

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.03.010

硫酸铜水溶液全浓度范围分光吸收特性

倪 锋, 王伟伟, 马 毅

(河南科技大学 材料科学与工程学院 河南 洛阳 471023)

摘要: 采用 721 分光光度计对直至饱和的全浓度范围的硫酸铜水溶液进行透射光度分析。结果表明,硫酸铜水溶液在照射光波长 800 nm 左右存在最大吸光度,在浓度不高于 0.16 mol/L 时,吸光度与浓度之间呈线性关系;照射光波长 600 nm 时,在直至饱和的全浓度范围内,吸光度随硫酸铜浓度呈现规律性变化,浓度低于 0.50 mol/L 时近似于直线关系;350 ~ 1020 nm 全波长扫描的吸光度最大值与硫酸铜浓度之间本质上是曲线关系,但在 0.020 ~ 0.160 mol/L 浓度范围内,可以近似为直线关系。透光率对波长微分的最小值与硫酸铜浓度之间具有光滑的单调曲线关系。

关键词: 硫酸铜; 水溶液; 全浓度; 分光吸收

中图分类号: TG115.335 文献标识码: A

Spectral Absorption Characteristics of Cupric Sulfate Aqueous Solution in Whole Concentration Range

NI Feng, WANG Weiwei, MA Yi

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Transmission photometric analysis was carried out on cupric sulfate aqueous solution in whole concentration range up to saturation by 721 spectrophotometer. Results showed that maximum absorbance of cupric sulfate aqueous solution appeared at the wavelength of around 800 nm. When the cupric sulfate concentration was no more than 0.16 mol/L, there was a linear relationship between absorbance and concentration; when irradiation wavelength was 600 nm, the absorbance varied regularly with the cupric sulfate concentration in whole concentration range up to saturation, but when the cupric sulfate concentration was lower than 0.50 mol/L, it approximated to a linear relationship; in the wavelength range of 350 ~ 1020 nm, maximum absorbance and cupric sulfate concentration was a essentially curvilinear relationship. But in the concentration range of 0.020 ~ 0.160 mol/L it approximated to a linear relationship. The minimum differential value of transmittance to wavelength had a smooth monotone curve relationship with the cupric sulfate concentration.

Keyword: cupric sulfate; aqueous solution; whole concentration range; spectral absorption

引 言

硫酸铜水溶液是铜电解与电镀的工作介质,对于其成分的监测与控制是维持生产顺利进行和产

品质量稳定的重要保证。近年来高纯铜电解技术受到重视^[1],硫酸铜水溶液浓度的快速测定或在线监测就显得更为重要。目前,生产中硫酸铜浓度的测定多采用碘量法、EDTA(乙二胺四乙酸)法或分

收稿日期: 2016-08-05

修回日期: 2016-09-25

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0111040400; 200510464022)

光光度法。前两者属于容量滴定法,相对而言,分光光度法操作简便、省时,几乎不需辅助药剂,仪器设备简单,灵敏度和准确度较高,稳定性好,在化工、医药、冶金及环境监测等领域应用广泛^[2]。但普通的分光光度法测定较高浓度时,相对误差大,需要将试样进行稀释处理,增加了操作的繁琐性。于是,有了差示分光光度法,采用不同浓度的标准溶液作参比,直接测定高浓度溶液中硫酸铜的含量,准确度明显提高^[3]。采用消光片作参比进行差示分光光度测定,也可以提高测试浓度范围^[4]。另外,有人采用一阶导数分光光度法,即由吸光度的微分光谱进行测量,来消除其它组分的干扰^[5]。

尽管分光光度法被广泛用于硫酸铜溶液浓度的测定,但是对硫酸铜水溶液光谱随浓度变化规律的研究却鲜有报道,对于敏感波长的选取和可测浓

度范围的认识,主要依据实际经验,不同的案例差别很大。为此,本文在直至饱和的全浓度范围内,对硫酸铜水溶液在波长 350 ~ 1020 nm 波段的透射光谱及其微分光谱进行了全面考察。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验使用去离子水和硫酸铜(分析纯)配制不同浓度的硫酸铜水溶液。去离子水电导率为 12 μS/cm,硫酸铜化学成分见表 1。试剂称量在 JA1003 型千分之一电子天平上进行。配制的硫酸铜水溶液浓度见表 2。用 721 可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司)测定其在不同波长下的相对透光率。比色皿内壁间距 10 mm,壁厚 1 mm。

表 1 试验用硫酸铜成分

名称	CuSO ₄ ·5H ₂ O	水不溶物	Cl	N	Na	K	Fe	Ni	Zn
w/%	≥99.0	≤0.005	≤0.001	≤0.001	≤0.005	≤0.001	≤0.003	≤0.005	≤0.030

表 2 试验用硫酸铜水溶液浓度

$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	101.47	507.35	1522.1	2029.4	5073.5	10147	15221
$c/(mmol \cdot L^{-1})$	0.636	3.18	9.54	12.7	31.8	63.6	95.4
$\rho/(g \cdot L^{-1})$	25.368	50.735	76.103	101.47	152.21	184.57	186.49
$c/(mol \cdot L^{-1})$	0.159	0.318	0.477	0.636	0.954	1.157	1.169

1.2 实验方法

将配制好的硫酸铜水溶液静置 72 h 后,以去离子水为参比试样测定溶液的相对透光率。在光波长 350 ~ 1020 nm 范围内,每隔 10 nm 选取一个测试波长;每改变被测溶液的浓度或光波长,都要以黑体样块和去离子水参比试样分别对透光率 0% 和 100% 的示值进行校核;实验 θ 为 21.5 ~ 23.0 °C。

1.3 微分计算

采用中心差分方法计算相对透光率 T 对光波长 λ 的导数。即

$$\frac{dT}{d\lambda} \approx \frac{T_2 - T_1}{2\Delta\lambda} \quad (1)$$

其中 λ 为光波长; T 为相对透光率; $\Delta\lambda$ 为光波长间隔; T_1 为波长 λ 前一个间隔的相对透光率; T_2 为波长 λ 后一个间隔的相对透光率。

1.4 吸光度计算

根据测定的相对透光率 T ,按下式计算被测溶

液的相对吸光度:

$$A = -\lg T \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 特定光波长下吸光度随浓度的变化

测定了硫酸铜水溶液相对透光率随光波长的变化,曲线形状与 WGD-3 型多功能光栅光谱仪(天津市港东科技发展有限公司)测定的结果^[6]大致相同。由相对透光率按(2)式计算吸光度,得到不同浓度硫酸铜水溶液的吸光度随光波长的变化,如图 1 所示。其中浓度 1.169 mol/L 的溶液为硫酸铜饱和水溶液。由图 1 可以看出,在波长 800 nm 附近存在光的最大吸收波长,这与差示分光光度法测定 EDTA 化学镀铜液中硫酸铜时最大吸收波长 760 nm^[3]接近,但与 WGD-3 型多功能光栅光谱仪测定的最大吸收波长 599 nm^[6]相差很大。WGD-3 型

多功能光栅光谱仪的波长范围是200~800 nm,实际测试的波长范围是400~700 nm,在波长超过680 nm时明显可见存在另一处最大吸收波长的趋势^[6]。另外,用三乙醇胺显色测试的最大吸收波长也不低于700 nm^[7]。溶液颜色一般情况下属于被吸收光颜色的补色。在白光照射下,硫酸铜水溶液呈蓝色,说明其吸收波长580~610 nm的黄色光。但本实验和上述其它实验结果均表明,硫酸铜水溶液在波长800 nm附近有更强吸收的最大吸收波长。波长800 nm已经超出可见光波段,属于红外波段,不能按照可见光补色理论来解释。

从图1还可以看出,当硫酸铜水溶液的浓度高于0.159 mol/L时,在最大吸收波长附近其相对于去离子水的光透射率小到仪器的光度敏感值以下,出现了截止误差。因此,在最大吸收波长800 nm左右不能实现硫酸铜水溶液全浓度范围的直接测试。在波长600 nm处,吸光度虽然不是最大,但全浓度范围内呈现规律性变化,如图2所示。这也许是可见分光光度法测定硫酸铜水溶液浓度时一般采用590~630 nm波长的原因。不过,在波长600 nm处,只有浓度低于0.50 mol/L时,吸光度才与浓度之间具有较好的线性关系,过原点线性拟合结果如下:

$$A_{600} = 0.9015c_{\text{mol}} \quad r^2 = 0.9966 \quad (3)$$

在0.50 mol/L浓度以上,吸光度与浓度之间偏离直线关系较大,需要采取分段线性化才能用作实际测量的标准曲线。在波长800 nm处,吸光度与溶液浓度的线性关系(过原点线性拟合)为:

$$A_{800} = 12.116c_{\text{mol}} \quad r^2 = 0.9950 \quad (4)$$

灵敏度比波长600 nm时高一个数量级以上,但能够直接测试的浓度范围不高于0.16 mol/L。

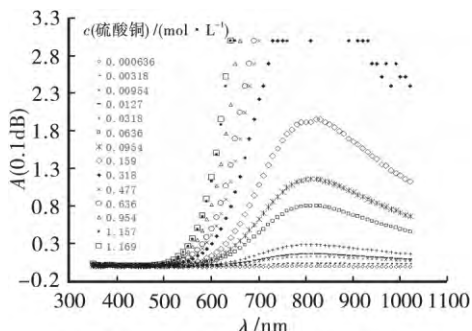


图1 不同浓度硫酸铜水溶液的吸光度

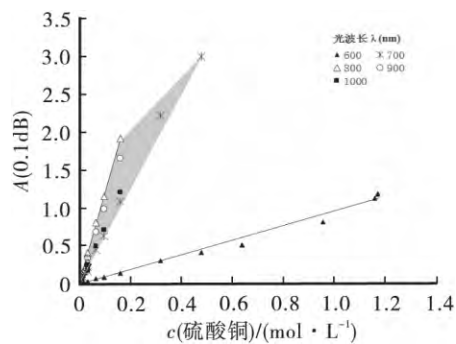


图2 不同波长下吸光度随浓度的变化

2.2 最大吸光度随浓度的变化

图3、图4分别为全波长(350~1020 nm)扫描下吸光度最大值和最大吸收波长随硫酸铜浓度的变化。吸光度最大值和最大吸收波长是由硫酸铜水溶液相对透光率对波长导数等于零的点确定的。在硫酸铜浓度低于0.16 mol/L时,溶液的吸光度最大值与浓度之间可以拟合出如下线性关系(过原点线性拟合):

$$A_{\text{max}} = 12.338c_{\text{mol}} \quad r^2 = 0.9968 \quad (5)$$

与固定波长800 nm下的结果非常接近,灵敏度更高,线性相关度也更高。

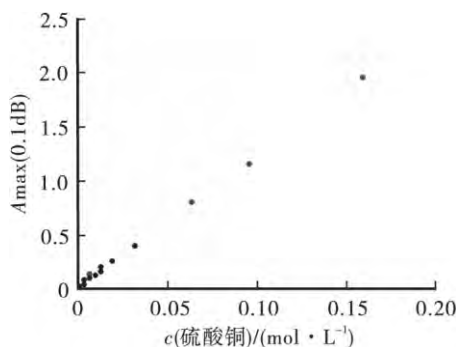


图3 吸光度最大值随浓度的变化

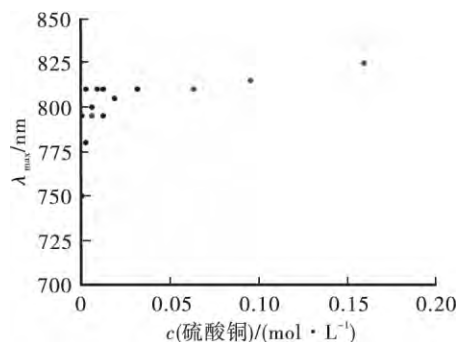


图4 最大吸收波长随浓度的变化

随着硫酸铜溶液浓度的变化,最大吸收波长在 750 ~ 825 nm 范围内变化。硫酸铜浓度低于 0.020 mol/L 时,最大吸收波长在 750 ~ 810 nm 范围内随机变动,这是由于低浓度下吸光度太小,各种实验干扰因素突显所致。前人的不同实验^[3,6-7]中最大吸收波长差异很大,其主要原因也许正在于此。硫酸铜浓度在 0.020 ~ 0.16 mol/L 范围时,最大吸收波长随浓度增加而单调增大(变化范围为 810 ~ 825 nm),这表明 800 nm 附近的光吸收与溶液中离子间的相互作用有关。

根据朗伯-比尔定律,特定光波长下,溶液的吸光度与浓度之间的关系在 $A-c$ (吸光度-浓度) 坐标系中是一条过原点的直线;不同波长下吸光度与浓度的关系是一组过原点的放射线,如图 5 所示。由于不同浓度的溶液最大吸收波长不同,故吸光度最大值与浓度的关系 ($A_{max}-c$) 曲线与不同波长的 $A-c$ 直线是相交的。另一方面,溶液浓度为零时吸光度最大值也为零, $A_{max}-c$ 曲线也是过原点的。因此,实际上 $A_{max}-c$ 曲线不是直的,而是弯曲的。另一方面,实验数据却表明, $A_{max}-c$ 曲线近似于一条过原点的直线。这说明 $A_{max}-c$ 曲线弯曲主要发生在原点附近。溶液浓度很低时,最大吸收波长的变化是非线性的,对浓度极其敏感。这是图 4 所示的硫酸铜浓度低于 0.020 mol/L 时最大吸收波长“随机”变动的根本原因。实验数据上 $A_{max}-c$ 曲线接近于过原点的直线,是因为最大吸收波长附近不同波长的 $A-c$ 直线实际上密集在一个狭小的区域内(见图 2 中的阴影所示)。

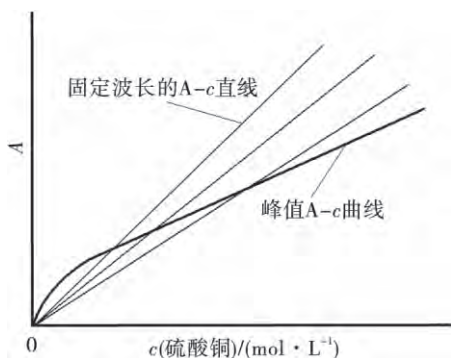


图 5 峰值 $A-c$ 曲线分析示意图

综上所述,采用分光光度法测定硫酸铜溶液浓度时,样品稀释最佳浓度范围为 0.020 ~ 0.160 mol/L,

最佳光波长在 800 nm 附近;通过波长扫描读取吸光度最大值,可以获得最高的测量灵敏度。

2.3 透光率微分光谱

图 6 为不同浓度硫酸铜水溶液相对于去离子水的透光率对光波长的微分曲线,表现出更加尖锐清晰的特征峰,可以显著提高数据读取的精确性。图 7、图 8 分别为特征峰值及其对应波长随溶液浓度的变化。可以看出,无论是特征峰值还是其对应波长与溶液浓度之间都有着光滑的单调曲线关系。但由于其函数形式难以查明,只有通过分段线性化处理,才能用作实际测试的标准曲线。

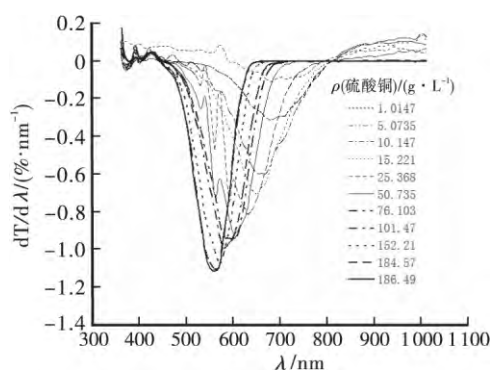


图 6 透光率对波长的微分

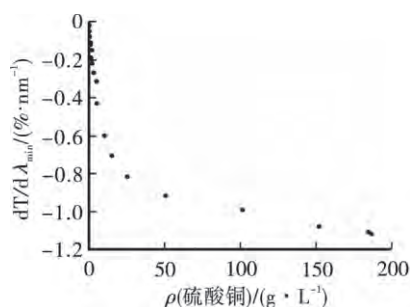


图 7 透光率对波长微分最小值随浓度的变化

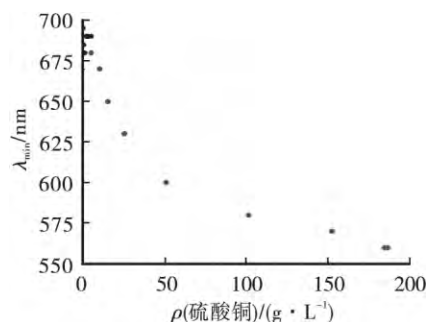


图 8 透光率微分最小波长随浓度的变化

(下转第 46 页)

表6 三种系统资源使用率比较结果(%)

资源	本文系统	差分法	嵌入式
CPU	87.48	72.59	73.84
内存	78.5	68.7	72.3
磁盘	77	75	69

分析表6可知,本文系统CPU、内存和磁盘使用率均明显高于差分法和嵌入式系统,说明本文系统能够有效利用资源,大大减少资源浪费。

4 结论

设计并实现了一种用于铝电缆表面镀铜的电流快速监测系统,利用测量镀层厚度、镀层耐腐蚀性评定方法,进行电流密度对镀层耐蚀性的影响、电流密度与镀层厚度的关系实验,确定电流的监测范围。在此基础上,依据系统需求设计总体结构,包括主控芯片、电流传感器电路、无线通信芯片及软件代码部分。实验结果表明,所设计监测系统不仅精度高、监测速度快,而且可有效利用资源。

参考文献

[1] 张谦,曹凯,陈福明.脉冲镀铜-化学镀银法制备金属基超疏水表面[J].中国表面工程,2015,28(5):1-8.

[2] 詹益腾,上官文龙,田志斌,等.无氰高密度碱性镀铜的应用现状和前景[J].电镀与涂饰,2014,33(15):668-670.
 [3] 孔德龙,谢金平,范小玲,等.化学镀铜溶液中稳定剂的研究[J].电镀与精饰,2014,36(3):5-9.
 [4] 叶玉梅,江开勇,张际亮.改性塑料表面亚铜化合物的表征及催化化学镀铜作用[J].材料科学与工艺,2014,22(5):124-128.
 [5] 潘湛昌,张鹏伟,张晁初,等.聚酰亚胺薄膜表面无钼活化化学镀铜[J].电镀与涂饰,2014,33(15):641-643.
 [6] 杨宇峰,孙满法,尤灵伟.接地电流监测在高压电缆在线监测中的应用[J].电力安全技术,2015,17(9):64-66.
 [7] 袁燕岭,周灏,董杰,等.高压电力电缆护层电流在线监测及故障诊断技术[J].高电压技术,2015,41(4):1194-1203.
 [8] 王福忠,董鹏飞,董秋生,等.煤矿6kV动力电缆绝缘在线监测系统研究[J].电子测量与仪器学报,2015,29(9):1398-1405.
 [9] 肖睿,刘全桢,胡海燕,等.高压电缆局部放电宽带高频脉冲电流检测技术与应用[J].安全、健康和环境,2015,15(8):14-16.
 [10] 郝魁红,李斌.飞机发动机滑油在线监测系统电流源设计[J].电子设计工程,2014,22(5):102-104.

(上接第40页)

3 结论

硫酸铜水溶液在照射光波长800nm左右存在最大吸光度,在不高于0.160mol/L的浓度范围内,吸光度与浓度之间呈线性关系: $A_{800} = 12.116c_{mol}$; 350~1020nm全波长扫描的吸光度最大值与硫酸铜浓度之间本质上是曲线关系,但在0.020~0.160mol/L浓度范围内近似为直线关系: $A_{max} = 12.338c_{mol}$; 照射光波长为600nm时,在直至饱和的全浓度范围内,吸光度随硫酸铜浓度呈现规律性变化,浓度小于0.50mol/L时近似于直线关系: $A_{600} = 0.9015c_{mol}$ 。透光率对波长微分的最小值与硫酸铜浓度之间具有光滑的单调曲线关系。

参考文献

[1] 郭学益,田庆华.高纯金属材料[M].北京:冶金工业出版社,2010:106-108.
 [2] 范康年.谱学导论[M].北京:高等教育出版社,2001:85-98.
 [3] 张明.分光光度法测定化学镀铜液中硫酸铜含量[J].福建化工,1997,(3):42-44.
 [4] 赵世亮.分光光度法测定酸性镀铜液中硫酸铜的含量[J].电镀与精饰,1989,11(2):42-29.
 [5] 赵庄,许扬彪,陶宙榕.复方赖氨酸冲剂的一阶导数分光光度测定[J].中国医药工业杂志,1996,27(3):127-129.
 [6] 汪峰.硫酸铜溶液吸收光谱特性实验的改进及研究[J].科技展望,2016,(5):54.
 [7] 郭崇武.酸性镀铜液中硫酸铜的快速分析[J].电镀与环保,1992,12(3):35-36.