

## 低铬白色钝化溶液中三价铬的快速分析

郭崇武\*

### 摘 要

本文利用 EDTA 与三价铬在弱酸性溶液中生成稳定的紫色络合物的特性, 用分光光度法测定低铬白色钝化溶液中三价铬的含量。测定时 pH 值为 4.76, 波长为 560nm, 用水作参比液。试验表明, 当  $\text{CrO}_3$  高至 5g/L,  $\text{Fe}^{3+}$  高至 3g/L 时, 均无干扰。本方法简单, 快速而准确, 优于其它方法。

镀锌低铬白色钝化工艺操作简单, 污染小, 是目前采用较多的一种镀锌白色钝化工艺, 其溶液成分如下:

$\text{CrO}_3$	2~5g/L
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2~10g/L
NaF	2~4g/L
硝酸 ( $d=1.41$ )	30~50g/L
硫酸 ( $d=1.84$ )	10~15mL/L

低铬白色钝化溶液在使用过程中, 六价铬被还原成三价铬, 三价铬不断增高, 以至引起钝化膜发雾, 一般认为, 三价铬含量不能超过 15g/L<sup>[1]</sup>。

低铬白色钝化溶液中三价铬的分析, 过去采用差减法<sup>[2]</sup>, 该方法以硝酸银为催化剂, 用过硫酸铵将三价铬氧化成六价铬, 用硫酸亚铁铵滴定六价铬总量, 然后减去六价铬而得三价铬含量, 分析时间较长。本文根据三价铬与 EDTA 能生成紫色络合物的特性<sup>[3]</sup>, 确定了分析低铬白色钝化溶液中三价铬的分光光度法。

### 1 分析方法

#### 1.1 方法要点

EDTA 与三价铬在较弱的酸性溶液中, 在加热条件下, 能生成稳定的紫色络合物, 该络合物在醋酸-醋酸钠溶液中具有稳定的吸光值, 且其含量与吸光度的关系符合比尔定律。低铬白色钝化溶液中的六价铬和三价铁对三价铬的测定影响甚小, 可

以忽略不计, 钝化溶液中的其它组分均无色, 对测定无影响。

#### 1.2 试剂与仪器

EDTA 溶液:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20 g/L。

醋酸-醋酸钠缓冲溶液: 醋酸 (36% ~ 37%) 160mL, 无水醋酸钠 80g, 加水至 1000mL。

三价铬标准溶液: 称取  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  3.8418g (分析纯) 溶于 1000mL 容量瓶中, 加浓硫酸 1mL, 加水稀释至刻度, 摇匀, 溶液中  $\text{Cr}^{3+}$  的浓度为 0.4 g/L。

不含三价铬的低铬白色钝化稀释液: 成分与稀释 50 倍的待测试样大致相同, 但不含三价铬。

72 型分光光度计。

#### 1.3 测试

吸取低铬白色钝化溶液 2mL 于 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。吸取稀释液 5mL 于 50mL 容量瓶中, 加 EDTA 溶液 5mL, 加醋酸-醋酸钠缓冲溶液 5mL, 加热至略微沸腾, 立即用水冷却, 加水稀释至刻度, 摇匀。用 3cm 比色皿, 以水作参比液, 在波长 560nm 处测定吸光度, 在标准曲线上查得试样中三价铬的含量。

#### 1.4 标准曲线的绘制

吸取不含三价铬的低铬白色钝化稀释液 5mL 于 6 只 50mL 的容量瓶中, 分别吸取三价铬标准溶液 0、1、2、3、4、5mL 于上述 6 只容量瓶中, 各加 EDTA 溶液 5mL, 加缓冲溶液 5mL, 其余步

\* 吉林省辉南高碳石墨厂 (邮编 135102)

骤与分析试样相同, 所得吸光度对应试样三价铬含量计算如下:

$$Cr^{3+} (g/L) = \frac{CV}{V_0}$$

式中 C 为三价铬标准溶液的含 量 (g/L), V 为吸取三价铬标准溶液的体 积 (mL), V<sub>0</sub> 为吸取试样 量, 本方法吸取试样 0.1mL。以钝化溶液中三价 铬含量为横坐标, 以吸光度为纵坐标, 绘制标准曲 线。

2 试 验

表 1 被测组分随波长的变化情况

波 长 (nm)						
吸 光 度	500	520	540	560	580	600
组 分 (g/L)						
Cr <sup>3+</sup>	0.155	0.204	0.226	0.217	0.180	0.134
CrO <sub>3</sub>	0.010	0.003	0.001	0	0	0
Fe <sup>3+</sup>	0.001	0.001	0	0	0	0

表 1 中的数据表明, EDTA-Cr (Ⅲ) 的吸光 度在波长 540nm 处最大, 在波长 560nm 处其吸光 度仍接近峰值, 为了避开 CrO<sub>3</sub> 的影响, 本文选用 波长 560nm 处进行测定, 在该波长处, 低铬白色 钝化溶液中的 CrO<sub>3</sub> 和 Fe<sup>3+</sup> 对三价铬的测定均无干 扰。

低铬白色钝化溶液中的氟离子与三价铬的络合 能力远小于 EDTA, 氟离子对三价铬的测定无影响。钝化溶液中的硝酸和硫酸对测定无影响。钝化 溶液中溶入的锌对测定无影响。

2.2 酸度的影响

EDTA-Cr (Ⅲ) 络合物的吸光度随试液的酸

表 2 EDTA-Cr (Ⅲ) 吸光度随酸度的变化

试液 pH 值	1	2	3	4.36	4.76	5.16	5.46
吸 光 度	0.166	0.202	0.208	0.214	0.217	0.213	0.207

本文选用 pH 值 4.76 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 调节试液的 pH 值, 该缓冲溶液具有较强的稳定试 液 pH 值的能力。EDTA 与三价铬必须在合适的 酸性条件下并通过加热才能顺利生成络合物, 酸度 较高时, EDTA 与三价铬不显色, 酸度过低时, 三价铬水解。EDTA-Cr (Ⅲ) 络合物在碱性条件 下显蓝色。

2.3 加热显色时间

对硫酸铬钾溶液试验表明, 试液加热至略微沸

2.1 波长的选择及干扰元素试验

试验中测定了 EDTA-Cr (Ⅲ) 络合物的吸光 度随波长的变化情况, 同时又测定了 CrO<sub>3</sub> 和 EDTA-Fe (Ⅲ) 络合物在不同波长处的吸光情 况。配制含 Cr<sup>3+</sup> 10.4 g/L 的硫酸铬钾溶液, 5 g/L 的三氧化铬溶液, 含 Fe<sup>3+</sup> 3 g/L 的硫酸 铁铵溶液, 按分析试样的方法测试, 在不同波长处 所得结果列于表 1。

度变化而变化, 本文测定了试液 pH=1~5.46 范 围内 EDTA-Cr (Ⅲ) 吸光度随酸度的变化情况, 试液 pH=1~3 用硫酸调节, pH=4.36~5.46 用 醋酸-醋酸钠缓冲溶液调节。测定时将含 Cr<sup>3+</sup> 10.4 g/L 的硫酸铬钾溶液稀释 50 倍, 吸取 稀释液 5mL 于 50mL 容量瓶中, 加 EDTA 5mL, 加热至沸腾, 冷却后加硫酸或醋酸-醋酸钠缓冲溶 液调节试液的 pH 值, 加水稀释至刻度, 摇匀, 用 3cm 比色皿, 以水作参比液, 在波长 560nm 处测 定, 所得结果列于表 2。试验表明, 试液的吸光度 在 pH 4.76 处较大, 而且在该 pH 值附近, 其吸光 度变化缓慢。

腾, 三价铬便可完全显色。对三氧化铬溶液试验表 明, 当加热时间过长时, 六价铬能被 EDTA 还原 成三价铬, 试液吸光度增大, 因此, 在测定过程中 应控制加热显色时间, 试液略微沸腾时, 立即停止 加热并用水冷却, 以防止六价铬的还原和避免醋酸 的挥发, 保证分析结果的准确性。

2.4 精密度和准确性

本文对合成试样试验表明, 该方法的精密度是 较高的, 见表 3。

表 3 分析结果的精密度

试样	六次测定值 (g/L)			平均值 (g/L)	平均偏差 $\sum  dn /n$
1	10.4	10.4	10.3	10.3	0.08
	10.2	10.4	10.2		
2	14.5	14.6	14.6	14.5	0.05
	14.4	14.5	14.5		

本文对合成试样试验表明,本方法的准确度是较高的,见表 4。

表 4 分析结果的准确度

试样	Cr <sup>3+</sup> 含量 (g/L)	实测值 (g/L)	回收率 %
1	4.16	4.22	101
2	10.4	10.3	99.0
3	14.6	14.5	99.3

本方法简单,结果准确可靠,优于其它方法。

## 参考文献

- 1 上海轻工业专科学校编.电镀原理与工艺.上海:上海科学技术出版社,1986,270
- 2 武汉大学等五校编.分析化学.北京:人民教育出版社,1978:204
- 3 武汉材料保护研究所主编.常用电镀溶液的分析.北京:机械工业出版社,1974:296

(修回日期 1992-11-12)

## 《1993 年国际表面处理和电路版展览会》消息

第七届《国际表面处理和涂料工艺设备》和《国际电子化工及印刷电路板工艺设备》展览会将于 1993 年 4 月 17 日至 21 日在北京中国国际展览中心举行。

本展览会 1981 年在国内创办,1983 年正式以上述名称定期每一年半在北京、上海两地轮流举办。在过去六届中,有超过 300 家国际性公司先后参展,分别来自美国、英国、法国、瑞士、西德、匈牙利、比利时、丹麦、西班牙、荷兰、意大利、奥地利、澳大利亚、新加坡、日本、南朝鲜等国家和香港及台湾等地区。可以说,本展览会是国内同类展览项目的翘楚。

本届展览会的筹备工作进展顺利。至 1992 年 12 月 20 日,已经有数十家国外公司决定参展,它们包括诺信 (Nordson),威宝 (Woilburger),上村旭光 (Uyemura-Solar),金马-豪士达 (Gema-Vostatic),DSM, Glvasol, 历升,健德,威华 (Wiwa),仪力信 (Erichsen),狄夫期高 (Defelsko),裕东,捷华,岩田 (Iwata),BYK,帕卡瀚精 (JapanParkerizing),科梅夫 (COMEF),仲华实业,瓦格纳尔-ESB,3M,浩金 (Hawking),贵达力团 (Stylic Group),Morton 粉末,OMT Otto Muller,百利 (Pilot),极高 (Graco),Colorgen,安基,龙崎 (Unires);等等。届时必定精英云集,盛况空前。

我们诚意邀请您出席参观这个最具规模的国际性表面处理和线路板展览会,机会难逢,万勿错过!

北京学院南路 30 号      中国腐蚀与防护学会  
“表面处理技术和设备”读者服务部收  
(邮编: 100083)