

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.009

浸锌溶液组分含量的滴定分析方法对比

胡素荣*, 杨文茂

(中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 绵阳 621900)

摘要: 针对浸锌溶液的组分氧化锌、氢氧化钠和酒石酸钾钠的含量的测定方法, 分别比较了不同分析方法对分析结果的影响。结果表明: 氧化锌的分析方法采用以铬黑T为指示剂的EDTA络合滴定法; 氢氧化钠的测定采用以酚酞为指示剂的酸碱滴定法; 酒石酸钾钠的测定采用氧化还原滴定法。这些方法可以提高分析的准确性, 为浸锌溶液的调整提供了可靠的依据。

关键词: 浸锌溶液; 氧化锌; 氢氧化钠; 酒石酸钾钠; 分析方法

中图分类号: 0655.2

文献标识码: A

Comparison of Titration Analysis Methods for Component Content of Zinc Dipping Solution

HU Surong*, YANG Wenmao

(Institute of Mechanical Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: For the determination of zinc oxide, sodium hydroxide and potassium sodium tartrate in zinc dipping solution, the effects of different analytical methods on the analysis results were compared. The results showed that the EDTA complexometric titration method with chrome black T as indicator was used for zinc oxide analysis, and the acid-base titration method with phenolphthalein as indicator was used for sodium hydroxide determination. The redox titration was used for potassium sodium tartrate determination. These methods can improve the accuracy of analysis and provide a reliable basis for the adjustment of zinc dipping solution.

Keywords: zinc dipping solution; zinc oxide; sodium hydroxide; potassium sodium tartrate; analysis methods

铝、镁合金浸锌工艺是解决其电镀与化学镀技术的关键, 对合金材料表面改性的研究与应用有重要的影响^[1]。浸锌方法优点很多, 如不需要外加电源, 分散能力、深镀能力好, 时间短、设备少、成本低、工艺稳定、成分简单, 操作方法简单等。浸锌溶液使用过程中, 能够发生置换反应的有效金属离子

浓度不断减少, 基体铝溶解的产物也在不断累积, 当浸锌溶液使用到一定期限后, 所得浸锌层质量下降^[2]。但是目前系统可靠的浸锌溶液分析方法还未见报道, 因此对浸锌溶液各组分的分析方法的研究很有必要。本文通过比较不同的分析方法及选用不同试剂, 确定了浸锌溶液各组分的分析方法。

收稿日期: 2019-04-09

修回日期: 2019-05-25

通信作者: 胡素荣, email: hsr129@163.com

1 分析方法

1.1 方法概述

根据不同的合金材料,浸锌溶液的组成成分不尽相同。氧化锌和氢氧化钠是浸锌液的主要成分,锌在浸锌液中以 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 存在,氢氧化钠主要溶解铝和稳定锌离子。在浸锌过程中,晶粒的致密性及大小与溶液浓度有很大关系,在稀溶液中沉积物呈树状结构且粗大,在浓溶液中沉积物结晶细致。但是溶液太浓,黏度增大,带出损失较大。生产中采用的浸锌溶液组成为氧化锌、氢氧化钠和酒石酸钾钠。溶液成分及含量如表1所示。

表1 浸锌溶液成分及含量

名称	分子式	规格	含量/(g·L ⁻¹)
氧化锌	ZnO	CP	28~32
氢氧化钠	NaOH	CP	145~155
酒石酸钾钠	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	CP	28~32

根据浸锌溶液的工艺范围,配制标准溶液进行方法试验。标准溶液的组成为:ZnO 30 g/L, NaOH 150 g/L, KNaC₄H₄O₆·4H₂O 30 g/L。

1.2 氧化锌分析方法的选择

氧化锌是浸锌溶液中的主要成分,也是消耗较多的成分,及时调整氧化锌含量是保证浸锌工序正常进行的前提。参照镀锌溶液,氧化锌的测定采用EDTA络合滴定法,根据指示剂的不同,有三种方法。

方法一:铬黑T指示剂,EDTA滴定

(1)试剂:氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10),铬黑T指示剂,0.0500 mol/L EDTA标准溶液。

(2)分析方法:吸取样品1.00 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加pH=10的缓冲溶液10 mL,铬黑T指示剂少量,用0.0500 mol/L EDTA标准溶液滴定至蓝色为终点。

(3)计算:

$$ZnO(g/L) = \frac{C \cdot V \cdot 81.4}{V_0} \quad (1)$$

式中:C为EDTA标准溶液浓度(mol/L);V为耗用EDTA标准溶液体积(mL);V₀为试样体积(mL);81.4为氧化锌的摩尔质量(g/mol)。

方法二:二甲酚橙指示剂,EDTA滴定

(1)试剂:乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.4),0.2%二甲酚橙指示剂,体积比1:1盐酸,体积比1:1氨水,0.0500 mol/L EDTA标准溶液。

(2)分析方法:吸取样品1.00 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,二甲酚橙指示剂1滴,滴加1:1盐酸至黄色,此时溶液pH<6.3,滴加1:1氨水至将红色,此时溶液pH>6.3,滴加pH=5.4缓冲溶液至紫红色(二甲酚橙与金属离子形成的配合物都为紫红色,且只适用于在pH<6的酸性溶液中,分析过程中通过盐酸、氨水及pH=5.4缓冲溶液调节溶液pH,使其满足pH<6的酸性环境),过量2.0 mL,补加指示剂2滴,用0.0500 mol/L EDTA标准溶液滴定至黄色为终点。

(3)计算:同方法一。

方法三: PAN指示剂,EDTA滴定

(1)试剂:氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10),PAN指示剂,无水乙醇,0.0500 mol/L EDTA标准溶液。

(2)分析方法:吸取样品1.00 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加pH=10缓冲溶液10 mL,无水乙醇10 mL, PAN指示剂5滴,用0.0500 mol/L EDTA标准溶液滴定至红色变为黄色为终点。

(3)计算:同方法一。

针对三种方法,对标准浸锌溶液中氧化锌含量进行了测定,结果比较如下表2所示。

表2 不同方法测定的氧化锌含量比较

方法序号	样品1/(g·L ⁻¹)	样品2/(g·L ⁻¹)	样品3/(g·L ⁻¹)	平均值/(g·L ⁻¹)	偏差/%
一	30.2	30.5	30.6	30.4	1.3
二	30.6	30.9	30.7	30.7	2.3
三	30.9	30.8	30.6	30.8	2.7

从表2可知,方法一较稳定,结果偏差小,方法二和方法三也较稳定,但结果偏差稍大,这是因为方法一中的指示剂颜色辨认较容易,后两种方法的指示剂颜色辨认易出现误差,而且后两种方法使用的试剂较多,操作较复杂,容易引入更多的误差,因此选择方法一作为氧化锌的测定方法。

1.3 氢氧化钠分析方法的选择

氢氧化钠在浸锌液中起溶解铝和稳定锌离子的作用,是易消耗组分,对氢氧化钠含量的测定采用酸碱滴定,但是要考虑溶液其他组分的影响,在

浸锌溶液中要考虑氧化锌和酒石酸钾钠的影响,氧化锌可以通过加入EDTA标准溶液使其形成稳定的络合物而掩蔽掉,酒石酸钾钠可以通过指示剂的选择来减小影响。根据不同的指示剂,氢氧化钠的分析方法不同,结果差别较大。在滴定过程中,氢氧化钠完全消耗完后,溶液中显酸碱性的物质主要是酒石酸钾钠,而酒石酸钾钠为强碱弱酸盐,显碱性,因此宜选择在碱性范围变色的指示剂,且要求指示剂的颜色变化易于辨认。在碱性范围变色的常用指示剂有酚酞、麝香草酚酞和茜素黄。酚酞和麝香草酚酞的颜色变化都是从无色到有色,易于辨认,而茜素黄由黄到橙红的颜色变化不易辨认,易造成较大误差,因此选择酚酞和麝香草酚酞两种指示剂进行氢氧化钠含量测定试验。

方法一:EDTA掩蔽锌,酚酞指示剂,盐酸滴定

(1)试剂:盐酸标准溶液,酚酞指示剂,0.0500 mol/L EDTA标准溶液。

(2)分析方法:吸取样品0.50 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加测定氧化锌耗用的0.0500 mol/L EDTA标准溶液量,酚酞指示剂2滴,用盐酸标准溶液滴定至红色消失为终点。

(3)计算:

$$\text{NaOH}(\text{g/L}) = \frac{C \cdot V \cdot 40}{V_0} \quad (2)$$

式中: C 为盐酸标准溶液浓度(mol/L); V 为耗用盐酸标准溶液体积(mL); V_0 为试样体积(ml);40为氢氧化钠的摩尔质量(g/mol)。

方法二:EDTA掩蔽锌,麝香草酚酞指示剂,盐酸滴定

(1)试剂:盐酸标准溶液,麝香草酚酞指示剂,0.0500 mol/L EDTA标准溶液。

(2)分析方法:吸取样品0.50 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加测定氧化锌耗用的0.0500 mol/L EDTA标准溶液量,麝香草酚酞指示剂数滴(至蓝色),用盐酸标准溶液滴定至蓝色消失为终点。

(3)计算:同方法一。

方法三:氢氧化钠和氧化锌的连续滴定

当用麝香草酚酞指示盐酸滴定时, OH^- 被中和,包括:溶液中游离的 OH^- 。反应: $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{OH}^-$ 滴定完毕后,加入亚铁

氰化钾,产生下列反应:



此时释放出的 OH^- ,用酚酞指示剂采用盐酸滴定。可以看出,一个锌离子生成两个 OH^- ,从而可计算出锌的含量。

(1)试剂:盐酸标准溶液,麝香草酚酞指示剂,酚酞指示剂,10%亚铁氰化钾溶液,0.0500 mol/L EDTA标准溶液。

(2)分析方法:吸取样品0.50 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加测定氧化锌耗用的EDTA标准溶液量,麝香草酚酞指示剂数滴(至蓝色),用盐酸标准溶液滴定至蓝色消失为终点。记录消耗的盐酸标准溶液的体积 V_1 。在此溶液中加入10%亚铁氰化钾溶液10 mL,稍放置,滴加酚酞指示剂2滴,用盐酸标准溶液滴定至红色消失为终点。记录消耗的盐酸标准溶液的体积 V_2 。

(3)计算:

$$\text{NaOH}(\text{g/L}) = \frac{C \cdot V_1 \cdot 40}{V_0} \quad (3)$$

$$\text{ZnO}(\text{g/L}) = \frac{C \cdot V_2 \cdot 81.4}{2V_0} \quad (4)$$

式中: C 为盐酸标准溶液浓度(mol/L); V_1 为第一次耗用盐酸标准溶液体积(mL); V_2 为第二次耗用盐酸标准溶液体积(mL); V_0 为试样体积(mL);40为氢氧化钠的摩尔质量(g/mol);81.4为氧化锌的摩尔质量(g/mol)。

针对以上三种方法,对标准浸锌溶液中氢氧化钠含量进行了测定,结果比较如下表3所示。

表3 不同方法测定的氢氧化钠含量比较

方法序号	样品1/ (g·L ⁻¹)	样品2/ (g·L ⁻¹)	样品3/ (g·L ⁻¹)	平均值/ (g·L ⁻¹)	偏差/%
一	151.2	151.5	152.1	151.6	1.1
二	152.6	151.9	153.0	152.5	1.7
三	152.3	152.8	152.4	152.5	1.7

从表3可知,方法一结果偏差小,这是因为其终点容易辨认,分析相对简单,操作误差小。方法二和方法三较稳定,但由于麝香草酚酞作指示剂终点颜色不如酚酞指示剂易辨认,使结果偏差稍大,而且后两种方法使用的试剂较多,操作较复杂。方法三连续测定得到的氢氧化钠含量为152.5 g/L,偏差为1.7%,偏差较大,不适宜用来测定氢氧化钠的

含量。综合比较,方法一较适合测定浸锌溶液中氢氧化钠的含量。

1.4 酒石酸钾钠分析方法的选择

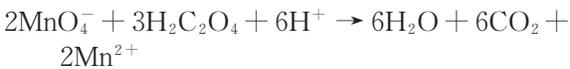
酒石酸钾钠作为浸锌溶液的添加剂,有利于得到结晶细致且结合力良好的浸锌层。酒石酸钾钠的分析方法可参照氰化镀铜溶液中酒石酸钾钠的分析^[3]。主要有氧化还原法和乙酸铅滴定法。

方法一:氧化还原法

(1)方法摘要:在酸性溶液中,高锰酸钾能定量地将酒石酸氧化:



反应完成后,加入草酸使剩余的高价锰和草酸反应:



根据高锰酸钾和草酸的耗用量,计算出酒石酸钾钠的含量。

(2)试剂:体积比1:1的硫酸、0.1000 mol/L高锰酸钾标准溶液、0.1000 mol/L草酸标准溶液。

(3)分析方法:吸取样品1.00 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加体积比1:1的硫酸10 mL,加热溶液至80℃,加0.1000 mol/L高锰酸钾溶液5 mL(滴定管加,此体积与最后消耗量一起累计),精确加0.1000 mol/L草酸溶液5.00 mL(移液管加),然后用0.1000 mol/L高锰酸钾标准溶液滴至溶液呈微红色为终点。

(4)计算:

$$NaKC_4H_4O_6(g/L) = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot 46.7}{V_0} \quad (5)$$

$$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O(g/L) = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot 47.04}{V_0} \quad (6)$$

式中: C_1 为标准 $KMnO_4$ 溶液浓度(mol/L); V_1 为耗用标准 $KMnO_4$ 溶液体积(mL); C_2 为标准草酸溶液浓度(mol/L); V_2 为耗用标准草酸溶液体积(mL); V_0 为试样体积(mL);46.7为1/6酒石酸钾钠(不含结晶水)的摩尔质量(g/mol);47.04为1/6酒石酸钾钠(含结晶水)的摩尔质量(g/mol)。

方法二:乙酸铅滴定法

(1)方法摘要:乙酸铅与酒石酸根生成白色的酒石酸铅沉淀,此沉淀溶于氨水,过量的乙酸铅与溶液中的 OH^- 生成氢氧化铅白色沉淀以指示终点。

(2)试剂:氨水、0.0500 mol/L乙酸铅标准溶液。

(3)分析方法:吸取样品1.00 mL于250 mL锥形瓶中,加水约50 mL,加氨水10~15 mL,用0.0500 mol/L乙酸铅标准溶液滴定至混浊为终点。

(4)计算:

$$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O(g/L) = \frac{V \cdot T}{V_0} \times 1000 \quad (7)$$

式中: V 为耗用标准乙酸铅溶液体积(mL); T 为滴定度; V_0 为试样体积(mL)。

滴定度 T 的求法:取标准浸锌溶液10.00 mL,用以上方法滴定至终点,计算1.00 mL 0.0500 mol/L乙酸铅标准溶液相当于酒石酸钾钠的克数。

针对以上两种方法,对标准浸锌溶液中酒石酸钾钠含量进行了测定,结果比较如下表4所示。

表4 不同方法测定的酒石酸钾钠含量比较

方法序号	样品1/(g·L ⁻¹)	样品2/(g·L ⁻¹)	样品3/(g·L ⁻¹)	平均值/(g·L ⁻¹)	偏差/%
一	29.9	29.5	30.4	29.9	-0.3
二	29.0	28.9	29.5	29.1	3.0

从表4可知,方法一结果偏差较小,方法二偏差也可接受。虽然方法一所用试剂较多且对操作要求较高,但所用试剂较安全,而方法二尽管操作步骤较简单,但试剂毒性较大,试剂不稳定。因此,方法一较适合测定浸锌溶液中酒石酸钾钠的含量。

2 结论

(1)氧化锌的分析采用以铬黑T为指示剂的EDTA络合滴定方法,分析简单且结果稳定、偏差小。

(2)氢氧化钠的分析采用以酚酞为指示剂的酸碱滴定方法,以EDTA络合掩蔽锌离子的干扰,方法稳定、偏差小。

(3)酒石酸钾钠的分析采用高锰酸钾氧化还原滴定法。

参考文献

[1] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等.铝及其合金浸锌技术的发展及现状[J].电镀与精饰,2006,28(3):22-23.
 [2] 黄晓梅,李宁,黎德育,等.浸锌溶液中多元金属离子使用消耗的研究[J].电镀与精饰,2006,28(4):10-11.
 [3] 徐红娣,邹群.电镀溶液分析技术[M].北京:化学工业出版社,2003.