

文章编号:1001-3849(2012)04-0039-03

Ni-Cu 合金镀液中镍铜的分光光度法分析

陈海春

(沈阳理工大学 环境与化工学院 辽宁 沈阳 110168)

摘要: 在 $\text{pH}=8.0$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中, 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚作为显色剂, 利用吸收比 K_1 、 K_2 恒定的特点, 同时测定镍-铜合金镀液中的镍和铜。实验表明, 在本测定条件下, 镀液中镍、铜的吸光度加和性良好, 镍的吸收比 $K_1=0.941$, 线性方程为 $A=0.982c+0.034$, 线性范围为 $0.12\sim 0.80\text{ mg/L}$; 铜的吸收比 $K_2=0.953$, 线性方程为 $A=0.739c-0.023$, 线性范围为 $0.12\sim 1.20\text{ mg/L}$; 相对标准偏差为: 镍 1.1% , 铜 2.5% , 加标回收率分别为: 镍 $96.01\%\sim 103.5\%$, 铜 $93.8\%\sim 103.2\%$ 。

关键词: 分光光度法; Ni-Cu 合金镀液; 铜; 镍; 测定

中图分类号: TG115.335 文献标识码: B

Spectrophotometric Analysis of Nickel and Copper in Ni-Cu Alloy Plating Bath

CHEN Hai-chun

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

Abstract: By considering the stable absorption characteristic of copper and nickel, the concentration of copper and nickel in the nickel and copper alloy plating bath were determined in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer system with pH value of 8.0 and 4-(2-pyridylazo)-resorcinol as reagent. The results showed that under these testing systems nickel and copper have a good additive property. The absorption ratio of nickel was $K_1=0.941$, and the concentration of nickel was followed the equation of $A=0.982c+0.034$ in the range of $0.12\sim 0.80\text{ mg/L}$. The absorption ratio of copper was $K_2=0.953$, and the concentration of copper was followed the equation of $A=0.739c-0.023$ in the range of $0.12\sim 1.20\text{ mg/L}$. The standard deviation of nickel and copper was 1.1% and 2.5% , and the nickel and copper standard addition recoveries were $96.01\%\sim 103.5\%$ and $93.8\%\sim 103.2\%$ respectively.

Keywords: spectrophotometric analysis; Ni-Cu alloy plating bath; copper; nickel; determination

引言

影响镍-铜合金镀层性能的主要因素是镀液成分, 为了保证镍-铜合金镀层质量稳定, 要保持镀液中镍、铜含量的相对稳定, 因此在生产过程中必须

对镀液成分进行跟踪检测。近几年, 利用分光光度法同时测定混合物中金属离子浓度的研究较为活跃, 如双波长标准加入法^[1-2]等, 而利用吸收比同时测定镀液中的镍、铜还未见报道。本实验以 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)为显色剂, 在 $\text{pH}=8.0$ 的

收稿日期: 2011-10-20

NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液中与镍、铜离子显色,在吸收比 K_1 、 K_2 确定之后,仅需将试液在两个测量波长处测得 $A_{\lambda_1}^{(x+y)}$ 代入计算公式,即可将多组分分析成功地转化为单组分分析^[3]。

1 原理

根据吸光度具有加和性的原理可知

$$A_{\lambda_1}^{(x+y)} = A_{\lambda_1}^x + A_{\lambda_1}^y \quad (1)$$

$$A_{\lambda_2}^{(x+y)} = A_{\lambda_2}^x + A_{\lambda_2}^y \quad (2)$$

令 $K_1 = \frac{A_{\lambda_2}^x}{A_{\lambda_1}^x}$, $K_2 = \frac{A_{\lambda_2}^y}{A_{\lambda_1}^y}$

则 $A_{\lambda_1}^x = \frac{A_{\lambda_1}^{(x+y)} - K_2 A_{\lambda_2}^{(x+y)}}{1 - K_1 K_2} \quad (3)$

$$A_{\lambda_2}^y = \frac{A_{\lambda_2}^{(x+y)} - K_1 A_{\lambda_1}^{(x+y)}}{1 - K_1 K_2} \quad (4)$$

式中: K_1 、 K_2 分别为镍、铜离子吸收比; λ_1 、 λ_2 分别为镍、铜离子的测量波长, nm。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

756PC 型分光光度计, 0.01 g/L 镍标准溶液, 0.01 g/L 铜标准溶液, pH = 8.0 的 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液, 0.5 g/L PAR 溶液。

2.2 实验方法

取一定量的待测镀液于 25 mL 的比色管中, 加入 1.5 mL 显色剂 PAR 溶液, 3 mL NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液, 加蒸馏水定容并摇匀。15 min 后, 用 1.0 cm 的比色皿, 试剂空白为参比, 分别在镍、铜测量波长处测定其吸光度值, 然后按回归方程计算镍和铜的质量浓度。

3 结果与讨论

3.1 测量波长的确定

在 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液中, 镍、铜与 PAR 形成配合物的吸收谱图重叠, 用常规方法无法同时测定。选择最大吸收波长为测量波长, 即镍的测量波长为 496 nm, 铜的测量波长为 506 nm。

3.2 实验条件的影响

3.2.1 pH 的影响

氨缓冲和硼砂缓冲溶液, 镍、铜络合物在硼砂

缓冲溶液中吸光度较小, 而在 pH 为 8.0 ~ 10.0 的 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液中, 镍、铜络合物的吸光度大, 且稳定, 故选定 pH 为 8.0 的氨缓冲溶液。1.0 ~ 5.0 mL 氨缓冲溶液, 镍、铜络合物的吸光度大且稳定, 本实验选用 3.0 mL。

3.2.2 表面活性剂的选择

实验表明, 加入表面活性剂, 可以使铜吸光度变小; 而对镍吸光度影响相对较小, 综合考虑, 本实验不加入表面活性剂。

3.2.3 显色剂

实验表明, 1.5 ~ 2.5 mL 显色剂 PAR 溶液, 镍、铜络合物的吸光度大且稳定, 本实验选择 1.5 mL。

3.2.4 显色时间及络合物的稳定性

实验表明, 两种有色络合物显色时间较快, 10 min 吸光度达到最大, 且稳定 24 h 以上。本实验选择显色 15 min。

3.3 加和性实验

由于本实验是基于镍、铜离子吸光度加和性的原理, 所以有必要对实验体系的加和性进行考察。配制单一浓度的镍、铜标准溶液及二组分的标准混合液, 分别在镍、铜测量波长处测定吸光度, 并将由标准混合液测得的吸光度与单一组分测得的吸光度之和相比较。实验表明, 吸光度加和性良好。

3.4 镍、铜吸收比 K_1 、 K_2 的确定

取一系列不同体积的镍标准溶液, 按实验方法在镍、铜测量波长处测定吸光度, 求出镍的吸收比 K_1 结果见表 1。

表 1 吸收比 K_1 的确定 (n=7)

镍标准液/ mL	λ / 496 nm	λ / 506 nm	K_1	RSD/ %	K_1 平 均值
0.5	0.269	0.252	0.937		
0.8	0.375	0.353	0.941		
1.0	0.469	0.445	0.949		
1.2	0.566	0.529	0.935	0.6	0.941
1.5	0.658	0.615	0.935		
1.8	0.789	0.747	0.947		
2.0	0.881	0.829	0.941		

同理求得铜的吸收比 K_2 平均值为 0.953, RSD 为 1.1%。

3.5 线性方程及线性范围

镍的线性回归方程为 $A = 0.982c + 0.034$ ($R = 0.996$) 线性范围为 $0.12 \sim 0.80 \text{ mg/L}$; 铜的线性回归方程为 $A = 0.739c - 0.023$ ($R = 0.998$) 线性范围为 $0.12 \sim 1.20 \text{ mg/L}$ 。

3.6 干扰离子实验

实验表明 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 及 Ag^+ 等离子的允许量小,易产生干扰,利用酒石酸钠和三乙醇胺联合掩蔽有很好的效果。

4 试样分析

准确移取一定量的镍、铜合金镀液,加水稀释1000倍,取20.0 mL,加入1 g/L的酒石酸钠溶液1.0 mL,2 g/L的三乙醇胺溶液1.0 mL,滴加2%氢氧化钠溶液调pH至8.0,定容于100 mL容量瓶中,摇匀,备用。将上述处理后的试样准确移取2.0 mL,按实验方法在镍、铜测量波长处分别测定吸光度,求得镍和铜的质量浓度,并做回收试验,平行测定5次,结果见表2。

由表2中数据可得,试样中镍的平均质量浓度为0.4969 mg/L,铜的平均质量浓度为0.1749 mg/L,计算求得原合金镀液中镍的质量浓度为31.06 g/L,铜的质量浓度为10.93 g/L。

表2 精密度考察数据表(n=5)

样品	$\rho(\text{Ni}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cu}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{RSD}_{\text{Ni}} / \%$	$\text{RSD}_{\text{Cu}} / \%$	镍回收率/%	铜回收率/%
1	0.4874	0.1821			98.99	103.20
2	0.4982	0.1714			99.03	93.80
3	0.5010	0.1760	1.1	2.5	103.50	96.27
4	0.4987	0.1721			106.70	97.92
5	0.4991	0.1729			96.01	94.69

5 结论

镍和铜在测量波长处吸光度加和性良好,吸收比 K_1 、 K_2 基本恒定,利用吸收比同时测定合金镀液中镍、铜可行,具有一定的应用价值。

参考文献

- [1] 陈海春,王宏.用光度法同时测定合金镀液中的锌和镍[J].材料保护,2008,41(6):78-79.
- [2] 毕韶丹,高俊杰,余萍.铜-镍合金镀液中铜(II)和镍(II)的测定[J].电镀与精饰,2009,31(5):37-38.
- [3] 张凌,李德亮,崔节虎,等.紫外光谱法同时测定强力霉素废水中磺基水杨酸与对甲基苯磺酸[J].分析测试学报,2006,25(4):108-110.

经验交流

镀锌层的黑色钝化

镀锌层经黑色钝化处理,表面乌黑光亮,有高雅庄重之感,应用较广泛。黑色钝化液主要有铜盐和银盐两大类,铜盐钝化液处理成本低、稳定性差;银盐钝化液黑度好、较稳定,但成本较高。市场上供应的钝化剂品种繁多,在选择和使用时应注意以下几点:

1) 要选购与镀锌工艺类型相适应的钝黑剂产品。如某种钝黑剂对碱性锌酸盐工艺的镀锌层钝黑效果很好,用在其它类型镀锌工艺中则差得多。因此,最好通过工艺小试来选择钝黑剂。

2) 用浓缩钝黑剂配制钝黑液时,一定要用去离

子水,尤其是含银盐的钝化液,防止产生沉淀影响使用效果。

3) 镀锌后进行黑色钝化的零件,须有较好的光亮度,镀层厚度不能低于 $7 \mu\text{m}$ 。

4) 黑色钝化后,应将零件浸入 $1 \sim 2 \text{ g/L CrO}_3$ 溶液中,在 $\theta = 60 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \sim 5 \text{ s}$ 条件下进行封闭处理,然后置于 $\theta = 70 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱内烘干或用热风吹干,进行老化处理。

5) 需要较长时间保存的钝黑零件,应涂覆清漆或中性防锈油,防止变色,提高亮度和钝化膜的耐腐蚀性能。