

# 氟硼酸盐镀铅锡铜三元合金溶液中铅、锡、铜的连续滴定

王明江\*

## 1 前言

随着现代汽车工业的发展,轴瓦镀铅锡铜三元合金镀层及其具有良好的顺应性、嵌入性、耐磨性及抗疲劳强度而越来越在汽车工业上得到了广泛的重视和应用,尽管目前少数有三元电镀技术工艺的厂家对于这一技术还处于不完全公开阶段。有国外引进的技术,也有国内自行研究的工艺。不管那种工艺,其电镀液中需要控制的金属离子的浓度的大体比例如下

$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Pb}^{2+}$  占溶液中金属离子总量的 80%)

$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Sn}^{2+}$  占溶液中金属离子总量的 18%)

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Cu}^{2+}$  占溶液中金属离子总量的 2%)

$\text{HBF}_4$  适量

混合添加剂 适量<sup>[1]</sup>

本文所介绍的分析方法,对于电镀  $\text{PbSn12Cu2}$  及  $\text{PbSn18Cu2}$  两种镀层的任何浓度比的镀液均适用。在这类电镀工艺中,镀层中锡是以  $\text{Sn}^{2+}$  形式放电形成的。由于溶液中  $\text{Sn}^{2+}$  容易被空气中的氧氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ 。而过多的  $\text{Sn}^{4+}$  离子对镀层是有害的,所以必须加以控制。对于镀液中的主要控制成分: $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的分析,由于利用抗坏血酸-邻菲罗啉-饱和硫脲联合掩蔽剂成功地掩蔽了镀液中的  $\text{Cu}^{2+}$  离子<sup>[2]</sup>,实现了  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  离子的连续滴定,测定速度快,分析结果准确。

## 2 方法摘要

三元电镀溶液中主要存在的是  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  在弱酸性溶液中 ( $\text{pH} = 4 \sim 5$ ),  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  离子与 EDTA 生成稳定的络合物。所以先准确加入过量的 EDTA 标准溶液。先用碘量法测定出  $\text{Sn}^{2+}$ , 这时  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ 。在六次甲基四胺缓冲溶液中,用硝酸铅标准溶液返滴定过量的 EDTA。

由于  $\text{Sn}^{4+}$  离子与 EDTA 形成的络合物能被氟化物解蔽出 EDTA,用硝酸铅标准溶液滴定出解络出的 EDTA,即求得 Sn 总量 ( $\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ )。加抗坏血酸-邻菲罗啉-饱和硫脲联合掩蔽剂掩蔽铜,释放出 EDTA。用硝酸铅滴定释放出的 EDTA,即求得铜量。从已络合的 EDTA 总量中减去相应络合的锡总量和铜量,即求得铅量<sup>[3]</sup>。

镀液经过较长时间电镀以后,会有少量的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  存在。它们的存在在一般情况下对电镀层的质量不会有影响。但对上述的  $\text{Sn}^{2+}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  离子的分析结果会产生一定的误差。 $\text{Fe}^{2+}$  离子的存在,在碘量法测定  $\text{Sn}^{2+}$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  也会被  $\text{I}_2$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  从而消耗部分碘标液。 $\text{Fe}^{3+}$  的存在,由于它能与 EDTA 生成稳定络合物。在计算铅量时,应为铅和  $\text{Fe}^{3+}$  离子的总量。但由于  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{2+}$  离子的含量都在 40 g/L 以上,所以溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子的含量不超过 1 g/L 时,其分析结果的相对误差不高于 2.5%。这对于工艺范围较宽的镀液分析来说。可以不考虑其影响<sup>[4]</sup>。

## 3 试剂

- (1) 0.05 mol/L 硝酸铅标准溶液
- (2) 0.1 N 碘标准溶液
- (3) 0.1 N EDTA 标准溶液
- (4) 联合掩蔽剂 (饱和硫脲 + 4% 抗坏血酸 + 0.1% 邻菲罗啉)
- (5) 30% 的六次甲基四胺
- (6)  $\text{NH}_4\text{F}$  (固体)
- (7) 淀粉指示剂

## 4 分析步骤

吸取镀液 1.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水 20 mL,准确加入 0.1 N EDTA 标准溶液

\* 烟台开发区春生滑动轴承有限公司 (邮编 264006)

15.00 mL, 加淀粉指示剂 2~3 滴, 用 0.1 N 碘标准溶液滴定至蓝色刚好出现为终点。记下消耗碘标准溶液的体积  $V_1$  mL。加六次甲基四胺 20 mL, 摇匀后, 蓝色退去, 再加入 2~3 滴。用标准硝酸铅溶液滴定至由黄色变为红色为终点。记下消耗标准硝酸铅溶液的体积  $V_2$  mL, 加  $\text{NH}_4\text{F}$  (固体) 1~2 g 不断摇动, 并放置 3~5 min, 这时溶液由红变为黄绿色。再用硝酸铅标准溶液滴定至由黄绿色变为红色为终点。记下第二次消耗硝酸铅标准溶液的体积  $V_3$  mL, 然后再加联合掩蔽剂 20 mL, 使红色退去。再用硝酸铅标准溶液滴定至红色为终点。记下第三次消耗硝酸铅标准溶液的体积  $V_4$  mL。

$$\text{Sn}^{4+} (\text{g/L}) =$$

$$\frac{N_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot V_3 \times 118.7 - N_1 \cdot V_1 \times 118.7/2}{\text{吸取镀液毫升数}}$$

其中  $N_1$  碘标准溶液的当量浓度  
 $N_2$  硝酸铅标准溶液的当量浓度  
 $V_1$  消耗碘标准溶液的毫升数  
 $V_2$  滴定过量 EDTA 消耗硝酸铅标准溶液的毫升数  
 $V_3$  加  $\text{NH}_4\text{F}$  固体后, 消耗硝酸铅标准溶液的毫升数  
 $V_4$  掩蔽铜后, 消耗硝酸铅标准溶液的毫升数

## 5 结果计算

$$\text{Sn}^{2+} (\text{g/L}) = \frac{N_1 V_1 \times 118.7/2}{\text{吸取镀液毫升数}}$$

$$\text{Pb}^{2+} (\text{g/L}) = \frac{[15.00 \times N_{\text{EDTA}} - (V_2 + V_3 + V_4) \times N_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}] \times 207.2}{\text{吸取镀液毫升数}}$$

$$\text{Cu}^{2+} (\text{g/L}) = \frac{V_4 \times N_{\text{Zn}(\text{PbNO}_3)_2} \times 63.5}{\text{吸取镀液毫升数}}$$

## 参考文献

- 1 H·B 柯洛文著, 于春江译, 新的镀层和电解液, 北京: 中国工业出版社, 1965. 69
- 2 赵义斌, 电镀与精饰, 1994, 16(1): 43~44
- 3 李发长等, 实用电镀分析, 成都: 四川科学技术出版社, 1987. 173
- 4 武汉大学主编, 分析化学, 第二版, 北京: 高等教育出版社, 1982.

(修回日期 1997-04-21)

# 广州市中天化工商行 SKY CENTRE CHEMICAL

长期供应: 丙炔醇 含量  $\geq 98.5\%$  美国 186Kg/桶

中天化工专业经营进口化工原料, 我们服务的行业涉及陶瓷、化妆品、油墨、洗涤、电镀、橡胶、皮革、涂料、纺织、医药等领域, 多年来我们以优质的产品加上完善的售后服务, 与客户建立互信互重的良好合作关系。

地址: 广州市黄埔大道西 201 号金泽大厦 18 楼 A4 室

电话: 020-87590767 87567519 01393059585

邮编: 510620