

# 伏安法快速测定黑铬镀液中硝酸钠的浓度

厦门大学化学系 许家园 张文清

**[摘要]** 测量镍盘电极在黑铬镀液中的阴极极化曲,观察到硝酸钠存在时出现一个新的阴极电流峰,且在一定的硝酸钠浓度范围内(0.3~1.5g/L),电流峰值随着硝酸钠的浓度线性地增大。因此,可用伏安法快速测定黑铬镀液中硝酸钠的浓度。

**关键词:** 伏安法 快速测定 硝酸钠 浓度

## 1 引言

黑铬镀层既可美化产品的外观,又可用作特殊要求的功能性黑色镀层,如武器、光学仪器、照相器材、太阳收集热板等。黑铬镀液中硝酸盐可提高黑铬的黑度,但偏高时会降低镀液的分散能力,采用化学分析法测定镀液中硝酸钠浓度,需经沉淀分离<sup>[1,2]</sup>,操作繁杂,难于适应生产要求。本文根据镍盘电极在黑铬镀液中硝酸钠的 electrochemical 特性,采用 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪,建立黑铬镀液中硝酸钠浓度的测定方法,操作简单,测定速度快,可适用于电镀生产车间的现场监控。

## 2 方法原理

在含硝酸钠的铬酐、硼酸和氟硅酸溶液中,镍盘电极上的伏安曲线如图 1 所示。由图中曲线可知,当电位自 -0.2V 向阴极方向扫描时,在电位负移至 -0.3V 以后,阴极电流先随电位负移而增大,至约 -0.4V 电流随电位负移反而迅速下降,阴极极化的电流峰值  $I_{c,p}$ ,随溶液中硝酸钠浓度增大而增大。实验结果表明,溶液中硝酸钠浓度在一定范围(0.3~1.5g/L), $I_{c,p} \sim C_{NaNO_3}$  呈线性关系。因此,它可用来作为测定黑铬镀液中硝酸钠浓度的工作曲线。

## 3 仪器和试剂

镍盘电极(直径 0.5cm)为研究电极,纯铜片作参比电极,电位值用饱和甘汞电极校对(避免参比电极室溶液中  $Cl^-$  离子扩散引起的干扰)。辅助电极采用铂片,测试时镍盘电极用 5# 金相砂纸磨亮,蒸馏水冲洗干净,然后置于待测

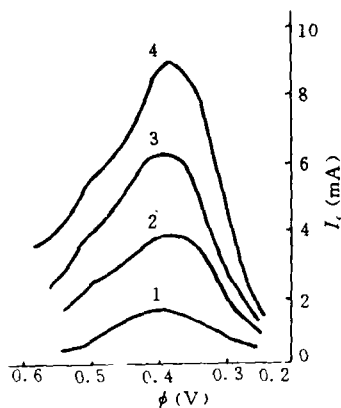


图 1 镍盘电极在 94g/L  $CrO_3$ +4g/L  $H_2BO_3$ +1.4ml/L  $H_2SiF_6$  溶液中的伏安曲线  
 $NaNO_3$ (g/L): 1, 0; 2, 0.3; 3, 0.6; 4, 0.9。

液中,在 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪使镍盘电极控电位自 -0.2V 向阴极方向扫描(10mV/s)极化至 -0.7V,用 X-Y 函数记录仪记录  $I \sim \phi$  曲线。为了得到重复的数值,电极按上述预处理 2~3 次,以减小电极表面状态因极化次数不同引起变化的影响。镀液用化学纯试剂和蒸馏水配制,基础液为 188g/L 的  $CrO_3$ ,硝酸钠标准液(0.06g/mL)用分析纯试剂配制。实验在室温(21~25℃)下进行。

## 4 实验结果

### 4.1 工作曲线

分别吸取 50ml 基础液置于 6 个 100ml 容量瓶中,各加入 0.4g  $H_2BO_3$  和 1.4ml% 的氟硅酸,分别加入 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5ml 硝酸钠标准液,然后用蒸馏水稀释至刻度,将配制的溶液倾入电解池,以直径为 0.5cm 的镍盘电极在 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪上进行控电位

阴极极化,测得  $I \sim \phi$  曲线如图 2,  $I_{c,p} \sim C_{NaNO_3}$  关系(图 3)可作为测定硝酸钠浓度的工作曲线。

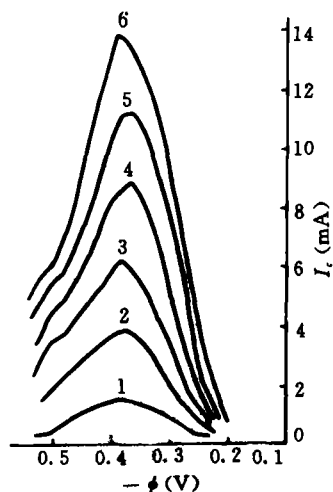


图 2 镍盘电极在 94g/L  $CrO_3$ +4g/L  $H_2BP_3$ +1.4ml/L  $H_2SiF_6$  溶液中的  $I \sim \phi$  曲线  
 $NaNO_3$ (g/L):1,0;2,0.3;3,0.6;4,0.9;5,1.2;6,1.5.

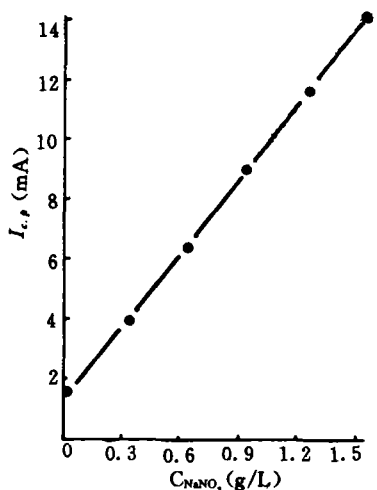


图 3  $I_{c,p} \sim C_{NaNO_3}$  关系

由于镍电极在黑铬镀液中表面状态随时间而变化,且测量过程电极表面产生少量的氢气泡。因此,每次重复测量时,首先搅动溶液使气泡逸出,静止约 10s 再进行测量,同时,应控制阴极极化的终止电位在电流经峰值后再次回升时的电位值。

#### 4.2 影响因素

(1) 氟硅酸的影响。图 4 为氟硅酸浓度不同时测得  $I_{c,p} \sim C_{NaNO_3}$  关系,由图可见,当硝酸钠浓度相同,随氟硅酸钠浓度增大,  $I_{c,p}$  值显著增大,因此,测定黑铬镀液中硝酸钠浓度时,必须调节氟硅酸浓度与标准工件曲线相同,否则会引起较大的误差。

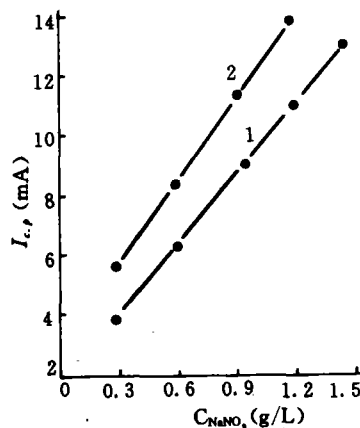


图 4 在 94g/L  $CrO_3$ +5.7g/L  $H_2BO_3$  溶液中,氟硅酸含量对  $I_{c,p} \sim C_{NaNO_3}$  影响  
 $H_2SiF_6$ (ml/L):1,1.4;2,2.9

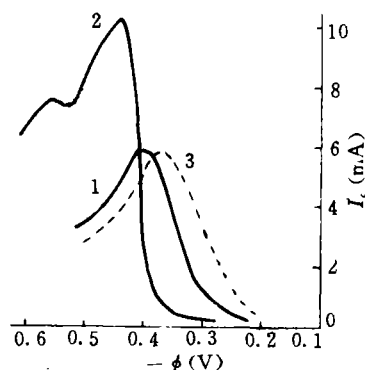


图 5 镍电极在 94g/L  $CrO_3$ +4g/L  $H_2BO_3$ +1.4ml/L  $H_2SiF_6$  溶液中的  $I \sim \phi$  曲线  
1—含 0.54g/L  $NaNO_3$  2—1+0.8g/L  $H_2SO_4$   
3—2+4g/L  $NaCO_3$

(2)  $CrO_3$ 、 $H_2BO_3$  影响。在 4g/L  $H_3BO_3$ +1.4ml/L  $H_2SiF_6$  溶液中, $CrO_3$  浓度由 78g/L 增至 94g/L 时,对硝酸钠浓度测定影响不大(误差 < 4%),此外,在 94g/L  $CrO_3$ +1.4ml/L  $H_2SiF_6$ +1.0g/L  $NaNO_3$  溶液中,改变硼酸浓度(3~4g/L)测得  $I_{c,p}$  值无明显差别。

(3)  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的影响。 $\text{SO}_4^{2-}$  是黑铬镀液的有害杂质,镀液配制时,需加入适当过量的  $\text{BaCO}_3$  使  $\text{SO}_2\text{O}_4$  离子完全沉淀而除去。图 5 曲线 2 表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子会干扰硝酸钠浓度的测量,且在  $-0.2 \sim -0.6\text{V}$  电位区  $I \sim \varphi$  曲线呈现两个电

流峰,加入过量的  $\text{BaCO}_3$  使  $\text{SO}_4^{2-}$  离子完全沉淀,  $I \sim \varphi$  曲线(曲线 3) 的电流峰值与不含  $\text{SO}_4^{2-}$  离子(曲线 1) 的电流峰值基本相符,同时第二电流峰消失。

含  $\text{NaWO}_3$  合成液 A(94g/L  $\text{CrO}_3$ +4g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ +1.4ml/L  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) 测定结果

样 品	$I_{c.p.}$ (mA)	C $\text{NaNO}_3$ (g/L)		相对误差, %
		测定值	理论值	
A	7.43	0.69		
A+0.24g/L $\text{NaNO}_3$	9.95	0.99	0.93	+6.5
A+0.42g/L $\text{NaNO}_3$	11.3	1.14	1.11	+2.7

#### 参 考 文 献

- 1 武汉材料保护研究所主编. 常用电镀溶液的分析. 机械工业出版社, 1974: 22
- 2 丁建平. 电镀与精饰, 1987; (2): 46

(收稿日期: 1995-06-05)

(接 34 页)

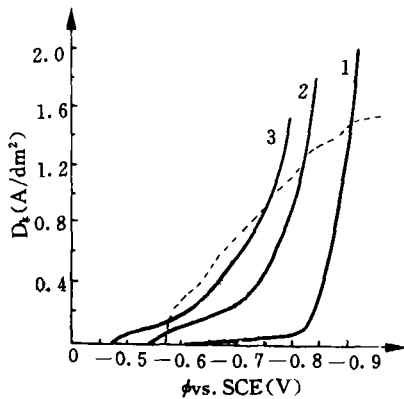


图 9 阴极极化曲线

1. 基础亮镍液
2. 1+0.52g/L  $\text{Fe}^{3+}$
3. 2+12ml NH-F
4. 镀铁液

#### 4 结 论

在镀亮镍溶液中,使用 NH-F 型除铁剂,能使  $\text{Fe}^{3+}$  离子与  $\text{Ni}^{2+}$  离子形成共沉积,而获得平整光亮、质量合格的镍镀层,在除铁杂质过程中,不需停产,不必过虑,是一种使用方便、效果良好的净化镀镍液的新方法。

#### 参 考 文 献

- 1 黄子勋,吴纯素. 电镀理论. 北京中国农业机械出版

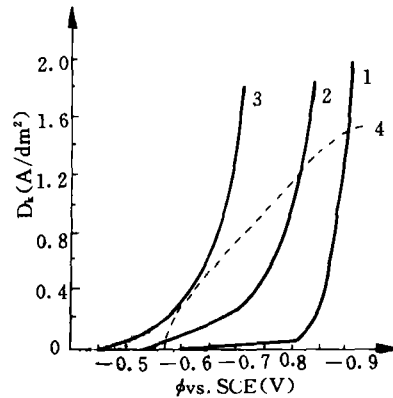


图 10 阴极极化曲线

1. 基础亮镍液
2. 1+0.52g/L  $\text{Fe}^{3+}$
3. 2+8ml M&T-C
4. 镀铁液

社, 1983: 55~58

- 2 肖满田. 混合胶束增溶光度法测定光亮镀镍液中微量铁. 理化检验, 1991; (1)
- 3 张详麟, 康衡. 配位化学. 长沙中南工业大学出版社, 1986: 42~46
- 4 Metal Finishing Vol. 90 No. 1 A Guidebook & Directory Issue, 1992: 223~246

(收稿日期: 1995-02-20)