

文章编号: 1001-3849(2006)06-0041-02

Cr(VI)氧化直接深蓝的褪色反应及其应用^①

张东, 高俊杰, 余萍

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要: 研究了在表面活性剂存在条件下, Cr(VI)氧化直接深蓝褪色反应的影响因素。结果表明, 在硫酸介质中, 表面活性剂 OP 对 Cr(VI)氧化直接深蓝的褪色反应具有明显的增敏作用, 80℃水浴加热 10 min, 氧化反应完全, 铬的表现摩尔吸光系数为 $2.26 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。Cr(VI)在 0~4 μg/mL 范围内与褪色程度符合比耳定律。应用于镀铬溶液中 Cr(VI)的测定, 结果满意。

关键词: 表面活性剂; 直接深蓝; 褪色反应; Cr(VI)

中图分类号: TG 115. 335 **文献标识码:** B

Fading Reaction of Direct Dark Blue with Cr(VI) Oxidation and Application thereof

ZHANG Dong, GAO Jun-jie, YU Ping

引言

在电镀行业, 对铬的测定十分重要。常采用滴定法^[1]和二苯碳酰二肼光度法^[2], 滴定法灵敏度不高; 而二苯碳酰二肼光度法所用试剂不稳定, 且毒性大。褪色光度法, 以其灵敏度高、操作简单、不使用有毒的试剂等优点, 近几年受到广泛关注^[3-6]。研究发现, 在硫酸介质中, 直接深蓝可被 Cr(VI)氧化褪色, 但褪色不明显, 而且稳定性差, 易产生沉淀; 表面活性剂对 Cr(VI)氧化直接深蓝的褪色反应有明显的增敏和增稳作用。据此建立了表面活性剂增敏、增稳, 直接深蓝褪色光度法测定 Cr(VI)的新方法。应用于镀铬溶液中 Cr(VI)的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

723型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), 501型超级恒温器(上海实验仪器厂)。

Cr(VI)标准溶液(1.000 g/L), 取重铬酸钾(基准试剂)按文献[2]配制, 使用时稀释成 50 μg/mL

的 Cr(VI)工作液; 硫酸(1+1); 0.2% 直接深蓝(染料)溶液; 0.4% OP 溶液

除特殊说明外, 实验所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水

1.2 实验方法

取 2 支相同的 25 mL 比色管, 分别依次加入 0.2% 直接深蓝溶液 5 mL, 0.4% 的 OP 溶液 0.2 mL, 硫酸溶液(1+1) 1 mL, 再向其中一支比色管加适量 Cr(VI)工作液(氧化体系), 另一支不加(非氧化体系), 用水定容至 25 mL, 摇匀, 于 80℃水浴中加热 10 min, 取出, 流水冷却 3 min, 以蒸馏水为参比, 用 0.5 cm 比色皿, 在波长 548 nm 处分别测定氧化体系和非氧化体系吸光度值 A 和 A_0 , 求得非氧化体系和氧化体系的吸光度差值 $\Delta A = A_0 - A$

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱曲线

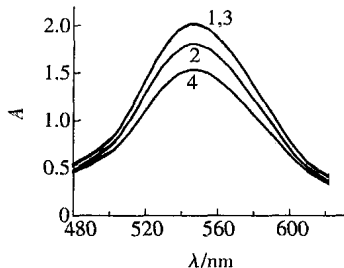
按实验方法操作, 配制各试液, 分别扫描吸收光谱曲线, 如图 1

结果表明, 在硫酸介质中, Cr(VI)可以氧化直接

① 收稿日期: 2005-09-20

作者简介: 张东(1974-), 男, 吉林伊通人, 沈阳理工大学环境与化学工程学院工程师。

深蓝褪色,但褪色效果不明显,而且,稳定性差 表面活性剂 OP不与直接深蓝反应,而能够使 Cr(VI)氧化直接深蓝的褪色反应加快,稳定性提高 所有曲线均在 548 nm 波长处有最大吸收峰,且此处 ΔA 值最大. 实验选用 548 nm 为测定波长.



1—直接深蓝+ H₂SO₄; 2—+ Cr(VI) 2 μg/mL; 3—+ OP; 4—+ Cr(VI) 2 μg/mL.

图 1 吸收光谱曲线

2.2 反应介质

分别考察了不同种类的酸及用量的影响 结果表明,以硫酸为介质,加入量为 0.5 mL 时灵敏度最高,所以实验选用 (1) 的硫酸,用量为 0.5 mL

2.3 试剂用量的影响

固定其它条件,改变直接深蓝的用量分别测定 ΔA 结果表明:随着直接深蓝用量的增加, ΔA 也逐渐增大. 当直接深蓝加入量大于 6 mL 时,有沉淀产生,从灵敏度和稳定性综合考虑,本实验选取 0.2% 的直接深蓝用量为 5.0 mL

2.4 表面活性剂的种类和用量

分别试验了不同用量的 SDS CTMAB OP 和吐温-80 等表面活性剂,结果表明:使用 0.4% 的 OP 溶液用量为 0.2 mL 时,体系最稳定,灵敏度可提高 71.8%. 实验选用 0.4% 的 OP 溶液用量为 0.2 mL

2.5 反应温度和时间的影响及稳定性

在不同温度下分别反应不同的时间,流水冷却 3 min,按实验方法测定吸光度值,求 ΔA ,如图 2

反应温度和时间对反应影响很大,80°C 水浴加热反应 10 min 灵敏度最高. 反应时间过长,体系稳

定性差,会产生沉淀. 在室温下放置 ΔA 在 60 min 内保持稳定

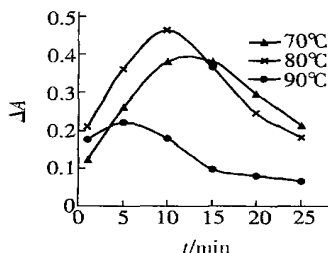


图 2 反应温度和时间的影响

2.6 工作曲线及精密度

Cr(VI) 在 0~4 μg/mL 范围内符合比耳定律,工作曲线回归方程为:

$$\Delta A = 0.016 + 0.226d(\mu\text{g/mL}) \quad (R = 0.997);$$

表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 2.26 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

对 2 μg/mL Cr(VI) 独立测定 11 次,求得相对标准偏差 (RSD) 为 2.75%.

2.7 共存离子的影响

在 2 μg/mL Cr(VI) 存在下,相对误差应控制在 ±5% 以内. 下列倍数的共存物质不干扰测定: NH₄⁺、尿素、PO₄³⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ (1 000)、K⁺、Na⁺、Cl⁻、Mg²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、EDTA (500)、Cr³⁺、W⁶⁺、氟硅酸根、Al³⁺、Ca²⁺ (100)、焦磷酸根、硼酸、三乙醇胺 (50)、柠檬酸根、CO₃²⁻、Pb²⁺、氯磺酸根、酒石酸、BrO₃⁻、Ni²⁺、Hg²⁺、F⁻ (20)、SO₃²⁻、Cu²⁺、Co²⁺、Ag⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ (5),而 MnO₄ 同量干扰测定

可见,绝大部分物质不干扰测定 Fe³⁺、Cu²⁺、Co²⁺ 的干扰可加入 EDTA 掩蔽,在 25 mL 的容量瓶中加入 10 g/L 的 EDTA 1 mL,Fe³⁺、Cu²⁺、Co²⁺ 的允许量可提高到 50 倍以上

3 样品测定

移取适量 (或稀释后) 待测试样溶液,加入 10 g/L 的 EDTA 溶液 1 mL,按实验方法直接测定 同时做加标回收率实验. 结果见表 1

表 1 试样中铬的分析结果

试样	本法测定值 $I/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	平均值 $I/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对标准偏差 %	加标回收率 %	标准值 ¹⁾ $I/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$
镀铬溶液	98.8 95.7 97.2 100.8 98.9 99.1	98.4	1.8	97.7	100.0

1) 沈飞集团公司中心理化室提供.

(下转第 44 页)

Co 0.1% ~ 3.0% ; W 0.1% ~ 2.0% ,余量为 Zn,该合金镀层具有优良的耐蚀性和焊接性能

(中国专利) CN 01805311.4 (2003-03-19)

2006605 碱性无氰镀锌光亮剂

一种碱性无氰电镀锌电解液含有产生金属锌沉积层的锌酸盐和一种光亮剂。该光亮剂由一种聚合物季胺,一种还原糖以及水解时能形成还原糖的化合物所组成。

将氧化锌溶解于碱金属氢氧化物中形成锌酸盐溶液,在其中加入一种聚合的胺类,再添加一种还原糖(如葡萄糖或果糖),这种电解液甚至在工件表面存在金属氧化物的情况下,也能获得光亮的锌镀层。

(美国专利) US 6830674 (2004-12-14)

化学镀金两则

2006606 一种化学镀金溶液

该发明提供了一种化学镀金溶液,该化学镀金溶液中含有一种氰化物和抗坏血酸或其一种衍生物;一种或一种以上由铜化合物、铈化合物和铅化合物中选择的沉积金的加速剂;还含有由氰化物、硫氰酸盐、或多羧酸中选择的一种络合剂,氰化物可采用 $KAu(CN)_3$ 、 $AuCN$ 和 KCN 或 $NaAuCl_4$ 和 KCN ,只要它们能在溶液中生成 $Au(CN)_2^-$ 离子,维持正常的

金的浓度即可。溶液的最佳 pH 为 4~7,操作温度最好为 50~80°C。

一个例子:氰化金钾 0.02 mol/L;抗坏血酸钠 1.0 mol/L;氰化亚铜(以铜计) 10 mg/L;氰化钾 0.0005 mmol/L;柠檬酸适量(以调 pH 至 7 为准);pH 为 7,操作温度 80°C,用搅拌器搅拌。

(美国专利) US 7011697 (2006-03-14)

2006607 置换镀金溶液

本发明提供了一种置换镀金溶液和一种用于制备该置换镀金溶液的添加剂。置换镀金溶液中含有一种金化合物,一种络合剂和一种添加剂。作为添加剂可用一种银化合物以及由铈化合物、铅化合物、铜化合物或镍化合物中选择一种。该镀液的稳定性好,刚配制的或者配制一定时间再使用,都可以获得外观平整具有一定厚度的金镀层。

一个例子:

二氰金酸钾(以金计)	4 g/L
正磷酸	1 mol/L
柠檬酸	0.5 mol/L
二氰银酸钾	1 mg/L
pH	6

(美国专利) US 6991675 (2006-01-31)

覃奇贤 编译

(上接第 42 页)

参考文献:

[1] 徐红娣,邹群. 电镀溶液分析技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 1.
 [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002. 346.
 [3] 姜华,郭振良,狄晓亮. 培花青褪色光度法测定镀铬液中的铬 [J]. 材料保护, 2003, 36(1): 59-60.

[4] 郭振良,姜华. 培花青褪色光度法测定镀铬溶液中的铬(III)和铬(VI) [J]. 电镀与精饰, 2003, 25(3): 30-32.
 [5] 张东,周丽娜,安成强,等. 铬酸盐转化膜中铬和铬(总)的玫瑰红 R 褪色光度法测定 [J]. 材料保护, 2005, 38(2): 75-77.
 [6] 张东,苏会东,孙德成,等. 光度法测定镀铬溶液及铬酸钝化液中 Cr(VI)和 Cr(III) [J]. 电镀与精饰, 2005, 27(4): 36-38.