

分析检测

伏安法快速测定三价铬离子浓度

厦门大学化学系(361005) 许家园 李文明 周绍民

摘要 在强碱性溶液中, CrO2- 能与 Fe(CN)6^3- 发生定量的氧化还原反应, 生成 CrO4^2- 和 Fe(CN)6^4-。本文用伏安法快速测定溶液中生成 Fe(CN)6^4- 的量求得 CrO2- 的浓度。本方法可用于铬镀液和铬酸钝化液中 Cr(III) 离子浓度的测定。

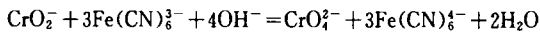
关键词 伏安分析法 快速测量 离子

1 引言

镀铬液和铬酸钝化液中 Cr(III) 离子的含量在生产过程中会变化, 需要定期化验。常用化学分析法是以硝酸银为催化剂, 在氧化剂存在下加热溶液至沸腾后测定, 分析时间较长。本文根据 CrO2- 与 Fe(CN)6^3- 发生定量的氧化还原反应, 通过快速测定生成物 Fe(CN)6^4- 的量求得 CrO2- 的浓度。

2 方法原理

在强碱性溶液中, CrO2- 能与 Fe(CN)6^3- 发生定量的氧化还原反应:



实验表明, 当溶液 [OH-] >= 0.5 mol/L 时, 上述反应向右侧进行相当完全。若加入 Fe(CN)6^3- 的量保证 CrO2- 全部氧化且略有过量, 测定上述反应的 Fe(CN)6^4- 生成量(或 Fe(CN)6^3- 消耗量)便可求得 CrO2- 的浓度。

图1为直径1.2 cm 铂盘电极(1 200 r/min)在强碱性溶液中交流信号, 以保证测厚仪的测量精度。

振荡器采用典型的文氏电路(见图7)。

为稳频的需要, R 采用温度系数为正负万分之一、精度 ±1% 的 RJ14 电阻, C 则采用温度系数正负十万分之八、精度 ±2% 的 CYRX 云母电容。

由结场效应管 Q 组成一个压控电阻, 从输出端引入反馈电路来控制场效应管 Q 的栅极电压来改变场效应管的 D、S 间极间电阻, 从而控制振荡器的增益而实现稳幅。后面加一级电压跟随器提高带负载的能力。

4.4 校正电路

为克服因磁性基体的化学成分、几何形状及尺寸的差异而造成零位的变化, 设置一级校正电路对零位进行校正。校正电路实质是一级程控增益放大器(见图8)。

AD7520 是 10 位 D/A 转换电路。用三块 CD4516 二进制加/减计数器级联组成 10 位二进制加/减计数电路。

Fe(CN)6^4- 和 Fe(CN)6^3- 的伏安曲线。实验结果表明, 阳极氧化电流值随溶液中 Fe(CN)6^3- 浓度增大呈线性增大; 同样, 阴极还原电流值也随 Fe(CN)6^3- 浓度增大而线性增大。况且, CrO4^2- (0~0.2 mol/L) 或 NaOH(0.5~1 mol/L) 的浓度在实验的范围内不影响电流测量值。因此, 溶液中化学反应导致 Fe(CN)6^4- 和 Fe(CN)6^3- 的浓度变化可分别通过测定阳极氧化或阴极还原的电流值予以确定。

3 仪器和试剂

铂盘电极(直径 1.2 cm)为研究电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 铂片(或纯镍片)为辅助电极。测试前铂盘电极用 5# 金相砂纸磨亮, 在蒸馏水中冲洗干净, 然后置于待测液中。实验在 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪上进行。铂电极(1 200 r/min)控电位自 -0.2 V 向阳极方向扫描(20 mV/s)至 +0.5 V, 电位和电流值可直接由仪器数字显示, I~φ 曲线用 X-Y 函数记录仪记录。镀液用化学纯试剂和蒸馏水配制, 镀铬液组成为 80 g/L CrO3 + 1 g/L H2SO4; 铬酸钝化液为 8 g/L CrO3 + 4 g/L NaF + 30 ml/L HNO3

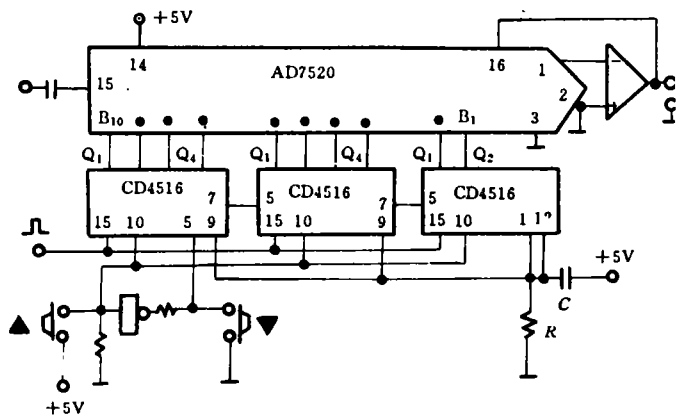


图 8

参考文献

1 沈雷主编. CMOS 集成电路原理及应用. 光明日报出版社, 1986. 8

(收稿日期 1994 07 20 责任编辑 张建设)

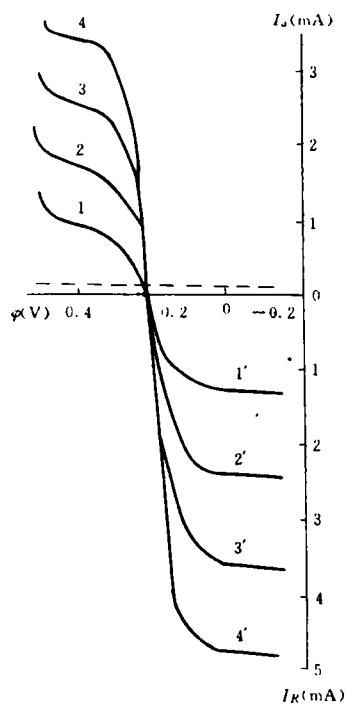


图1 铂电极在 0.2 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L NaOH 溶液中(虚线)的  $I \sim \varphi$  曲线  
 $K_4Fe(CN)_6$ (g/L): 1, 0.8; 2, 1.6; 3, 2.4; 4, 3.2  
 $K_3Fe(CN)_6$ (g/L): 1', 0.8; 2', 1.6; 3', 2.4; 4', 3.2

+10 ml/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。CrCl<sub>3</sub> 标准液(0.01 g/ml Cr<sup>3+</sup>)用分析纯试剂配制。实验在室温下进行。

#### 4 实验结果

##### 4.1 镀铬液

分别吸取 50 ml 镀铬液置于 7 个 200 ml 烧杯中,各加入 20

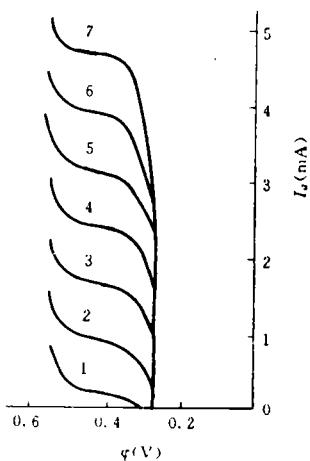


图2 铂盘电极在含 10 g/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 的镀铬液中的伏安曲线  
 $Cr^{3+}$ (g/L): 1, 0; 2, 0.04; 3, 0.08; 4, 0.12;  
 5, 0.16; 6, 0.20; 7, 0.24

ml 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 ml 5 mol/L NaOH 和 1.0 g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 溶解后移入 100 ml 容量瓶中, 分别加入 CrCl<sub>3</sub> 标准液 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 ml, 加蒸馏水至刻度。将配制的溶液分别倾入电解池中, 测得  $I \sim \varphi$  曲线见图 2。  $I_a \sim C_{Cr^{3+}}$  关系见图 3, 可作为测定镀铬液中 Cr(III) 离子浓度的工作曲线。

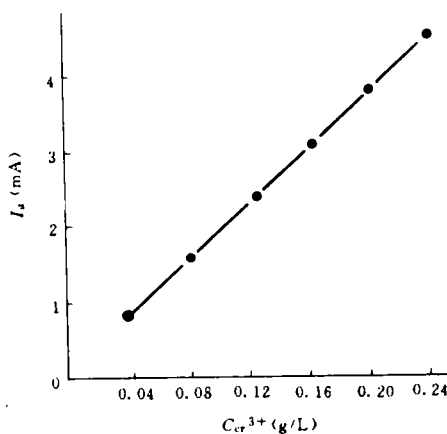


图3  $I_a \sim C_{Cr^{3+}}$  关系

实验结果表明; 在 10 g/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+0.28 g/L Cr<sup>3+</sup> 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, NaOH(40~50 g/L)、NaF(0~2 g/L) 和 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0~6 g/L) 的实验浓度范围内测得  $I_a$  值基本不变。

##### 4.2 铬酸钝化液

分别吸取 50 ml 铬酸钝化液置于 8 个 200 ml 烧杯中, 各加入 20 ml 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 ml 5 mol/L NaOH 和 1.0 g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 溶解后移入 100 ml 容量瓶中, 分别加入 CrCl<sub>3</sub> 标准液 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8 ml, 补加蒸馏水至刻度。将配制的溶液分别倾入电解池中, 测得  $I \sim \varphi$  曲线见图 4。  $I_a \sim C_{Cr^{3+}}$

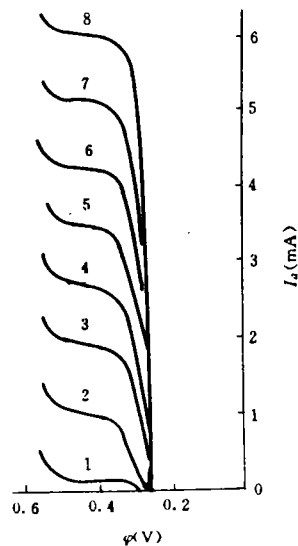


图4 铂盘电极在含 10 g/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 的钝化液中的伏安曲线  
 $Cr^{3+}$ (g/L): 1, 0; 2, 0.04; 3, 0.08; 4, 0.12;  
 5, 0.16; 6, 0.20; 7, 0.24; 8, 0.28

# 用镍铜作催化剂测定钝化液中的铬

开封内表厂表面分厂(475002) 孙一峰

过硫酸铵-银盐氧化法测定钝化液中的铬是经典的分析方法。已有文献报道用钴镍铜锌代替银盐作催化剂用来测定锰<sup>[1-2]</sup>,但用来测定铬的未见报道。本文选择硫酸铜、硫酸镍作催化剂,用于不含高锰酸钾的钝化液的铬的分析。操作简单、快速,结果可靠,可替代价格昂贵的硝酸银。

## 1 试验仪器及试剂

25 ml 棕色滴定管一支(以下试剂没有特别注明均用 AR 级,水用蒸馏水)。

浓硫酸、浓磷酸、过硫酸铵、1%硝酸银溶液、0.7%硫酸铜溶液、0.4%硫酸镍溶液、0.05 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。

PA 酸指示剂:称取 0.27 g PA 酸溶于 5 ml 5%碳酸钠溶液中,用水稀释至 250 ml。

## 2 实验方法

吸取钝化液 1.00 ml 于 250 ml 锥形瓶中,加水约 50 ml,加浓硫酸 4 ml,浓磷酸 2 ml,指示剂 7 滴,溶液显紫色,用 0.5 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至亮绿色为终点,记下刻度  $V_1$ 。后加入 10 ml 催化剂,过硫酸铵 2 g,加热沸腾,煮沸 3~5 min,流水冷却,加入指示剂 7 滴,继续用硫酸亚铁铵标准溶液滴至亮绿色,记下刻度  $V_2$ 。

## 3 计算

关系见图 5,可作为测定铬酸钝化液中  $Cr^{3+}$  浓度的工作曲线。

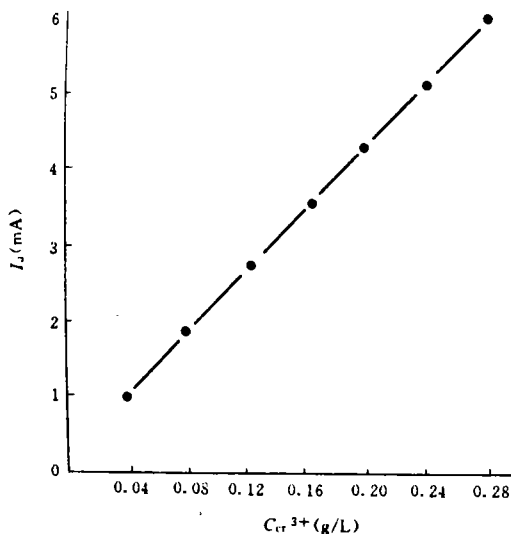


图 5  $I_a \sim Cr^{3+}$  关系

实验结果表明,在 10 g/L  $K_3Fe(CN)_6$  + 0.24 g/L  $Cr^{3+}$  的

$$\text{含铬酐, } CrO_3 = \frac{N \times V_1 \times 0.0333 \times 1000}{1.00} \text{ (g/L)}$$

$$\text{含铬总量} = \frac{N \times V_2 \times 0.0333 \times 1000}{1.00} \text{ (g/L)}$$

$$\text{含 } Cr^{3+} = \frac{N \times (V_2 - V_1) \times 0.0173 \times 1000}{1.00} \text{ (g/L)}$$

式中  $N$ ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度(用标准  $K_2CrO_7$  溶液标定)

$V_1$ ——滴定  $CrO_3$  消耗标准溶液体积,ml

$V_2$ ——滴定总  $CrO_3$  消耗标准溶液体积,ml

## 4 结果与讨论

### 4.1 酸度试验

试验表明在硫酸介质中,铜镍均起催化作用,在单独磷酸介质中不起作用,但在硫磷混酸介质中起催化作用。本试验选择硫磷酸性介质。在这种介质中铜作催化剂,硫酸用量为 1~8 ml;镍作催化剂,硫酸用量为 2~6 ml,可以用于测定;本试验选择硫酸用量为 4 ml,酸度约为 1 mol/L。

### 4.2 试剂确定用量

由于我厂钝化液中含  $Ni^{2+}$ ,故  $NiSO_4$  浓度选择 0.4%;二种催化剂用量均选择 10 ml;过硫酸铵用量为 1.0~2.5 g,选择 2 g。

### 4.3 加热时间确定

$Na_2SO_4$  溶液中, $CrO_3$  (2~5 g/L), $NaNO_3$  (15~20 g/L), $NaF$  (2~4 g/L) 的浓度范围内测得的  $I_a$  值基本不变。

### 4.3 合成液

配制  $Cr^{3+}$  为已知量的镀铬液(200 g/L  $CrO_3$  + 2 g/L  $H_2SO_4$ ) 和低铬钝化液(4 g/L  $CrO_3$  + 3 g/L  $NaF$  + 30 ml/L  $HNO_3$  + 10 ml/L  $H_2SO_4$ ),依上述方法测定结果见表。

表 合成液中  $Cr^{3+}$  浓度测定

样品	$Cr^{3+}$ (g/L)		相对误差(%)
	已知值	实测值	
镀铬液	0.05	0.05	4
	0.10	0.11	10
	0.15	0.16	6.6
	0.20	0.21	5
低铬钝化液	0.048	0.048	0
	0.091	0.090	-1.1

从表 1 测定结果看出,采用本文方法测定镀铬液和低铬钝化液中  $Cr^{3+}$  的浓度,结果误差低于 10%,且方法简便、快速。

(收稿日期 1994 09 28 责任编辑 张建设)

### Abstracts(Selected)

#### **Electrochemical Study of Formation of Cerium Oxide Film on LC4 Aluminium Alloy**

The formation mechanism of cerium oxide film on LC4 aluminium alloy were investigated by electrochemical method. Polarization data obtained in 0.1 mol/L NaCl solution show that the films on the alloys formed by three exposed systems are no difference in character of corrosion protection. The cerium oxide films are formed directly by the conversion of natural aluminium oxide preceding existed on the alloy surface and the oxygen gas dissolved in testing solution does not affect the rate of film formation. The mechanism of film formation is discussed in detail.

#### **A Study on $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu Codeposition Technology**

A new process of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu composite plating was investigated. The solution composition, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, additives and agitation, were studied, the effect of codeposition conditions on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in composite was also discussed.

#### **Effects of Laser Treatment on Amorphous Fe-Mo Alloy Coatings**

The effects of laser treatment on surface topography, wear resistance and corrosion resistance of amorphous Fe-Mo alloy coatings were investigated. The experimental results showed that the performances of laser treated coatings were closely related to the ways of laser treating.

#### **Preparation and Constitutive Property of MnOx Electrodes**

Preparation of MnOx electrodes with thermal decompose and electrolysis method are reviewed. Constitutive property of obtained MnOx electrodes by different method and the effect of Ti basal body on MnOx electrodes are discussed.

#### **Pulse Electroless Plating and Coating Performance**

The technological parameters of pulse electroless plating were investigated, and the coating properties were compared with that of electroless plating. The results were discussed in detail.

#### **Needle-Like Holes of Low Temperature Deposited Iron**

The needle-like holes of low temperature deposited iron have been investigated. Emphases were made on the formation causes of holes and related factors. The holes preventing ways were suggested and discussed.

#### **Rapid Determination of Cr(Ⅲ) Concentration in Cr Plating Bath and Chromic Passivating Solution by Voltammetry**

In alkaline solution, CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> can react with Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> to form CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>. In this paper, the concentration of Cr(Ⅲ) is determined by voltammetric measurement of the quantity of Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> produced in above reaction. The proposed method can be used to determine the Cr(Ⅲ) concentration in Cr plating bath and chromic passivating solution.

#### **DC Power Supply for Electroplating**

The evolution of DC power supply for electroplating is described, and the comparison is made among the typical products of several generations. The direction of development of DC power supply for electroplating is also discussed.