

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.014

循环伏安法测定氯化铵镀镉溶液中镉离子浓度

严鹏飞¹, 罗迎禧², 刘春秘¹, 宋体杰¹, 王珏¹, 赵政鑫¹, 毕四富², 刘海萍^{2*}

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110850; 2. 哈尔滨工业大学(威海) 海洋科学与技术学院, 山东 威海 264209)

摘要: 以玻碳电极作为工作电极, 采用三电极体系建立了循环伏安法测定氯化铵镀镉溶液中 Cd^{2+} 浓度的电化学分析方法。系统分析了电位扫描范围、测定体系pH和扫描速率对于氯化铵镀镉液中 Cd^{2+} 浓度测试的影响, 并予以优化。在优化后的测试条件下建立 Cd^{2+} 浓度与氧化峰电流之间的关系曲线为 $I_p=0.164x-2.238$ ($R^2=0.995$)。结果表明, 循环伏安方法的相对标准偏差RSD小于1%, 加标回收率在98%~110%之间, 对共存组分的干扰研究表明, Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 对于 Cd^{2+} 测试结果的影响较小。

关键词: 循环伏安法; 镀镉; 镉离子浓度; 电化学分析

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Determination of cadmium ion in ammonium chloride cadmium plating solution by cyclic voltammetry method

Yan Pengfei¹, Luo Yingxi², Liu Chunmi¹, Song Tijie¹, Wang Jue¹, Zhao Zhengxin¹,
Bi Sifu², Liu Haiping^{2*}

(1. AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850, China; 2. School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China)

Abstract: An electrochemical analytical method was developed for the rapid detection of Cd^{2+} concentration in ammonium chloride-based cadmium plating solutions. A glassy carbon electrode was used as the working electrode within a three-electrode system, and the measurement was carried out by cyclic voltammetry. The impact of key experimental parameters, such as scanning potential range, pH and scan rate, on the measurement was investigated to optimize the procedure. Under optimal conditions, a linear relationship between the oxidation peak current (I_p) and CdCl_2 concentration was established, with a standard curve equation of $I_p=0.164x-2.238$ ($R^2=0.995$). The results showed that the method demonstrated high precision with relative standard deviations (RSDs) below 1% and good accuracy with recoveries ranging from 98% to 110% as assessed by the standard addition method. Interference studies revealed that common coexisting ions such as Fe^{3+} , Co^{2+} and Cu^{2+} had minimal effects on the determination of Cd^{2+} .

Keywords: cyclic voltammetry; cadmium plating; cadmium ion concentration; electrochemical analysis

收稿日期: 2023-11-28

修回日期: 2023-12-18

作者简介: 严鹏飞(1987—), 男, 硕士, 高级工程师, 从事方向: 航空材料化学分析及电化学分析,
email: yanpf_1987@163.com

*通信作者: 刘海萍(1975—), 女, 博士, 教授, 从事方向: 电化学, email: hpliuhit@126.com

电镀镉层为银白色外观,镀层柔软、延展性好。尽管在一般大气及工业大气条件下,镉镀层对钢铁基体为阴极性镀层;但在海洋性气候和潮湿环境条件下,则成为能够保护钢铁基体的阳极保护层。因此,镉镀层通常应用于飞机和船舶的高强度钢零件的表面防护。根据镀液中使用配位剂不同,电镀镉液可以分为氰化物镀镉、氯化铵镀镉、氯化钾镀镉、三乙醇胺-NTA型镀镉、硫酸盐镀镉、HEDP镀镉、EDTA镀镉等^[1-2]。其中氯化铵镀镉具有镀液成分简单、电流效率高,所得镀层致密、耐蚀性能好等优点,且属于低氢脆工艺,适用于超强钢表面镀覆,在航空、航天工业等应用较多。在镀液体系中,均需要将主盐浓度控制在合适的范围内以保证所形成的镀层均匀致密、结合力好。在处理含镉离子电镀槽液及废水的研究中,快速准确地测定镀液及废水中镉离子浓度也极为重要,这关系到电镀产品的质量及废水处理的能力。

目前,定量检测溶液中镉离子浓度的分析方法有EDTA滴定分析法^[3-4]、原子吸收光谱法^[5]、电化学法^[6-11]等。滴定分析法操作较为繁琐,易受到其他金属离子的干扰,造成指示剂僵化或封闭,导致终点难以判断^[3-4]。原子吸收光谱法一般适用于微量成分的测定^[12],不适合于电镀液主盐浓度的测定。电化学分析法是基于电化学基本原理,通过测定物质在电解液中的电化学信号变化以实现定量分析的目的。电化学分析法灵敏度和准确度高,设备简单和便于携带,还可实现自动化分析,被广泛用于各类金属离子的测定^[6-10]。如乔永莲等^[11]以石墨电极作为工作电极,以循环伏安法测定镀镉溶液中镉离子浓度,石墨电极制备过程较为复杂,工作曲线在高浓度时线性不佳。

基于此,本文针对沈阳飞机公司提供的用于超强强度钢的氯化铵电镀镉溶液,以玻碳电极作为工作电极,使用三电极体系系统探讨了镀液pH、扫描范围、扫描速率等的影响,在此基础上建立了循环伏安法测定氯化铵电镀镉溶液中Cd²⁺浓度的分析方法,该方法操作简便,准确度高。

1 实验

1.1 玻碳电极预处理

选取文献[13]中的方法对玻碳电极进行前处理和活化。随后将电极置于1 mmol·L⁻¹铁氰化钾和

0.2 mol·L⁻¹ KCl溶液中记录循环伏安曲线,扫描范围为0.6~-0.1 V,扫描速率为50 mV·s⁻¹,所得的循环伏安曲线中的峰电位差在80 mV以下电极方可使用,否则需重新处理电极。

1.2 氯化铵镀镉溶液配制及测试

配制氯化铵电镀镉溶液,其基本组成为240 g·L⁻¹ NH₄Cl、35 g·L⁻¹ NaCl、35~55 g·L⁻¹ CdCl₂,适量添加剂。调整镀镉液中氯化镉的浓度,以配制一系列不同浓度的氯化铵镀镉液,其中CdCl₂的浓度分别为35、40、42.5、45、50和55 g·L⁻¹。

根据前期实验摸索,为保证测试的精准度,将以上所配制的各浓度的电镀镉溶液均稀释5倍,再进行循环伏安测试。为了便于控制主盐浓度,说明所测得的峰值电流与原浓度的关系,所以在描述测试电镀镉溶液的浓度时均采用稀释前的浓度。

在前期实验基础上,选择玻碳电极(Φ=3 mm)为工作电极,银/氯化银电极(Ag/AgCl)为参比电极,铂片电极为对电极,对所配制的电镀镉溶液进行循环伏安扫描测试,扫描速率为100 mV·s⁻¹,扫描范围为-0.3~-1.2 V。并根据循环伏安曲线测试结果,求出氧化还原过程的峰值电流*i_p*,*i_p*可表示为^[11]:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{1/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0^* (25^\circ \text{C}) \quad (1)$$

式中: α 为电极反应的传递系数; n 为电极反应得失电子数; A 为电极的真实表面积,cm²; D_0 为反应物的扩散系数,cm²·s⁻¹; C_0^* 为反应物的初始浓度,mol·cm⁻³; ν 为扫描速率,V·s⁻¹。在本实验中 A 、 D_0 、 ν 、 n 、 α 都为常数,可以利用*i_p*∝*C₀^{*}*进行反应物浓度的定量分析。

2 结果与讨论

2.1 测量参数的优化

2.1.1 电位扫描范围的确定

对于氯化镉浓度为35~55 g·L⁻¹的电镀镉溶液来说,在0~-1.5 V的电位范围内发生的氧化还原反应只有Cd²⁺/Cd,因此在保证Cd²⁺稳定沉积的条件下使得负方向扫描的换向电势尽可能大,在电极表面沉积更多的镉,从而在氧化时获得更大的氧化峰电流,如图1所示。由图1可见,负扫方向的换向电势较大时,沉积峰较不稳定,曲线上会出现明显的‘毛刺’,预示着堆积生长,形成结合力很差的团状镉,而换向电势减小到-1.2 V时这种现象就几乎不存在了,所

以确定负扫方向的换向电势为 -1.2 V 。正扫方向的换向电势 0 V 和 -0.3 V 的电流大小相近,都接近 0 。为使得氧化峰峰形完整,同时尽可能地缩小测量所需要的时间,所以将正扫方向的换向电势确定为 -0.3 V 。

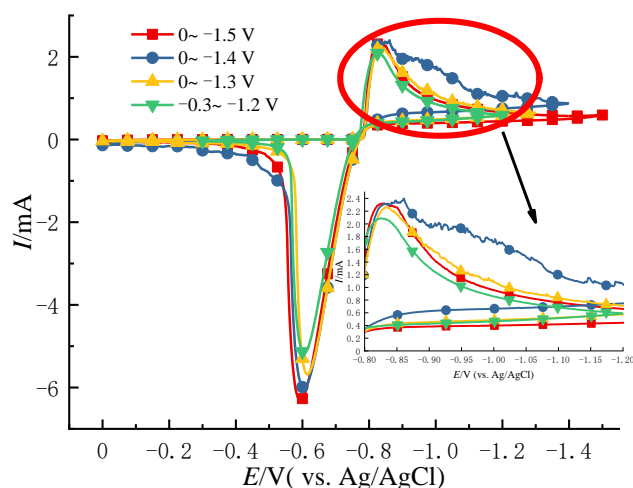


图1 电镀镉液中不同扫描范围的CV曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves of different scanning ranges in cadmium plating bath

2.1.2 测定pH的选择

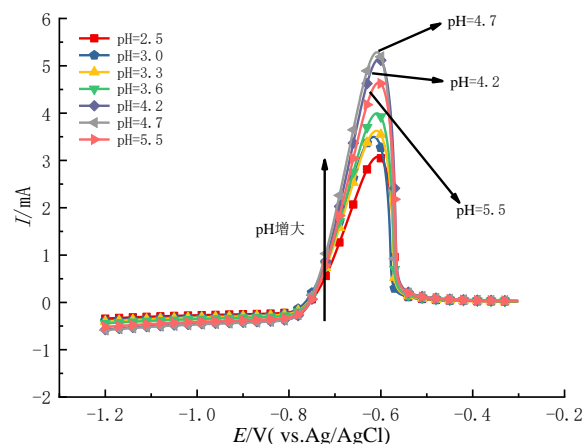
调整 $45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CdCl}_2$ 电镀镉液pH在 $2.5\sim 5.5$ 范围内变化,分析溶液pH大小对循环伏安测试结果的影响,结果如图2所示。溶液pH由 2.5 增大到 4.7 的过程中,Cd氧化为 Cd^{2+} 的峰电流随pH的增大而增大,在 $\text{pH}=4.7$ 时峰电流为最大值,当pH超过了 4.7 后峰电流逐渐减小。 $\text{pH}=4.2$ 时峰电流大小与 $\text{pH}=4.7$ 时的峰电流相近,且根据平行测试结果, $\text{pH}=4.2$ 时的峰电流更加稳定,所以选择测试体系的pH为 4.2 。

电流随pH的变化原因可能为^[14-15]:溶液pH较低时能够在电极表面观察到小气泡,出现析氢,说明在电沉积过程中 H^+ 和 Cd^{2+} 竞争电极表面的活性位点,抑制了 Cd^{2+} 在电极表面的沉积,所以得到的还原峰电流和氧化峰电流都较小;溶液pH过高时 Cd^{2+} 和 OH^- 相互结合形成稳定的络合物,溶液中 Cd^{2+} 浓度较小,相应的峰电流也较小。

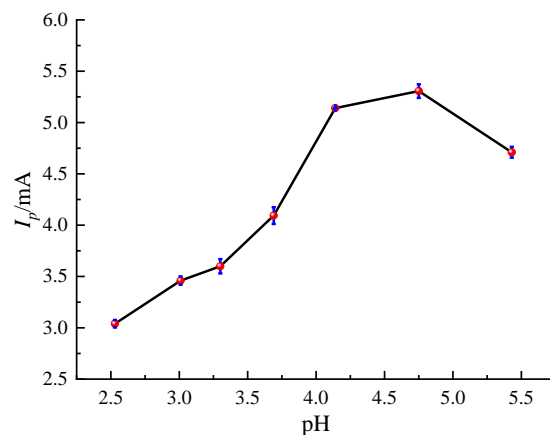
2.1.3 扫描速率的选择

在 $45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CdCl}_2$ 的电镀镉溶液中测试CV扫描速率对溶出峰电流的影响,选取扫描速率分别为 $30, 50, 70, 100, 150\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,结果如图3所示。可以看出峰电流随扫描速率增大而增大,而在低扫描速

率下,重复测试得到的峰电流变化幅度较大,这是因为低扫描速率下,相当于沉积过程的过电位较低^[16], Cd^{2+} 沉积时趋向于形成二次晶粒,电极表面的沉积不均匀,导致每次测试时得到的峰电流大小不同。综合考虑扫描速率和重现性,优选扫描速率为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。



(a) 循环伏安正扫曲线



(b) 溶出峰电流

图2 pH对循环伏安正扫曲线和溶出峰电流的影响

Fig.2 The effect of pH on the positive scan curve of cyclic voltammetry and the peak current of dissolution

2.2 标准工作曲线的建立

在优化实验条件下,对不同浓度的氯化铵镀镉溶液进行测试,各个浓度的实验结果如图4(a)所示。实验结果表明 CdCl_2 浓度在 $35\sim 55\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 内,氯化镉浓度与其氧化峰电流存在良好的线性关系,结果如图4(b)所示,相关系数达到 0.995 。

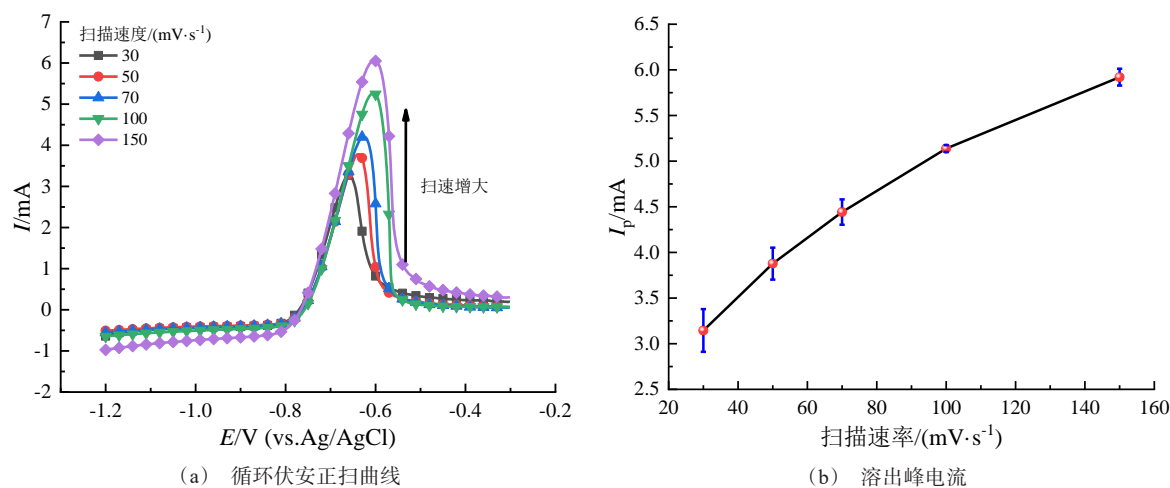


图3 扫描速率对循环伏安正扫曲线和溶出峰电流的影响

Fig.3 The effect of scanning rate on the positive scan curve of cyclic voltammetry and the peak current of dissolution

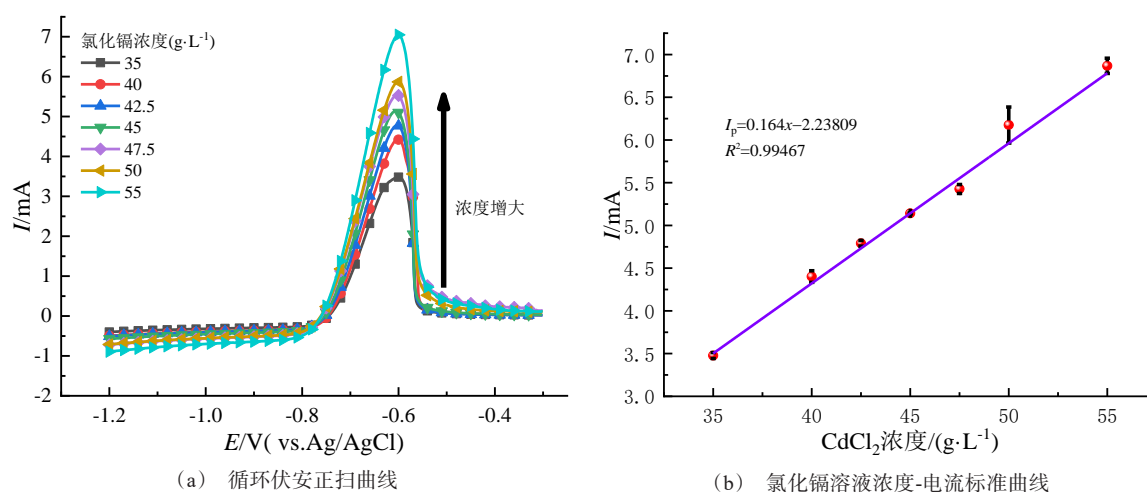


图4 浓度对循环伏安测试的影响

Fig.4 Effect of concentration on cyclic voltammetry test

2.3 实验方法的精密度

对所配制的不同浓度的氯化铵镀镉溶液($CdCl_2$ 浓度介于35~55 $g \cdot L^{-1}$ 之间)连续进行6次测定,计算试验结果的相对标准偏差(RSD)^[17-18],结果见图5,由图5可知,氯化镉浓度的相对标准偏差均在1%以内,说明 $CdCl_2$ 浓度在35~55 $g \cdot L^{-1}$ 内,循环伏安方法具有很好的稳定性。

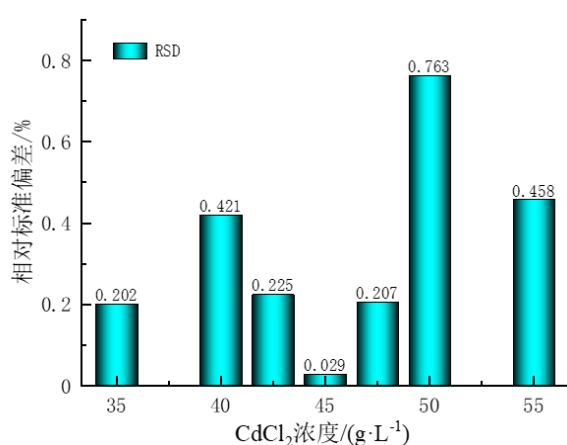
2.4 循环伏安法的加标回收率

先将42 $g \cdot L^{-1}$ $CdCl_2$ 溶液稀释5倍,即稀释成8.4 $g \cdot L^{-1}$ 氯化镉溶液;取50 mL 8.4 $g \cdot L^{-1}$ 氯化镉溶液作为循环伏安测试的本底溶液试样。另外配制1000 $g \cdot L^{-1}$ 的 $CdCl_2$ 溶液作为循环伏安测试的加标

液。在此基础上,分别测试8.4 $g \cdot L^{-1}$ $CdCl_2$ 溶液本底溶液以及分别加入25、50、75、100 μL 的1000 $g \cdot L^{-1}$ $CdCl_2$ 加标液后,所得的溶液中的氯化镉含量,结果如图6(a)所示。根据下面的公式计算加标回收率^[19]:

$$\text{加标回收率} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{本底试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\% \quad (2)$$

加标回收率见图6(b),可知测得的加标回收率均在98%~110%之间,说明循环伏安法测试 $CdCl_2$ 浓度的方法具有良好的准确度。



(a) 循环伏安测试方法的精密度

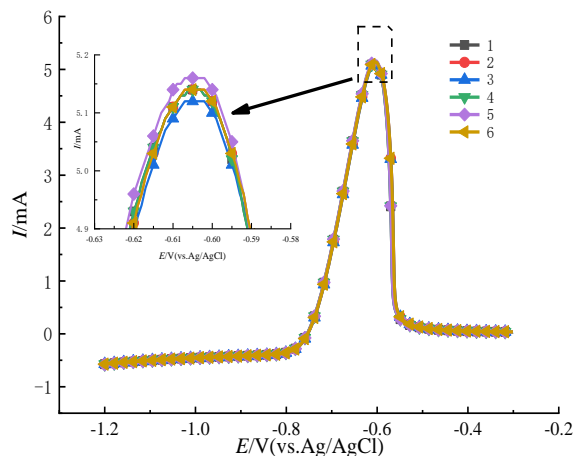
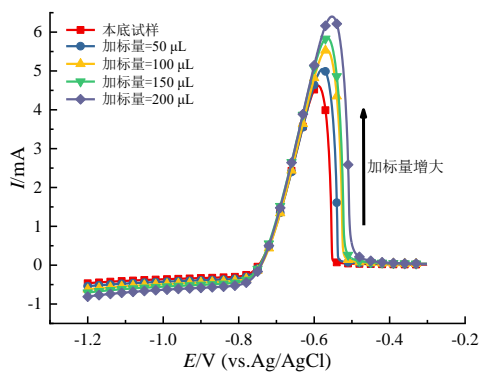
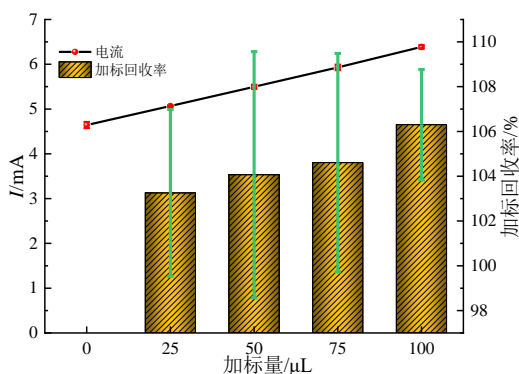
(b) 45g·L⁻¹的氯化铵镀镉液连续六次的循环伏安正扫曲线

图5 精密度测试结果

Fig.5 The results of precision of cyclic voltammetry



(a) 循环伏安正扫曲线



(b) 加标回收率

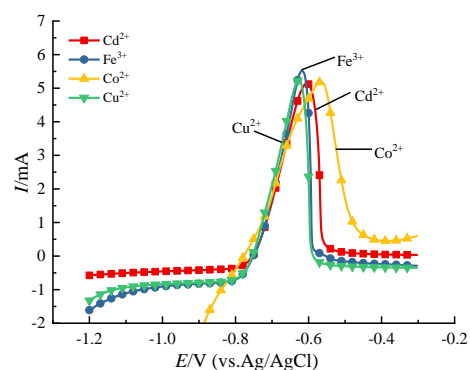
图6 加标回收率测试结果

Fig.6 Test results of fortified recovery

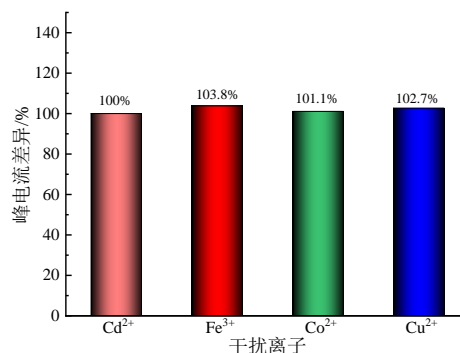
2.5 Fe³⁺、Co²⁺、Cu²⁺等金属离子的干扰分析

图7为干扰离子对循环伏安测试的影响。在电

镀过程中,由于镀件、镀槽、夹具等可能与电镀溶液发生反应而使Fe³⁺、Co²⁺、Cu²⁺等杂质离子进入镀液中,因此需要进一步考察该类金属离子对于循环伏安法测定Cd²⁺浓度的干扰情况。



(a) 循环伏安正扫曲线



(b) 峰电流差异

图7 干扰离子对循环伏安测试的影响

Fig.7 Effect of interfering ions on cyclic voltammetry test

在浓度为 $45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 的溶液中分别加入 5 倍 Cd^{2+} 摩尔浓度 ($1.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 后进行 CV 测试^[20-23], 比较加入前后的峰电流变化幅度, 实验结果如图 7 所示。结果表明 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 对于 CV 峰电流的影响均小于 4%。经过与国内相应文献测试结果对比, 也证明了本方法具有良好的抗干扰性^[24-25]。

3 结论

(1) 以玻碳电极作为工作电极, 使用三电极体系建立了循环伏安法测定氯化铵镀镉溶液中 Cd^{2+} 浓度的分析方法。

(2) 系统考察了溶液 pH、扫描速率和电位范围对氧化峰电流的影响, 得到测试的优化条件为溶液 pH 为 4.2, 扫描范围 $-0.3 \sim -1.2 \text{ V}$, 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 在优化后的条件建立标准工作曲线, 相关系数达到 0.995。试验方法的相对标准偏差小于 1%, 加标回收率在 98%~110% 之间, 循环伏安分析方法的稳定性好, 准确度高。

(4) 开展了溶液共存成分干扰的研究, Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 的存在对于循环伏安法测试 Cd^{2+} 浓度干扰较小。

参考文献

- [1] 宋宜强, 皮志超, 张泽齐, 等. 钢铁表面无氰镀镉及其性能研究进展[J]. 机械制造与自动化, 2022, 51(5): 48-53.
- [2] 陈建锐, 郭崇武. 无氰酸性镀镉在航空航天零部件上的应用[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 23-24, 28.
- [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, 146-148.
- [4] 王小琴, 郭崇武. 返滴定法测定氯化钾无氰镀镉溶液中氧化镉[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(2): 44-46.
- [5] 李永国. 镀镉钝化液中微量镉的原子吸收光谱测定[J]. 电镀与涂饰, 1994(1): 48-50.
- [6] 张华. 电化学方法分析镀铬液中铬酐及铁铜离子的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [7] 乔永莲, 沙春鹏, 董宇, 等. 线性扫描伏安法测定电镀铬槽液中铬(VI)和铁(II)[J]. 冶金分析, 2016, 36(6): 18-22.
- [8] 孙汝东. 酸性氯化钾镀锌液中锌的快速伏安分析[J]. 电镀与环保, 2018, 38(5): 49-51.
- [9] 王燕如, 翟文颖, 颜芸, 等. 聚酪氨酸原位镀铋复合膜修饰玻碳电极研究及 Cd^{2+} 分析应用[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(9): 1677-1684.

- [10] 马旭花, 杨佳, 马永钧. 用氨基酸共聚物/氰桥配位聚合物修饰电极同位镀铋溶出伏安法测定微量铅、镉离子[J]. 广东化工, 2021, 48(9): 227-229.
- [11] 乔永莲, 许茜, 刘会军, 等. Cd^{2+} 离子浓度的电化学测量[C]//面向航空试验测试技术—2013 年航空试验测试技术峰会暨学术交流会. 2013: 374-376.
- [12] Pohl P, Dzimitrowicz A, Lesniewicz A, et al. Room temperature solvent extraction for simple and fast determination of total concentration of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, and Zn in bee pollen by FAAS along with assessment of the bioaccessible fraction of these elements using in vitro gastrointestinal digestion[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2020, 60: 126479.
- [13] 牙富东. 石墨烯基纳米粒子修饰电极镉离子检测研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- [14] 牙富东, 曲伟, 邱成军, 等. 石墨烯/ Fe_3O_4 /壳聚糖修饰电极对镉离子的检测研究[J]. 传感器与微系统, 2022, 41(03): 12-15, 19.
- [15] 黄勇, 吴宁, 胡忠卿, 等. 5,5-二甲基乙内酰脲配位体系酸性镀镉工艺优化[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(1): 85-91.
- [16] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [17] 李暄, 段玉林, 温韬, 等. 阳极溶出伏安法快速测定谷物中的镉含量[J]. 农业工程, 2017, 7(4): 87-88.
- [18] 王港, 顾纓纓, 邱德超, 等. 水中铅、镉含量同时测定的方法学研究: 基于还原氧化石墨烯-电沉积汞膜修饰玻碳电极[J]. 环境与职业医学, 2020, 37(5): 514-519.
- [19] 宋树成, 郭如侠. 浅谈样品加标回收率[J]. 水科学与工程技术, 2011(4): 92-93.
- [20] 陈琛骞, 张文娟, 夏柳, 等. 镉电解沉积过程中共存阳离子的反应行为[J/OL]. 有色金属科学与工程, <https://link.cnki.net/urlid/36.1311.tf.20231107.1111.002>.
- [21] Wang C, Qiu C, Qu W, et al. MWCNT/naion/lead ionophore modified electrode for the detection of trace Pb^{2+} in coastal seawater[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1820(1): 12139.
- [22] 高三双. 多孔碳纳米纤维复合材料的制备及其对选煤废水和铅锌矿污染水中铅、镉的检测研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2018.
- [23] 陈靖莹. 氮掺杂石墨烯基电化学传感器对镉的检测研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2022.
- [24] Li Y, Xia T, Zhang J, et al. A manganese-based metal-organic framework electrochemical sensor for highly sensitive cadmium ions detection [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 275: 38-42.
- [25] 乔欣. 碳基材料构建的电化学传感方法应用于铅离子、镉离子的检测[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2023.