

光电比浊法在线测定表面处理槽液中硫酸含量

马艳子¹, 王岩¹, 唐俊榕², 麦嘉琪², 聂洪港^{1b}, 赵美萍^{*1b}

(1.北京大学 a.化学国家级实验教学示范中心;b.化学与分子工程学院,北京 100871;

2.上海飞机制造有限公司,上海 201324)

摘要:开发了一种新型光电比浊法,用于在线快速准确测定表面处理槽液中的硫酸含量。该方法通过特定分散剂结合原位光谱测量技术,实现了对悬浊液体系吸收光谱的连续监测。利用含 EDTA 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,有效消除了 Ce(III) 等金属离子可能的干扰。方法线性范围为 0.04~0.11 g/L,检测限为 0.004 g/L。与传统的重量法相比,对实际样品时检测的相对误差<2.5%。方法无需样品预处理,使用在线进样装置直接对样品进行取样检测,测定总时长不超过 20 min,可广泛用于生产现场表面处理槽液中硫酸含量的在线快速分析。

关键词:硫酸;表面处理槽液;硫酸钡光电比浊法;光纤光谱;原位快速检测

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)02-0085-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0434

A Photoelectric Turbidimetric Method for Online Determination of Sulfuric Acid in Surface Treatment Bath MA Yan-zi¹, WANG Yan¹, TANG Jun-rong², MAI Jia-qi², NIE Hong-gang^{1b}, ZHAO Mei-ping^{*1b} (1a. National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, 1b. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: A novel photoelectric turbidimetric method for the rapid and accurate online determination of sulfuric acid content in surface treatment bath solutions was developed. The method utilized a specific dispersing agent combined with in-situ spectral measurement technology to monitor the absorption spectrum of the suspension system continuously. By using an acetate-sodium acetate buffer solution containing EDTA, the potential interference of metal ions such as Ce(III) was effectively eliminated. The method had a linear range of 0.04 to 0.11 g/L, with a detection limit as low as 0.004 g/L. Compared to the traditional gravimetric method, the relative error of this method in detecting actual samples was less than 2.5%. The method did not require sample pretreatment, and the total analysis time was no more than 20 minutes by using an online sampling device for direct sample testing. It can be widely used for the online rapid analysis of sulfuric acid content in surface treatment bath solutions on production sites.

Key words: sulfuric acid; surface treatment bath; BaSO₄ turbidimetric method; optical fiber spectrum; in-situ rapid quantitative method

阳极氧化是提升铝及其合金耐腐蚀性和确保其疲劳性能的关键表面处理技术,其中硫酸法阳极氧化尤为普遍。经过多年的技术优化与改进,这一工艺已经融合了硼酸、钨盐等重要成分,形成了一种高效的阳极氧化方法^[1,2]。根据硫酸阳极氧化的工艺规范^[3],由于电解过程中槽液中的游离硫酸浓度会逐渐减少,为了维持其浓度不低于最低工艺要求,实时补充变得至关重要。因此,开发一种适用于这类槽液中硫酸根含量的在线测定方法显得尤为必要。

目前,硫酸根含量的测定方法包括重量法^[4]、容量法^[5]、电化学法^[6-9]、离子色谱法^[10]、光度法^[11-15]和光电比浊法^[16]等。重量法虽然适用于常量分析且结果可靠,但因涉及过滤干燥等操作,难以实现在线转化。容量法和电化学方法(涵盖电位法、电导法、库伦法)以及间接光度法

等非直接测定方法,操作步骤繁琐,且易受背景离子的干扰。离子色谱法和直接光度法虽然测量范围精确、操作流程简洁,但存在试剂、设备及耗材使用寿命较短的问题。相较之下,光电比浊法以其反应的简单直接性,以及通过光度测量易于反映硫酸根含量的特点,已成为广泛应用的方法^[17,18],非常适合发展为在线测量技术。

尽管已有文献报道了多种光电比浊法用于测定实际样品中的硫酸根含量,但多数研究仍以离线测定为主,主要针对低浓度样品。在测定过程中,每组待测样品需要经过较长时间反应后,才能

收稿日期:2024-10-14;修回日期:2024-11-12

作者简介:马艳子(1984-),女,回族,北京人,硕士,高级工程师,主要研究方向为实验技术。

通讯作者:赵美萍,E-mail:mpzhao@pku.edu.cn。

进行悬浊液吸光度的测量,以获得稳定结果^[16-21]。仅有少数研究利用光电比浊法结合流动注射技术在线测定了湿法磷酸工艺中的高含量硫酸^[22,23]。本研究则采用浸入式光纤探头,原位采集沉淀反应过程中的实时光谱,以实现更为简洁的流路设计和程序控制。针对已优化的硫酸-硼酸-铈阳极氧化槽液工艺配方^[24,25],本研究建立了一种无需前处理,快速在线分析槽液中硫酸含量的方法,旨在为阳极氧化工艺提供更为高效、准确的在线监测手段。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AvaSpec-NXS2048CL 型光纤光谱仪(AvaLight-DHC 型光源,可变光程浸入式透过探头,荷兰爱万提斯科技有限公司);LMOB 型精密蠕动泵(南京润泽流体控制设备有限公司);RCT Digital 型磁力搅拌器(德国 IKA 公司);icooler-2003 型加热冷却循环控温泵(深圳勒普拓仪器技术有限公司);JCM-7000 型台式扫描电镜系统(日本电子株式会社)。

无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 99.95%)、醋酸(HAc , 36%)、醋酸钠(NaAc , 99.0%)(北京市通广精细化工公司);乙二胺四乙酸二钠($\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, 华中海威(北京)基因科技有限公司);浓盐酸(HCl , 36.5%)、氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)(国药集团化学试剂有限公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, 99%, 安徽泽升科技股份有限公司);七水合氯化铈($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、硼酸(H_3BO_3 , 99.99%)、DL-苹果酸(99.5%)(上海麦克林生化科技股份有限公司);六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, 美国赛默飞世尔科技公司);无水乙醇、丙三醇(西陇科学股份有限公司)。所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

在酸性环境中, Ba^{2+} 作为沉淀剂,专一地与溶液中的 SO_4^{2-} 反应,生成溶度积(K_{sp})为 1.1×10^{-10} (25℃)的 BaSO_4 沉淀。在过量的 Ba^{2+} 作用下,溶液中的 SO_4^{2-} 能够完全转化为沉淀,形成均匀分散的 BaSO_4 颗粒。这些颗粒在溶液中对光产生吸收和散射作用,从而导致悬浊液的吸光度显著增加。通过精确控制沉淀生成的条件,确保溶液中 BaSO_4 颗粒的粒径分布一致性,可以确立硫酸根

含量与吸光度之间的定量关系。

1.2.1 主要试剂配制

分散剂:称取 1.5 g CTMAB 溶解于 125 mL 乙醇/丙三醇混合溶液($V(\text{乙醇}):V(\text{丙三醇})=4:1$)中,然后转移至 250 mL 容量瓶,用去离子水定容。

缓冲溶液:分别称取 41.01 g NaAc 固体、0.744 8 g $\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体、量取 83.5 mL 36%的醋酸及 50 mL 分散剂,加水溶解至 5 L,得到 0.1 mol/L、pH 为 4.7 的缓冲溶液。硫酸标准溶液:2.00 g/L,称取 0.724 2 g Na_2SO_4 固体溶解转移至 250 mL 容量瓶中,随后加入 850 μL 浓盐酸,用上述缓冲溶液定容。

滴定液:0.1 mol/L BaCl_2 溶液,称取 6.11 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体溶解转移至 250 mL 容量瓶,用去离子水定容。

另配制 0.02 mol/L CeCl_3 溶液、0.045 mol/L DL-苹果酸溶液、0.06 mol/L H_3BO_3 溶液及 0.04 mol/L AlCl_3 溶液。

1.2.2 样品测定

标准曲线样品测定步骤:准确移取 0 ~ 3.00 mL 2.00 g/L H_2SO_4 标准溶液,体积间隔 0.25 mL,泵入相应体积缓冲溶液,使待测液体积为 50.0 mL。光纤探头浸入该溶液中,在一定转速的搅拌下,测量此时光谱作为参比。随后,以 0.02 mL/s 滴速向待测溶液中滴入 1.2 mL BaCl_2 溶液,从滴入沉淀剂起,每隔 5 s 记录一次光谱,采集 3 min。测试结束后,排出废液并用去离子水清洗,清洗液排净后注入下一组溶液进行测量,光纤探头与烧杯相对位置保持不变。

实际样品的测定:取 2.50 mL 样品,用缓冲溶液准确稀释 25 倍后,再各取 1.50 mL 稀释样品,泵入缓冲溶液,使待测液体积为 50.0 mL,按测定标准溶液方式测量吸收光谱。

采用光纤光谱仪测量体系光谱时,用氘卤钨

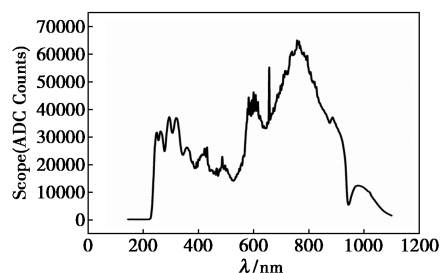


图 1 测得探头浸入参比溶液时的氘卤钨

Fig.1 Deuterium-halogen lamp spectrum obtained when the probe was immersed in the reference solution

灯作为光源。测量参比溶液时,保证适当灯谱强度,见图 1,对应积分时间设置为 150~200 ms,取 10 次平均。探头光程调至约 8 mm。

1.2.3 影响因素分析

向 100 mL 烧杯中加入相同体积 H_2SO_4 标准溶液以及一定含量的待考察物质。泵入相应体积去离子水或缓冲溶液,使待测液体积为 50.0 mL。此时,反应液中硫酸含量为 0.1 g/L。按测定样品相同方式测量吸收光谱。

取上述反应悬浊液 10 mL 进行离心,固液分离得到 BaSO_4 沉淀,用去离子水充分洗去可溶盐,再加入 1 mL 去离子水超声分散,取 1~2 滴悬浊液滴至铝箔上挥干,进行扫描电镜(SEM)测试。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的作用

在进行测定时,玻璃容器表面和探头可能会吸附新生成的 BaSO_4 沉淀,在线清洗时若未及时清除,将影响后续沉淀生成的条件和探头测量灯谱的强度,降低测量的精度。这种污染主要源于玻璃表面的羟基与 Ba^{2+} 的结合,可以通过对玻璃表面进行疏水修饰来避免沉淀的吸附。但频繁的冲洗可能会破坏疏水层。本文通过向待测液中加入含有表面活性剂 CTMAB、乙醇和丙三醇的分散剂,有效防止了 BaSO_4 在玻璃表面生长和吸附。同时,该分散剂的加入还有助于 BaSO_4 沉淀在溶液中均匀分散^[19,26]。如图 2 所示,加入分散剂会对生成的 BaSO_4 悬浊液的吸收光谱产生一定影响,但在 660~750 nm 波长范围内的吸收光谱相对稳定,可以选择这个范围内的波长进行光度分析。

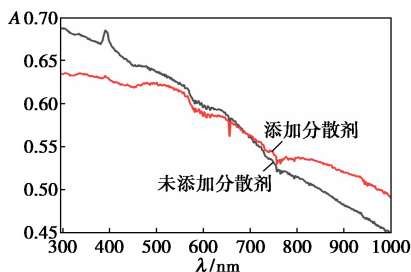


图 2 硫酸钡悬浊液在添加和未添加分散剂条件下的吸收光谱对比图

Fig.2 Comparison of absorption spectra of barium sulfate suspension with and without the addition of dispersant

另一方面,考察了在两种条件下进行沉淀反

应对探头性能是否有影响。这反映在测量新生成悬浊液的吸收光谱后,再次测量无色透明参比溶液的灯谱强度。如图 3 所示,如果不添加分散剂,探头测量的灯谱强度在 3 次测量后开始显著下降。相反,如果添加了一定量的分散剂,探头每次测量得到的灯谱强度基本保持稳定,没有衰减的迹象,同时烧杯内壁也没有沉淀附着,这表明该分散剂在避免探头和容器污染方面发挥了显著作用。因此,通过这种创新的分散剂的使用,使得利用浸入式探头对 BaSO_4 悬浊液吸光度进行在线测量成为可能。

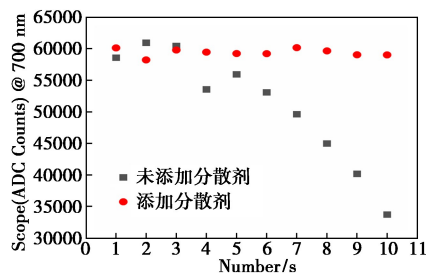


图 3 不同条件下(添加与未添加分散剂)参比溶液的灯谱强度随测量次数的变化趋势

Fig.3 Variation trend of the lamp spectrum intensity of the reference solution with the number of measurements under different conditions (with and without dispersant)

2.2 杂质的干扰与消除

2.2.1 干扰因素分析

已知优化的表面处理槽液中除含有约 0.5 mol/L 的待测硫酸,还添加了约 0.045 mol/L DL-苹果酸、0.015 mol/L 硼砂及 0.02 mol/L 钼盐,此外,随阳极化过程,可能会有铝离子不断释出^[25,27],因此分别向含有 0.1 g/L 硫酸待测液中额外加入 0.045 mol/L 的 DL-苹果酸溶液、0.06 mol/L 的 H_3BO_3 溶液、0.02 mol/L 的 CeCl_3 溶液、0.04 mol/L 的 AlCl_3 溶液,各 100 μL ,以及上述溶液等体积混合后的溶液 400 μL ,模拟槽液样品加入反应池后,各成分的浓度比例,以考察采用比浊法测定时,背景成分的干扰。

如图 4 所示,在开始滴加沉淀剂后的 1 min 内,反应体系中的悬浊液吸光度迅速达到稳定状态。由于持续搅拌,未观察到因聚沉导致的吸光度下降。

在 3 min 时,记录各组反应的吸光度值,如图 4、5 所示,在去离子水作为沉淀反应介质的条件下,无论是添加还是未添加分散剂,作为阳极氧化封闭剂的 $\text{Ce}(\text{III})$ 对测定的影响最为显著。对

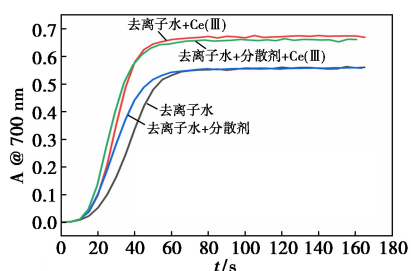


图 4 沉淀反应过程中悬浊液吸光度随时间的变化

Fig.4 Changes in the absorbance of the suspension with time during precipitation reaction

于沉淀相同量的硫酸,当存在 0.04 mmol/L 的 $\text{Ce}(\text{III})$ 离子时,其在 700 nm 处的吸光度比未添加 $\text{Ce}(\text{III})$ 的空白组高出约 20%。其他槽液背景组分,如苹果酸、硼酸以及可能在阳极氧化过程中释放的铝离子,对测定的影响相对较小,不超过 5%。与添加了所有背景组分的实验组相比,700 nm 处的吸光度同样比空白组高出 20%,这表明在没有特殊控制措施的情况下,硫酸根含量测定的主要干扰因素是槽液中存在的三价铈离子,需要采取针对性的消除措施。

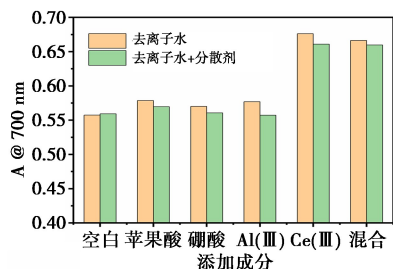


图 5 不同背景组分存在下,沉淀反应后悬浊液的吸光度比较

Fig.5 Comparison of the absorbance of the suspension after precipitation reaction in the presence of different background components

2.2.2 $\text{Ce}(\text{III})$ 干扰消除原理

通过对比不同条件下悬浊液稳定时的吸收光谱(图 6a),可以观察到, BaSO_4 沉淀体系中是否存在 $\text{Ce}(\text{III})$ 对吸收光谱有显著影响。在含有 $\text{Ce}(\text{III})$ 的体系中,各波长下的吸光度普遍高于不含 $\text{Ce}(\text{III})$ 的体系,这表明 $\text{Ce}(\text{III})$ 的加入导致了 BaSO_4 悬浊液中颗粒粒径的变化。通过对沉淀离心得到的粉末进行扫描电镜(SEM)分析(图 6b),发现在稀释硫酸溶液(pH 2.7)中缓慢滴加 BaCl_2 溶液,可以产生尺寸相对一致的圆片状 BaSO_4 颗粒。

具体来说,未添加 $\text{Ce}(\text{III})$ 的条件下得到的沉淀颗粒平均粒径为 5.65 μm (相对标准偏差 RSD

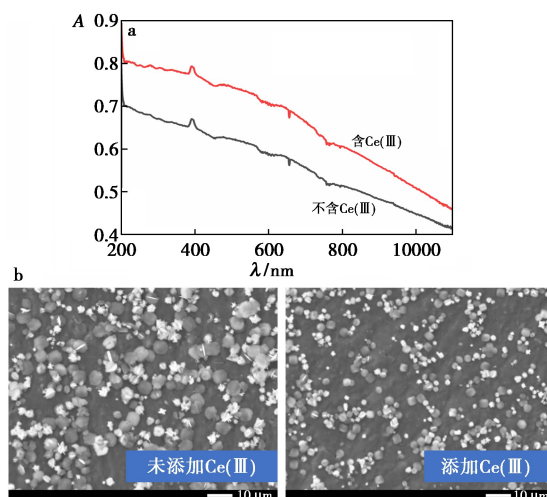


图 6 a.在不同背景条件下, BaSO_4 悬浊液稳定状态下的吸收光谱;b.相应沉淀颗粒的扫描电镜(SEM)

Fig.6 a.Absorption spectra of BaSO_4 suspensions in the stable state under different background conditions; b.Corresponding scanning electron microscopy (SEM) images of the precipitated particles

为 5.64%, $n=10$),而添加 $\text{Ce}(\text{III})$ 的条件下得到的沉淀颗粒平均粒径较小,为 3.68 μm (RSD 为 3.72%, $n=10$),且颗粒形貌更趋向于方形。这些结果揭示了颗粒尺寸对散射能力的影响:当颗粒尺寸远大于入射光的波长时,例如微米级颗粒,散射能力随颗粒尺寸的增加而增强,但增幅并不显著。此外,对于含有相同物质的量的 BaSO_4 悬浊液,颗粒尺寸越小,颗粒数量越多。由于颗粒数量的增加导致散射程度的提高占主导地位,这会减少悬浊液的透光率,从而使吸光度增加。

与 $\text{Al}(\text{III})$ 等金属离子不同, SO_4^{2-} 对镧系镧系金属离子,特别是 $\text{Ce}(\text{III})$,表现出一定的配位亲和力。例如,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Ce}(\text{III})$ 与 SO_4^{2-} 形成的配合物 CeSO_4^+ 的生成常数 K_{f} 达到 $10^{3.4[28]}$ 。根据 LaMer 模型^[29], $\text{Ce}(\text{III})$ 与 SO_4^{2-} 的结合在晶核形成的初期阶段降低了体系的过饱和度,延长了溶质浓度维持在成核期的时间,从而促进了更多晶核的形成。随着 Ba^{2+} 的持续滴加,溶质浓度进一步增加,体系进入晶体生长期,最终形成了粒径相对一致且尺寸较小的晶粒。此外, $\text{Ce}(\text{III})$ 与 SO_4^{2-} 的配位作用也对晶粒形貌的调整和颗粒尺寸的均匀性产生了影响。如图 6b 所示, $\text{Ce}(\text{III})$ 的加入使得生成的 BaSO_4 片状颗粒更趋向于方形,且尺寸更加均匀。为了屏蔽 $\text{Ce}(\text{III})$ 对 BaSO_4 生成颗

粒大小的影响,可以向反应体系中添加具有配位作用且不引起其他干扰的配体。本实验选择乙二胺四乙酸二钠(EDTA)作为金属配合剂。根据不同金属与 EDTA 配合的酸效应曲线,要实现 EDTA 对 Ce(III) 的有效配合,需要将体系调至 pH 4.5 以上^[30]。为了避免实际测试中金属发生水解,本实验采用 pH 约为 4.7 的醋酸-醋酸钠缓冲体系,其浓度为 0.1 mol/L。选择这一浓度既能满足对测试范围内不同量硫酸加入时的缓冲需求,又能避免盐效应对 BaSO_4 沉淀的影响^[31]。通过这种策略,可以更精确地控制 BaSO_4 的沉淀过程,从而获得理想的颗粒特性。

2.2.3 反应体系 EDTA 浓度的确定

在确定了分散剂和缓冲体系的适宜加入条件后,向待测液中加入不同体积的 0.2 mol/L EDTA 缓冲溶液和混合背景组分。随后,比较了在沉淀剂滴入待测液后第 3 min 所得悬浊液的吸收光谱变化。如图 7 所示,随着体系中 EDTA 浓度的逐步增加(0、0.08、0.2、0.4、0.8 mmol/L),700 nm 以下波长范围的吸收光谱整体呈现增高的趋势。对于 700 nm 以上的波长范围,吸收光谱起初增高,但当体系中 EDTA 浓度超过 0.4 mmol/L 时,光谱开始降低,并且光谱形状发生变化。在 300~600 nm 范围内,开始逐渐显现出明显的波峰并伴随蓝移现象,这暗示了随着 EDTA 含量的增加,沉淀体系中生成的颗粒形貌发生了变化,颗粒粒径减小。同时,当体系中 EDTA 浓度达到 0.4 mmol/L 时,无论体系是否包含背景组分,测定的吸收光谱基本一致,这表明在此浓度下添加 EDTA 能够有效消除背景干扰。

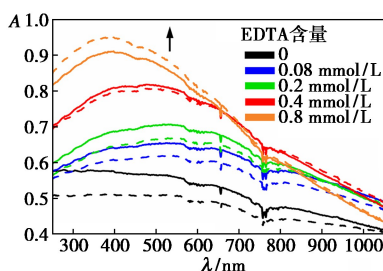


图 7 不同浓度 EDTA 待测液沉淀所得悬浊液的吸收光谱(实线:添加有背景成分(Ce、硼酸、苹果酸、Al);虚线:不含背景成分)

Fig.7 Absorption spectrum of the suspension obtained from the precipitation of the EDTA solution with different concentrations (Solid line:with background components added (Ce, boric acid, malic acid, Al); Dashed line: no background component)

此外,从沉淀剂加入开始,监测悬浊液在 700 nm 处的吸光度变化,如图 8 所示。随着 EDTA 浓度的增加,光谱达到稳定所需的时间变长,这反映出在特定的 pH 和低浓度 EDTA 条件下,EDTA 主要通过吸附作用抑制了 BaSO_4 的成核过程^[32]。因此,EDTA 的添加量应控制在适宜范围内,避免过量。

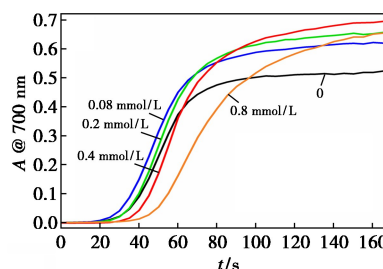


图 8 含有不同浓度 EDTA 及相同背景组分时所得悬浊液吸光度随时间的变化

Fig.8 Changes of absorbance of the suspensions with time when containing different concentrations of EDTA along with the same background components

离心处理上述悬浊液($c_{\text{EDTA}} = 0.4 \text{ mmol/L}$),图 9 分别展示了不含背景组分以及含有背景组分时所得沉淀颗粒的 SEM 图。表明两种条件得到了粒径一致的米粒形硫酸钡颗粒。前者形成颗粒长 $3.07 \mu\text{m}$ ($\text{RSD} = 2.94\%$, $n = 5$) 宽 $1.35 \mu\text{m}$ ($\text{RSD} = 2.48\%$, $n = 4$),后者形成颗粒长 $3.02 \mu\text{m}$ ($\text{RSD} = 2.10\%$, $n = 5$) 宽 $1.26 \mu\text{m}$ ($\text{RSD} = 3.02\%$, $n = 4$),反映出生长修饰剂 EDTA 在 $\text{BaSO}_4(011)$ 面上的强相互作用^[32]“拉平”了对沉淀颗粒生成的其他影响。该结果也和吸收光谱保持一致。

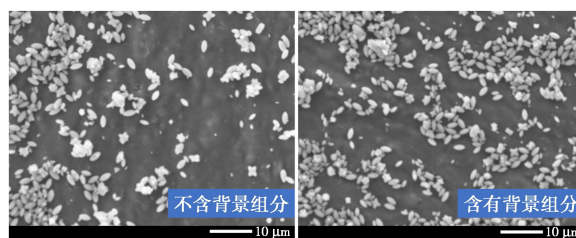


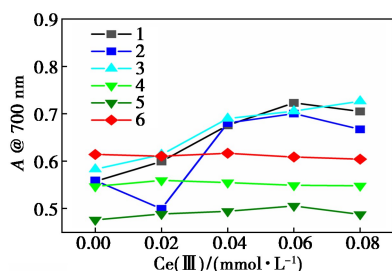
图 9 体系含有 0.4 mmol/L EDTA 时沉淀颗粒的 SEM 图

Fig.9 SEM images of precipitated particles in the system containing 0.4 mmol/L EDTA

2.2.4 方法抗 Ce(III) 干扰能力检测

根据 2.2.1 的实验结果,发现测定过程容易受到表面处理槽液中三价铈离子的干扰。在 6 种不同的沉淀条件下(1.去离子水;2.去离子水+分散剂;3. 0.2 mol/L HAc+分散剂;4. 0.1 mol/L

HAc-NaAc; 5. 0.1 mol/L HAc-NaAc + 分散剂; 6. 0.4 mmol/L EDTA+0.1 mmol/L HAc-NaAc+分散剂), 向待测液中加入不同体积的 0.04 mol/L CeCl_3 溶液, 并在其他条件保持不变的情况下, 测定了在滴加沉淀剂后第 150 s 时悬浊液在 700 nm 处的吸光度。图 10 展示了实验结果。结果显示, 与无缓冲条件下的反应测定相比, 采用 EDTA-缓冲的优化方法(曲线 6)能够显著减少 $\text{Ce}(\text{III})$ 存在及其浓度变化带来的干扰。通常, 在表面处理槽液中, 铈的添加量不会超过 4 mmol/L^[24,25]。因此, 这种优化方法适用于实际样品中硫酸根含量的定量检测。



1. 去离子水; 2. 去离子水+分散剂; 3. 0.2 mol/L HAc+分散剂;
4. 0.1 mol/L HAc-NaAc; 5. 0.1 mol/L HAc-NaAc+分散剂;
6. 0.4 mmol/L EDTA+0.1 mmol/L HAc-NaAc+分散剂

图 10 不同沉淀条件下, 随体系 $\text{Ce}(\text{III})$ 含量的增加, 所得 BaSO_4 悬浊液吸光度的变化

Fig.10 Changes of the absorbance of the BaSO_4 suspension at different precipitation conditions with the increase of $\text{Ce}(\text{III})$ content in the system

此外, 从图 10 中还可以看到, 即使不使用 EDTA, 仅采用醋酸-醋酸钠缓冲体系作为沉淀环境(曲线 4), 也能在一定程度上抵抗 $\text{Ce}(\text{III})$ 的干扰。这可能是因为体系中浓度较高的醋酸根离子能够与 $\text{Ce}(\text{III})$ 形成配位, 从而抑制 CeSO_4^+ 的生成。使用 0.2 mol/L 醋酸作为沉淀环境的实验(曲线 3)也表明, 如果醋酸根离子的浓度不足, 将无法有效抑制 $\text{Ce}(\text{III})$ 含量增加对 BaSO_4 生成沉淀的影响。同时, 对于仅使用水或醋酸-醋酸钠缓冲体系作为沉淀环境的体系, 分散剂的加入(曲线 2、5)也会在一定程度上影响测定结果。而优化方法则显示出对 $\text{Ce}(\text{III})$ 含量变化的高抗干扰性, 这表明 EDTA 不仅通过配位作用减少了干扰, 还通过控制沉淀过程来调节颗粒的形貌和尺寸, 对实际样品体系的定量检测起到了至关重要的作用。

2.3 反应时间与检测波长的确定

通过观察图 8 中随时间变化的待测悬浊液吸

光度曲线, 发现加入一定量的 EDTA 后, 由于其抑制作用, 沉淀颗粒的生长被延缓, 导致悬浊液的吸光度需要经过一段时间才能稳定下来。但借助浸入式探头的实时监测能力, 可以在反应开始后的特定时刻统一测量吸光度, 从而制定出标准工作曲线。进一步地, 根据实验所用的光源灯谱(图 1)以及在优化条件下得到的悬浊液吸收光谱(图 7), 可以选择 650~750 nm 波长范围内的合适检测波长。通过详细记录并分析在优化条件下得到的悬浊液在一段时间内的吸收光谱变化, 确定在滴加沉淀剂后第 120 s, 在 750 nm 处测量吸光度, 这样可以获得既具有合适测量范围又保持良好线性的标准工作曲线。

2.4 其他反应条件对检测结果的影响

以往的研究并未记录反应温度对硫酸根离子(SO_4^{2-})含量测定的显著影响^[23]。为了验证本实验方法对环境温度变化的适应性, 在 15、20、25 和 30 °C 这 4 个不同的温度点进行了测定。测量结果分别为 0.656、0.642、0.651 和 0.643, 这些数据在一定范围内的小幅波动表明, 在常规的表面处理工作温度(15~30 °C)下, 本实验的检测方法对测定结果的影响可以忽略不计。

此外, 还探讨了反应过程中不同搅拌速度对测定结果的潜在影响。实验结果显示, 随着搅拌速度的增加, 悬浊液的吸光度有轻微的提升, 但变化幅度并不显著。综合这些实验结果, 可以得出结论: 在实际样品检测过程中, 只要保持反应温度和搅拌速度的一致性, 就可以确保测定结果的稳定性和可靠性。

2.5 实际样品的检测

采用上述优化条件, 即室温下使用含有特效分散剂和 0.4 mmol/L EDTA 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液作为反应介质, 分别向其定量加入硫酸标准溶液并定容, 以 0.02 mL/s 滴速向待测

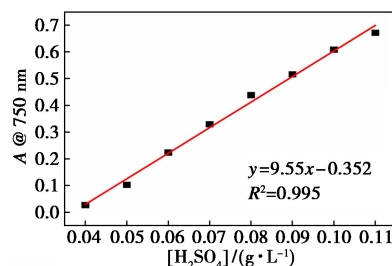


图 11 测定硫酸含量的标准工作曲线

Fig.11 Calibration curve for the determination of sulfuric acid content

溶液中滴入 1.2 mL BaCl₂ 溶液,在第 120 s 时测量生成悬浊液 750 nm 处的吸光度,得到测定硫酸含量的工作曲线,如图 11 所示。结果表明方法的线性范围为 0.04~0.11 g/L,方法检测限为 0.004 g/L。

与采用光电比浊法作为测定样品硫酸根含量基本方法的文献工作相比(表 1),本文所采用的

方法更适合直接测定硫酸含量较高的溶液样品,且无需等待较长稳定时间所制得工作曲线即可具有良好线性。进一步取工业表面处理槽液样品 1~3,利用图 11 获得的工作曲线对样品中的硫酸含量进行检测。同时为评估方法测定结果的准确性,另各取 4.50 mL 3 份样品,采用重量法测定其硫酸含量,并进行结果比对,见表 2。

表 1 与已报道文献方法(比浊法)工作曲线范围对比^注

Tab.1 Comparison of the working curve range with reported literature methods (turbidimetry)

线性范围	光程/cm	分散剂/稳定剂成分	检测波长/nm	测定时间/min	参考文献
1.0~20 mg/L	3	NaCl,HCl,甘油,乙醇	420	1	[16]
20~200 mg/L	1	明胶	405	20	[18]
0~30 mg/L	3	NaCl,HCl,甘油,乙醇	420	17	[19]
0.33~0.83 mg/L	10	甘油,乙醇	未给出	15(50~60 ℃)	[20]
2~24 mg/L	未给出	聚乙烯醇,柠檬酸	440	15	[21]
5~40 g/L	未给出	PEG,EDTA	680	未给出	[23]
4~36 mg/L	2	CTMAB,HCl	700	1~22	[27]
40~110 mg/L	0.8	CTMAB,甘油,乙醇,NaAc-HAc,EDTA	750	2	本文

注:文献采用流动注射法,给出线性范围浓度为进样浓度。

表 2 2 种方法测定结果比对

Tab.2 Comparison of determination results of two different methods (n=3)

样品	原位光度法/ (g·L ⁻¹)	重量法/ (g·L ⁻¹)	绝对误差/ (g·L ⁻¹)	相对误差/ %
1	52.8±0.5	53.0±0.1	0.2	-0.4
2	52.9±0.6	53.6±0.2	0.7	-1.3
3	50.3±0.7	51.5±0.3	1.2	-2.3

从表中结果可知,以采用重量法获得样品硫酸含量的结果作为参考值,采用本实验工作提供的检测方法所得结果的相对误差均小于 2.5%,方法能够达到一般在线检测 5%以内准确度的验收要求。

此外,向样品 1 添加硫酸标准溶液 0.1~0.5 mL,按相同试验方法测定,计算加标回收率为 101%~105%,在分析化学允许范围内。

2.6 工业表面处理槽液中硫酸含量的在线检测

在以上实验结果基础上,进一步对接自动进样设备设计在线检测方案,图 12 为硫酸含量在线检测流路示意图。为减少稀释过程,采用高精度微量定量环加入标液与样品溶液,图 12 中标准溶液浓度变更为 35.0 g/L。

自动检测流程设计为:1)将标准溶液与缓冲溶液共同注入至反应器,标样加入体积分别为 40.0、60.0、80.0 μL,缓冲溶液体积为 35.0 mL;2)恒定搅拌速度搅拌,测定此时溶液光谱为参

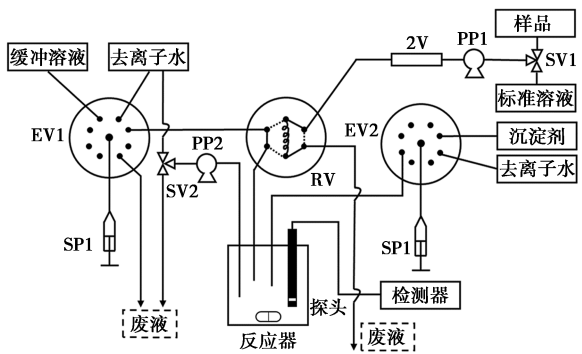


图 12 硫酸含量在线检测流路示意图

Fig.12 Schematic diagram of flow path for online determination of sulfuric acid content

比;3)以恒定速度加入沉淀剂 1.2 mL(1 min 加完),从加入第 1 滴起计时,记录第 2 min 时吸收光谱 750 nm;4)清洗,排净液体;5)重复步骤 1~4 进行标样测定,绘制标准曲线;6)将槽液样品 40.0 μL 与缓冲溶液共同注入至反应器,缓冲溶液体积仍为 35.0 mL,按步骤 2~4 测定吸收光谱,根据标准曲线计算硫酸含量。

用以上装置及适配的检测方法测定得到样品 1 硫酸含量为 52.6 g/L,与重量法所得结果,相对误差为-0.75%,也与手动加液检测结果基本一致。从开始标定到得到检测结果总时长为 20 min,满足在线检测时间要求,以实现实时补液反馈。相较于传统重量法以及其他离、在线硫酸根含量检测方法,本工作开发的方法更针对于表

面处理槽液,其配套的自动加液检测装置设计简洁,易于维护,适合进一步发展成为自动化在线检测设备对接金属表面处理产线,成为工业智能化管控的重要部件。

3 结论

本文通过结合硫酸钡光电比浊法与原位光谱检测技术,成功开发了一种适用于在线快速检测金属表面处理槽液中硫酸含量的高效方法。研究揭示了槽液中 $\text{Ce}(\text{III})$ 对 BaSO_4 沉淀颗粒形态和尺寸的影响,这一发现对于提高测定准确性至关重要。通过在含有 0.4 mmol/L EDTA 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液中进行沉淀反应,本方法有效抑制了槽液中复杂背景成分的干扰,确保了测定过程的准确性和重复性。通过在反应的第 120 s 监测 750 nm 处悬浊液的吸收,建立了具有 0.04~0.11 g/L 线性范围的标准工作曲线,方法检测限为 0.004 g/L。本方法不仅测定结果稳定可靠,而且操作简便,易于实现在线流路的对接。通过加入分散剂,有效避免了沉淀物在原位探头上的附着,从而显著降低了装置的运行和维护成本,在对接工业自动化质控检测方面有着巨大潜力。

参考文献:

- [1] Wang S X, Zhao Q, Du N, Shao Z S, Shu W F, Chen Q L. *Chin. J. of Nonferrous Met.*, 2012, **22**(4): 1 132-1 141.
王帅星,赵晴,杜楠,邵志松,舒伟发,陈庆龙.中国有色金属学报,2012, **22**(4): 1 132-1 141.
- [2] Ling F P. *Plat. Finish.*, 2023, **45**(2): 35-41.
凌付平.电镀与精饰,2023, **45**(2): 35-41.
- [3] Zhu Z F. *Technology of Anodic Oxidation and Surface Treatment on Aluminum Alloys*. Beijing: Chemical Industry Press, 2021.
朱祖芳.铝合金阳极氧化与表面处理技术.北京:化学工业出版社,2021.
- [4] State Environmental Protection Administration. *Water and wastewater monitoring and analysis methods*. Beijing: China Environmental Science Press, 2012.
国家环境保护总局.水和废水监测分析方法.北京:中国环境科学出版社,2012.
- [5] Yan J. *Guangzhou Chem. Ind.*, 2021, **49**(3): 70-72.
严进.广州化工,2021, **49**(3): 70-72.
- [6] Li Z L, Wang Z H. *J. Zhoukou Norm. Univ.*, 2005, **22**(5): 71-71; 106.
李占灵,汪振辉.周口师范学院学报,2005, **22**(5): 71-71, 106.
- [7] Liu Y J, Song M M, Di W L, Jiang X L, Li Q, Ding L. *Metal. Anal.*, 2019, **39**(4): 75-79.
刘月菊,宋明明,邸卫利,姜雪莲,李茜,丁琳.冶金分析,2019, **39**(4): 75-79.
- [8] Shi L, Ding B J, Ding Y S. *Liaoning Chem. Ind.*, 2005, **34**(12): 510-511.
石雷,丁保军,丁永生.辽宁化工,2005, **34**(12): 510-511.
- [9] Liu Z B, Song Y C, He J M, Liu S T, Tao Y. *China's Manganese Ind.*, 2022, **40**(3): 100-103.
刘泽斌,宋业成,何京明,刘守廷,陶弋.中国锰业,2022, **40**(3): 100-103.
- [10] Li S, Cui H, Yi X Z, Yue C L, Zhang J M, Niu S Y. *Chem. Res. Appl.*, 2021, **33**(9): 1 844-1 848.
李莎,崔鹤,尹秀贞,岳春雷,张锦梅,牛淑妍.化学研究与应用,2021, **33**(9): 1 844-1 848.
- [11] Wang Y Z, Jiang H Y. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.*, 2019, **9**(2): 12-15.
王永柱,姜海英.中国无机分析化学,2019, **9**(2): 12-15.
- [12] Huang D W, Zhang S M. *Environ. Monit. China*, 2000, **16**(3): 18-20.
黄典文,张颂明.中国环境监测,2000, **16**(3): 18-20.
- [13] Río V D, Larrechi M S, Callao M P. *Anal. Chim. Acta*, 2010, **676**(1): 28-33.
- [14] Molinero A L, Batlle R, Villareal A, Castillo J R. *Talanta*, 1996, **43**(9): 1 565-1 572.
- [15] Cheng W, Zhang X F, Duan N, Jiang L H, Xu Y L, Chen Y, Liu Y, Fan P. *Sci. Total Environ.*, 2022, **811**: 152 121.
- [16] DZ/T 0064.65—2021. *Methods of Analysis of Groundwater Quality Part 65: Determination of Sulfate by Turbidimetric Method*, 2021-01-01.
DZ/T 0064.65—2021.地下水水质分析方法 第 65 部分:硫酸盐的测定比浊法,2021-01-01.
- [17] Kolmert Å, Wikström P, Hallberg K B. *J. Microbiol. Methods*, 2000, **41**(3): 179-184.
- [18] Torres P B, Nagai A, Jara C E P, Santos J P, Chow F Y, Santos D Y A C. *Ocean Coast. Res.*, 2021, **69**: 21 021.
- [19] Li D, Tan Y J. *Guangdong Chem. Ind.*, 2020, **47**(121): 216-217.
李丹,谭艳季.广东化工,2020, **47**(121): 216-217.
- [20] Gong D T, Li F H, Fan Z G, Liu S L. *Metall. Anal.*, 2008, **28**(8): 44-47.
龚殿婷,李凤华,樊占国,刘素兰.冶金分析,2008, **28**(8): 44-47.

- [21] Liu Z W, Zhang J W, Peng Q J. *Food Ferment. Ind.*, 2012, **38**(9):163-166.
刘志维, 张军伟, 彭奇均. 食品工业与发酵, 2012, **38**(9):163-166.
- [22] Santelli R E, Lopes P R S, Santelli R C L, Wagener A D L R. *Anal. Chim. Acta*, 1995, **300**(2):149-153.
- [23] Su W, Li Y S, Wang X L. *Phys. Test. Chem. Anal.*, 2020, **52**(2):159-162.
苏武, 李永生, 王辛龙. 理化检验(化学分册), 2020, **52**(2):159-162.
- [24] CN 201110431367.5. AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd. 2012-07-25.
CN 201110431367.5. 中国航空工业集团公司北京航空材料研究院, 上海飞机制造有限公司. 2012-07-25.
- [25] CN 201510882094.4. AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd. 2016-04-06.
CN 201510882094.4. 中国航空工业集团公司北京航空材料研究院, 上海飞机制造有限公司. 2016-04-06.
- [26] Ma W M, Dong A J, Li X Q, Dong Y F, Liang F Z, Zhang S L, Cui L, Xu X R. *Ind. Water Treat.*, 2018, **38**(9):94-99.
马文明, 董爱君, 李兴全, 董玉峰, 梁法志, 张式雷, 崔琳, 徐夕仁. 工业水处理, 2018, **38**(9):94-99.
- [27] Song J Y, Wang S X, Tang J R, Wang Y Q, Shi M H, Zhao M P. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(8):157-159.
宋家沅, 王慎行, 唐俊榕, 王亚齐, 师明赫, 赵美萍. 化学试剂, 2024, **46**(8):157-159.
- [28] John A D. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th Edition. Beijing: World Publishing Corporation, 1992.
- [29] Wu Q Y. *Modern Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
吴庆银. 现代无机合成与制备化学. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [30] Wuhan University. *Analytical Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1995.
武汉大学. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [31] Tong Y K, Chen S J. *Sea-Lake Salt Chem. Ind.*, 1998, **27**(2):7-8.
佟云琨, 陈素娟. 海湖盐与化工, 1998, **27**(2):7-8.
- [32] Jones F, Jones P, Ogdena M I, Richmond W R, Rohl A L, Saunders M. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, **316**(2):553-561.

关于修改“秦岭地区植物精油的提取方法及成分研究进展”一文的作者顺序声明

本刊于 2024 年第 46 卷第 12 期发表的“秦岭地区植物精油的提取方法及成分研究进展”一文, 作者为“王瑞婷, 何媛, 马养民, 李小斌, 邓宝安, 马思悦”, 页码为 76-86, 因单位排序问题, 特将此稿件作者顺序修改为“何媛, 王瑞婷, 马养民, 李小斌, 邓宝安, 马思悦”, 并请广大读者注意。

《化学试剂》编辑部

2025 年 02 月 05 日