

Analyse potentiométrique des bains pour l'électrodéposition de laiton et de bronze

D'intérêt pour:
Métaux, traitements de surface
A 10

Résumé

Ce Bulletin décrit des méthodes titrimétriques pour la détermination des composants de bains suivants:

Bain de laiton: cuivre, zinc, cyanure libre, ammonium, carbonate et sulfite

Bain de bronze: cuivre, étain et cyanure libre

Appareils et accessoires

- Titrino ou Titrande avec Dosino ou Dosimat
- Agitateur magnétique
- Unité(s) interchangeable(s)
- Électrode ionique spécifique au cuivre (Cu-EIS) 6.0502.140 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Électrode de référence Ag/AgCl à double jonction 6.0726.107 [remplie de $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$] avec câble d'électrode 6.2106.020
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'un film d'Ag₂S
- LL électrode de verre pH combinée à double jonction 6.0255.100
- Titrode Pt 6.0431.100

1. Bains de laiton

1.1. Cuivre et zinc

Réactifs

- Acides de digestion:
Mélanger 150 mL d'HNO₃ concentré, sous refroidissement et avec grande précaution, à 80 mL d'H₂SO₄ concentré.
- Réactif de titrage 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Réactif de titrage 2: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Solution tampon pH = 10:
Dissoudre 54 g de NH₄Cl et 350 mL de $w(\text{NH}_3) = 25\%$ dans de l'eau distillée et compléter à 1 L.
- Acide sulfurique, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 25\%$
- Soude caustique, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
- Iodure de potassium, p.a.

Préparation des échantillons

Travailler sous la hotte, car des vapeurs d'acides et HCN sont libérés!

Ajouter environ 20 mL d'eau distillée à 10,0 mL d'échantillon de bain dans une fiole Erlenmeyer. Ajouter ensuite avec précaution 3 mL d'acides de digestion, faire chauffer le mélange jusqu'à ce que des vapeurs blanches d'acide sulfuriques se forment. Après refroidissement, rincer avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL, compléter à la marque et mélanger.

Détermination iodométrique du cuivre

Pipetter 10,0 mL de la solution échantillon préparée (correspondant à 1 mL de bain original) dans un bécher en verre et diluer à environ 50 mL avec de l'eau distillée. Après addition de 2 mL de $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 25\%$ et environ 1 g de KI, titrer l'iode libéré avec $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Titrode Pt). La consommation du réactif de titrage jusqu'au point d'équivalence est enregistrée en tant que variable commune dans le titreur.

Calculs

1 mL de $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à 6,3546 mg Cu²⁺

$$\text{g/L Cu}^{2+} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 1 (volume d'échantillon utilisé en mL d'échantillon original)

C01 = 6,3546

Détermination chélatométrique (complexométrique) de la somme de cuivre et de zinc

Placer 10,0 mL de la solution échantillon préparée (correspondant à 1 mL d'échantillon original) dans un bécher en verre et diluer à environ 50 mL avec de l'eau distillée, puis préneutraliser avec $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ à pH ≈ 4 . Après addition de 5 mL de solution tampon pH = 10, titrer à l'aide du mode MET avec $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Cu-EIS).

Calculs

1 mL de $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à 6,538 mg Zn^{2+}

$$\text{g/L Zn}^{2+} = (\text{EP1} - \text{C31}) * \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 1 (volume d'échantillon utilisé en mL d'échantillon original)

C01 = 6,538

C31 = consommation du réactif de titrage en mL lors du titrage iodométrique de Cu^{2+} (variable commune)

1.2. Cyanure libre

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Solution d'iodure de potassium, $w(\text{KI}) = 10\%$
- Soude caustique, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

Analyse

Placer, dans un bécher en verre environ 50 mL d'eau distillée et 2 mL de $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$. Ajouter 2,0 mL d'échantillon de bain, ainsi que 4 mL de $w(\text{KI}) = 10\%$, puis titrer avec $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Titrode Ag recouverte d'un film d' Ag_2S).

Calculs

1 mL de $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à
5,204 mg CN^- ou
9,802 mg NaCN ou
13,024 mg KCN

$$\text{g/L cyanure} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 2,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 5,204 ou 9,802 ou 13,024

1.3. Ammonium

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Solution d'acide borique, $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2\%$
- Soude caustique, $w(\text{NaOH}) = 20\%$
- Solution de sulfate de fer(II), $w(\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}) = 25\%$

Analyse

Un appareil de distillation Kjeldahl est utilisé. Dans les fioles de distillation, ajouter 5,0 mL d'échantillon de bain, 4 mL de solution de FeSO_4 , ainsi que 15 mL de $w(\text{NaOH}) = 20\%$ et commencer immédiatement la distillation. Le tube du condenseur trempe dans une solution initiale de 50 mL de $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2\%$. Après 15

minutes, l'ammoniaque a été distillé quantitativement. Titrer la solution initiale avec $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ (électrode de verre pH combinée). Le point d'équivalence du titrage se situe à $\text{pH} \approx 4,5$.

Calculs

1 mL de $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à
1,8038 mg NH_4^+ ou
1,4007 mg N

$$\text{g/L NH}_4^+ = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{g/L N} = \text{EP1} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 5,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 1,8038

C02 = 1,4007

1.4. Carbonate

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- Solution de chlorure de baryum, $w(\text{BaCl}_2) = 25\%$

Analyse

Si l'échantillon contient encore NaOH libre, on obtient alors 2 points d'équivalence. Comme le cyanure a été également déterminé, il est nécessaire d'interrompre le titrage après ce deuxième EP, car autrement *HCN toxique* se libérerait!

Ajouter dans un bécher en verre environ 50 mL d'eau distillée et 2,0 mL d'échantillon de bain. Après addition de 5 mL de $w(\text{BaCl}_2) = 25\%$ titrer avec $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ tout juste après le premier (deuxième) point d'équivalence (électrode de verre pH combinée).

Calculs

1 mL de $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ correspond à 106 mg Na_2CO_3

En présence de NaOH libre:

$$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C01} / \text{C00}$$

En absence de NaOH libre:

$$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage jusqu'au premier EP en mL

EP2 = consommation du réactif de titrage jusqu'au deuxième EP en mL

C00 = 2,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 106

1.5. Sulfite

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$
- Solution de chlorure de baryum, $w(BaCl_2) = 25\%$
- Acide acétique, $w(CH_3COOH) = 96\%$
- Ammoniaque, $w(NH_3) = 25\%$

Analyse

Pipetter 10,0 mL d'échantillon de bain dans un flacon Erlenmeyer et diluer à environ 100 mL avec de l'eau distillée. Après addition de 0,25 mL de $w(NH_3) = 25\%$, faire chauffer le mélange, ajouter 30 mL de $w(BaCl_2) = 25\%$ et faire chauffer jusqu'à ébullition. Laisser reposer et filtrer à travers un filtre plissé. Rincer le précipité avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage réagisse neutralement. Percer ensuite le filtre et rincer le précipité avec de l'eau distillée quantitativement, dans un bécher. Acidifier le mélange, sous agitation, et avec grande précaution, par addition lente de $w(CH_3COOH) = 96\%$, puis titrer immédiatement avec $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ (Titrode Pt).

Calculs

1 mL de $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ correspond à 6,302 g Na_2SO_3

$$g/L Na_2SO_3 = EP1 * C01 / C00$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 10,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 6,302

2. Bains de bronze

Préparation des échantillons pour le cuivre et l'étain

Travailler sous la hotte, car des vapeurs d'acides et HCN sont libérés!

Diluer 2,0 mL d'échantillon de bain dans un flacon Erlenmeyer avec environ 20 mL d'eau distillée. Ajouter avec précaution 5 mL d' H_2SO_4 conc., ainsi que quelques gouttes de $w(H_2O_2) = 30\%$ et évaporer jusqu'à évacuation de vapeurs blanches. Après refroidissement, rincer avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL, remplir à la marque et mélanger.

2.1. Cuivre

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Acide sulfurique, $w(H_2SO_4) = 25\%$
- Iodure de potassium, p.a.

Analyse

Placer 50 mL de la solution échantillon préparée (correspondant à 1 mL de bain original) dans un bécher avec 5 mL de $w(H_2SO_4) = 25\%$, ainsi que environ 1 g de KI, puis titrer l'iode libéré avec $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Titrode Pt).

Calcul

1 mL de $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à 6,3546 mg Cu^{2+}

$$g/L Cu^{2+} = EP1 * C01 / C00$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 1 (volume d'échantillon utilisé en mL d'échantillon original)

C01 = 6,3546

2.2. Étain

Réactifs

- $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$
- Acide chlorhydrique, $w(HCl) = 36\%$
- Poudre de fer, p.a.

Analyse

Placer, dans un bécher 50 mL de solution échantillon préparée (correspondant à 1 mL de bain original) et 20 mL de $w(HCl) = 36\%$. Sous agitation, ajouter par petites portions environ 1 g de poudre de fer et faire bouillir pendant un court instant. Après refroidissement, filtrer le mélange à travers un papier filtre plissé, afin de séparer le cuivre libéré et rincer avec de l'eau distillée chaude. Ajouter au filtrat de nouveau 10 mL de $w(HCl) = 36\%$, ainsi que 0,5 g de poudre de fer et faire bouillir, jusqu'à ce que le fer soit complètement dissout. Après refroidissement, titrer immédiatement avec $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ (Titrode Pt).

Calculs

1 mL de $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ correspond à 5,9345 mg Sn^{2+}

$$g/L Sn^{2+} = EP1 * C01 / C00$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 1 (volume d'échantillon utilisé en mL d'échantillon original)

C01 = 5,9345

2.3. Cyanure libre

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(AgNO_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Solution d'iodure de potassium, $w(KI) = 10\%$
- Soude caustique, $c(NaOH) = 2 \text{ mol/L}$

Analyse

Placer, dans un bécher environ 50 mL d'eau distillée et 2 mL de $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$. Ajouter 2,0 mL d'échantillon de bain, ainsi que 4 mL de $w(\text{KI}) = 10\%$, puis titrer avec $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (Titrode Ag recouverte d'un film d' Ag_2S).

Calculs

1 mL de $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à
5,204 mg CN^- or
9,802 mg NaCN or
13,024 mg KCN

$\text{g/L cyanure} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 2,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 5,204 ou 9,802 ou 13,024

Littérature

- Metrohm Application Bulletin No. 101
Titrages complexométriques avec la Cu-EIS
Metrohm SA, Herisau
- Metrohm Application Note T-23
Hydroxide and carbonate in alkaline plating baths
for cadmium, copper, lead or zinc
Metrohm SA, Herisau
- Metrohm Application Note T-24
Metal contents of alkaline plating baths for cad-
mium, copper, lead or zinc
Metrohm SA, Herisau
- T. W. Jelinek
Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1999
ISBN 3-87-480-135-7

Figures

```
'pa
751 GP Titrino      05268  751.0011
date 10-01-01      time 15:50  0
DET U              *****
Parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 µl
  titr.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
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               10 ml
  stop U               OFF mV
  stop EP              1
  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
=====
```

Fig. 1: Réglages des paramètres pour la détermination iodométrique du cuivre.

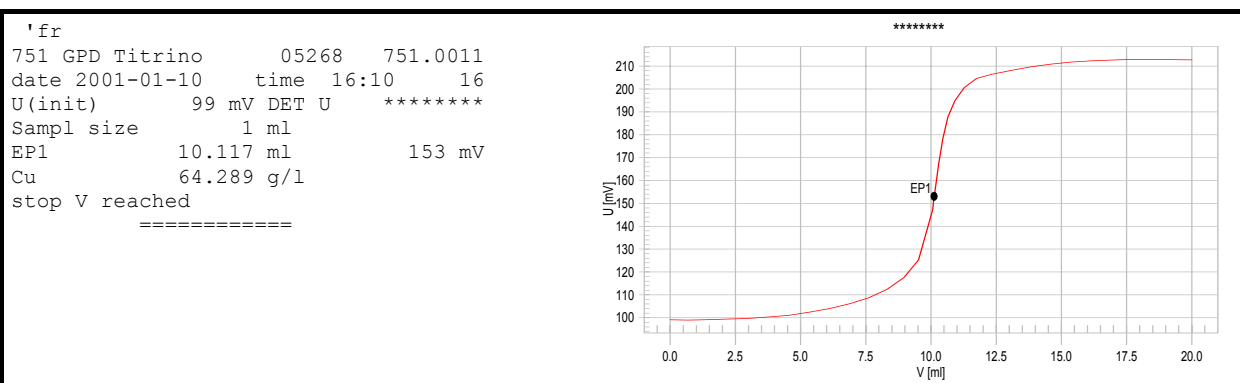


Fig. 2: Courbe de titrage pour la détermination iodométrique du cuivre.

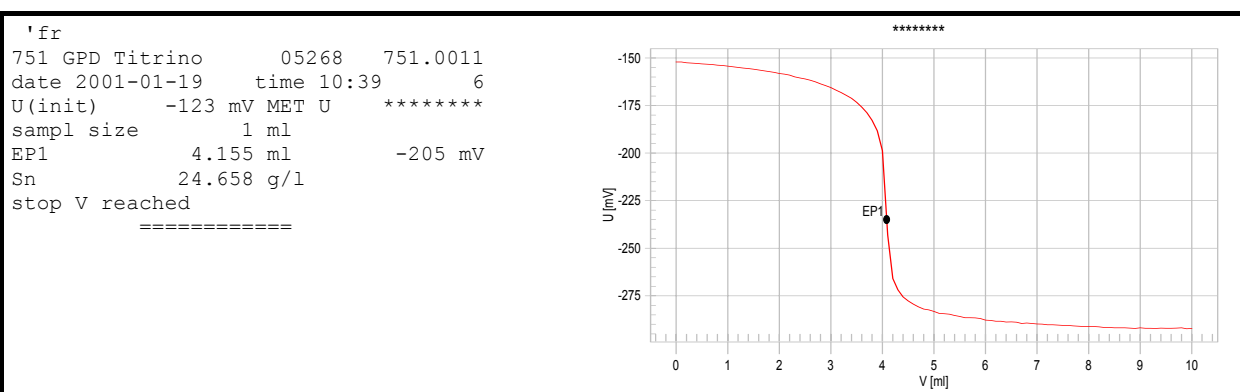


Fig. 3: Courbe de titrage pour la détermination iodométrique de l'étain.

```
'pa
751 GP Titrino      05268  751.0011
date 15-01-03      time 10:59  6
MET U              *****
Parameters
>titration parameters
V step             0.05 ml
titr.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
>stop conditions
stop V:           abs.
stop V            10 ml
stop U            OFF mV
stop EP          1
filling rate      max. ml/min
>statistics
status:           OFF
>evaluation
EPC               5.2 mV
EP recognition:   all
fix EP1 at U     OFF mV
pK/HNP:          OFF
>preselections
req.ident:        OFF
req.smpl size:    OFF
activate pulse:   OFF
=====
```

Fig. 4: Réglages des paramètres pour la détermination chélatométrique de cuivre/zinc.

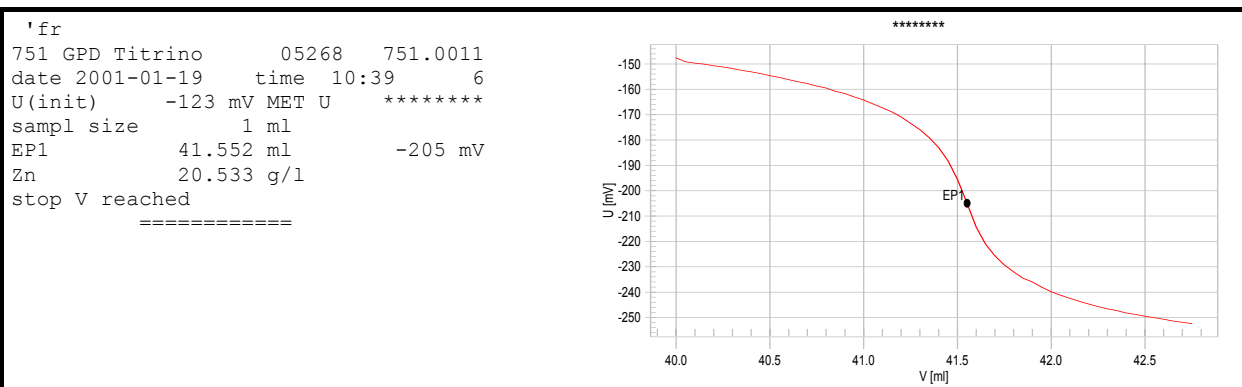


Fig. 5: Courbe de titrage pour la détermination chélatométrique de cuivre/zinc.

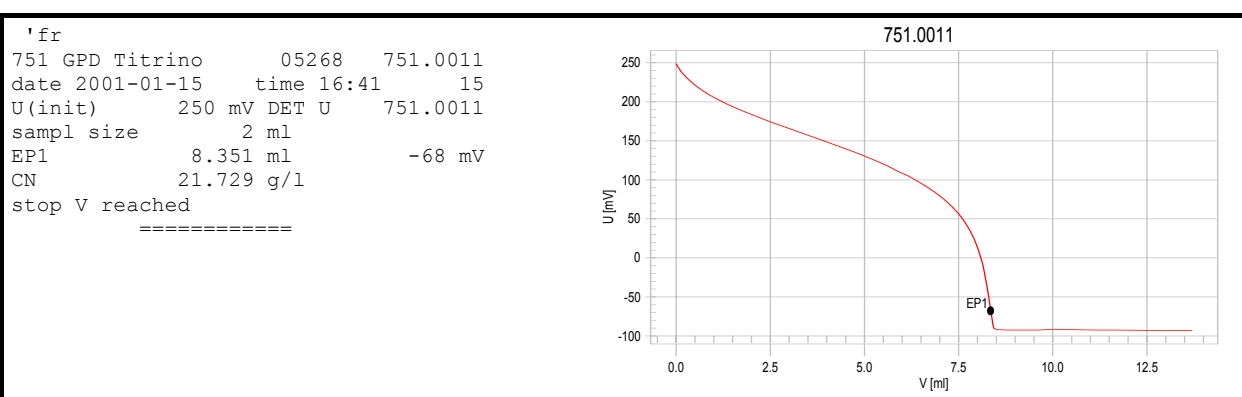


Fig. 6: Courbe de titrage pour la détermination du cyanure libre.

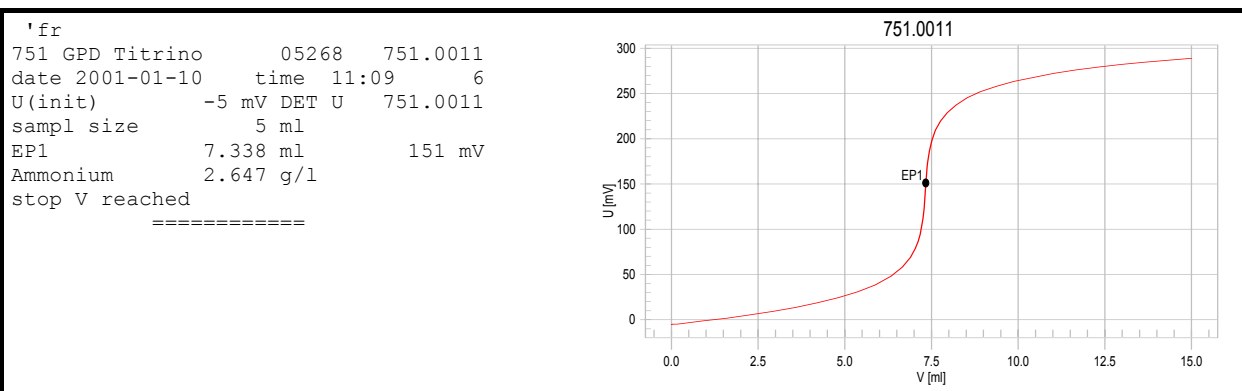


Fig. 7: Courbe de titrage pour la détermination de l'ammonium.

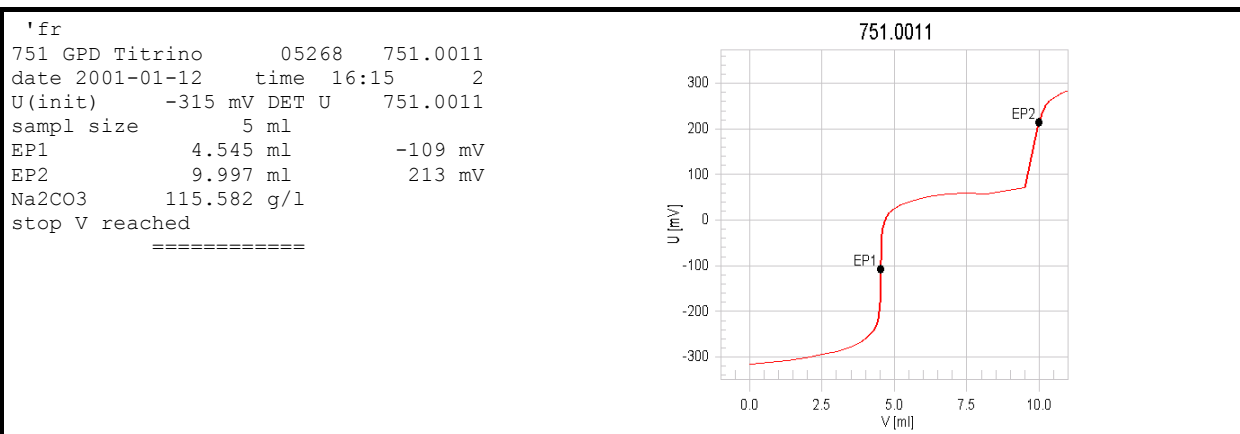


Fig. 8: Courbe de titrage pour la détermination du carbonate.

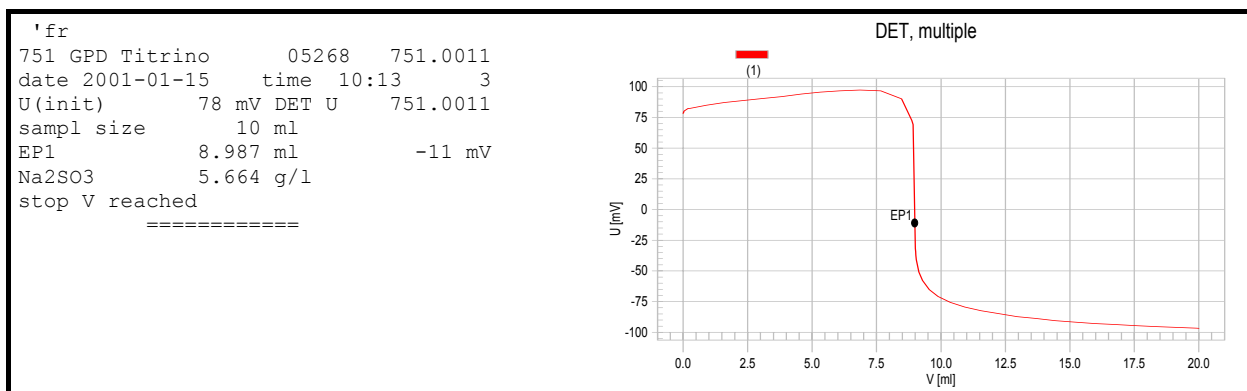


Fig. 9: Courbe de titrage pour la détermination iodométrique du sulfite.