

CCAA 团体标准草案编制说明

基本信息			
标准草案名称	中文	冶金行业选冶渣场重金属质量控制和评估 镍的测定 PAN 分光光度法	
	英文	Quality control and evaluation of heavy metals in tailings reservoirs and slag disposal sites of metallurgical industry—Determination of nickel in smelting slag field of metallurgical industry by PAN Spectrophotometry	
项目类型	<input checked="" type="checkbox"/> 制定 <input type="checkbox"/> 修订 （被修订标准名称及编号： ）		计划编号 2021TB016
起止时间	2022 年 1 月--- 2022 年 12 月		
标准起草单位	南京师范大学、中国标准化研究院、南京化学试剂股份有限公司、南京市产品质量监督检验院、中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司、中国计量科学研究院、生态环境部南京环境科学研究所、南京鲲鹏环境科技有限公司、安徽铜冠有色金属（池州）有限责任公司、江苏省苏州环境监测中心		
起草组成员	王风贺、赵波、李继宁、兰韬、王志刚、周斌华、孙亚威、李书钦、巢静波、李海峰、何跃、江少杰、陆家骝		
项目调整情况			
背景、目的和意义			
背景	<p>1、镍在合金的制取中非常重要，常常与银、铅、铜和铁矿石共生，在工业废水中，镍通常出现在合金的腐蚀产物中，但是在自然界中水体中很少检测到镍。2017 年 10 月 27 日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考，镍化合物在一类致癌物清单中，金属钴，金属镍和含有 66-67% 镍、13-16% 铬和 7% 铁的合金粉末的体内植入异物、镍金属和镍合金在 2B 类致癌物清单中。</p> <p>2、目前我国国家暂时没有高灵敏快速检测镍离子的标准，现行的国家标准（GB 11910-1989 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法）检测限为 0.25mg/L，而目前我国国内大多数水质排放标准为 0.1mg/L，现行标准已经无法满足现行的国家最大限量排放标准的要求，建立一种新的高灵敏的废水中镍的分光光度快速检测方法的行业标准具有重要的实际意义。PAN 方法检测水中的镍，最低检测浓度高达 0.01mg/L，能够实现镍离子的高灵敏快速检测。该方法具有仪器简单、操作方便、检测周期短等优点，是一种适用于现场检测的快速简便的分析方法。</p>		
目的	规范冶金行业选冶渣场镍的高灵敏度快速检测工作技术要求。		
意义	本文件的实施，对修复方案参数的选择和冶金行业选冶渣场的安全利用具有重要意义。		
工作简况			
标准主要起草人任	王风贺负责标准文本起草和修改、赵波负责标准文本起草和方法学、李继宁负		

务分工	责标准文本起草和验证、兰韬负责标准的应用推广、王志刚负责标准的应用推广、周斌华负责标准的实验验证、孙亚威负责标准的应用推广、李书钦负责标准的应用推广、巢静波负责标准的应用推广、李海峰负责标准的应用推广、何跃负责标准的应用推广、江少杰负责标准的应用推广、陆家骝负责标准的应用推广。
主 要 工 作 过 程	<p>1. 分工情况</p> <p>南京师范大学作为标准编制牵头单位主要负责前期的资料调研、草案编制及根据专家及参编单位意见进行修改工作；中国标准化研究院、南京化学试剂股份有限公司、南京市产品质量监督检验院、中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司、中国计量科学研究院、生态环境部南京环境科学研究所、南京鲲鹏环境科技有限公司、安徽铜冠有色金属（池州）有限责任公司、江苏省苏州环境监测中心等主要负责对草案提出修改建议及文件终稿的应用推广。</p> <p>2. 起草阶段</p> <p>2021 年 11 月，本标准项目承担单位在接到标准制定任务后成立了标准编制组。</p> <p>2021 年 12 月标准编制组组织召开了标准启动会暨第一次讨论会。</p> <p>2022 年 1 月至 7 月，标准编制组在系统调研并分析国内外相关技术导则、规范、标准、指南的基础上，结合国内外相关研究成果及实验室研究情况，编制了《冶金行业选冶渣场重金属质量控制和评估 镍的测定 PAN 分光光度法》草案。</p> <p>2022 年 8 月，本规范完成立项。</p> <p>2022 年 9 月至 2022 年 12 月，标准编制组结合多次研讨，对标准草案进行修改，并编制完成草案的编制说明。</p>
标准编制原则和确定标准主要内容的论据	
标准编制原则	<p>1、与政策衔接</p> <p>本标准制定前，标准编制组对现行法律法规、标准、导则进行了系统的梳理，在此基础上制定了本标准。国内镍离子检测：GB 11912-1989 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法。本标准适用于工业废水及受到污染的环境水样，最低检出浓度为 0.05 mg/L，校准曲线的浓度范围 0.2-5.0 mg/L（大型仪器）。国内镍离子检测：GB/T 20255.4-2006 硬质合金化学分析方法 钴、铁、锰、钼、镍、钛和钒量的测定 原子吸收分光光度法（大型仪器）。国内镍离子检测：GB 11910-1989 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法。本标准规定了用丁二酮肟（二甲基乙二醛肟）分光光度法测定工业废水及受到镍污染的环境水。最低检出浓度为 0.25mg/L。（检测线不达标）</p> <p>2、结构合理</p> <p>本文件编制依据“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，注重标准的可操作性，本文件严格按照 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》的规定进行编写和表述。</p> <p>3、具有可操作性</p> <p>本标准内容主要包括应用范围、规范性引用文件、术语和定义、总体要求、</p>

	方法提要、试剂和材料、仪器与设备、样品制备与保存、测定步骤、工作程序，在各个环节都制定了详细可行的条款。
确定标准主要内容的论据	<p>1、范围</p> <p>本技术规范适用于矿山选冶渣场污染水质镍的分光光度法高灵敏快速检测的方法、内容及要求。</p> <p>2、规范性引用文件</p> <p>具体包括：</p> <p>GB 50137 城市用地分类与规划建设用地标准；GB 16889 生活垃圾填埋场污染控制标准；HJ 682 污染场地术语；HJ/T 164 地下水环境监测技术规范；HJ 25.1 场地环境调查技术导则；HJ 25.2 场地环境监测技术导则；HJ 25.3 污染场地风险评估技术导则；GB 13456-2012 钢铁工业水污染物排放标准；GB18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准；GB25464-2010 陶瓷工业污染物排放标准；GB21900-2008 电镀污染物排放标准</p> <p>3、术语和定义</p> <p>3.1 显色剂：是一种在溶液中能与镍（Ⅱ）发生化学反应，形成有颜色的化合物，以达到被检测目的的试剂。</p> <p>3.2 PAN：1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚 1 - (2-pyridylazo) - 2-naphthol 重金属镍（Ⅱ）的显色剂。</p> <p>3.3 掩蔽剂：测定镍（Ⅱ）时，铁（Ⅱ）、铜（Ⅱ）、钒（Ⅴ）、铅（Ⅱ）等离子对测定有明显的干扰，这些共存离子可用掩蔽剂消除对测定离子的干扰。</p> <p>3.4 分光光度法：快速测定镍（Ⅱ）常用的方法，根据吸光度与被测物浓度之间的关系，确定被测物浓度的方法。</p> <p>3.5 标准溶液：指的是具有准确已知浓度的试剂溶液，在该标准中常用标准溶液绘制工作曲线或作计算标准。</p> <p>3.6 样品前处理：对被测水样进行过滤、杂质去除、色度消除、干扰成分的屏蔽等处理，以使水样适用于该标准方法进行测定的过程。</p> <p>3.7 回收率：指相对回收率，在空白样品中键入一直浓度的重金属镍标准品，用该标准方法测得的结果与加入值之间的比例。</p> <p>3.8 相对标准偏差：由标准偏差除以相应的平均值乘 100% 所得值，在该检测工作中反应结果的精密度。</p> <p>3.9 检出限：能区分于噪声的最低检出浓度，检出限对应的响应值为噪声的 3 倍。</p> <p>4、总体要求</p> <p>该章节具体给出了方法的总体要求。包括镍的高灵敏度显色剂、测定条件、高灵敏度检测模型和检测标准。</p> <p>5、方法提要</p> <p>在表面活性剂作用下，PAN 在水中呈悬浮状态，这样使其可以和水样中的金属发生反应生成 金属-PAN 配合物。加入配位试剂可以破坏 PAN 与金属之间的螯合作用，除金属钴、镍。加入邻苯二甲酸-磷酸盐试剂调节 pH 值的同时，此试剂可以掩蔽高达并且有利于提高显色物质——钴和镍的 PAN 配合物生成速率。</p>

6、试剂和材料

表 2.1 实验中所用试剂

试剂名称	规格	生产厂家
镍离子标液	分析标准品	南京化学试剂
醋酸铵	分析标准品	国家标准物质网
醋酸	分析标准品	国家标准物质网
邻苯二甲酸氢钾	分析标准品	国家标准物质网
焦磷酸钾	分析标准品	国家标准物质网
DMF	分析标准品	南京化学试剂
PAN	分析标准品	南京化学试剂
乙二醇四乙酸二钠	分析标准品	南京化学试剂
铜离子	分析标准品	南京化学试剂
铬离子	分析标准品	南京化学试剂
锌离子	分析标准品	南京化学试剂
铁离子	分析标准品	南京化学试剂
锰离子	分析标准品	南京化学试剂
钴离子	分析标准品	南京化学试剂
蒸馏水	纯净水	杭州娃哈哈集团有限公

7、仪器与设备

表 1.2 实验中所用仪器及设备

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	FA1004 型	上海良平仪器仪
超声波清洗	KQ-50E 型	昆山超声波仪器
紫外分光光度计	UV1700PC 型	上海凤凰光学科
PH 计	PHS-3E 型	上海仪电科学仪
精密电子控制仪	ZNHW-II 型	南京大卫科教仪
磁力搅拌器	85-1 型	南京科尔仪器设

8、样品制备与保存

该章节列出了方法样品的制备与保存。

9、工作程序

该节列出了方法的工作程序包括：水样前处理、干扰离子的屏蔽、被测离子显色、选择波长、定量检测、稳定性重复性实验。线性范围：在 0.01-1 mg/L 完全符合实际检测需要；在加标回收实验中，我们依次选择低、中、高三个浓度做

回收率实验以评价 PAN 检测试剂的检测性能。从表中可以看出，回收率都在 90%-110.%之间，相对标准偏差在 10%以内，完全符合回收率标准。

PAN 检测试剂对 LOD 测试：
我们对 20 组空白样品做测试，20 组空白样品吸光度结果如下：

空白	吸光度	平均值
0	0.008	0.0014
	0.007	
	0.002	
	0.003	
	0.002	
	0.004	
	-0.002	
	-0.004	
	-0.001	
	0	
	0.001	
	-0.002	
	0.002	
	0.003	
	-0.002	
	0.005	
	-0.004	
	0.005	
	0.001	
	0	

空白吸光度值误差为 0.0014，小于我们国家对吸光度值 0.01 的标准。
按照分光光度法中规定以扣除空白值后，吸光度为 0.01 相对应的浓度值为检测限。其最低检出限为 $C=0.69*（0.01-0.0014）=0.0059\text{ mg/L}$ 。

PAN 检测试剂对 LOQ 测试：
LOQ 为最低检测线。最低检出限为 0.0059 mg/L。

	<p>我们对浓度为 0.008mg/L、0.01 mg/L、0.02mg/L、三个梯度做测试，每组测试 10 组。</p> <table><tr><th>浓度 mg/L</th><th>平均值 mg/L</th><th>相对误差%</th></tr><tr><td>0.008</td><td>0.0065</td><td>18.75</td></tr><tr><td>0.01</td><td>0.0105</td><td>5</td></tr><tr><td>0.02</td><td>0.019</td><td>5</td></tr></table> <p>考虑到置信区间要求大于 95%时，最可靠，因此我们认为在 0.01-1mg/L 范围内，能够精确检测镍离子含量。</p>			浓度 mg/L	平均值 mg/L	相对误差%	0.008	0.0065	18.75	0.01	0.0105	5	0.02	0.019	5
浓度 mg/L	平均值 mg/L	相对误差%													
0.008	0.0065	18.75													
0.01	0.0105	5													
0.02	0.019	5													
与现行法律法规、强制性标准和其他有关标准的关系															
法律法规和强制性标准的关系	国内镍离子检测：GB 11912-1989 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法。本标准适用于工业废水及受到污染的环境水样，最低检出浓度为 0.05 mg/L，校准曲线的浓度范围 0. 2-5. 0 mg/L（大型仪器）。国内镍离子检测：GB/T 20255.4-2006 硬质合金化学分析方法 钴、铁、锰、钼、镍、钛和钒量的测定 原子吸收分光光度法（大型仪器）。国内镍离子检测：GB 11910-1989 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法。本标准规定了用丁二酮肟（二甲基乙二醛肟）分光光度法测定工业废水及受到镍污染的环境水。最低检出浓度为 0.25mg/L（检测线不达标）。本标准文件的制定对镍离子的快速检测起到了有利补充作用。														
与其他有关标准的关系	无														
重大分歧意见的处理经过和依据															
无															
贯彻该标准的要求和措施建议															
建议标准发布后 3 个月开始实施。															