

上海市輕工業研究所編

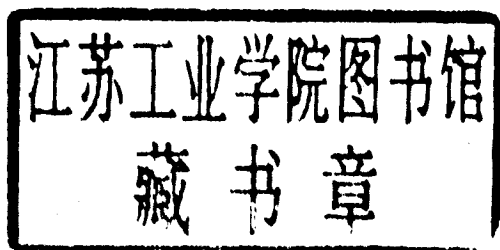
# 电鍍溶液分析方法



机械工业出版社

# 电 镀 溶 液 分 析 方 法

上海市輕工业研究所編



机 械 工 业 出 版 社

本书是上海市輕工业研究所根据历年积累的资料和其他单位的經驗編輯而成。这些分析方法都經過驗證和試用，比較可靠。可供电镀工厂或电镀車間的試驗室參考試用。

30178/3

## 电镀溶液分析方法

上海市輕工业研究所編

\*

机械工业出版社出版 (北京苏州胡同 141 号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

\*

开本  $850 \times 1168 \frac{1}{32}$  · 印张  $\frac{9}{16}$  · 插頁 2 · 字数 194 千字

1965年 6 月北京第一版 · 1965年 6 月北京第一次印刷

印数 00,001—12,000 · 定价(科六) 1.60 元

\*

统一书号: 15033 · 3947

## 前 言

随着我們祖国社会主义建設事业的飞跃发展，电鍍在工业中的应用愈来愈广，技术水平也不断提高。电鍍溶液分析是电鍍工艺的重要部分，如果不能正确控制鍍液的成分，就无法正确掌握电鍍工艺。为了适应生产部門的要求，我所根据历年工作中积累的資料，参考各兄弟单位先进經驗及国内外最近文献，通过試驗、研究及初步試用，編成“电鍍溶液分析方法”一书。全书内容包括国内常用的电鍍溶液中各种成分及有害杂质的分析方法。所采用的方法，以实用为主，既考虑到电鍍車間(厂)的設備条件以及对分析速度的要求，也保証了一定的准确度。在这些方法中，有一部分是效果較好的新方法，請电鍍工作者参考試用。由于我們的业务水平有限，工作不够深入，缺点必然不少，希讀者提出指正。

本书在編写及試用过程中，承上海医疗器械厂及上海輕工业学校等兄弟单位为我們提供了不少先进經驗及改进意見，特在此致以謝意。

上海市輕工业研究所

1964年 8 月

08067

# 說 明

## 一、分析試样:

1. 为了采集能代表电鍍液成分的試样,可用清洁的长玻璃管垂直插入电鍍槽內,待管內充滿鍍液后用手指按住上管口,將鍍液移入瓶內,用此法在鍍槽数处采集試样,混合均匀。

2. 取得的試样應該是澄清的,如有混浊应待其澄清后,吸取上层清液或以干燥的滤紙和滤器滤去混浊物。

3. 在室溫时有盐类結晶析出的电鍍液,应在加溫的状态下采样,但每次用移液管量取試样时应在相同的溫度,以免因取样溫度不同而造成分析結果的差异。

## 二、試剂:

1. 所用試剂除注明規格者外,均用化学純或分析純。

2. 配制試剂及分析所用之水,一律用蒸餾水。

3. 試剂的配制,除注明溶剂者外,均为水溶液。一部分試剂的配制方法,列在附录 1。其編号在文中注明。对溶液濃度的表示說明如下:

(1) 百分濃度(%),如 20% 碘化鉀溶液系 100 毫升溶液中含 20 克碘化鉀。

(2) 克/升濃度,如 40 克/升的氫氧化鈉溶液系 1 升溶液中含 40 克氫氧化鈉。

(3) 体积比濃度,系液体試剂和水的体积比,如 1:3 硫酸为 1 体积市售硫酸(比重 1.84)和 3 体积水的混合液,3:1 盐酸为 3 体积市售盐酸(比重 1.19)和 1 体积水的混合液。

## 三、安全操作:

1. 使用氰化物鍍液及有毒試剂,必須严格注意安全操作。

2. 凡是有毒气釋出的操作,必須在良好的通風櫥內进行。

# 目 录

## 前 言 說 明

第一章 鍍鎳溶液	1
第一节 普通鍍鎳溶液	1
(一) 鎳的測定	1
(二) 硼酸的測定	6
(三) 氯化物的測定	8
(四) 硫酸根的測定	9
(五) 鎂的測定	10
(六) 鉍的測定	13
(七) 銅的測定	14
(八) 鉄的測定	15
(九) 鉛的測定	16
(十) 鋅的測定	17
(十一) 鉻的定性檢驗	19
(十二) 硝酸盐的定性檢驗	19
第二节 光澤性鍍鎳溶液	20
(一) 鎳的測定	20
(二) 鈷的測定	22
(三) 甲醛的測定	27
(四) 羧酸鈉的測定	28
(五) 磺酸及糖精的測定	32
(六) 氟化物的測定	33
第三节 鍍黑鎳溶液	35
(一) 鎳的測定	36
(二) 硫氰酸鈉的測定	36
(三) 鋅的測定	37
第四节 化学鍍鎳溶液	38
(一) 鎳的測定	38
(二) 次磷酸鈉及亞磷酸鈉的測定	39
第二章 鍍鉻溶液	45
(一) 鉻酐的測定	45

73080

(二) 三价铁的测定 .....	46
(三) 硫酸的测定 .....	49
(四) 铁的测定 .....	54
(五) 铁、铜、镍和锌的测定 .....	57
(六) 氯化物的测定 .....	60
(七) 氟硅酸的测定 .....	60
<b>第三章 镀铜溶液</b> .....	<b>63</b>
第一节 酸性镀铜溶液 .....	63
(一) 铜的测定 .....	63
(二) 硫酸的测定 .....	67
(三) 铁的测定 .....	67
(四) 铁和铝的测定 .....	68
第二节 氰化镀铜溶液 .....	70
(一) 铜的测定 .....	71
(二) 游离氰化物的测定 .....	74
(三) 酒石酸钾钠的测定 .....	75
(四) 氢氧化钠的测定 .....	76
(五) 碳酸钠的测定 .....	77
(六) 亚硫酸钠的测定 .....	78
(七) 锰的测定 .....	79
(八) 铁的测定 .....	81
(九) 锌的测定 .....	82
(十) 铅的定性检验 .....	83
<b>第四章 镀锌溶液</b> .....	<b>84</b>
第一节 酸性镀锌溶液 .....	84
(一) 锌的测定 .....	84
(二) 铝的测定 .....	88
(三) 硫酸根的测定 .....	90
(四) 铁的测定 .....	92
(五) 氯化物的测定 .....	93
(六) 硼酸的测定 .....	94
(七) 铵的测定 .....	95
(八) 醋酸钠的测定 .....	96
第二节 氰化镀锌溶液 .....	98
(一) 锌的测定 .....	98
(二) 全部氰化物的测定 .....	100

(三) 全部氢氧化钠的测定	101
(四) 钼的测定	103
(五) 碳酸钠的测定	105
(六) 亚硫酸钠的测定	106
(七) 硫化钠的测定	106
(八) 铁的测定	107
(九) 铜的测定	108
(十) 汞的定性检验	109
第三节 锌酸盐镀锌溶液	109
(一) 锌的测定	109
(二) 全部氢氧化钠的测定	110
(三) 碳酸钠的测定	110
(四) 锡的测定	110
<b>第五章 镀锡溶液</b>	<b>111</b>
第一节 硫酸镀锡溶液	111
(一) 二价锡的测定	111
(二) 总锡量的测定	112
(三) 硫酸根的测定	116
(四) 游离硫酸的测定	117
(五) 甲酚磺酸的测定	117
第二节 碱性镀锡溶液	119
(一) 总锡量的测定	119
(二) 游离氢氧化钠的测定	120
(三) 碳酸钠的测定	120
(四) 醋酸钠的测定	122
(五) 硝酸钠的测定	122
(六) 氯化物的测定	123
<b>第六章 镀铁溶液</b>	<b>125</b>
第一节 硫酸镀铁溶液	125
(一) 二价铁的测定	125
(二) 总铁量的测定	127
(三) 硫酸根的测定	128
(四) 氯化钠的测定	129
(五) 铵的测定	130
(六) 镁的测定	130
第二节 氯化物镀铁溶液	131



(一) 二价铁的测定.....	131
(二) 总铁量的测定.....	132
(三) 钙的测定.....	134
<b>第七章 鍍錫溶液</b> .....	<b>136</b>
<b>第一节 硫酸鍍錫溶液</b> .....	<b>136</b>
(一) 錫的測定.....	136
(二) 鋁的測定.....	138
(三) 硫酸根的測定.....	138
(四) 铁的測定.....	138
<b>第二节 氰化鍍錫溶液</b> .....	<b>138</b>
(一) 錫的測定.....	139
(二) 全部及游离氰化物的測定.....	141
(三) 氢氧化鈉的測定.....	142
(四) 碳酸鈉的測定.....	142
(五) 铁的測定.....	142
(六) 鎳的測定.....	143
<b>第八章 鍍鉛溶液</b> .....	<b>144</b>
(一) 鉛的測定.....	144
(二) 游离氟硼酸的測定.....	146
(三) 游离氟硅酸的測定.....	146
<b>第九章 鍍金及金合金溶液</b> .....	<b>148</b>
(一) 金的測定.....	148
(二) 銀的測定.....	151
(三) 銅的測定.....	151
(四) 鎳的測定.....	152
(五) 游离氰化物的測定.....	153
(六) 碳酸盐的測定.....	153
<b>第十章 鍍銀溶液</b> .....	<b>154</b>
(一) 銀的測定.....	154
(二) 游离氰化物的測定.....	155
(三) 碳酸盐的測定.....	155
(四) 銅的測定.....	155
<b>第十一章 鍍鉑溶液</b> .....	<b>157</b>
(一) 鉑的測定.....	157
(二) 亚硝酸盐的測定.....	157

<b>第十二章 鍍銻溶液</b> .....	159
(一) 銻的測定 .....	159
(二) 硫酸根的測定 .....	160
<b>第十三章 鍍銅錫合金溶液</b> .....	161
<b>第一節 氰化物-錫酸鹽鍍銅錫合金溶液</b> .....	161
(一) 銅的測定 .....	161
(二) 錫的測定 .....	162
(三) 游離氰化物的測定 .....	164
(四) 游離氫氧化鈉的測定 .....	164
(五) 碳酸鈉的測定 .....	165
(六) 亞錫酸根的定性檢驗 .....	165
<b>第二節 氰化物-焦磷酸鹽鍍銅錫合金溶液</b> .....	166
(一) 銅的測定 .....	166
(二) 二價錫的測定 .....	166
(三) 總錫量的測定 .....	167
(四) 游離氰化物的測定 .....	168
(五) 正磷酸鹽的測定 .....	169
(六) 焦磷酸鹽的測定 .....	170
(七) 碳酸鹽的測定 .....	171
<b>第十四章 氰化鍍鋅銅合金溶液</b> .....	174
(一) 銅的測定 .....	174
(二) 鋅的測定 .....	174
(三) 銅、鋅的連續測定 .....	174
(四) 全部氰化物的測定 .....	176
(五) 游離氰化物的測定 .....	177
(六) 全部氫氧化鈉的測定 .....	177
(七) 鉍的測定 .....	178
(八) 碳酸鈉的測定 .....	179
(九) 亞硫酸鈉的測定 .....	179
(十) 銨的測定 .....	179
(十一) 鉛的測定 .....	180
<b>第十五章 鍍鋅銅鎳三元合金溶液</b> .....	182
(一) 銅的測定 .....	182
(二) 鋅的測定 .....	182
(三) 鎳的測定 .....	183

(四) 游离氰化物的测定	184
(五) 全部氢氧化钠的测定	184
(六) 碳酸钠的测定	185
<b>第十六章 镀锡锌合金溶液</b>	186
(一) 锡的测定	186
(二) 锌的测定	187
(三) 全部氰化物的测定	189
(四) 氢氧化钠的测定	189
(五) 碳酸钠的测定	190
(六) 亚锡酸根的定性检验	190
<b>第十七章 镀锡镍合金溶液</b>	191
(一) 锡的测定	191
(二) 镍的测定	191
(三) 氰化物的测定	194
(四) 铵的测定	197
(五) 氯化物的测定	197
<b>第十八章 其他溶液</b>	199
第一节 硫酸铝阳极氧化溶液	199
(一) 硫酸的测定	199
(二) 铝的测定	200
(三) 铁的测定	201
(四) 铜的测定	202
(五) 氯化物的测定	204
第二节 去油溶液	204
(一) 氢氧化钠和碳酸钠混合液的分析	204
(二) 氢氧化钠、碳酸钠和磷酸三钠混合液的分析	205
(三) 氰化钠和碳酸钠混合液的分析	207
第三节 电抛光溶液——硫酸和磷酸混合液的分析	209
第四节 钢铁氧化溶液	210
(一) 氢氧化钠的测定	210
(二) 亚硝酸钠的测定	211
(三) 硝酸钠的测定	212
第五节 磷化溶液	213
(一) 游离酸度及总酸度的测定	213
(二) 铁的测定	215
(三) 锰的测定	216

(四) 錳、鋅的連續測定	217
(五) 磷酸根的測定	218
(六) 亞硝酸鈉的測定	220
<b>参考文献</b>	<b>220</b>
<b>附录 1 試剂制备</b>	<b>222</b>
<b>附录 2 常用酸及氨水濃度表</b>	<b>232</b>
<b>附录 3 常用酸碱指示剂</b>	<b>233</b>
<b>附录 4 重量分析換算因數</b>	<b>234</b>
<b>附录 5 容量分析換算因數</b>	<b>236</b>
<b>附录 6 原子量表</b>	<b>239</b>
<b>附录 7 对数表</b>	<b>241</b>

# 第一章 鍍鎳溶液

## 第一节 普通鍍鎳溶液

**鍍液成分:** 鎳鹽, 硼酸, 氯化物, 硫酸鹽, 鎂鹽及銨鹽。

**雜質:** 銅, 鐵, 鉛, 鋅等。

### (一) 鎳的測定

#### 方法 I: 氰化物滴定法

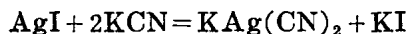
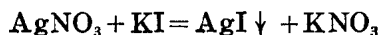
##### 一、方法要點:

在鹼性溶液中, 氰化鉀和鎳鹽生成穩定的絡合物。



為了指示反應終點, 在氰化鉀標準溶液中加入少量硝酸銀。在反應到達終點前, 銀離子和加入溶液中的碘化鉀生成碘化銀沉淀。

當反應到達終點時, 氰化鉀將初生成的碘化銀又重行溶解。



試樣溶液中加入焦磷酸鈉使和鐵生成絡合物以消除鐵的干擾。加入氯化銨是為了抑低  $\text{NH}_4\text{OH}$  的離解以防止鎂鹽水解沉淀。鈷和鎳一樣能和氰化鉀生成絡合物被一起滴定, 對含鈷的光澤性鍍鎳液本法不適用。

##### 二、試劑:

1. 氨水: 比重 0.89。

2. 焦磷酸鈉混合液: 焦磷酸鈉 ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 50 克, 氯化銨 50 克和碘化鉀 2 克以水配成 1 升溶液。

3. 标准0.5N氟化鉀溶液：見試劑（16）。

### 三、分析方法：

以移液管吸鍍液 5 毫升于 250 毫升錐形瓶中。緩緩加入焦磷酸鈉混合液 60 毫升，逐滴加入濃氨水至溶液显藍色（約三滴）。以氟化鉀标准液滴定至初生成沉淀突然溶解成黃色透明溶液为終点。記錄耗用氟化鉀标准液毫升数。

### 四、計算：

$$1. \text{ 含鎳Ni克/升} = \frac{N \times V \times 0.0147 \times 1000}{5}$$

$$2. \text{ 含硫酸鎳 } \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{N \times V \times 0.070 \times 1000}{5}$$

式中  $N$ ——标准氟化鉀溶液的当量濃度。

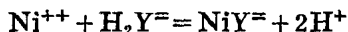
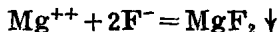
$V$ ——耗用标准氟化鉀溶液毫升数。

## 方法 II: EDTA 滴定法

### 一、方法要点：

EDTA 滴定金屬离子的原理，參閱酸性鍍鋅溶液中鋅的測定——EDTA 滴定法（第 84 頁）。

本法用氟化鉀使鍍液中的鎂盐生成溶解度极小的氟化鎂沉淀以消除它的干扰，然后在微碱性溶液中以紫酸胺为指示剂，用 EDTA 溶液滴定鎳。在接近終点时加入濃氨水使溶液呈强氨性以得到較為敏銳的終点。



銅、鋅等金屬杂质存在时对測定有干扰，但它們在普通鍍鎳溶液中一般含量极少，对測定鎳的影响可以不計。鉄和氟化鉀生成絡合物对測定无干扰。

### 二、試劑：

1. 1M 氯化銨溶液：称取氯化銨 53.5 克，以水配成 1 升溶液。

2. 氟化鉀：固体。
3. 氨水：比重0.89。
4. 紫酸銨指示剂：見試剂（120）。
5. 标准0.05M EDTA 溶液：見試剂（11）●。

### 三、分析方法：

用移液管吸鍍液 10 毫升置于 100 毫升量瓶中，加水至刻度，搖勻。用移液管吸稀釋液 10 毫升（相当于原样 1 毫升）置于 300 毫升錐形瓶中，加氟化鉀 1 克，搖晃至氟化鉀近乎全部溶解，再加水 30 毫升。此时溶液应呈混浊，有微小的氟化鎂沉淀生成。加入 1M 氯化銨 10 毫升及紫酸銨指示剂 0.5 克，用 0.05M EDTA 溶液滴定至由黃色变为橙色，加入氨水 1~2 滴，緩緩滴定至橙紅帶微紫，加入氨水 10 毫升，再緩緩滴定至紫紅色为終点。

### 四、計算：

1. 含鎳  $\text{Ni克/升} = M \times V \times 0.0587 \times 1000$
2. 含硫酸鎳  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = M \times V \times 0.2808 \times 1000$

式中  $M$ ——标准 EDTA 溶液的克分子濃度。

$V$ ——耗用标准 EDTA 溶液的毫升数。

### 五、注意事項：

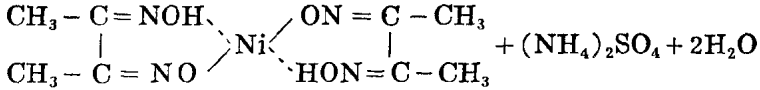
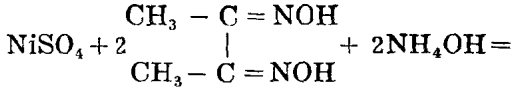
1. 为了使鎂盐沉淀完全，应在加水前先加入氟化鉀以提高氟离子濃度。不宜用氟化鈉代，因氟化鈉溶解度較小。
2. 近終点时滴定速度应減慢，否則結果偏高。
3. 不含鎂的鍍液可省略加氟化鉀步驟。

## 方法 III：丁二酮肟重量法

### 一、方法要点：

在微氨性溶液中鎳与丁二酮肟生成溶解度极小的紅色  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  沉淀，經分离后可以重量法測定。

● 这是附录 1 中的試剂号碼，請查閱附录 1，后同。



除鈹、鉑和二价鉄外，其它金屬离子都不能和丁二酮肟生成沉淀。鉍和鉑不存在于鍍鎳液中。鉄在加入酒石酸后生成酒石酸鉄絡合物，它的干扰影响即被消除。鈷和丁二酮肟生成可溶性絡合物，不干扰鎳的沉淀，但消耗掉一部分試剂，要待試剂和鈷絡合完毕后才能和鎳发生反应。加入过多量的氨水对沉淀鎳有妨碍。丁二酮肟鎳溶解在50%酒精溶液中，因此丁二酮肟酒精溶液的加入量不能超过溶液体积的三分之一。

## 二、試剂:

1. 酒石酸: 固体。
2. 盐酸: 比重 1.19。
3. 氨水: 比重 0.89。
4. 1%丁二酮肟溶液: 見試剂 (117)。

## 三、分析方法:

用移液管吸鍍液 10 毫升注入 100 毫升量瓶中，加水至刻度，搖匀。吸稀釋液 10 毫升(相当于原样 1 毫升)置于 600 毫升燒杯中。加盐酸 5 毫升，水 200 毫升及酒石酸 5 克。加入氨水至微碱性，加热至 80°C，緩緩加入 1%丁二酮肟溶液(每 1 毫克鎳加入 0.4 毫升再过量 10 毫升)。在溫暖处放置半小时，用已知恒重的玻璃坩堝(4号)过滤。用热水洗数次，在 120°C干燥至恒重，称得重为  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 。

## 四、計算:

1. 含鎳 Ni克/升 =  $G \times 0.2032 \times 1000$
2. 含硫酸鎳  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 克/升 =  $G \times 0.972 \times 1000$



式中  $G$ ——沉淀重 (克)。

### 方法 IV: 电解法

#### 一、方法要点:

在酸性溶液中电动序在氢以上的金属如镍、铁等不能在阴极上被定量地还原, 因此电解法测定镍必须在氨溶液中进行。铁在氨溶液中生成氢氧化物沉淀对测定无妨碍。电解液中加入氯化铵是为了抑低  $\text{NH}_4\text{OH}$  的离解以防止可能存在的镁盐水解沉淀。钴存在时和镍一起在阴极上沉积, 测得的是钴、镍总量。

#### 二、试剂:

1. 氯化铵: 固体。
2. 氨水: 比重 0.89。
3. 1% 丁二酮肟溶液: 见试剂 (117)。

#### 三、仪器:

1. 电解分析器。
2. 铂电极, 网状阴极, 螺旋状阳极。

#### 四、分析方法:

用移液管吸镀液 5 毫升, 注入 250 毫升高烧杯中。加氯化铵 5 克, 氨水 20 毫升及水 100 毫升。加热至  $70^\circ\text{C}$ , 然后用已知恒重之铂电极进行电解, 开始用 3 A 电流, 随着溶液蓝色的消失逐渐升高至 8 A。当蓝色褪尽后取出电解液一滴, 用 1% 丁二酮肟溶液检验镍是否电解完全。如无红色出现, 则表示电解已完全。迅速取出电极, 用水冲洗, 阴极在酒精中浸洗一次, 在  $110^\circ\text{C}$  烘干至恒重。

#### 五、计算:

$$1. \text{ 含镍 Ni 克/升} = \frac{G \times 1000}{5}$$

$$2. \text{ 含硫酸镍 NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O 克/升} = \frac{G \times 4.785 \times 1000}{5}$$

式中  $G$ ——阴极沉积物重 (克)。