

文章编号:1001-3849(2011)11-0044-03

镀液分析中氯化钙代替氯化钡的实验和应用

冯开文

(天津海林克科技发展有限公司, 天津 300384)

摘要:一些镀液分析需要用到氯化钡,如测定氢氧化钠、碳酸盐或硫酸盐等。经典的方法是准确可靠的,但氯化钡是剧毒试剂,不符合环保理念。研究了用氯化钙代替氯化钡的可行性,分析方法做了相应的改变。必须使用氯化钡时,污水要经过处理以减少对环境的污染,为和谐社会造福。

关键词:氯化钡; 氢氧化钡; 氯化钙; 氢氧化钙; 溶度积

中图分类号: TG115.31

文献标识码: B

Experiment and Application of Calcium Chloride Replacing for Barium Chloride in the Electroplating Bath Analysis

FENG Kai-wen

引言

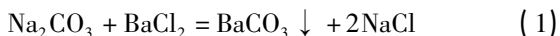
分析碱性镀液中氢氧化物时,要加入氯化钡沉淀碳酸盐以消除干扰。分析碳酸盐和硫酸盐时用氯化钡沉淀碳酸盐和硫酸盐以作进一步测定^[1]。如氰化镀铜、氰化镀锌、锌酸盐镀锌、碱性镀锡、氰化镀银及镀铬等溶液,每个样品需要 100 g/L 氯化钡溶液 1.0 ~ 15 mL,折合氯化钡 1.0 ~ 1.5 g。可溶性钡盐都是剧毒的,氯化钡对人的致死量是 0.8 ~ 0.9 g^[2],前些年曾经与氰化物划归一类管理,购买困难,因此试验了用氯化钙代替氯化钡的可能性。

1 实验

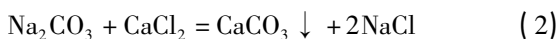
1.1 分析方法原理和实验

1.1.1 氢氧化物的测定

碱性镀液碳酸盐积累是不可避免的,碳酸盐也是碱性物质,干扰氢氧化物的测定,用氯化钡将碳酸盐沉淀出来,避免了干扰。



氯化钙也能使碳酸盐沉淀:



但氯化钙遇到氢氧化物会产生氢氧化钙沉淀:



碳酸钙和碳酸钡沉淀,两者溶度积相同,在离子强度为 0.1 的溶液中都是 3.0×10^{-8} ^[3]。用氯化钙来消除碳酸盐的干扰是可行的,然而,氢氧化钡是可溶物质,氢氧化钙溶解度较小,其溶度积 $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-5}$ ^[4],是否影响分析的正常进行是研究实验的关键。

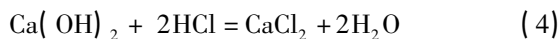
测定时加入 100 g/L 氯化钙溶液 10 mL,锥形瓶中 $c(\text{氯化钙})$ 为 0.09 mol/L。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1.3 \times 10^{-5}}{0.09}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.012 \text{ mol/L}$$

即在锥形瓶的 100 mL 溶液中氢氧化钠在 0.05 g 以内就不会产生氢氧化钙沉淀。折合 $\rho(\text{氢氧化钠}) = 50 \text{ g/L}$ 的镀液可以取样 1 mL。实践证明,即使离子浓度超过了溶度积,也不会瞬间沉淀完全。而且新生成的氢氧化钙颗粒极细,同样与盐酸标准溶液发生反应,并不影响测定。



收稿日期: 2011-03-15

修回日期: 2011-05-17

以氰化镀锌为例,吸取镀液 1 mL,加硝酸银掩蔽氰化钠,加氯化钙沉淀碳酸盐,以百里香酚酞指示,用盐酸标准溶液滴定氢氧化钠,至蓝色消失为终点。分析的过程与用氯化钡的完全相同,只是终点的敏锐度稍差,但判断没有困难。

1.1.2 碳酸盐的测定

根据反应式(2)和溶度积数值,用氯化钙测定碳酸盐与用氯化钡的原理完全相同。简单过程为:按反应式(1)用氯化钙溶液沉淀碳酸钙,加热陈化,过滤、洗净,用过量的盐酸标准溶液溶解碳酸钙,过量的部分以氢氧化钠标准溶液回滴。不同现象为碳酸钙沉淀颗粒较粗,看起来总量比碳酸钡少,容易过滤。碳酸钙沉淀中会夹杂氢氧化钙沉淀,因此,分析方法改为:加入氯化钙后,加百里香酚酞指示剂数滴,在激烈摇动下用盐酸标准溶液缓缓滴定至白色或极淡的蓝色,再按常规加热陈化并过滤、洗净沉淀,然后以甲基橙为指示剂,用盐酸标准溶液溶解。由于沉淀颗粒较粗,比溶解碳酸钡稍慢,需要多摇动片刻,或直接加入过量盐酸,如 0.2 mol/L 盐酸标准溶液 8~10 mL,加热煮沸赶除形成的 CO_2 ,冷却后再用氢氧化钠标准溶液回滴,终点现象正常。

1.1.3 硫酸盐的测定

硫酸钡溶解度极小, $K_{\text{sp}} = 6.0 \times 10^{-10}$ ^[3]而且化学性质稳定,硫酸钙溶解度较大, $K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-4}$ ^[3],而且可以溶于某些强酸,因此做硫酸盐分析,不管是质量法还是容量法,都不能用氯化钙代替氯化钡。

1.2 其它用途举例

1) 镍-铁合金镀液稳定剂和柠檬酸钠的联合测定。有些镍-铁合金镀液同时含有 RC 稳定剂,葡萄糖酸钠和柠檬酸钠,用高锰酸钾滴定法或三氯化铁比色法都互相干扰,利用两者与氯化钡的不同反应,可以分别测定。先测定两者含量,然后加氯化钡溶液使柠檬酸盐和硫酸盐沉淀,再测定 RC 稳定剂含量,经计算分别得出柠檬酸盐和 RC 稳定剂的含量。在这里氯化钙不能代替氯化钡。

2) 受 Cr(VI) 污染的除油液测定。由于挂具夹带等原因,除油槽极易受 Cr(VI) 的污染,用中和法连续测定三碱含量时,铬酸钠对磷酸钠测定干扰很大,进而影响了氢氧化钠和碳酸钠的计算结果^[4]。可

以利用铬酸钠与氯化钙和氯化钡的不同反应分别测定。

溶液加入氯化钡使碳酸盐、磷酸盐及铬酸盐都沉淀出来,用酚酞指示,以盐酸标准溶液滴定氢氧化钠。溶液加入氯化钙,碳酸盐、磷酸盐沉淀出来,铬酸盐是可溶的,过滤、洗净沉淀再做进一步测定。这里氯化钙和氯化钡各有用途,是不能互相代替的。

2 镀液分析中用氯化钙代替氯化钡可行性

2.1 氢氧化钠的测定

用了两个月的时间,在为客户分析样品时,分别用两种试剂平行测试。氢氧化钠含量较低的,分析结果基本一致,含量较高的,偏差在 $\pm 0.2 \text{ g/L}$ 以内。测过的最小数据是氰化镀铜溶液,氢氧化钠的质量浓度为 1.4 g/L,最大数据是锌酸盐镀锌溶液,氢氧化钠的质量浓度为 190.6 g/L。

2.2 碳酸盐的测定

同样用了两个月的时间,以两种方法平行测试。碳酸钠的分析结果有 $\pm 2 \text{ g/L}$ 的偏差,作为指导生产尚可参考。测过的最小数据是氰化镀铜溶液,碳酸钠的质量浓度为 42.0 g/L,最大数据是氰化镀银溶液,碳酸钾质量浓度为 91.1 g/L。

3 注意事项

1) 注意试剂的加入量。测定氢氧化钠时,氯化钙和氯化钡两种溶液的 pH 对氢氧化钠的测定有影响。两种溶液的 pH 都在 5.5 左右,这是由于试剂水解和蒸馏水溶进二氧化碳的联合作用所致。测定氢氧化钠时加入量不可过多,避免沉淀碳酸盐后过多的氯化钙或氯化钡溶液消耗 OH^- ,使测定结果偏低。

2) 注意试剂的品质。有的氯化钙试剂,配制溶液呈微混的淡红色,pH 在 8 以上,需要过滤和调整 pH,滤出的是氧化铁之类的杂质。

3) 试剂配制的质量浓度。氯化钙的相对分子质量小于氯化钡的相对分子质量,与 100 g/L $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度相当的氯化钙溶液为 46 g/L 无水氯化钙、60 g/L 二水氯化钙和 90 g/L 六水氯化钙。据此,推荐使用 60 g/L 无水氯化钙或 90 g/L 六水氯化钙。

4) 污水处理。有些分析项目还离不开氯化钡,

用后要注意污水的处理,只要加入稀硫酸或硫酸盐使生成硫酸钡就无毒了,医院透视用的钡餐造影剂就是硫酸钡,可以进入胃肠道,对人体无害。油田控制井喷的重晶石粉也是硫酸钡,说明对环境是无害的。

4 结 论

1) 碱性电镀溶液分析氢氧化钠,用氯化钙可以代替氯化钡,要注意加入量;分析碳酸钠时,沉淀后需增加用盐酸中和氢氧化钙的步骤。

2) 注意氯化钙的品质,做必要的净化和调整。

3) 根据技术要求选用氯化钡或氯化钙,必须用氯化钡时,要做好污水处理。

参考文献

- [1] 邹群,徐红娣. 电镀溶液分析技术 [M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社,2010: 47-48.
- [2] 欧阳光,陈志良. 中国化工产品大全 [M]. 北京: 化学工业出版社,1994: 39.
- [3] 鄢国强. 简明化验工手册 [M]. 第2版. 北京: 机械工业出版社,1998: 36-37.
- [4] 徐成. 电解去油中氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠的新分析方法 [J]. 电镀与环保,1991,11(4): 27-29.

中国表面工程协会电镀分会教育培训中心 关于常年举办电镀技术、化验员、电镀废水治理学习班的报名通知

一、招生对象及培养目标

学员具有初中以上文化程度,初级生产知识,和生产技术骨干及从事化验员及质量检验、废水处理的工作人员。通过培训,学员能掌握电镀基础知识,掌握常用的电镀工艺,电镀液及电镀废水的治理和分析方法,电镀测试技术等知识,培养分析和提高解决电镀故障的能力。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

学习班开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》等七门课。

学习班以课堂教学为主,理论联系实际,开设30~35个实验,进行生产实习,请专家进行专题讲座,并组织学员赴国内先进地区参观,学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书,经相应考核后,可颁发国家劳动和社会保障部的国家职业资格证书,作为工作上岗的资格证明。对优秀学员可协助推荐工作及赴国外研修。多年来,来自全国20多个省市的学员顺利的完成了42天的系统学习,考核后颁发了中国电镀协会的结业证书,作为上岗资格证明。部分报名参加国家职业资格考试的学员也均获得了相关的中、高级技师资格证书,并有部分学员成为从事设计研发新技术、企事业单位的骨干、被推荐赴国外工作及研修。

三、开学具体事项

1、学习时间: 每年五一节和国庆节的前一周开学。一年两期,每期42天。个别学习单项技术或有其它学习内容要求者,另行协商。

2、学习费用: 培训费(含实验费、资料费)2800元。有特殊情况的学员(西部贫困地区、少数民族等)可视具体情况适当照顾! 一期学习不会,可免学费继续学习,并可长期在公司实践直至学会!

3、食宿安排: 食宿由公司安排,费用自理,每天食宿控制在30元,经济条件好的学员,可自行安置。

4、联系方式: 联系人,济南市历山路96号,山东建筑大学材料科学与工程学院 石金生

邮编: 250013 联系电话: (0531) 88267136(可传真) 88278889 86958796

手机: 13969007764 13001715085 13006594941

E-mail: yangyang88@sdjzu.edu.cn

5、开学时间: 参加学习者,可电话或手机短信联系。开学前,发正式开学通知,学员即可来校学习。

中国表面工程协会电镀分会教育培训中心
济南浩金表面技术有限责任公司