

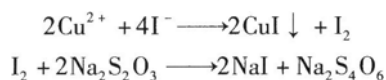
化学镀溶液分析

第一节化学镀铜溶液分析

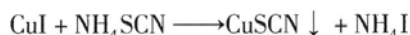
(一)硫酸铜的测定

1. 方法摘要

在微酸性溶液中，铜离子和碘化钾定量地反应生成碘，以硫代硫酸钠滴定，可测出铜含量。以淀粉为指示剂



碘化亚铜能吸附碘，使终点不明显，因此加入硫氰酸铵，使碘化亚铜转化为溶解度更小的硫氰酸亚铜，表面不再吸附碘素，可以敏锐地显示终点。



2. 试剂

(1) 1: 1 硫酸。

(2) 氟化氢铵，固体。

(3) 20%碘化钾溶液。

(4) 0. 1mol 标准硫代硫酸钠溶液，见本篇附一 F1. 8。

(5) 淀粉指示剂，见本篇附二 F2. 15。

(6) 10%硫氰酸铵溶液。

3. 分析步骤

用移液管吸取化学镀铜液 5mL，置于 25mL 锥形瓶中，加水 50mL，加 1: 1 硫酸 4mL~6mL，使溶液呈微酸性，加氟化氢铵 2g~3g，加 20%碘化钾溶液 10mL，立即以 0. 1mol 标准硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色。加淀粉指示剂 5mL，滴定至蓝色将近消失，加 10%硫氰酸铵溶液 10mL，再滴定至蓝色消失为终点。

4. 计算

含硫酸铜

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0. 2497 \times 1000}{n}$$

式中：C 为标准硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准硫代硫酸钠溶液的体积 (mL)；

0. 2497 为 $\frac{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ 的相对分子质量}}{1000}$ n 为试样的体积 (mL)。

(二)酒石酸钾钠的测定

1. 方法摘要

在酸性溶液中，高锰酸钾能定量地将酒石酸钾钠中的酒石酸氧化成二氧化碳，过量一滴高锰酸钾使溶液呈红色，用以指示终点。

2. 试剂

①20%硫酸溶液。②0. 02mol 标准高锰酸钾溶液，见本篇附一 F1. 5。

3. 分析步骤

用移液管吸取化学镀铜溶液 10mL。置于 100mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。吸取稀释液 10mL，置于 250mL 锥形瓶中，加水 50mL、20%硫酸 15mL，加热至 70℃，用 0. 02mol 标准高锰酸钾溶液滴定至淡红色，在 30s 内不褪色为终点(滴定时溶液温度必须保持 70℃左右)。

4. 计算

含酒石酸钾钠

$$\text{NaKC}_4\text{O}_6 (\text{g/L}) = V \times T \times 1000$$

式中：V 为耗用标准高锰酸钾溶液的体积(mL)；T 为高锰酸钾溶液对酒石酸钾钠的滴定度。5. 附注

(1) 本分析方法因溶液中有甲醛，结果偏高。

(2) 准确称取一定量的酒石酸钾钠(分析纯)，按上述方法同样操作，以求出高锰酸钾溶液的滴定度。

(三) 甲醛的测定

1. 方法摘要

镀液中甲醛与过量的亚硫酸钠生成氢氧化钠，以标准盐酸溶液滴定。



2. 试剂

混合指示剂(配制方法见附注)

①0.1mol 标准盐酸溶液，见本篇附一 F1. 2。②1mol 亚硫酸钠溶液。

3. 分析步骤

用移液管吸取化学镀铜溶液 5mL，置于 250mL 烧杯中，加水 5mL 及混合指示剂 1mL，用 0.1mol 标准盐酸溶液调至紫色转为蓝色。

另取 1mol 亚硫酸钠溶液 20mL、加混合指示剂 1mL、用 0.1mol 标准盐酸溶液滴定至紫色消失呈黄绿色(要注意观察)。将以上二液混合，反应产生氢氧化钠，再以 0.1mol 标准盐酸溶液滴定至蓝色为终点。

4. 计算

含甲醛

$$\text{HCHO}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.030 \times 1000}{n}$$

式中：c 为标准盐酸溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准盐酸溶液的体积(mL)；0.030 为

HCHO 的相对分子质量

1000

n 为试样的体积(mL)。

5. 附注

(1) 在调节 pH 值时，由于颜色变化不太明显，特别是在调节亚硫酸钠时，需要加倍留意。

(2) 此分析方法结果稍有偏低。

(3) 混合指示剂(pH=9)，1 份 0.1% 百里酚蓝(50% 乙醇液)，与 3 份 0.1% 酚酞(50% 乙醇溶液混合)。颜色由黄(酸性色)变绿再变紫(碱性色)。

(四) 氢氧化钠的测定

1. 方法摘要

因碳酸根干扰氢氧化钠的测定，加入氯化钡使生成碳酸钡沉淀分离，以酚酞作指示剂，用标准盐酸溶液滴定。

2. 试剂

①10% 氯化钡溶液。②酚酞指示剂，见本篇附二 F2. 3。③0.1mol 标准盐酸溶液。见本篇附——F1. 2。

3. 分析步骤

用移液管吸取化学镀铜液 5mL，置于 250mL 容量瓶中，加水 50mL，加 10% 氯化钡溶液 20mL，加水稀释至刻度，摇匀，干纸过滤。用移液管吸取此滤液 50mL，置于 250mL 锥形瓶中，加水 50mL 及酚酞指示剂数滴，用 0.1 mol 标准盐酸溶液滴定至红色消失(30s 不复现为终点)。

4. 计算

含氢氧化钠

$$\text{NaOH}(\text{g/L}) = c \times V \times 0.040 \times 1000$$

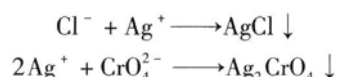
式中：c 为标准盐酸溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准盐酸溶液的体积(mL)；0.040

为 $\frac{\text{NaOH 的相对分子质量}}{1000}$ 。

(五)氯化镍的测定

1. 方法摘要

镍在溶液中以氯化镍的形式存在，可用测定 Cl^- 的方法定量地测定镍，以标准硝酸银滴定氯离子，以铬酸钠为指示剂。



2. 试剂

①饱和铬酸钾溶液。②0.1mol 标准硝酸银溶液，见本篇附一 F1. 10。

3. 分析步骤

用移液管吸取化学镀铜溶液 5mL，置于 250mL 锥形瓶中，加水 50mL，加饱和铬酸钾溶液 3 滴~5 滴，以标准 0.1 mol 硝酸银溶液滴定至生成白色沉淀略带淡红色为终点。

4. 计算

含氯化镍

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.2376 \times 1000}{n}$$

式中：C 为标准硝酸银溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准硝酸银溶液的体积(mL)；0.2367 为 $\frac{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O 的相对分子质量}}{1000}$ ；n 为试样的体积(mL)。

第二节化学镀镍溶液分析

一、镍的测定

1. 方法摘要

本法在盐酸溶液中用过氧化氢，氧化亚铁及低价磷酸盐，将溶液蒸至近干，以除去大量盐酸及过氧化氢。然后在氨溶液中，以紫脲酸铵为指示剂，用 EDTA 溶液滴定。三乙醇胺和 Fe 在碱性溶液中生成稳定的络合物，以除去铁的干扰。

2. 试剂

①盐酸，相对密度 1.19。②30%过氧化氢。③三乙醇胺。④氨水。相对密度 0.89。⑤紫脲酸铵(固体)。⑥0.05mol 标准 EDTA 溶液，见本篇附一 F1. 14。

3. 分析步骤

用移液管吸取化学镀镍液 5mL，置于 300mL 锥形瓶中，加盐酸 2mL 及 30%过氧化氢 2mL，煮沸并蒸发至近干，加水 100mL。如蒸发时有盐类析出，摇动使溶解。加入三乙醇胺 2mL，氨水 12mL，紫脲酸铵少许。以 0.05mol 标准 EDTA 溶液滴定至由棕黄色转为紫色为终点，近终点时滴定速度要慢些。

4. 计算

含硫酸镍

$$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.2808 \times 1000}{n}$$

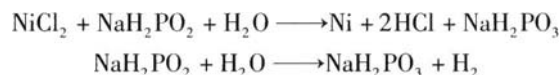
式中：C 为标准 EDTA 溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准 EDTA 溶液的体积(mL)；0.2808 为

$\frac{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ 的相对分子质量}}{1000}$ n, 为试样的体积(mL)。

二、次磷酸钠及亚磷酸钠的测定

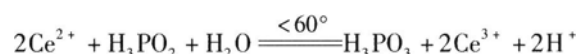
(一) 方法一(硝酸铈滴定法)

方法摘要：在化学镀镍过程中，次磷酸盐发生下列反应：



反应生成的亚磷酸盐也具有还原性，但在化学镀镍溶液中，它不能像次磷酸盐一样将镍还原，因此二者应分别进行测定。

在硫酸溶液中，当温度控制在 60℃ 以下时，高铈盐可以将次磷酸盐定量地氧化成亚磷酸盐而氧化反应不再继续进行。

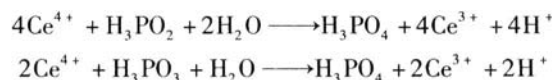


氧化反应在 60℃ 时需 30min，在室温需数小时，氧化反应完成后，过量的高铈盐可以用亚铁滴定，以试亚灵(Ferroin)指示反应终点。



根据高铈和亚铁的耗用量，可以计算出次磷酸盐的含量。

当温度升高至 80℃ 或 100℃ 时，氧化反应继续进行，次磷酸盐及亚磷酸盐均被高铈氧化成正磷酸。



如果将次磷酸盐和亚磷酸盐在过量的高铈盐存在下煮沸 30min，氧化反应能定量地进行。当用亚铁滴定过量高铈盐后，即可以测得次磷酸盐和亚磷酸盐的总量，再据以计算出亚磷酸盐的含量。

镀液中常有的亚铁离子能使高价铈还原，对测定有干扰，但亚铁和高铈的氧化还原反应瞬时完成，因此可在氧化次磷酸盐之前，先用高铈盐将亚铁氧化(试亚灵作指示剂)以消除它的干扰。

1. 次磷酸钠的测定

(1) 试剂：①1: 5 硫酸溶液。②试亚铁灵。③0. 1mol 标准硝酸铈铵溶液。0. 1mol 标准硫酸亚铁铵溶液，见本篇附一 F1. 7。

(2) 分析步骤：用移液管吸取化学镀镍液 5mL，置于 250mL 锥形瓶中，加 1: 5 硫酸 15mL 及试亚铁灵 1 滴，如溶液呈红色，表示有亚铁存在，逐滴加入 0. 1mol 硝酸铈铵溶液至红色消失(不计用量)。然后从滴定管中加入 0. 1mol 标准硝酸铈铵溶液 25mL~30mL(每含 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1g / L，加入 1mL，再过量 15mL)，在 60℃ 水浴中放置 30min，冷却，加入试亚铁灵 1 滴，以 0. 1mol 标准硫酸亚铁铵溶液滴定至突然转红色为终点。

(3) 计算：

含次磷酸钠

$$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 0.053 \times 1000}{n}$$

式中： C_1 为标准硝酸铈铵溶液的摩尔浓度； V_1 为耗用标准硝酸铈铵溶液的体积(mg)； C_2 为标准硫酸亚铁铵溶液的摩尔浓度； V_2 为耗用标准硫酸亚铁铵溶液的体积(mL)；0. 053 为

$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 的相对分子质量}}{2000}$ ；n 为试样的体积(mL)。

2. 亚磷酸钠的测定

(1) 试剂: ①1: 5 硫酸溶液。②试亚铁灵。③0. 1mol 标准硝酸铈铵溶液。④0. 1mol 标准硫酸亚铁铵溶液, 见本篇附一 F1. 7。

(2) 分析步骤: 用移液管吸化学镀镍液 2. 5mL, 置于 250mL 锥形瓶中, 加水 8mL, 1: 5 硫酸 15mL 及试亚铁灵 1 滴, 如溶液呈红色, 滴加 0. 1mol 标准硝酸铈铵溶液至红色恰消失(不计用量)。然后自滴定管加入 0. 1mol 标准硝酸铈铵溶液 40mL~50raL(每含 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1g / L, 加入 1mL, Na_2HPO_3 1g / L 加入 0. 5mL, 再过量 15mL), 将锥形瓶盖好, 加热煮沸, 用小火保持沸腾 30min, 并注意勿使过多的水分蒸发掉, 冷却, 加试亚铁灵 1 滴, 以 0. 1 mol 标准硫酸亚铁铵溶液滴定至突然转红色为终点。

(3) 计算:

含亚磷酸钠

$$\text{Na}_2\text{HPO}_3(\text{g/L}) = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 0.063 \times 1000}{n} - 2.38A$$

式中: C_1 为标准硝酸铈铵溶液的摩尔浓度; V_1 为耗用标准硝酸铈铵溶液的体积(mL); C_2 为标准硫酸亚铁铵溶液的摩尔浓度; V_2 为耗用标准硫酸亚铁铵溶液的体积(mL); A 为溶液中 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含

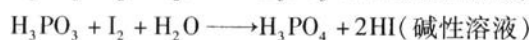
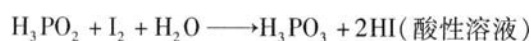
量(g/L); 2.38 为 $\frac{2 \times \text{Na}_2\text{HPO}_3 \text{ 的相对分子质量}}{\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 的相对分子质量}}$; 0.063 为 $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_3 \text{ 的相对分子质量}}{2000}$; n 为试样的体积(mL)。

(4) 附注:

①上述次, 亚磷酸盐的测定方法对含有柠檬酸盐之类的有机盐的溶液不适用, 结果偏高很多。②测定次磷酸钠盐时, 水浴温应保持不超过 60℃, 否则亚磷酸盐可能被氧化, 使结果偏高。③本法可在亚磷酸盐存在的情况下, 直接测定次磷酸盐, 使速度加快并结果正确。

(二) 方法二(碘量法)

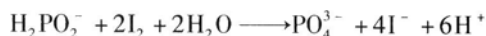
方法摘要: 本法基于次磷酸和亚磷酸与碘在碱性和酸性溶液的不同反应, 在酸性溶液中, 次磷酸能定量地被碘氧化, 而亚磷酸则在数小时内仅小部分被氧化, 但在碳酸氢钠溶液中, 亚磷酸钠能很快地被氧化完全。而次磷酸则不起反应。



当亚磷酸存在时, 次磷酸的测定包括两个步骤:

(1) 将含次磷酸和亚磷酸的溶液, 先在酸性溶液中用碘将次磷酸氧化成亚磷酸(氧化完全需 10h 以上), 再以碳酸氢钠将溶液调节至碱性, 使亚磷酸氧化成正磷酸, 根据耗用碘量测得次磷酸和亚磷酸总重。

(2) 另取一份试样, 在碳酸氢钠溶液中, 用碘氧化亚磷酸, 根据耗用碘量, 测得亚磷酸含量。(1)和(2)之差, 即相当于次磷酸的含量。



1. 次磷酸钠的测定

(1) 试剂: ①1: 5 硫酸溶液。②0. 1mol 标准碘溶液, 见本篇附一 F1. 9。③碳酸氢钠(固体)。④5%碳酸氢钠溶液。⑤醋酸。⑥0. 1mol 硫代硫酸钠溶液, 见本篇附一 F1. 8。

(2) 分析步骤: 用移液管吸取化学镀镍液 2. 5mL, 置于 50mL 碘量瓶中, 加 1: 5 硫酸 15mL 及 0. 1mol 标准碘溶液约 40mL(每含 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1g / L, 加入 1mL, NaHPO_3 1g / L, 加 0. 5mL, 再过量 15mL)。盖好瓶塞, 放置 10h 或过夜, 将溶液以冰水冷却(防止在中和时碘挥发掉), 用水调成浆状的碳酸氢钠中和, 再加入 5%碳酸氢钠溶液 20mL, 盖好瓶塞, 放置 1h, 将溶液以醋酸酸化。以 0. 1mol 标准硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加入淀粉指示剂约 2mL~

3mL, 继续滴定至蓝色消失达 1min 为终点。

(3) 计算

含次磷酸钠

$$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{g/L}) = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 0.0265 \times 1000}{n}$$

式中: C_1 为标准碘溶液的摩尔浓度; v_1 为耗用标准碘溶液的体积 (mL); C_2 为标准硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度; V_2 为耗用标准硫代硫酸钠溶液的体积 (mL); A 为溶液中 Na_2HPO_3 含量 (g / L); 0.0241 为

$$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2\text{Na}_2\text{HPO}_3}; 0.0265 \text{ 为 } \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{4000}。$$

2. 亚磷酸钠的测定

(1) 试剂: ①5% 碳氢酸钠溶液。②0.1mol 标准碘液, 本篇附一 F1. 9。③醋酸。(0.1mol 硫代硫酸钠溶液, 见本篇附一 F1. 8。⑤淀粉指示剂, 见本篇附二 F2. 5^、

(2) 分析步骤: 用移液管吸取化学镀镍液 5mL, 置于 50mL 碘量瓶中, 加水稀释至 50mL, 加 5% 碳氢酸钠溶液 20mL 及 0.1mol 标准碘液 30mL-40mL (每含 NaHPO_3 1g / L, 加入 1mL, 再过量 15mL), 盖好瓶盖, 放置 1h, 开启瓶塞, 以醋将溶液酸化, 以 0.1mol 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加入淀粉指示剂 3mL, 继续滴定至蓝色消失 1min 为终点。

(3) 计算:

含亚磷酸钠

$$\text{Na}_2\text{HPO}_3 (\text{g/L}) = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 0.063 \times 1000}{n}$$

式中: C_1 为标准碘溶液的摩尔浓度; V_1 为耗用标准碘溶液的体积 (mi); C_2 为标准硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度; V_2 为耗用标准硫代硫酸钠溶液的体积 (mL); 0.063 为 Na_2HPO_3 的相对分子质量 $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_3 \text{ 的相对分子质量}}{2000}$ 。