

Application Bulletin

D'intérêt pour: Industries galvanotechniques, Métaux

A 10

Analyse potentiométrique des bains pour l'électrodéposition d'étain

Résumé

Ce Bulletin présente différentes méthodes potentiométriques de titrage relatives à l'analyse des bains acides et alcalins pour l'électrodéposition d'étain. Les méthodes suivantes sont décrites:
Etain(II) / étain(IV) / étain total, acide fluoroborique libre ou acide sulfurique libre, chlorure dans les bains acides d'étain, hydroxyde libre et carbonate dans les bains alcalins d'étain.

Appareillage et accessoires

- Titrino ou Titrando avec Dosino ou Dosimat
- Agitateur magnétique pivotant
- Unité(s) interchangeable(s)
- Titrode Pt 6.0431.100 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Electrode de verre pH combinée 6.0255.100
- Titrode Ag recouverte d'un film d'Ag₂S 6.0430.100

Réactifs

Ces derniers sont décrits de façon individuelle sous chaque analyse.

1. Détermination iodométrique de l'étain

Afin d'augmenter la précision, pipetter 10.0 mL d'échantillon de bain dans une fiole jaugée de 100 mL, compléter à la marque avec H₂O distillée et mélanger.

Réactifs:

- $c(\text{solution d'iode}) = 0.05 \text{ mol/L}$
- $w(\text{HCl}) = 36\%$
- Poudre de fer p.a.

1.1. Etain(II)

Placer 10.0 mL de solution diluée de l'échantillon dans un bécher (correspondant à 1 mL de bain original), ajouter 15 mL d'HCl et 50 mL de H₂O distillée, puis titrer avec la solution d'iode $c(\text{iode}) = 0.05 \text{ mol/L}$, en utilisant la Titrode Pt.

1.2. Etain(IV) et étain total

Selon la teneur en étain, pipetter 10.0 ... 50.0 mL de solution d'échantillon diluée (correspondant à 1 ... 5 mL de bain original) dans une fiole Erlenmeyer à gorge large et ajouter 50 mL d'HCl. Sous agitation relativement forte, ajouter par petites portions, environ 1 g de poudre de fer et faire chauffer jusqu'à ce que la réaction se calme, et que tout le fer soit en solution. Laisser refroidir immédiatement et titrer avec la solution d'iode $c(\text{iode}) = 0.05 \text{ mol/L}$, en utilisant la Titrode Pt.

Calculs:

1 mL $c(\text{solution d'iode}) = 0.05 \text{ mol/L} = 5.9345 \text{ mg Sn}$

$\text{g/L Sn} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

C00 = Prise d'échantillon en mL, échantillon original

C01 = 5.9345

Figures:

'pa				>stop conditions	
751 GPD Titrino	05268	751.0011		stop V:	abs.
date 2000-06-05	time 10:26	4		stop V	6 ml
MET U	AB90 Sn.			stop U	OFF mV
parameters				stop EP	9
>titration parameters				filling rate	max. ml/min
V step	0.10 ml			>statistics	
dos.rate	max. ml/min			status:	OFF
signal drift	30 mV/min			>evaluation	
equilibr.time	32 s			EPC	30 mV
start V:	OFF			EP recognition:	greatest
pause	0 s			fix EP1 at U	OFF mV
dos.element:	internal D0			pK/HNP:	OFF
meas.input:	1			>preselections	
temperature	25.0 °C			req.ident:	OFF
				req.smpl size:	OFF
				activate pulse:	OFF

Fig. 1 Rapport des paramètres Titrino, détermination iodométrique de l'étain

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-06-05    time 10:26    4
U(init)            391 mV MET U  AB90 Sn.
smpl size          1.0 ml  id#1    Sn(II)
EP1                3.030 ml      290 mV
Sn                 17.98 g/l
stop V reached
```

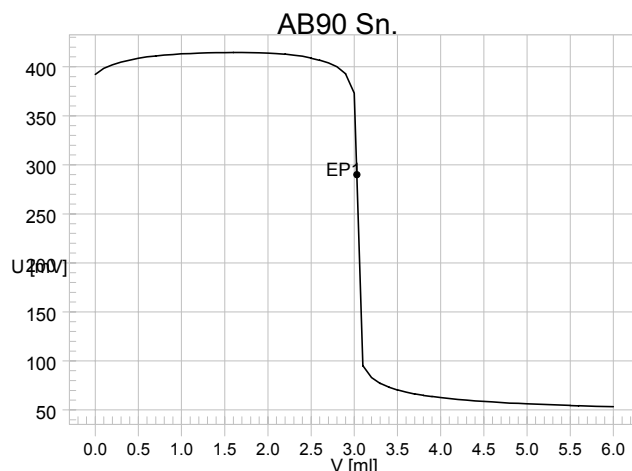


Fig. 2 Courbe de titrage, détermination iodométrique de l'étain

2. Acide fluoroborique libre ou acide sulfurique libre

Réactifs:

- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Sulfate de sodium p.a.

Analyse:

Diluer 10.0 mL d'échantillon de bain à environ 50 mL dans un bécher avec H_2O distillée. Sous agitation, dissoudre environ 5 g de Na_2SO_4 dans cette solution et titrer ensuite avec $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$, en utilisant l'électrode pH de verre combinée. Le saut de potentiel plat à environ $\text{pH} = 3.2$ est utilisé pour l'évaluation.

Calculs:

1 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L} = 87.81 \text{ mg HBF}_4$ ou $49.037 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$

$\text{g/L HBF}_4 = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

$\text{g/L H}_2\text{SO}_4 = \text{EP1} \times \text{C02} / \text{C00}$

C00 = Prise d'échantillon en mL, bain original (10)

C01 = 87.81

C02 = 49.037

Figures:

```
'fr
751 GPD Titrino           05268 751.0011
date 2000-06-06         time 08:23 3
pH(init) 1.82          DET pH AB90 SO4
smp1 size 5.0 ml
EP1+      9.932 ml           3.33
H2SO4     97.41 g/l
#EP's not corresponding
stop V reached
```

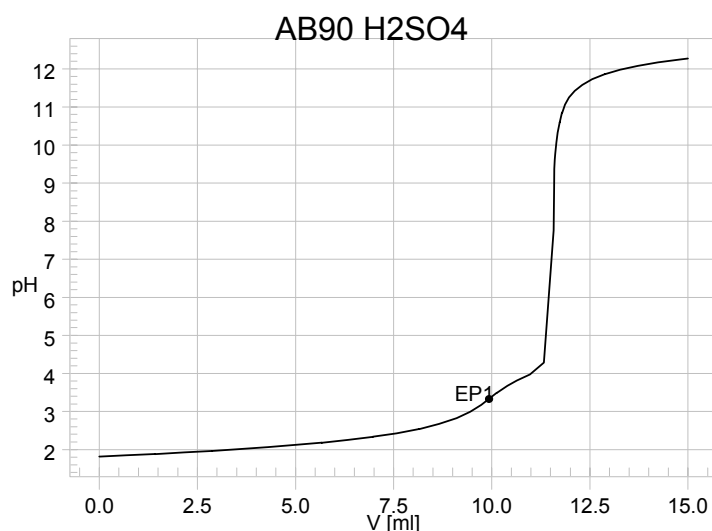


Fig. 3 Courbe de titrage, acide sulfurique libre

3. Détermination des chlorures dans des bains acides d'étain

Réactifs:

- $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $w(\text{HNO}_3) = 65\%$

Analyse:

Pipetter 5.0 mL de solution de bain dans un bécher et diluer à environ 50 mL avec H₂O distillée. Après addition de 2 mL de HNO₃, titrer avec $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, en utilisant la Titrode Ag (recouverte d'un film d'Ag₂S).

Calculs:

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} = 3.5453 \text{ mg chlorure}$

g/L chlorure = EP1 x C01 / C00

C00 = Prise d'échantillon en mL, bain original (5)

C01 = 3.5453

Figures:

```
'fr
751 GPD Titrino           05268   751.0011
date 2000-06-06         time 09:02     5
U(init)                236 mV DET U   AB90 Cl
EP1                    3.473 ml           97 mV
Chlorid                12.31 g/l
stop V reached
=====
```

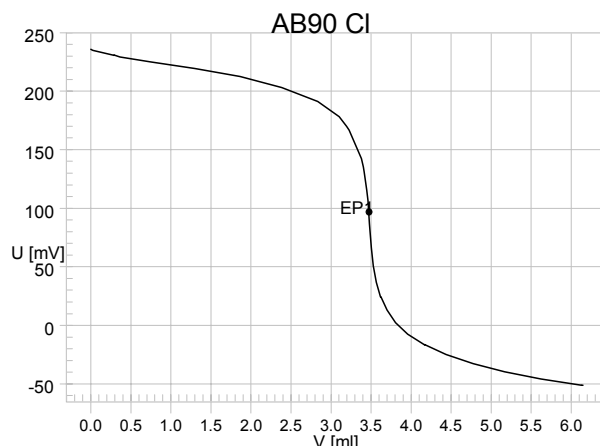


Fig. 4 Courbe de titrage, détermination des chlorures

4. Hydroxyde libre et carbonate dans les bains alcalins

Réactifs:

- $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- $w(\text{BaCl}_2) = 25\%$

Analyse:

Placer 10.0 mL d'échantillon de bain dans une fiole Erlenmeyer à gorge large et ajouter 50 mL de BaCl₂, puis faire bouillir pendant une courte période. Laisser quelque peu refroidir et titrer la solution encore chaude, lentement avec $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$, en utilisant l'électrode pH de verre combinée.

Calculs:

On obtient deux points équivalents. La consommation jusqu'à EP1 correspond à NaOH, entre EP1 et EP2 à l'étain et entre EP2 et EP3 au carbonate.

1 mL $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L} = 40.0 \text{ mg NaOH}$ ou $106.0 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$

g/L NaOH = EP1 x C01 / C00

g/L Na₂CO₃ = (EP3 - EP2) x C02 / C00

C00 = Prise d'échantillon en mL, échantillon original (10)

C01 = 40

C02 = 106

Figures:

<pre>'pa 751 GPD Titrino 05268 751.0011 date 2000-06-06 time 10:43 6 DET U AB90 OH- parameters >titration parameters meas.pt.density 4 min.incr. 10.0 µl dos.rate max. ml/min signal drift 25 mV/min equilibr.time 34 s start V: OFF pause 0 s dos.element: internal D0 meas.input: 1 temperature 25.0 °C</pre>	<pre>>stop conditions stop V: abs. stop V 20 ml stop U OFF mV stop EP 9 filling rate max. ml/min >statistics status: OFF >evaluation EPC 5 EP recognition: all fix EP1 at U OFF mV pK/HNP: OFF >preselections req.ident: OFF req.smpl size: OFF activate pulse: OFF</pre>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fig. 5 Rapport des paramètres Titrino, NaOH libre et carbonate

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-06-06    time 10:43    6
U(init)             -277 mV DET U  AB90 OH-
smpl size           10.0 ml
EP1                  6.911 ml          -77 mV
EP2                  11.657 ml         196 mV
EP3                  14.329 ml         286 mV
NaOH                 27.64 g/l
Na2CO3               28.32 g/l
stop V reached
```

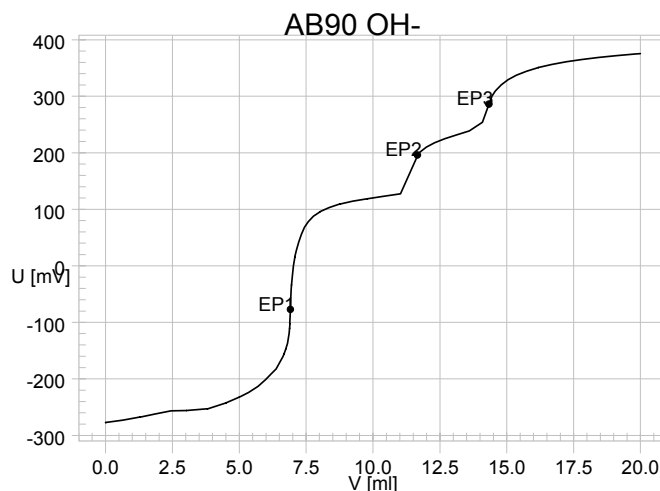


Fig. 6 Courbe de titrage NaOH / (Sn) / Na₂CO₃

Littérature

- Metrohm Ti Application Note No. T-5, T-21, T-23
- Wild, P.W.
Moderne Analysen für die Galvanik
Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Saulgau/Württ. 1972
- Jelinek, T.W.
Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik
Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Saulgau/Württ. 1999
ISBN 3-87-480-135-7