

# 双波长分光光度法测定焦磷酸盐仿金镀液中的铜、锌含量

冯立明

(山东建筑工程学院材料系,济南 250014)

**摘要** 研究了以4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚(PAR)为显色剂,利用双波长分光光度法测定焦磷酸盐仿金镀液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 含量时的显色条件及入射光波长,讨论了干扰组分的影响及排除方法,确定了测定 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的线性范围和测定方法。

**关键词** 双波长分光光度法 焦磷酸盐仿金镀液  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$

焦磷酸盐仿金电镀属于无氰电镀,目前被广泛应用。但该镀液成分复杂<sup>[1]</sup>,维护困难。欲保证镀层质量,需要经常测定镀液中各成分的含量,尤其是 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ 的含量。目前化学法<sup>[2]</sup>测定 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ 含量程序繁琐,而且由于 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ 的化学性质相近,掩蔽剂掩蔽效果欠佳。为此,笔者选择4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚(PAR)为显色剂,通过合理选择入射光波长,消除 $\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Zn}^{2+}$ 中一种离子的干扰,测定另一种离子的含量,提高了测定的选择性。该测定方法可作为电镀液常规的化验方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

分光光度计:721型,上海第二分析仪器厂;

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液: $\text{pH}=8$ ;

$\text{Cu}^{2+}$ 标准溶液: $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L;

$\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液: $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L;

显色剂:0.05%PAR乙醇溶液。

### 1.2 实验方法

试样预处理 吸取镀液10 mL于250 mL锥形瓶中,加浓硝酸3 mL及浓硫酸5 mL,加热至冒白烟(在通风橱内进行)。冷却后,小心加50 mL水,微沸10 min,转移至100 mL容量瓶中,定容至标线。

标准曲线的绘制 吸取 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00 mL,分别置于50 mL比色管中,加10%NaF 1 mL,95%乙醇10 mL,用1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至微碱性,加 $\text{pH}=8$ 的缓冲溶液2.5 mL,显色剂2.5 mL,加水稀释至25 mL。用1 cm比色皿,以试剂为空白,分别在520 nm、535 nm及545 nm、525 nm下测量 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸光度并计算相应的 $\Delta A$ 值。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的浓度与 $\Delta A$ 的线性关系分别为: $c_{\text{Cu}^{2+}} = 1.00 \times 10^{-4} \Delta A$ ,  $r = 0.9997$ ;  $c_{\text{Zn}^{2+}} = 9.09 \times 10^{-5} \Delta A$ ,  $r = 0.9992$ 。线性范围为:

$0.00 \sim 1.20 \times 10^{-5}$  mol/L。

试样测定 取试样预处理液1 mL,在用1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节pH之前,加入1%酒石酸2 mL,然后按上述的显色条件和测量条件显色并测量吸光度,计算 $\Delta A$ 值,代入线性方程,分别计算 $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 、 $c_{\text{Zn}^{2+}}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 波长的选择

吸收光谱 取 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液各1 mL于50 mL比色管中,加95%乙醇10 mL,显色剂3 mL,缓冲溶液2.5 mL,加水稀释至25 mL。用1 cm比色皿,以试剂为空白,测量吸光度,并作 $A$ -pH曲线,如图1所示。

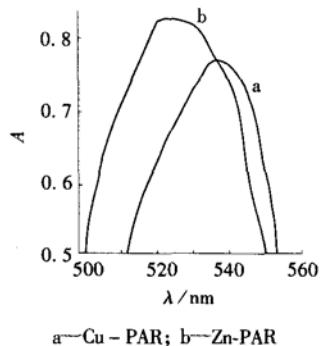


图1 吸收光谱曲线

波长的初选 利用作图法<sup>[3]</sup>找出 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的测量波长和参比波长,如图1。测量 $\text{Cu}^{2+}$ 时,测量波长为535 nm,参比波长为518 nm;测量 $\text{Zn}^{2+}$ 时,测量波长为525 nm,参比波长为547 nm。

波长的精选<sup>[3]</sup> 将初选的测量波长固定,在不同被测离子浓度下改变参比波长,测量吸光度。测量结果见表1、表2。由表1知,测量 $\text{Cu}^{2+}$ 时, $\text{Zn}^{2+}$ 在520 nm处的吸光度与在测量波长535 nm处的吸光度相同,因此,测量 $\text{Cu}^{2+}$ 时的参比波长为520 nm。

由表 2 可知, 测量  $Zn^{2+}$  时,  $Cu^{2+}$  在 545 nm 处的吸光度与在测量波长 525 nm 处的吸光度相等, 因此测量  $Zn^{2+}$  时的参比波长为 545 nm。

表 1 测量  $Cu^{2+}$  时不同波长下吸光度测定值

波长/nm	$Zn^{2+}$ 加入量/mL		
	0.2	0.4	0.6
516	0.020	0.037	0.055
518	0.015	0.021	0.035
520	0.009	0.007	0.013
522	0.004	0.008	0.005
524	0.002	0.013	0.015
535	0.007	0.069	0.012

表 2 测量  $Zn^{2+}$  时不同波长下吸光度测定值

波长/nm	$Cu^{2+}$ 加入量/mL		
	0.2	0.4	0.6
540	0.032	0.032	0.080
542	0.021	0.010	0.050
545	0.012	0.010	0.020
546	0.002	0.045	0.030
525	0.010	0.010	0.019

## 2.2 显色条件

酸度 按 2.1 所述, 分别用  $H_2SO_4$  或  $NH_3 \cdot H_2O$  调节  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  标准溶液的 pH 值为 2、4、5、7、8、10, 在选定的测量波长下测量吸光度, 作  $A - pH$  曲线。结果表明, 当  $pH = 6$  时,  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  与 PAR 显色后吸光度趋于稳定。因此, 本实验选择显色酸度为  $pH = 8 \sim 9$ 。

显色剂用量 按 2.1 所述, 在  $pH = 8 \sim 9$  时, 分别加入 0.2、0.6、0.8、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 显色剂, 在各自测量波长下测量吸光度。作  $A -$  显色剂用量曲线。结果表明, 显色剂用量在 2.0 mL 以上时, 吸光度趋于稳定, 故选择显色剂用量为 2.5 mL。

乙醇用量 在上述显色条件下, 分别加入 95% 乙醇 5、6、7、8、9、10 mL, 显色后测量吸光度并做  $A -$  乙醇用量曲线。结果表明, 当乙醇用量小于 7 mL 时, 吸光度不稳定, 而且溶液易浑浊, 因此选择乙醇用量为 10 mL。

显色时间 按上述显色条件显色后, 分别在 3、5、10、15、20、25、30 min 时测量吸光度, 并作  $A -$  显色时间曲线。结果表明,  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  在室温下与 PAR 显色后, 在 30 min 内吸光度是稳定的, 本实验选择显色时间为 10~15 min。

## 2.3 干扰组分的影响与消除

络合剂的影响 焦磷酸盐仿金镀液中的主要络合剂为  $P_2O_7^{4-}$ , 另外根据配方不同, 可能有酒石酸、柠檬酸及氨三乙酸等辅助络合剂<sup>[1]</sup>, 在相同显色和

测量条件下, 通过观察上述络合剂存在时,  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  与 PAR 显色后的吸光度变化, 考察络合剂的影响程度, 考察结果见表 3。

表 3 络合剂干扰试验吸光度测定结果

络合剂	波长/nm					
	510	520	530	540	550	560
Cu-PAR	0.295	0.390	0.465	0.482	0.380	0.200
酒石酸 Cu-PAR	0.300	0.390	0.462	0.468	0.365	0.200
柠檬酸 Cu-PAR	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$P_2O_7^{4-}$ -Cu-PAR	0.300	0.390	0.462	0.492	0.391	0.205
NTA-Cu-PAR	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn-PAR	0.275	0.350	0.372	0.348	0.262	0.104
酒石酸 Zn-PAR	0.296	0.350	0.360	0.330	0.240	0.096
柠檬酸 Zn-PAR	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$P_2O_7^{4-}$ -Zn-PAR	0.046	0.030	0.026	0.021	0.015	0.010
NTA-Zn-PAR	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

从表 3 可以看出, 酒石酸对  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  与 PAR 的显色没有影响, 柠檬酸及氨三乙酸对  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  与 PAR 的显色产生严重干扰,  $P_2O_7^{4-}$  对  $Cu^{2+}$  的显色没有影响, 而对  $Zn^{2+}$  的显色有干扰。根据络合剂的不同性质, 可采用不同的处理方法, 柠檬酸及氨三乙酸等有机物可加硝酸与硫酸加热使之破坏<sup>[2]</sup>, 而  $P_2O_7^{4-}$  可在酸性条件下加热水解为  $PO_4^{3-}$ , 以降低其络合能力<sup>[4]</sup>。为防止在显色条件下,  $PO_4^{3-}$  与  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  生成沉淀, 在调整 pH 之前应先加入酒石酸将  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  络合。

金属离子的影响 与  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  共存的金属离子主要有  $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$  等, 在选定的测量波长和参比波长下,  $Pb^{2+}$  没有吸收,  $Sn^{4+}$  在加入  $F^-$  后, 在测量波长下也没有吸收。

## 3 精密度及回收率试验

按照焦磷酸盐仿金镀液的工艺规范<sup>[1]</sup>, 准确配制铜、锌含量一定的镀液, 按分析方法平行测定 6 次, 计算铜、锌含量, 并计算相应的回收率及相对标准偏差, 结果见表 4。

表 4 铜锌回收率试验结果 ( $n = 6$ )

元素	加入量/ $g \cdot L^{-1}$	测定平均值/ $g \cdot L^{-1}$	回收率/%	RSD/%
Cu	15	14.6	97.3	0.26
Zn	5	5.06	101.2	0.35

## 4 结语

双波长分光光度法测定焦磷酸盐仿金镀液中的铜、锌含量, 精密度和准确度高, 线性范围较宽, 能满足电镀液的分析要求。

## 参考文献

- 曾华梁, 等. 电镀工艺手册. 第 2 版. 北京: 机械工业出版社, 1997.
- 309

- 2 徐红娣,等.常用电镀溶液的分析.第3版.北京:机械工业出版社,1993.288  
 3 王淑仁,等.双波长分光光度法.济南:山东科学技术出版社,1982.1104

## DETERMINATION OF CONTENTS OF COPPER AND ZINC IONS IN THE SOLUTION OF PYROPHOSPHATE IMITATING GOLD BY DOUBLE-WAVELENGTH SPECTROPHOTOMETRY

Feng Liming

(Materials Dept., Shandong Inst. of Construction Engineering, Jinan 250014)

**ABSTRACT** With PAR as the colour-developing agent, the colour conditions and incident ray wavelength of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in the solution of pyrophosphate imitating gold are determined by double-wavelength spectrophotometry. The influence and discharged measures of interference elements are discussed and linear range and determining method are given.

**KEYWORDS** double-wavelength spectrophotometry, solution of pyrophosphate imitating gold,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

欢迎订阅

**国外分析仪器——技术与应用**

邮发代号:18-120

**本刊承办广告业务**

国外分析仪器——技术与应用,由北京分析仪器研究所主办,是分析仪器学会会刊之一。

- 1969年创刊,办刊经验丰富,报道方式灵活多样化。
- 同步报道国外分析仪器与技术,为读者架起桥梁。
- 辟有多种栏目:文献述评、综述、新技术、新应用、新进展、新型商品仪器、仪器选型指南、仪器使用与维修、仪器与技术改进、国外来华技术讲座、国际学术会议论文、技术进展与市场动态、国外厂商及产品介绍、计算机应用与自动化、流程、科技信息,在分析方法栏中分生化与临床、环保、化工、食品……。

●1994年起增辟的“文献述评”栏每2~3年报道各类分析技术的现况及展望,并附中外文献参考文献题录。

●国内统一刊号:CN 11-2088/TH, 国际标准刊号:ISSN 1001-7828, http://www.itei.com.cn, 定价:8.00元/期, 32元/年。

全国各地邮局均可订阅,如欲补订过刊或错过邮局订购时间,(1)请将款邮寄至《国外分析仪器——技术与应用》编辑部,地址:北京西直门葡萄院17号 邮编:100035。(2)或经银行信汇至帐号:0411030103000000205,开户行:70004海淀区联社营业部苏信前进分社,户名:北京分析仪器研究所。当期期刊可在北京西单图书大厦4楼期刊部购买。

### 中科院拟建食品添加剂研发基地

中科院计划在未来五年内建成国内一流的高技术食品添加剂研发和生产基地,主要开发对人体大脑和神经系统生长发育极其重要的花生四烯酸。

中科院等离子体研究所最近研究成功了离子束选育花生四烯酸高产菌发酵技术,该技术被评为科技部“九五”攻关重大成果。该所已经在武汉创办了烯王生物工程公司,实现了科技成果的产业化,计划在花生四烯酸生产领域逐步占领国内市场。

花生四烯酸是人体生命活动必不可少的不饱和脂肪酸之一。人体自身不能合成,只能从食物中摄取。研究证明,

1986.24

4 陈寿椿,等.重要无机化学反应.上海:上海科学技术出版社,1982.1104

花生四烯酸除了对婴幼儿生长发育有益,还对糖尿病、心脑血管疾病、过敏症、经前综合症等患者,以及大量饮酒者和老年人有明显的治疗和保健作用。

联合国粮食及农业组织和世界卫生组织建议,婴幼儿每公斤体重每天应摄入60 mg。  
(俞铮)

### 紫外C水消毒系统通过鉴定

2000年福建省重大高新技术项目——“环保紫外C水消毒技术与设备的研究与开发”在福州通过省级鉴定。来自清华大学、总参装备部、北京市环科院及天津市环科院等国内知名水处理专家一致认为,NLC-2000型紫外C水消毒系统最高杀菌率达到99.99%以上,其性能达到国际领先水平。对此,专家呼吁:鉴于我国面临日益严峻的水资源污染和水资源短缺的双重压力,应当加快步伐,迅速实现这一科研成果的工业化、产业化,使之服务于社会。

据了解,NLC-2000型紫外C水消毒系统是由新大陆环保科技有限公司陈健博士采用国际20世纪90年代末新一代紫外C水消毒技术主持研究开发的,其消毒原理是,利用紫外光射线对水体中的病毒、细菌和各种致病体进行物理破坏,使之无法繁殖,从而达到对水彻底消毒的目的。与我国常用在水消毒领域中的臭氧、膜过滤及氯化物等传统方法相比,NLC-2000型紫外C水消毒系统具有杀菌效率高、广谱性好、无二次污染、运行费用低、投资省及安全可靠等优点。可广泛应用于水、空气及固体表面的消毒,市场前景十分广阔。

这项科研成果对污水处理后的消毒、中水回用水消毒、食品加工用水消毒、游泳馆水消毒及油田回注水消毒等具有显著效果。  
(吴诚)

### 改进的分光光度计比色装置

在进出口商品理化检测中,常用722型分光光度计对进口复合化肥中的磷含量进行比色分析。由于化肥进口量大,需进行比色分析的样品很多,分析时操作繁琐,费时,阿拉山口检验检疫局的贺国庆等人对722型分光光度计的比色池进行了改进,改进后的比色装置能有效简化操作过程,缩短比色时间,特别适用于在一次分析中样品较多的比色分析。装置造价低廉,材料容易获取,仅需对原设备做少量改装即可。该装置也适用于类似的其它比色仪器。  
(赵)