827.98	25759.68	53372.9	
	2	76666.47	25773.16	53835.29	
	3	77242.92	25649.74	53358.22	
	4	77257.63	25894.22	53677.3	
	5	78125.31	25846.15	53690.08	
	6	78014.71	25940.97	53851.46	
	7	77674.54	25725.6	54121.31	
平均值 (mg/L)		77544.22	25798.50	53700.94	
标准偏差 (mg/L)		478.075	93.598	251.612	
相对标准偏差 (%)		0.6%	0.4%	0.5%	

附表 10 加标测试数据

平行号		实际样品					
		样品测定值			加标后测定值		
		1	2	3	1	2	3
测定结果 (mg/L)	1	77827.98	25759.68	53372.9	110155.78	57984.1	88452.7
	2	76666.47	25773.16	53835.29	109823.05	58365.67	88737.65
	3	77242.92	25649.74	53358.22	110715.21	59234.92	89654.22
	4	77257.63	25894.22	53677.3	109821.86	59917.55	90956.49
	5	78125.31	25846.15	53690.08	109873.86	60159.37	90534.77
	6	78014.71	25940.97	53851.46	108609.18	59824.94	90518.04
	7	77674.54	25725.6	54121.31	109157.86	59409.68	90680.19
平均值 (mg/L)		77544.22	25798.50	53700.94	109736.69	59270.89	89933.44
加标量 (mg/L)		32598	32598	32598	32598	32598	32598
加标回收率 (%)					99%	103%	111%

化学镀镍废液中总磷含量 ICP-OES 法测定检出限 0.07~0.2mg/L，精密度 0.4%~0.6%，加标回收率 99%~111%，方法可行。