

技 术 革 新 活 叶 资 料 073

电鍍溶液的快速分析法

第一机械工业部新技术宣传推广所編



机 工 业 出 版 社

編者：第一机械工业部新技术宣傳推广所

NO. 2571

1958年12月第一版 1958年12月第一版第一次印刷

850×1168^{1/32} 字数10千字 印张7/16 0,001—5,100册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

北京市書刊出版业营业
許可証出字第008号

統一書号T15033·1536
定 价 (9) 0.06 元

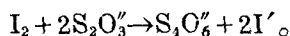
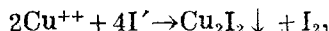
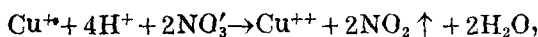
黃銅電鍍液的快速分析

惠丰机器厂中心試驗室

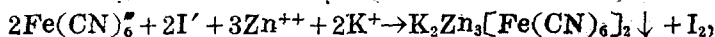
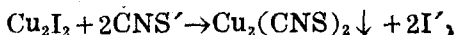
我厂以往利用 Na_2S 將銅鋅分离，然后用內指示剂以容量亞鐵氰化物法測定鋅，以碘量法測定銅，这样消耗大量藥品，操作時間冗長，每个样品最少也需 3~4 个小时，有碍于生产。在生产大跃进中，在技术革新，多快好省的前提下，我們进行了多次試驗研究，現改进以碘量法共同測定銅和鋅，既保證了質量，銅的誤差在 0.01~0.05%，鋅的誤差在 0.03~0.07%；又縮短了工时，每个样品只須 30 分鐘，提高工作效率 8 倍；也節約了藥品，每个样品只消耗原方法的 1/3。我們認為：只要条件控制得当，完全可以投入生产。

(一) 原理：銅鋅均以碘量法測定之。

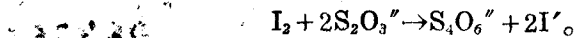
1. 銅的測定是用 HNO_3 把 Cu^+ 氧化成 Cu^{++} 在一定酸度下，用 KI 把 Cu^{++} 还原成 Cu_2I_2 沉淀，并析出游离碘，以标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定而求之。



2. 鋅的測定是在測定銅后使 Cu_2I_2 生成比它溶解度小 5 倍的 $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ 沉淀借此避免銅离子对鋅的干扰，在一定酸度下，加入 KI 使 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 还原成 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ， $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 再定量地和 Zn^{++} 結合生成 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉淀，并析出游离碘，以标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定而求之。



即 { 第一步: $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{--} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{--} + \text{I}_2$,
 第二步: $3\text{Zn}^{++} + 2\text{K}^+ + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{--} \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + \text{I}_2$ }



(二) 操作:

1. 用滴定管取样 10 毫升于 300 毫升三角瓶中, 加入 1:1 HNO_3 10 毫升煮沸 10 分鐘左右 (以赶尽 NO_2 为止);

2. 加入 15% NaOH 10~15 毫升, 至生成藍色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀;

3. 用 10% H_2SO_4 溶解沉淀, 一般为 1~2 毫升足够, 若加入 NaOH 过量则可适当多加 H_2SO_4 ;

4. 冷却后如体积不到 100 毫升时, 可加蒸馏水稀到 100~120 毫升; 然后加入 10% KI 15 毫升, 以 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 滴定至淺黃色时, 加入 1% 淀粉 5 毫升繼續滴到藍色完全消失粉紅色出現为止, 記下体积为 V_1 ;

5. 加入 10% KCNS 10 毫升者出現紫色, 以 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定褪色 (不計体积), 切勿过量;

6. 加入 10% KI 15 毫升, 滴入 0.05 N $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 1~2 毫升, 出現藍色后, 急速用 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定褪色并呈現粉紅色, 再滴加 0.05 N $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 至藍色出現, 仍以 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定褪色, 每次輪流交叉滴定, 直至最后加入 0.5 毫升 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 不再出現藍色为止, 記下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积为 V_2 。

計算:

$$\text{Cu} = 0.06354 \times N \times V_1 \times 1000 / G \text{ 克/升,}$$

$$\text{Zn} = T \times V_2 \times 1000 / G \text{ 克/升,}$$

式中 N —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之規定度;

G —— 样品之体积毫升数;

V_1 及 V_2 —— 分別为第一次和第二次所消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之体积毫升数;

T —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对鋅之滴定度, 即每毫升 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 相当于多少克鋅。

(三) 特殊試剂的配制与标定:

1. 0.05 N $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 —— 称取赤血盐 16.5 克溶于 1000

毫升水中。

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对鋅之滴定度之标定:

(1) 称取 0.5 克 (精确到 0.0001) 純鋅溶于 10 毫升 1:1HCl 中, 加热赶走游离 HCl 后移于 500 毫升量瓶中, 加水冲稀到刻度, 所配成之溶液, 密閉瓶口好好保存, 可供多次使用。

(2) 赶出上制溶液 25 毫升加水 50 毫升, 加入 10% H_2SO_4 1~2 毫升, 加入 10% KI 10 毫升, 1% 淀粉 5 毫升, 以 0.05 N $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 輪流交叉滴定 (与操作手續第 5 項相同) 直至最后滴入三滴 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 不再出現藍色而呈現黃綠色即为終点。

計算: $T = 0.5 \times 25 / 500 \times V (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 之体积})$, 每当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 規定度改变一次, 則必須标定一次。

(四) 注意事項:

1. 每次滴入 0.05 N $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液不宜过多 (以 1~2 毫升为宜), 否則在酸度較大的情况下, 就是沒有 Zn^{++} 离子存在, 大量过量的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 也能自 KI 中析出碘, 致使結果偏高。

2. 样品的采取应根据电镀液內銅鋅含量的多寡来决定, 此法只适用于鋅含量不低于 0.02 克, 銅鋅含量不高于 0.25 克的 每个样品, 否則結果不可靠。

3. 此法应严格掌握酸度, 被滴定的溶液 $\text{pH} = 3$ 为最适宜, 也可适当加入 Na_2SO_4 作緩冲剂。

4. 若电镀液中有 Fe^{+++} 及 Pb^{++} 离子存在时, 对銅鋅測定有很大影响, 因为它們都能自 KI 中游离出 I_2 , 致使結果偏高。 Pb^{++} 可以加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 生成 PbCr_2O_7 沉淀过滤而除去; Fe^{+++} 可加过量 NH_4OH 至生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀过滤而除去。

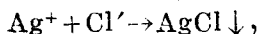
5. 此法也可用于 Cu、Zn、Sn 光亮合金电镀液中的 Cu、Zn 測定, 有待推广。

鍍鎳電鍍液快速測定

国营惠丰机械厂

(一) 測定氯化鉀

分析要点:



过量的 Ag^+ 和鉀酸鉀作用生成鉀酸銀紅色沉淀。

分析手續:

用移液管取样品 2 毫升于 300 毫升三角瓶中加入 10 毫升水和几滴 5% 的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作指示剂, 用 0.1N AgNO_3 溶液滴定到溶液呈磚紅色为終点。

計算: $58 \times 46 \times N \times V / C = \text{NaCl 克/升},$

V ——消耗 0.1N AgNO_3 之毫升数;

N ——消耗 0.1N AgNO_3 之濃度;

C ——样品数。

(二) 硼酸快速測定

取样品 2 毫升于 250 毫升三角瓶中, 加蒸餾水 10 毫升和飽和亞鐵氰化鉀溶液, 加几滴酚酞作指示剂(因加入指示剂后溶液不呈黃色, 終点不好看, 因此要調整酸度, 我們每次加 0.5N H_2SO_4 三滴)。然后用 0.1N NaOH 中和至溶液呈淺灰藍色, 加 2:1 甘油 10 毫升(开始記錄消耗毫升数), 当滴到終点后再加入 10 毫升甘油此时淺灰藍色退去再用 0.1N NaOH 滴至淺灰藍色到加入甘油后不褪色为終点。

計算公式:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 克/升} = N \times V \times 1000 \times 0.06184 / C,$$

N —— NaOH 之濃度;

V —— NaOH 消耗数;

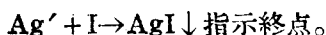
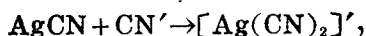
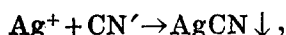
C ——取样品数。

(三) 硫酸鎳之測定

分析要点:

1. $\text{NiSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{SO}_4$,
 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.
2. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{KCN} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
 $+ 4\text{NH}_4\text{OH} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

加过量的 KCN, 用 KI 作指示剂, 用 AgNO_3 来滴定过量的 KCN, 反应如下:



分析手續:

用吸液管取 2 毫升样品于 300 毫升三角瓶中, 加 10 毫升檸檬酸及濃的氫氧化鈣 4 毫升, 溶液呈弱碱性反应后, 滴加一定量的 KCN 溶液, 至藍色消失溶液全轉变为金黃色为止。

加入 5% KI 2~3 毫升作指示剂, 用 0.1N AgNO_3 标准溶液滴定到出現黃色渾濁为終点 (为 A) 并作空白試驗 (为 B)。

計算:

$$(B-A)N \times V \times 140.43 / C = \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O 克/升},$$

N —— 0.1N AgNO_3 濃度;

V —— 消耗 AgNO_3 体积;

B —— 空白試驗 KCN 相当 AgNO_3 量;

A —— 滴定过量 KCN 所用 AgNO_3 毫升数;

C —— 样品数。

(四) 硫酸根之測定

分析手續:

用移液管取样品 50 毫升于 500 毫升容量瓶中, 用蒸餾水稀釋到标綫搖匀后, 取其中 25 毫升于 400 毫升燒杯中, 用蒸餾水冲稀到 200 毫升左右, 加 1:1HCl 20 毫升煮沸, 赶走 CO_2 , 加 10% BaCl_2 溶液 15~

20毫升，加热搅拌煮沸 20 分钟，放置过滤，用定量滤纸过滤，用热水洗 8 次，将滤纸沉淀放在坩埚内炭化后放入高温炉中，在 800℃ 下灼烧 30 分钟取出，放入干燥器中冷却后称量。

计算：

$$a \times 0.4115 \times 1000 / C = \text{SO}_4 \text{ 克/升,}$$

a = BaSO₄ 沉淀数量；

0.4115 = BaSO₄ 换算成 SO₄ = 系数。

(五) 硫酸镁之测定

分析要点：

在 NH₄Cl·NH₄OH 组成的缓冲溶液中使生成 MgNH₄PO₄·6H₂O 沉淀，MgNH₄PO₄ 沉淀溶于过量的 H₂SO₄ 中。

分析手续：

用吸液管取样品 5 毫升于 300 毫升烧杯中，加 20 毫升水，加 15 毫升 25% NH₄Cl 溶液，加 10 毫升 NH₄OH，在仔细搅拌下加入 5 毫升 10% Na₂HPO₄ 溶液，在好好搅拌下放置 5~10 分钟过滤，用粗滤纸过滤，用含小量氨水溶液洗涤沉淀三次，并用乙醇洗三次，将沉淀连同滤纸放在原烧杯中在 50℃ 恒温烘箱中干燥后取出，加一滴甲基橙，用 0.2N HCl 标准溶液溶解沉淀，所加 HCl 应使甲基橙变红并过量几毫升（一般加 10 毫升足够）记录 HCl 毫升数。

用 0.5N NaOH 滴定过量 HCl 到出现黄色为终点。

计算：

$$123.3[(N_1V_1)\text{HCl} - (NV)\text{NaOH}] / C = \text{MgSO}_4 \text{ 克/升,}$$

式中：

N ——0.5N NaOH 之浓度；

V ——0.5N NaOH 之体积；

V_1 ——0.2N HCl 之体积；

N_1 ——0.2N HCl 之浓度；

C ——样品数。

氰化鍍鋅電鍍液快速測定

国营惠丰机械厂

(一) 鋅含量快速測定

試劑:

1. EDTA 二鈉鹽試劑于 1 升水中, 0.05M 溶 18.6 克;
2. 鉻藍黑 R 指示劑, 0.5% 酒精溶液;
3. 甲醛溶液 10 毫升, 36% 甲醛溶于 10 毫升水中;
4. 氨水緩沖溶液 $\text{pH} = 10$, 27 克氯化銨及 176 毫升濃氨水配制成 500 毫升;
5. 鋅標準溶液。

準確取 25 克純金屬鋅溶于 40 毫升 1:1 鹽酸中, 稀釋到 1000 毫升容量瓶中。

标定:

取純鋅標準液 10 毫升于 250 毫升三角瓶中, 加氨水緩沖溶液 15 毫升及氰化鉀 (20%) 3 毫升, 再加水 50 毫升及 15 滴鉻藍黑 R 指示劑, 然后搖動三角瓶, 滴入甲醛至溶液由藍色轉變成紅色 (若在甲醛滴入前溶液已成紅色則暫且不滴入甲醛, 先以 EDTA 二鈉鹽滴至藍色, 此系滴去新質, 然后再以甲醛滴至紅色)。

然后以 EDTA 溶液滴至滴液由紅色轉變成藍色, 再滴入六滴甲醛, 若此时溶液已呈穩定之藍色則終点已至, 若溶液又由藍色轉變成紅色時, 則再以 EDTA 滴至藍色, 如此反复进行到甲醛滴入后仍呈藍色即為終点, 以几次消耗 EDTA 溶液之总和算出每 1 毫升 EDTA 二鈉鹽之滴定度。

測定鋅之分析手續:

取鋅電解液 1 毫升 (用滴定管取) 于 250 毫升三角瓶中, 加水 50 毫升, 均勻加入 15 毫升氨水緩沖溶液及 15 滴鉻藍黑 R 指示劑, 在不

断搖动下滴入甲醛，使溶液由藍色轉变至紅色（若在未加甲醛之前已成紅色，則显示溶液中有未能被氰化鉀掩蔽之新質，应先以EDTA滴除至溶液呈藍色，然后以EDTA溶液在搖动下滴至藍色，再加甲醛溶液，若又轉成紅色則再以EDTA滴至藍色，如此反复进行直至甲醛滴入后溶液不再轉成紅色則為終点）。

計算：

$$\text{Zn克/升} = \frac{N \times V \times 1000}{C}$$

式中 V —— 測定鍍鋅中 Zn 时消耗 EDTA 二鈉盐体积；

N —— 每 1 毫升 EDTA 二鈉盐相当 Zn 之克数；

C —— 样品数。

注意事項：

一、标定二鈉盐时为使終点清晰起見，可在滴定杯下放一白瓷板，在滴定杯前装一 15 瓦的白熾灯，此灯泡和白紙仅留一空隙可使灯光通过滴定杯中之溶液而投入滴定者之視線，如此則終点时紅藍色之变化很清楚。

二、甲醛每次加入时不应过量，可加至剛轉变成紅色，否則若一次加得过量，滴定之終点将不易發現。

三、若取用之电解液有混濁的沉淀及其他雜質須先过滤。

四、被測定溶液之 pH 对終点显明性有关，因之在配制緩冲溶液时，一定要准确，加的量一定正确。

（二）氰化鈉的測定

分析手續：

用滴定管取样品 5 毫升移入 150 毫升三角瓶中，加入 5~6 毫升 NH_4OH 和 1 毫升 10% KI ，用 0.1 N AgNO_3 标准溶液滴定到出現 AgI 黃色沉淀不再消失为終点。

計算：

$$N \times V \times 98 / C = \text{NaCN 克/升,}$$

N —— 0.1 N AgNO_3 濃度；

V —— 0.1 N AgNO_3 之体积；

C——样品数。

(三) 氰氧化钠的测定

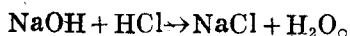
分析要点:

加入 AgNO_3 之目的为除去 NaCN ;

加入黄血盐目的为除掉 Zn ;

加入 BaCl_2 除去 Na_2CO_3 。

将以上三者都成为沉淀, 余下的 NaOH 用 HCl 滴定:



分析手續:

用滴定管取样品 2 毫升于 100 毫升水的三角瓶中, 加入 AgNO_3 标准溶液 (测定 NaCN 时所消耗之二倍), 再加入 10% 黄血盐 10 毫升和 15 毫升 10% BaCl_2 , 加几滴酚酞作指示剂, 用 0.2 N HCl 溶液滴定到粉红色消失为终点。

計算:

$$\text{NaOH 含量克/升} = N \times V \times 40 / C,$$

式中 N ——0.2 N HCl 浓度;

V ——0.2 N HCl 消耗体积;

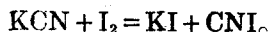
C ——样品体积。

鍍銀溶液快速分析

張忠兴

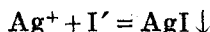
一、原理:

1) 以碘氧化氰化物: 碘与氰化物溶液按下面方程式作用:

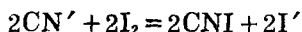
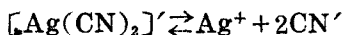


游离氰化物首先与碘作用, 当溶液由碘的褪色而刚呈现微黄色颜色时, 即表示溶液中游离的氰化物已全部被碘所氧化。指示反应所产生的黄色是由游离氰与碘反应所生成的碘化物与溶液中微量的银作用生

成的碘化銀所显示。



2) 当繼續以碘滴定此溶液时, 由于游离氰量的减少而使銀氰絡合物之間的平衡受到破坏, 反应可从左直往右进行到使銀氰絡合物中的氰全部分解出来而被碘完全所氧化为止。



与此同时所分解出来的銀亦和随着反应所生成的碘化物相互作用而生成为难溶的碘化銀沉淀。

二、需用试剂:

(1) 标准碘溶液: 0.1N。

(2) 淀粉溶液: 1%。

三、測定手續:

用滴定管取出試样溶液 2 毫升于 250 毫升依氏瓶中, 加水稀釋至 100 毫升, 用 0.1N 标准碘溶液滴定至有淡黄色的顏色出現, 即为測定游离氰化物的終点 (記下消耗的体积数 V_1)。

然后加入 3 毫升 1% 的淀粉溶液作指示剂, 繼續用标准碘溶液滴定至呈現藍色即为滴定銀的終点 (所消耗的体积为 V_2)。

$$\text{游离 KCN 克/立升} = \frac{V_1 \times N \times 32 \times 559}{v}$$

$$\text{Ag}^+ \text{克/立升} = \frac{V_2 \times N \times 107 \times 88}{4v}$$

N——碘标准溶液的当量濃度。

v——所取試样溶液的体积 (以毫升計)。

四、注意事項:

1) 溶液中不能含有能和碘作用的 SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等阴离子。

2) 微黄色剛出現即为游离氰化物的滴定終点。若滴定至有混濁 (淡黄色) 出現时, 則已过量, 使結果偏高。

3) 銀的滴定終点, 应为明显的藍色出現为止。否則: 使結果偏低。

4) 本試样液为烈性剧毒品, 分析者必須严加注意安全。

五、試驗的結果。

标准試样液測定結果

試样 編号	游离 KCN 含量 (克/升)	含銀量 (克/升)	按原方法單獨測得含量 (克/升)		按新方法連續測得含量 (克/升)		差 数 (克)			
							新 方 法		原 老 方 法	
			KCN	Ag	KCN	Ag	KCN	Ag	KCN	Ag
I	32.00	29.38	31.90	29.87	32.08	28.90	+0.08	-0.48	-0.10	+0.49
II	32.00	29.38	31.90	29.87	32.08	28.90	+0.08	-0.48	-0.10	+0.49
III	32.00	29.38	31.90	29.87	32.08	28.90	+0.08	-0.48	-0.10	+0.49
IV	32.00	29.38	31.90	29.87	32.06	28.80	+0.06	-0.58	-0.10	+0.49

六、結語:

1. 利用本法进行鍍銀液中游离氰化物和銀含量的測定在 20~30 分鐘內可完成。較之原方法提高效率 10~15 倍, 能滿足車間生产上及时报出結果的要求。

2. 本法操作簡單, 熟練掌握其滴定終点能保証足够的准确度。

参考文献

一、定性分析: В. И. Петрашень 著 (一册 P 116~117, 三册 P 662)。

二、Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян, А. Я. Дринберг。

А. А. Тарасенко, И. И. Хаин 著。

Н. Л. Федотьев 主編 电鍍与油漆工艺手册 P 236~237。