

镀镍液中微量铁测定的研究

陈烨璞 陆潜秋 周 军 任春兰

(化学工程系)

摘要 研究了镀镍液中微量铁的测定方法。采用 5-溴水杨基荧光酮(5-BSAF)为显色剂。在 pH5.0~6.0 介质中, $\text{Fe}(\text{III})$ 与 5-BSAF, CTMAB 形成稳定的三元配合物。其最适测定波长在 605nm, 摩尔吸光系数 $\epsilon_{605}=1.4\times 10^5$, 有色溶液 2h 内稳定不变, 线性范围为 0~7 $\mu\text{g}/25\text{ml}$, 线性相关系数 $\gamma=0.9997$, 加入回收率在 97.7%~103% 之间。高含量的各种镀液成分以及 20 余种物质不干扰测定。

主题词 三元配合物; 铁; 镍; 分光光度法 / 5-溴水杨基荧光酮

中图分类号 O657.321

0 前言

铁(III)在电镀液中的存在常对电镀产生不良影响。故及时准确测定铁(III)的含量非常重要。传统的测定方法是在大量铵盐存在下, 加氨水使铁沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 过滤, 洗涤, 溶解后再以 NaCNS 法进行比色测定^[1]。此法操作步骤多, 灵敏度又低, 测定结果往往并不满意。作者采用 5-溴水杨基荧光酮(5-BSAF), 十六烷基三甲基溴化胺(CTMAB)与 Fe^{3+} 形成三元配合物进行比色测定。结果表明摩尔吸光系数达 1.4×10^5 ^[4], 常用电镀液成分不干扰测定, 无需沉淀、分离等前处理操作, 测定了镀镍液, 镀锌液等样品, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 铁标准液(酸度 0.05mol/L HCl); $5.0\times 10^{-4}\text{g}/\text{L}$ 5-BSAF, (将 50mg 5-BSAF 溶于乙醇中, 100ml 容量瓶定容); $5\times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ CTMAB, (将 CTMAB 溶于含乙醇 20% 的蒸馏水中); 0.5mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲液。各试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

722 型光栅分光光度计, UV-240 型分光光度计, pHs-3 型精密酸度计。

1.2 实验方法

吸取 1.0ml 5-BSAF, 5.0ml 缓冲液, 1.0ml CTMAB, 再加入所需量的含 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液。用蒸馏水稀释至 25ml 容量瓶刻度, 摇匀静置 5min。以试剂为参比, 用 1cm 比色皿在 605nm 处测定吸光度。

收稿日期: 1995-09-18

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

在 pH 5.5 的缓冲液中,试剂与铁以及几种主要显色离子形成配合物的吸收曲线见图 1。由图 1 可知,铁配合物的有利测定波长在 605nm 处。

2.2 显色条件

分别进行了酸度、5-BSAF 用量、CTMAB 用量、显色时间以及显色温度的试验。结果表明,合适的显色条件是:pH 为 5~6;5-BSAF 用量为 0.8~2.0ml;CTMAB 用量为 0.8~2.0ml;显色稳定时间为 1~120min。显色温度在 10~60℃ 范围内均快而稳定。

综合考虑后作者选择 pH 为 5.5,5-BSAF 用量为 1.0ml,CTMAB 用量为 1.0ml,显色时间为 5min,显色温度为室温。

2.3 配合物组成^[2]

分别用摩尔比率法(Abegg-Bodlander),直线法(Sanchez)和斜率比法等三种方法分别

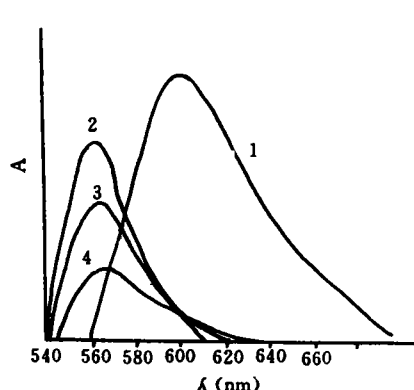


图 1 吸收曲线

- 1 Fe^{3+} 络合物的吸收 2 Ti^{4+} 络合物的吸收
3 Cu^{2+} 络合物的吸收 4 Mo^{4+} 络合物的吸收
[Fe^{3+}] = 5 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ pH = 5.5

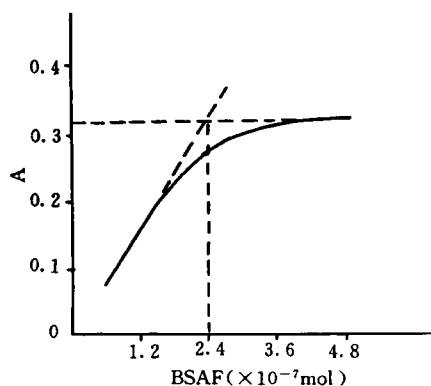


图 2 Fe 与 BSAF 的摩尔比率

加入 $\text{Fe } 8.9 \times 10^{-8} \text{ mol}$

测得配合物为单核配合物,配合比为 $\text{Fe(III)} : 5\text{-BSAF} : \text{CTMAB}$ 为 1 : 3 : 2;三元配合物中 Fe(III)-5-BSAF 的配合稳定常数为 4.5×10^{12} , Fe(III)-CTMAB 的配合稳定常数为 4.3×10^9 。见图 3,4。

2.4 镀液主要成分及其他离子的影响

在实验条件下测定了镀镍液,酸性镀锌液各成分的干扰情况。在保证测定误差不大于 5% 的情况下,原镀液中各成分的最大允许量如下:(g/L 镀液) Ni^{2+} (1000), SO_4^{2-} (1000), 氨基磺酸 (1600), Cl^- (200), 十二烷基硫酸钠 (100), Zn^{2+} (100), 氨三乙酸 (350), 聚乙二醇 (300), 硫脲 (700), NH_4Cl (2500), 硼酸 (10), Fe^{2+} (100), 糖精 (20), BE 光亮剂 (10ml/L)。

由上可知,除硼酸外其余各成分存在浓度远小于干扰浓度,对测定没有影响。硼酸对显色反应有增敏作用,使吸光度有所增大。但在实际工作中每个镀槽中硼酸含量几乎是一常数,其增敏作用也基本恒定,故不影响 Fe(III) 的定量测定。

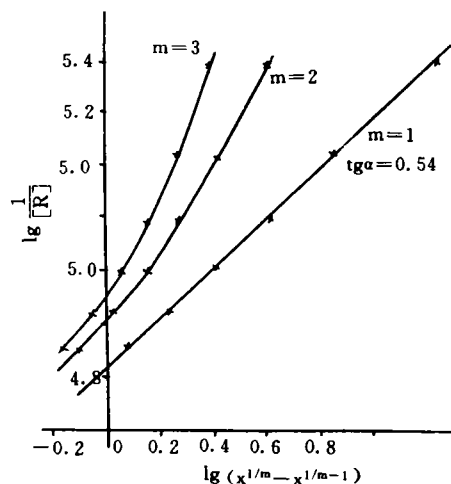


图 3 直线法测定 Fe 与 CTMAB 的配合比

$$m=1, \text{tg}\alpha=0.54, K_{\text{Fe}}=2.3 \times 10^{-10}$$

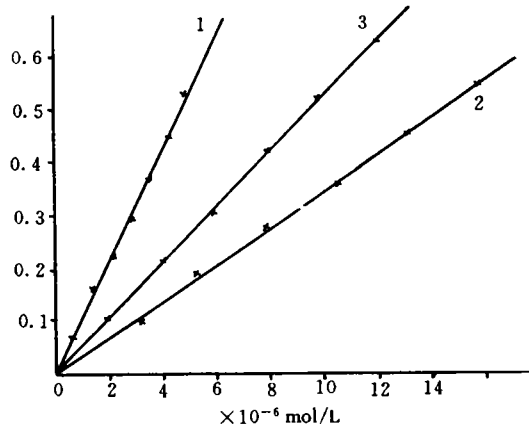


图 4 斜率比法测定 Fe-BSAF, Fe-CTMAB 配合比

- 1 改变 Fe(Ⅱ)的量, $\text{tg}\alpha_1=10^5$
- 2 改变 BSAF 的量, $\text{tg}\alpha_2=3.4 \times 10^4$
- 3 改变 CTMAB 的量, $\text{tg}\alpha_3=5.2 \times 10^4$

其他共存离子的影响如下: $\mu\text{g/ml}$ 稀释液

Co (1500), Ca^{2+} , Mg^{2+} (400), Cd^{2+} (20), Mo (Ⅵ), Al^{3+} , Ti (Ⅳ) (5); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (1000), SCN^- (8); EDTA, F^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} 均有干扰。

2.5 工作曲线与回收率

在 1.2 所述的体系中加入系列铁标准液,以试剂为参比,测定吸光度,绘制工作曲线。得其回归方程为 $y=0.7536x-0.0030$,线性相关系数为 0.9997,线性范围为 $0\sim 7\mu\text{g}$ 。

回收率试验如下进行。在若干份镀液样品中分别加入不同量 Fe^{3+} ,然后各自稀释 100 倍。吸取稀释液 1.00ml 作为试液,按 1.2 测定吸光度。结果如表 1。

表 1 加入回收率试验

试液含铁 (μg)	平均值	标准偏差	加入标准铁 (μg)	实测值 (μg)	回收率 (%)
1.50 1.49			2.00	3.47 3.45	98.3 97.7
1.58 1.55				3.55 3.50	101 99.1
1.60 1.48	1.53	0.043	3.00	4.60 4.52	102 99.8
				4.65 4.57	103 101
1.55 1.52			4.00	5.60 5.55	101 100
				5.70 5.62	103 102

由表 1 可知,本方法回收率为 97.6%~103%。镀液样品 8 次重复测定值标准偏差 0.043,精密度良好。

将镀液稀释 100 倍是因为本方法灵敏度特别高。一般当镀液中含 Fe^{3+} 超过 $50\mu\text{g/ml}$ 时有可能对镀层产生不良影响,而当 Fe^{3+} 超过 $200\mu\text{g/ml}$ 将明显影响镀层质量^[3]。所以将镀液稀释 100 倍,每次测定吸取稀释液 1.00ml,其含 Fe^{3+} 量正好在本方法工作曲线的线性范围内。由于稀释倍数较大,有利于提高抗干扰能力。

参 考 文 献

- 1 徐红娣,李光萃. 常用电镀溶液的分析:第三版. 北京:机械工业出版社,1993
- 2 陈国珍,黄贤智. 紫外—可见分光光度法:上册. 原子能出版社,1983
- 3 曾华梁,吴仲达等. 电镀工艺手册. 机械工业出版社,1989
- 4 陈烨璞,蔡汝秀等. 分析化学,1993,21(3):319

Spectrophotometric Determination of Trace-amount of Iron in Nickel Plating Solution

Chen Yepu Lu Qianqou Zhou Jun Reng Chunglan

(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract As spectrophotometric method for determination of trace-amount of iron in nickel plating solution was studied. 2,6,7-trihydroxy-9-(5-bromosalicyl)-fluorone (5-BSAF) was used as chromogenic reagent. $\text{Fe}(\text{III})$, 5-BSAF and CTMAB formed a stable ternary complex in a buffer of pH 5.0~6.0. The optimum wave length for determination was 605nm, with the molar absorptive coefficient of $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The complex was stable within 2h linear range of this method was 0~7 $\mu\text{g}/25\text{ml}$, with coefficient of linear relation of 0.9997. Recovery rate was 97.7~103%. High concentration of ingredients in kinds of electroplating solutions showed no interference with the determination.

Subject-words Ternary complexes; Iron; Nickel; Spectrophotometry / 2,6,7-trihydroxy-9-(5-bromosalicyl) fluorone (5-BSAF)