

# 电镀溶液分析手册

国外航空编辑部

1979.5

# 电 镀 溶 液 分 析

本手册所述方法，是根据测定电镀溶液的分析精确、操作简易等要求选择的。

任何一种电镀溶液的测定，必须在有经验的化学家指导下进行。

在每一种成份后面所列的常用分析方法，是用于测定产物平均含量的粗略指导。

除非另有说明，本手册中分析方法所用的水，均为蒸馏水或无离子水，而不用自来水。

## 目 录

镀黄铜溶液	( 1 )
镀青铜溶液	( 10 )
镀镉溶液	( 13 )
镀铬溶液	( 19 )
镀钴溶液	( 33 )
镀铜溶液	( 35 )
镀金溶液	( 46 )
镀铟溶液	( 53 )
镀铅和镀铅锡溶液	( 60 )
镀铅—锡溶液	( 61 )
镀铁溶液	( 64 )
镀镍溶液	( 65 )
镀钯溶液	( 82 )
镀铂溶液	( 85 )
镀铯溶液	( 88 )
镀银溶液	( 91 )
镀锡溶液	( 95 )
镀锌溶液	(106)

# 镀黄铜溶液

铜、锌、游离氰化物和碳酸盐是常规测定的项目。当采用光亮剂时，生产者应提供其控制方法。

## 铜的测定（每周测定）

用常规碘量法能顺利完成铜的测定。电解法也包括在内，因为当分析工作者忙于别种工作时，设置一些在不照料的情况下就可以工作的电解池，往往是比较方便的。

### 常规方法：

(1) 吸取10毫升试样于250毫升锥形瓶中。

(2) 加5毫升浓硫酸和1毫升浓硝酸在通风橱中振荡。

(氰化氢逸出！)

(3) 煮沸直至冒三氧化硫浓白烟，将所有的硝酸驱除尽。若存在有机光亮剂或酒石酸盐加10毫升浓硫酸，在第一次炭化和冒烟后，冷却，补加2毫升浓硝酸，再加热溶液至冒白烟。

(4) 冷却，加100毫升水。

(5) 加浓氨水直至溶液呈深兰色，并且能闻到明显的氨味。

(6) 煮沸15分钟或者直到过剩的氨驱尽为止。

(7) 加2克氟化氢铵和10毫升5N醋酸，此时溶液的颜色将是浅兰色。

(8) 将溶液冷至室温，加25毫升20%碘化钾，振荡。

(9) 用0.1N硫代硫酸钠标准溶液滴定，直到试样溶液由棕色开始变为黄色。

(10) 加 2 毫升 1% 淀粉溶液, 2 克硫氰酸铵, 继续滴定, 至兰色消失并且 1 分钟内不返色为终点。

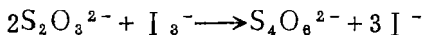
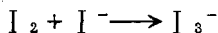
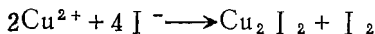
(11) 计算:

$$\text{铜盎司/加仑} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{毫升数} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 0.85$$

$$\text{克/升} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{毫升数} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 6.35$$

### 方法讨论:

此方法根据的化学反应是:



这是一个间接滴定的方法。在此方法中被  $\text{Cu}^{2+}$  游离的碘与硫代硫酸钠作用。淀粉指示剂与碘作用出现特有的兰色。当所有的碘按上面第三化学方程式全部被还原后, 兰色便消失。加入硫氰酸铵是使碘化亚铜转变为硫氰酸亚铜, 它不会吸附碘, 因而能得到敏锐的终点。此方法有几种误差。为了避免空气氧化  $\text{I}^-$ , 滴定必须迅速地进行并且 PH 值不能低于 3.5。加入氟化钠与  $\text{Fe}^{3+}$  形成络合物  $\text{FeF}_4^-$ , 可防止  $\text{Fe}^{3+}$  氧化  $\text{I}^-$ 。硝酸驱除不尽 (可能留有硝酸盐) 使结果偏高。氧化物如铬酸盐是不能存在的, 幸好铬酸盐很少有。硫代硫酸钠溶液是不稳定的, 每周要标定。淀粉很容易发霉, 当发现发霉时, 必须更换。若硫氰酸铵加得不适量, 硫化氰  $(\text{SCN})_2$  可能形成, 使结果偏低。

### 电解方法:

(1) 吸取 10 毫升试样于 200 毫升高型烧杯内, 在通风橱中加入 5 毫升浓硫酸和 3 毫升浓硝酸。

(2) 加热至冒三氧化硫浓白烟。若溶液颜色发暗 (有酒石酸钾钠存在), 按常规方法加硫酸和硝酸, 重复加热。

(3) 冷却, 加 100 毫升蒸馏水和 1 毫升浓硝酸。

(4) 将铂阳极和铂阴极浸入5N热硝酸中洗净。用水冲洗，在氧化焰中灼烧至发红。

(5) 将干净的阴、阳极插入烧杯内。予先称量干燥阴极的重量。按照这样的形式安装即当搅拌时，阴极至少露出液面 $\frac{1}{8}$ 吋。加1滴0.1N盐酸。

(6) 用两片半圆的表皿盖上烧杯，用可能的速度旋转阳极，但不要溅出溶液。

(7) 用0.5安培电流电解，直到网状的阴极上全部覆盖了铜，然后用1安培（10安培/呎<sup>2</sup>和1安培，电压约3伏特，依据阴、阳极之间的距离，等等）电解直到溶液呈无色为止（45→60分钟）。

(8) 移去表皿并用蒸馏水冲洗，洗液收集于烧杯内，将溶液的液面升高，差不多升到阴极的顶端。

(9) 继续电解15分钟，若新浸没于溶液中的阴极表面上未发现铜，则电解已完成。

若铜继续出现则重复（8）和（9）。

(10) 在不切断电流的情况下，移去烧杯。用蒸馏水洗阴极，然后浸入乙醇，取出，在110℃烘干3分钟。

(11) 精确称量镀铜的阴极。

(12) 将阴极放在20%硝酸中，铜溶解后，用蒸馏水洗，再用乙醇冲洗，在110℃烘干并称重。（11）与（12）两步骤所得的重量差是铜沉积物的重量。

(13) 计算：

$$\text{铜盎司/加仑} = \text{铜沉积物重量(克)} \times 13.35$$

$$\text{克/升} = \text{铜沉积物重量(克)} \times 100$$

### 方法讨论：

在此方法中干扰测定的金属是在电动序中接近或低于铜的

金属如：锡、锑、铋、砷、汞、银等等。这些金属不存在或微量存在不造成干扰。微量的铁不干扰（若铁大量存在可在第（2）步骤后加入氨水沉淀铁）。若氯化物存在的量是可计算的，将使阳极溶解，铂和铜同时被镀出。但是，若没有一滴盐酸存在，铜也可能不沉积。若在100毫升溶液中加入1毫升硝酸，可以在无铜溶液中用二苯基联苯胺测定锌。若不测定锌，可加2~3毫升浓硝酸。

### 锌的测定（每周测定）

测定锌有三种方法。常规EDTA法作为一种快速和准确的方法被推荐。亚铁氰化钾法（外用指示剂）仍然是被广泛地应用。亚铁氰化钾法（内用指示剂）常用于铜已除去的镀黄铜溶液或镀锌溶液的分析。

#### 常规方法：

- （1）吸取2毫升试样于250毫升锥形瓶中。
- （2）加100毫升蒸馏水和10毫升浓氨水。
- （3）加少许几粒固体铬黑T混合指示剂，振荡后呈较深的颜色。

（4）加2克水化三氯乙醛  $[\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2]$ 。

（5）用0.06M  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准溶液（乙二胺四乙酸二钠盐，二结晶水22.35克/升）滴定直到溶液颜色由红色变到兰色为止。

（6）计算：

$$\text{锌盎司/加仑} = \text{Na}_2\text{EDTA毫升数} \times 0.26$$

$$\text{克/升} = \text{Na}_2\text{EDTA毫升数} \times 1.96$$

#### 方法讨论：

当用EDTA法测定锌时，铜的干扰可用氰化物形成络合物来防止。水化三氯乙醛破坏氰锌化钠络合物，但对较稳定的

如铜和镍的络合物不起作用。镉与EDTA的反应和锌一样，所以镉在此分析方法中干扰锌的测定。用EDTA法滴定锌，不受铁氰化物、亚铁氰化物、钴、铜、铁、铬或铝的影响。不过，在氨性溶液中钙盐和镁盐被EDTA滴定。在镀黄铜或氰化镀锌溶液中不成问题。但是，在酸性镀锌溶液中是会产生误差的。加入水化三氯乙醛后必须立刻滴定，否则终点有褪色的倾向。对于不熟练的分析人员当达到终点后再加一小粒水化三氯乙醛是很适当的。若溶液再变红，继续用 $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 标准溶液滴定。

#### 代用方法A：亚铁氰化钾—醋酸双氧铀

##### $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 法

- (1) 吸取10毫升试样于250毫升烧杯中并加50毫升水。
- (2) 加热至近沸，边搅边加258毫升15%硫化钠，沉淀呈白色；若发暗，加少许几滴5%氰化钠，使沉淀变白。
- (3) 趁热过滤并用含有少量硫化钠的热水洗涤沉淀两次。
- (4) 转移沉淀与滤纸至进行沉淀的烧杯中。
- (5) 加少许几粒硫化钠和10毫升浓盐酸。
- (6) 煮沸驱除硫化氢，并且搅拌防止飞溅。
- (7) 加100毫升水，并且加热至近沸。
- (8) 用0.05M亚铁氰化钾标准溶液滴定。此时的温度控制在 $175^\circ\text{F}$ ，滴定到从杯内取出一滴溶液加到盛有一滴醋酸双氧铀指示剂的点滴板上呈现浅棕色为止。常常首先进行一次快速的滴定产生近似的终点，再按此进行精确的滴定。

#### (9) 计算：

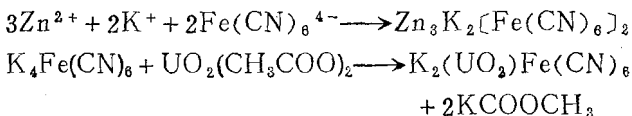
$$\text{锌盎司/加仑} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{毫升数} \times \text{Zn 因数}$$

$$\text{克/升} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{毫升数} \times 7.5 \times \text{Zn 因数}$$

#### 方法讨论：



此方法根据的化学反应是：



锌成亚铁氰化物的络合物沉淀。此化合物是不固定的，因此亚铁氰化物必须在与滴定法相似条件下标定（见附录1）。上述化学方程式表明3摩尔锌与2摩尔亚铁氰化钾反应，但这是近似反应。不过，一加入过量的亚铁氰化物后，棕色的 $\text{K}_2(\text{UO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_6$ 就沉淀。

在存在有相当数量游离氰化物的情况下，硫化锌沉淀是消除重金属干扰的一种适宜的方法。

为了得到成份符合要求的 $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉淀，锌必须在0.5N~1.5N硫酸溶液中，并且在60℃下进行滴定。如果亚铁氰化物溶液的浓度是以含有3分子结晶水亚铁氰化物的重量表示的，则测得锌的结果低0.5~1%。参照未知溶液所要求的相似数量的锌来标定亚铁氰化物溶液。

#### 代用方法B：亚铁氰化钾—二苯基联氰胺法

(1) 用于测定铜而铜已被分离的溶液中，加2克焦磷酸钠，并用浓氨水中和，以酚酞为指示剂。

(2) 加热至120°F，加6毫升1:1硫酸，用振荡器剧烈振荡。

(3) 加3滴二苯基联苯胺（1%磷酸溶液）和3滴0.2%铁氰化钾。

(4) 以0.05M亚铁氰化钾标准溶液滴定，同时振荡，直到溶液从紫色变成淡绿色为终点。

(5) 计算：

$$\begin{aligned} \text{锌盎司/加仑} &= \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{毫升数} \times \text{Zn 因数} \\ \text{克/升} &= \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{毫升数} \times 7.5 \times \text{Zn 因数} \end{aligned}$$

### 方法讨论:

此方法的原理同上述常规方法,所不同的是用二苯基联苯胺(氧化还原指示剂)代替醋酸双氧铀指示剂。标准溶液中含有少量铁氰化钾使氧化电位升高,产生兰色。到终点时,氧化电位急剧下降,使溶液颜色从兰色变成黄绿色。若溶液中存在 $Fe^{3+}$ 离子,即使用亚铁氰化物络合也使终点以兰绿色代替正常的黄绿色。在此槽液中允许硝酸存在的范围是1.0毫升/100毫升溶液。 $Zn$  因数表示为1毫升亚铁氰化物溶液相当于锌的毫克当量。

### 游离氰化钠的测定(每日测定)

本手册仅提供一个方法,因为所有其它方法均易产生误差。即使用挥发氰化氢和滴定的方法来测定氰化物的总量,也会使人们对游离氰化物的含量是多少产生怀疑,因为在计算中包括一些导致错误的假设。若测定的步骤每次都同一方法进行,并且数据以电镀结果校正,则常规方法便是一个合适的控制方法。

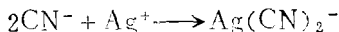
#### 常规方法:

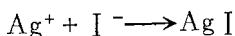
- (1) 吸取10毫升试样于250毫升锥形瓶中。
- (2) 加100毫升蒸馏水和5毫升10%碘化钾。
- (3) 用0.1N硝酸银标准溶液滴定直到振荡后出现不消失的淡黄色浑浊物为终点。
- (4) 计算:

$$\begin{aligned} \text{游离氰化钠盎司/加仑} &= \text{AgNO}_3 \text{毫升数} \times N_{\text{AgNO}_3} \times 1.31 \\ \text{克/升} &= \text{AgNO}_3 \text{毫升数} \times N_{\text{AgNO}_3} \times 9.8 \end{aligned}$$

#### 方法讨论:

本方法依据的化学反应式是:





当所有 $\text{CN}^-$ 与 $\text{Ag}^+$ 形成络合物后， $\text{Ag}^+$ 与 $\text{I}^-$ 反应使溶液产生黄色浑浊物。遗憾的是温度与PH值变化会影响铜氰络合物，锌氰络合物，再者，存在的锌酸盐的量是未知的，所以尽可能地每次分析时在同一的条件下进行。在文献中有关此方法的讨论大部是学术性的。如果仔细地按分析程序进行分析，温度控制在 $20^\circ \sim 25^\circ \text{C}$ ，同时溶液的总体积每次都控制一致，此方法是足以能控制槽液的。

### 碳酸钠的测定（每月测定）

#### 常规方法：

(1) 吸取10毫升试样于250毫升烧杯中。

(2) 加100毫升蒸馏水，并且稍加热。

(3) 加10%硝酸钡溶液，直到搅拌后不再产生沉淀为止（约1盎司/加仑碳酸钠需2毫升硝酸钡）。静置，使沉淀凝聚。

(4) 过滤，用硝酸钡溶液检查滤液，沉淀是否完全。每次用20毫升热水洗涤沉淀三次，每次都淋洗沉淀用的烧杯。

(5) 转移滤纸及洗涤过的沉淀于原烧杯中，加50毫升蒸馏水和3~5滴甲基橙指示剂(0.2%)。

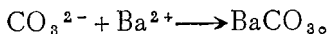
(6) 用1.0N盐酸标准溶液慢慢滴定，直至橙色恰变成红色为止。

(7) 计算：

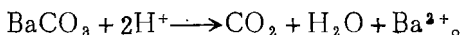
$$\begin{aligned} \text{碳酸钠盎司/加仑} &= \text{HCl毫升数} \times N_{\text{HCl}} \times 0.71 \\ \text{克/升} &= \text{HCl毫升数} \times N_{\text{HCl}} \times 5.8 \end{aligned}$$

#### 方法讨论：

碳酸钠或碳酸钾从溶液中分离



洗掉氰化物，然后用标准酸滴定



洗掉碳酸钡沉淀中的氰化物是很重要的。在滴定前至少每次用20毫升热水洗三次。

### 氨的测定（很少测定）：

通常在镀黄铜槽液里加入氨，是用来改变沉积物颜色的。如果要求分析氨，则在三个准备程序后用镀镍溶液中测定氨的方法。其三个准备程序如下：

(1) 吸取10毫升试样于250毫升烧杯中，在通风橱中用醋酸酸化溶液，用水稀至100毫升。

(2) 加10%硝酸银溶液直到不产生新沉淀为止。

(3) 过滤，将滤液于长颈圆底烧瓶中，按镀镍溶液分析氨的步骤进行。

(4) 计算：

$$\text{氨盎司/加仑} = \text{氨毫克当量数} \times 0.24$$

$$\text{克/升} = \text{氨毫克当量数} \times 1.7$$

### 方法讨论：

加入硝酸银沉淀 $\text{CN}^-$ ，它将使结果偏高。有关蒸馏法的讨论参考镀镍溶液的测定一节。

## 镀青铜溶液

镀青铜溶液有时用来电镀 Cu—Sn 镀层和 Cu—Cd 镀层代替 Cu—Zn 镀层。

### 铜的测定（每周测定）：

镀 Cu—Cd 青铜溶液中铜的测定可按镀黄铜溶液的正常程序进行。镀锡青铜和制镜溶液锡必须分离。

(1) 吸取10毫升试样于 250 毫升烧杯中，在通风橱中加25毫升浓硝酸。

(2) 蒸发至体积为15毫升，然后加入10毫升浓硝酸，再蒸发至15毫升。

(3) 用30毫升沸水稀释，并煮沸15分钟。

(4) 过滤于 250 毫升锥形瓶中，用热硝酸溶液（15毫升浓硝酸/升）洗一次，弃去偏锡酸的沉淀。

(5) 加 5 毫升硫酸，并且加热至冒三氧化硫白烟。

(6) 冷却，加 100 毫升水和浓氨水，直到溶液呈深兰色和碱性。

(7) 煮沸15分钟，加 2 克氟化氢铵和10毫升5N醋酸，PH 值约为 3.7。

(8) 加25毫升20%碘化钾，振荡 4 分钟。

(9) 用 0.1N 硫代硫酸钠滴定，直到试样的颜色由棕色变为黄色。

(10) 加 2 毫升淀粉溶液和 2 克硫氰酸铵，继续滴定，直到兰色消失为止。

(11) 计算:

$$\text{铜盎司/加仑} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{毫升数} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 0.85$$

$$\text{克/升} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{毫升数} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 6.3$$

**方法讨论:**

分离在硝酸溶液中形成的偏锡酸沉淀以后, 其分析方法与镀黄铜溶液中测定铜相同。

此方法也适用于高锡, Cu—Sn合金(制镜)槽液。

### 锡的测定(每周测定)

(1) 吸取10毫升试样于 250 毫升锥形瓶中。

(2) 在通风橱内加10毫升浓硫酸和 5 毫升浓硝酸, 蒸发至冒浓白烟( $\text{SO}_3$ ), 以驱除硝酸。

(3) 冷却, 并慢慢加入蒸馏水稀至100毫升。

(4) 加50毫升浓盐酸和 5 克纯铁粉。

(5) 缓缓加热直到溶液呈无色, 然后滤出沉淀的铜, 收集滤液与洗液(每次用10毫升 1:1 盐酸洗 2 次)于 500 毫升锥形瓶中。

(6) 加 1 克铁粉煮沸20分钟或直到铁粉完全溶解。

(7) 加 2 克碳酸钠, 用流水迅速冷却至室温。

(8) 加 2 毫升淀粉指示剂, 用 0.25N 碘标准溶液迅速滴定, 直到兰色在 1 分钟内不消失为终点。

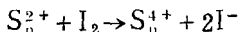
(9) 计算:

$$\text{锡盎司/加仑} = I_2 \text{毫升数} \times N_{I_2} \times 0.80$$

$$\text{克/升} = I_2 \text{毫升数} \times N_{I_2} \times 5.99$$

**方法讨论:**

铁粉首先是分离铜, 然后还原锡成二价状态。定量的反应如下:



如果具备条件，亦可使用铅、镍或铈粉（化学纯）。是用兰色淀粉碘络合物指示终点的，碘过量时兰色立即形成。在锥形瓶中加入碳酸钠是用以产生二氧化碳来驱除氧，并产生二氧化碳的环境，因为二价锡离子能被空气迅速氧化。当分析青铜和制镜溶液时，有大量干扰，因此必须分离。

## 镀 镉 溶 液

在氰化镉溶液中测定镉、游离氰化钠、碳酸钠和氢氧化钠的量，有时也测定镍。

### 镉的测定（每周测定）

除了极谱法外，镉的测定方法基本上是和锌的测定方法相同，锌与镉没什么区别。虽然需要知道镀镉槽液中锌的含量是多少，大多数情况下，学术讨论的需要多于实际需要。但是，本手册仍列出一种测定方法。

#### 常规方法：

- (1) 吸取 2 毫升试样于 250 毫升锥形瓶中。
- (2) 加 100 毫升蒸馏水和逐滴加入 25% 盐酸，直到有轻微浑浊出现为止。
- (3) 加 10 毫升浓氨水。
- (4) 加少许几粒络黑 T 混合指示剂，此指示剂的量，在振荡后足以能产生较深的颜色。
- (5) 加 2 克水化三氯乙醛  $[Cl_3CCH(OH)_2]$ 。
- (6) 用 0.06M  $Na_2EDTA$ （乙二胺四乙酸二钠盐，二结晶水）标准溶液滴定，直到溶液从红色变到棕色再变到兰色为止。
- (7) 计算：

$$\text{镉盎司/加仑} = Na_2EDTA \text{毫升数} \times 0.45$$

$$\text{克/升} = Na_2EDTA \text{毫升数} \times 3.37$$

#### 方法讨论：

EDTA 几乎与所有的金属元素形成络合物，除非掩蔽干扰



物质，一般不用它直接滴定。在上述方法中铜与镉均被氰化物络合，但是，水化三氯乙醛破坏了镉的络合物，而不破坏铜的络合物，结果在黄铜溶液中的镉能用 $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 直接滴定。很显然，锌若存在，将与镉一起被测定。

### 代用方法（亚铁氰化盐法）

(1) 吸取10毫升试样于250毫升烧杯中，加50毫升水。

(2) 加热至近沸，边搅拌边加入25毫升15%硫化钠。沉淀物呈黄色，若发暗，可再加几滴氰化钠，以使颜色变亮。

(3) 过滤沉淀物，用含有几滴氰化钠的水洗涤。

(4) 加25毫升水于产生沉淀的烧杯中，加25毫升浓盐酸，加热。

(5) 在硫化镉沉淀的漏斗下放一个400毫升的烧杯，将步骤(4)的热酸溶液倒入漏斗，溶解所有的沉淀物。

(6) 用热水洗涤滤纸，洗液收集在上述烧杯中，煮沸酸溶液及洗液10分钟。

(7) 用水稀至250毫升，用浓氨水中和，直至烧杯中的石蕊试纸恰好变蓝为止。加盐酸直到石蕊试纸变红，然后加过量的6毫升1:1盐酸。

(8) 加热至沸，用0.05M亚铁氰化钾标准溶液滴定（用标准镉溶液标定），控制溶液温度在 $175^\circ\text{F}$ ，滴定到从杯内取出一滴溶液加到盛有一滴醋酸双氧铀指示剂的点滴板上呈现浅棕色为止。通常先进行一次快速的接近终点的滴定。

(9) 计算：

$$\text{镉盎司/加仑} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{毫升数} \times \text{镉因数}$$

$$\text{克/升} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{毫升数} \times 7.5 \times \text{镉因数}$$

### 方法讨论：

此方法是基于得到络合的亚铁氰化镉沉淀，与得到亚铁氰