

ICS 71.040.40

CCS G 04

备案号：

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

废硫酸中钙、镁离子的测定方法

Determination of calcium and magnesium ions in waste sulfuric acid

(在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持文件一并附上)

(报批稿)

(本稿完成日期：2021.12)

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。

本文件由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会（SAC/TC63/SC7）归口。

本文件起草单位：中石化南京化工研究有限公司、深圳准诺检测有限公司、南京碧恒环保科技有限公司、南京科正化工产品质量检验中心有限公司、东莞市地天泰科技有限公司。

本文件主要起草人：钱春龙、唐菲菲、郭娟妮、纪罗军、陈锡威、叶红梅。

废硫酸中钙、镁离子的测定方法

警示——本文件中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，部分操作具有危险性。本文件并未揭示所有可能的安全问题，使用者应严格按照有关规定正确使用，并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本文件规定了废硫酸中钙离子（ Ca^{2+} ）、镁离子（ Mg^{2+} ）的测定方法。
本文件适用于硫酸应用于各种工艺后产生的废硫酸。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 一般规定

本文件中电感耦合等离子发射光谱仪和原子吸收分光光度计所用水为GB/T 6682中规定的二级水，在没有注明要求时，其他所用试剂和水均指分析纯试剂和GB/T 6682中规定的三级水；试验中所用杂质测定用标准溶液和所用制剂及制品的制备均按GB/T 602和 GB/T 603的规定制备。

5 样品

5.1 试料溶液的制备

5.1.1 试剂

5.1.1.1 硝酸：优级纯。

5.1.1.2 双氧水：30%。

5.1.1.3 盐酸溶液：1+1。

5.1.2 试验步骤

称取 1g 试样，精确至 0.0001g，置于 50mL 烧杯中，加入 8mL 硝酸和 2mL 双氧水，盖上表面皿，放在电炉上缓慢加热至近干，冷却后加入 10mL 盐酸溶液，加热至溶液清亮，待溶液冷却至室温后，将溶液转移至 250mL 容量瓶中（必要时干过滤），用水冲洗烧杯内壁及表面皿多次，将洗液一并移入容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，作为试料溶液。

6 电感耦合等离子体发射光谱仪法

6.1 原理

试料溶液中的钙、镁离子在电感耦合等离子体发射光源中原子化并激发至高能态，处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的电磁辐射，辐射强度与钙、镁离子浓度成正比。于波长 393.3nm 和 280.2nm 处测定试料溶液中的钙、镁离子的分析线信号强度，用工作曲线法定量。

6.2 试剂

6.2.1 盐酸溶液：1+1。

6.2.2 钙标准溶液：0.1mg/mL。

6.2.3 镁标准溶液：0.1mg/mL。

6.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.4 试验步骤

6.4.1 工作曲线的绘制

取六只 100mL 容量瓶，分别加入钙标准溶液 0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、5.00mL，镁标准溶液 0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、5.00mL，钙、镁标准溶液加入量可根据仪器性能情况作调整，在每个容量瓶中，各加 4mL 盐酸溶液（见 6.2.1），用水稀释至刻度，摇匀，对应标准溶液中钙离子的浓度分别为 0 μ g/mL、0.5 μ g/mL、1 μ g/mL、2 μ g/mL、3 μ g/mL、5 μ g/mL，镁离子的浓度分别为 0 μ g/mL、0.5 μ g/mL、1 μ g/mL、2 μ g/mL、3 μ g/mL、5 μ g/mL。

按仪器工作条件，以不加入钙、镁标准溶液的空白溶液调零，分别于波长 393.3nm 和 280.2nm 处测定溶液钙离子和镁离子分析线的发射强度。

以上述溶液中钙离子或镁离子的浓度（单位为微克每毫升）为横坐标，以钙、镁离子分析线的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

6.4.2 测定

根据曲线范围，量取一定量的试料溶液，按 6.4.1 中的规定测定试料溶液中钙、镁离子分析线的发射强度值，同时补充空白试验。

6.4.3 试验数据处理

以试料的发射强度值减去空白试验的发射强度值，根据所得发射强度值差，从工作曲线上查出被测溶液中钙、镁离子浓度。

钙离子（Ca²⁺）的质量分数 ω_1 或镁离子（Mg²⁺）的质量分数 ω_2 ，按式（1）计算：

$$\omega_1 \text{ 或 } \omega_2 = \frac{c \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ω_1 或 ω_2 ——钙离子 (Ca^{2+}) 或镁离子 (Mg^{2+}) 的质量分数，以百分数 (%) 表示；

c ——试料溶液中钙离子 (Ca^{2+}) 或镁离子 (Mg^{2+}) 的浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V ——被测溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——分取试料的质量，单位为克 (g)；

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两次平行测定的结果应满足表1、2规定的绝对差值范围。

表 1 钙离子电感耦合等离子发射光谱仪两次平行测定结果对应的绝对差值

钙离子质量分数 (%)	绝对差值 (%)
$\omega < 0.1$	≤ 0.01
$\omega \geq 0.1$	≤ 0.05

表 2 镁离子电感耦合等离子发射光谱仪两次平行测定结果对应的绝对差值

镁离子质量分数 (%)	绝对差值 (%)
$\omega < 0.01$	≤ 0.002
$0.01 \leq \omega < 0.1$	≤ 0.02
$\omega \geq 0.1$	≤ 0.05

7 原子吸收分光光度法

7.1 原理

在原子吸收分光光度仪中，蒸汽相中的钙、镁元素基态原子对其特征谱线进行吸收，用特征光谱减弱的程度来检测试样中钙、镁离子含量，于波长 422.7nm 和 285.2nm 处，分别测定试料溶液中钙、镁离子，用工作曲线法定量，溶液中的 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Ti^{4+} 等对钙、镁离子的测定容易产生负干扰，需要加入释放剂（氯化镧、硝酸镧或氯化锶）予以消除。

7.2 试剂

7.2.1 盐酸溶液：1+1。

7.2.2 钙标准溶液：0.1mg/mL。

7.2.3 镁标准溶液：10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

7.2.4 氯化锶溶液：150g/mL。

7.3 仪器设备

原子吸收分光光度计：附有钙、镁空心阴极灯。

7.4 试验步骤

7.4.1 工作曲线的绘制

取六只 50mL 容量瓶，分别加入钙标准溶液 0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL，镁标准溶液 0.00mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.5mL，钙、镁标准溶液加入量可根据仪器性能情况作调整，加入 1mL 氯化锶溶液（见 7.2.4），2mL 盐酸溶液（见 7.2.1），用水稀释至刻度，摇匀，对应标准溶液中钙离子浓度分别为 0 μ g/mL、2 μ g/mL、4 μ g/mL、6 μ g/mL、8 μ g/mL、10 μ g/mL，镁离子的浓度分别为 0 μ g/mL、0.1 μ g/mL、0.2 μ g/mL、0.3 μ g/mL、0.4 μ g/mL、0.5 μ g/mL。

按仪器工作条件，用空气-乙炔火焰，以不加钙、镁标准溶液的空白溶液调零，于波长 422.7nm 和 285.2nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中钙离子或镁离子浓度（单位为微克每毫升）为横坐标，钙、镁离子分析线的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

7.4.2 测定

量取一定量的试料溶液（见 5.1.2），置于 50mL 容量瓶中，加入 1mL 氯化锶溶液（见 7.2.4），2mL 盐酸溶液（见 7.2.1），用水稀释至刻度，摇匀，同时补充空白试验。按 7.4.1 中的规定测定试料溶液中钙、镁离子分析线的吸光度值。

7.4.3 试验数据处理

以试料的吸光度值减去空白试验的吸光度值，根据所得吸光度值差，从工作曲线上查出被测溶液中钙、镁离子浓度。

钙离子（Ca⁺）的质量分数 ω_3 或镁离子（Mg²⁺）的质量分数 ω_4 ，按式（2）计算：

$$\omega_3 \text{ 或 } \omega_4 = \frac{c \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_3 或 ω_4 ——钙离子（Ca⁺）或镁离子（Mg²⁺）的质量分数，以百分数（%）表示；

c ——试料溶液中钙离子（Ca²⁺）或镁离子（Mg²⁺）的浓度，单位为微克每毫升（ μ g/mL）；

V ——被测溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——分取试料的质量，单位为克（g）；

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两次平行测定的结果应满足表3、4规定的绝对差值范围。

表 3 钙离子原子吸收分光光度计两次平行测定结果对应的绝对差值

钙离子质量分数（%）	绝对差值（%）
$\omega < 0.1$	≤ 0.01
$\omega \geq 0.1$	≤ 0.05

表 4 镁离子原子吸收分光光度计两次平行测定结果对应的绝对差值

镁离子质量分数（%）	绝对差值（%）
$\omega < 0.01$	≤ 0.002
$0.01 \leq \omega < 0.1$	≤ 0.02
$\omega \geq 0.1$	≤ 0.05