

# Application Bulletin

D'intérêt pour: Métallurgie, Galvanoplastie

A C 10

## Analyse titrimétrique des bains pour l'électrodéposition de cadmium

### Résumé

Ce Bulletin présente diverses méthodes titrimétriques pour la détermination du cadmium, de l'hydroxyde de sodium libre, du carbonate de sodium et de la quantité totale de cyanure. La quantité de cyanure libre peut être calculée à partir du cyanure total et la teneur en cadmium.

### Appareillage et accessoires

- Titrimètre ou Titrande avec Dosino ou Dosimat
- Agitateur magnétique pivotant
- Unités interchangeables
- Photomètre (610 nm) ou EIS au cuivre 6.0431.140 avec électrode de référence Ag/AgCl, 6.0726.107 (KCl 3 mol/L) et câble d'électrode 6.2106.020
- Electrode de verre pH combinée 6.0255.100 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Titrode Ag recouverte d'un film d'Ag<sub>2</sub>S, 6.0430.100

### Réactifs

Ces derniers sont décrits sous chaque analyse, de façon individuelle.

### 1. Détermination du cadmium

#### 1.1. Par titrage photométrique (Photomètre)

##### Réactifs:

- $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $w(\text{formaldéhyde}) = 30\%$
- Solution tampon pH = 10:  
Dissoudre 114 mL de  $w(\text{NH}_3) = 25\%$  et 14 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  dist. et compléter à 200 mL.
- Indicateur coloré:  
Dissoudre 100 mg d'ériochrome noir T et 100 mg de vitamine C dans  $\text{H}_2\text{O}$  dist. et compléter à 100 mL.
- $w(\text{KCN}) = 6.5\%$

**Analyse:**

Ajouter 1.0 ... 2.0 mL d'échantillon de bain galvanique, devant contenir environ 50 mg de Cd, dans un bécher, puis 1 mL KCN, environ 80 mL d'H<sub>2</sub>O dist., 20 mL de solution tampon pH = 10 et 0.25 mL d'indicateur coloré. Ajouter ensuite lentement 4 mL de formaldéhyde, laisser réagir pendant 1 minute, sous agitation (afin de libérer le cadmium du complexe de cyanure). Titrer finalement avec  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1$  mol/L, en utilisant le Photomètre.

**Calculs:**

1 mL  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1$  mol/L = 11.241 mg Cd

g/L Cd = EP1 \* C01 / C00

C00 = Prise d'échantillon en mL

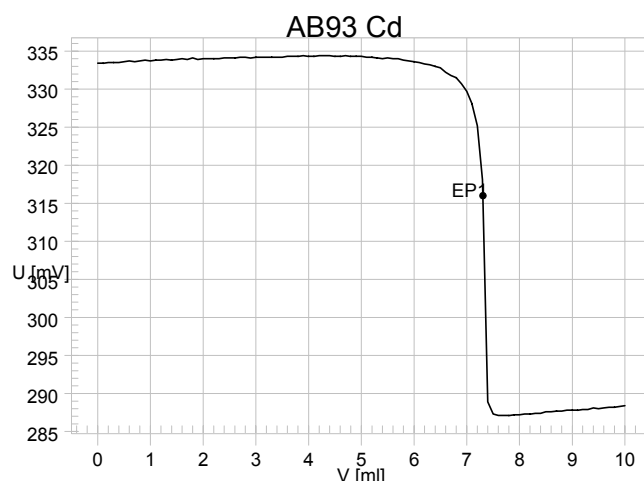
C01 = 11.241

**Figures:**

'pa				>stop conditions	
751 GPD Titrino	05268	751.0011		stop V:	abs.
date 2000-05-30	time 16:01	5		stop V:	10 ml
MET U	AB93 Cd			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	60 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 pour les déterminations de cadmium

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-05-30    time 16:01    5
U(init)            325 mV MET U    AB93 Cd
smpl size          2.0 ml
EP1                7.308 ml        316 mV
Cadmium            41.07 g/l
stop V reached
=====
```


**Fig. 2** Courbe de titrage, cadmium par photométrie

**1.2. Par titrage potentiométrique (EIS au cuivre)**

**Réactifs:**

- $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ ,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$  (Merck N°. 105217)
- Solution tampon pH = 10; voir sous 1.1.
- $w(\text{HNO}_3) = 65\%$

**Analyse:**

**Travailler sous une hotte, du HCN toxique peut être libéré!!!**

Placer dans une fiole Kjeldahl 5.0 mL d'échantillon de bain et environ 10 mL d'H<sub>2</sub>O distillée. En agitant légèrement de façon manuelle, ajouter HNO<sub>3</sub> avec précaution, jusqu'à ce que la solution réagisse de façon fortement acide. Chauffer et faire bouillir ensuite au dessus de la flamme, jusqu'à ce que tout le cyanure soit détruit et éliminé. Après refroidissement, rincer avec H<sub>2</sub>O dist. dans une fiole jaugée de 50 mL, compléter à la marque et mélanger.

Pipetter 10.0 ... 20.0 mL de la solution échantillon ainsi préparée (correspondant à 1 ... 2 mL d'échantillon de bain original) dans un bécher et compléter à environ 40 mL avec H<sub>2</sub>O distillée. Ajouter 5 mL de solution tampon pH = 10 et 1 mL de Cu(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>EDTA et laisser réagir pendant 1 minute, sous agitation. Titrer ensuite avec  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$  dans le mode MET du titreur, en utilisant la EIS-Cu.

**Calculs:**

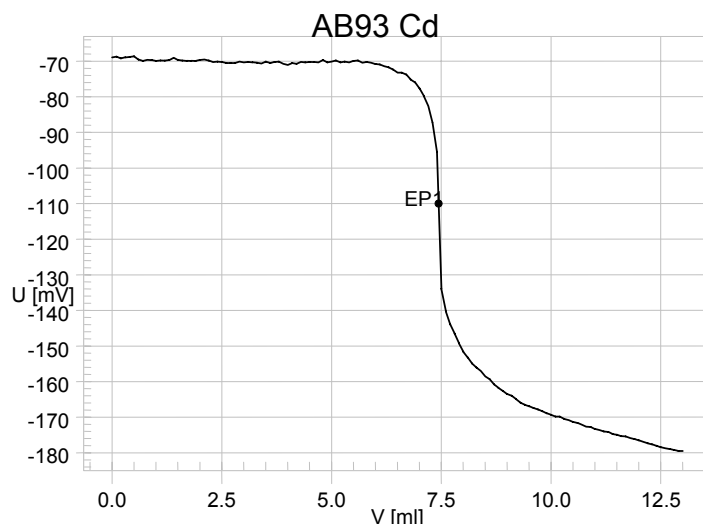
1 mL  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = 11.241 \text{ mg Cd}$   
 $\text{g/L Cd} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$

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

C01 = 11.241

**Figures:**

```
'fr
751 GPD Titrimo           05268   751.0011
date 2000-05-31         time 09:38     2
U(init)                -67 mV MET U   AB93 Cd
smp1 size              2.0 ml
EP1                    7.438 ml        -110 mV
Cadmium                41.81 g/l
stop V reached
=====
```



**Fig. 3** Courbe de titrage, cadmium par potentiométrie

## 2. Détermination de NaOH libre et du carbonate

### Réactifs:

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

### Analyse:

Placer dans un bécher environ 50 mL d'H<sub>2</sub>O dist. et 2.0 mL d'échantillon de bain. Après addition de 5 mL de solution de BaCl<sub>2</sub>, titrer avec  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$  et l'électrode de verre pH combinée, en s'arrêtant juste après le deuxième point d'équivalence.

### Calculs:

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

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

$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} / \text{C00}$

C00 = Prise d'échantillon en mL (2)

C01 = 40

C02 = 106

### Remarques:

- Le titrage doit impérativement être interrompu immédiatement après le deuxième point d'équivalence, car autrement HCN toxique pourrait être formé. C'est la raison pour laquelle il est fortement conseillé de travailler sous une hotte!

### Figures:

'pa			>stop conditions	
751 GPD Titrino	05268	751.0011	stop V:	abs.
date 2000-05-31	time 12:42	3	stop V	6 ml
DET U	AB93 OH-		stop U	OFF mV
parameters			stop EP	9
>titration parameters			filling rate	max. ml/min
meas.pt.density	4		>statistics	
min.incr.	10.0 µl		status:	OFF
dos.rate	max. ml/min		>evaluation	
signal drift	25 mV/min		EPC	5
equilibr.time	34 s		EP recognition:	2
start V:	OFF		fix EP1 at U	OFF mV
pause	0 s		pK/HNP:	OFF
dos.element:	internal D0		>preselections	
meas.input:	1		req.ident:	OFF
temperature	25.0 °C		req.smpl size:	OFF
			activate pulse:	OFF
			-----	

Fig. 4 Rapport des paramètres Titrino, pour NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-05-31    time 12:42    3
U(init)            -309 mV DET U    AB93 OH-
smpl size          2.0 ml
EP1                1.963 ml          -209 mV
EP2                3.409 ml          -33 mV
NaOH               39.26 g/l
Na2CO3            76.64 g/l
manual stop
-----
```

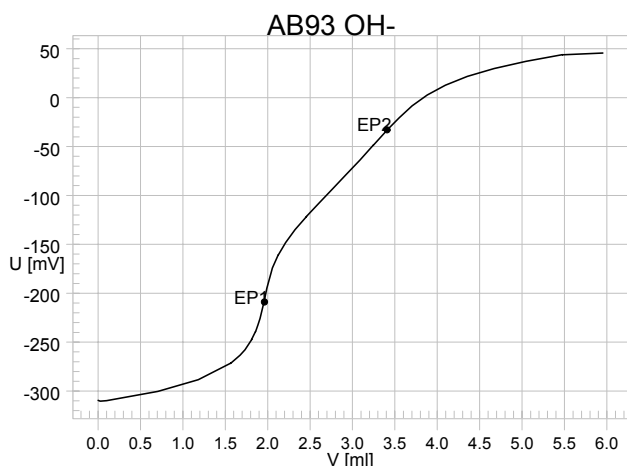


Fig. 5 Courbe de titrage NaOH / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 3. Détermination de la quantité totale de cyanure

**Réactifs:**

- c(AgNO<sub>3</sub>) = 0.1 mol/L
- c(NaOH) = 2 mol/L
- w(iodure de potassium) = 10%

**Analyse:**

Placer dans un bécher environ 50 mL d'H<sub>2</sub>O dist. et 2 mL de NaOH. Ajouter ensuite 1.0 mL d'échantillon de bain et 2 mL de solution de KI., puis titrer avec c(AgNO<sub>3</sub>) = 0.1 mol/L, en utilisant la Titrode Ag.

**Calculs:**

1 mL c(AgNO<sub>3</sub>) = 0.1 mol/L = 5.204 mg CN ou 9.802 mg NaCN ou 13.024 mg KCN

g/L „Cyanure“ = EP1 \* C01 / C00

C00 = Prise d'échantillon en mL (1)

C01 = 5.204 ou 9.802 ou 13.024

**Figures:**

<pre>'pa 751 GPD Titrimo      05268  751.0011 date 2000-05-31    time 13:15  5 DET U              AB93 CN- parameters &gt;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>&gt;stop conditions   stop V:              abs.   stop V              13 ml   stop U              OFF mV   stop EP              9   filling rate        max. ml/min &gt;statistics   status:              OFF &gt;evaluation   EPC                  5   EP recognition:     greatest   fix EP1 at U        OFF mV   pK/HNP:             OFF &gt;preselections   req.ident:           OFF   req.smpl size:      OFF   activate pulse:     OFF =====</pre>
---	---

Fig. 6 Rapport des paramètres Titrimo, pour la détermination des cyanures

```

'fr
751 GPD Titrino          05268   751.0011
date 2000-05-31        time 13:15   5
U(init)                204 mV DET U   AB93 CN-
smp1 size              2.0 ml
EP1                    10.019 ml      20 mV
Cyanid                 13.03 g/l
stop V reached
    
```

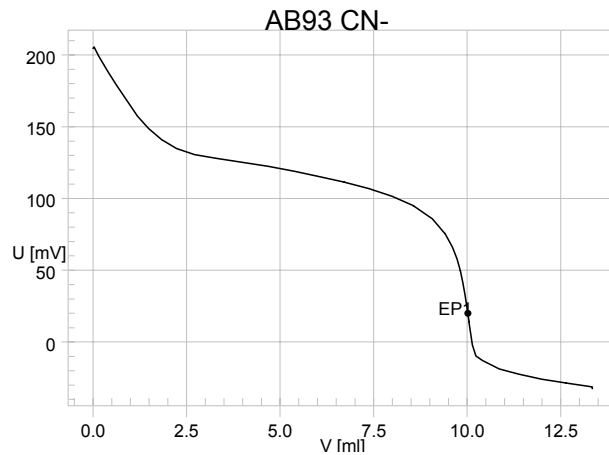


Fig. 7 Courbe de titrage, quantité de cyanure totale

#### 4. Calcul du cyanure libre

Pour ce faire, il faut déduire la quantité de cyanure liée au Cd de la quantité de cyanure totale. D'après la formule  $K_2Cd(CN)_4$ , ceci correspond à:

par gramme de cadmium = 0.926 g CN

Cyanure libre; g/L CN = (g/L CN total) - (g/L Cd \* 0.926)

#### Littérature

- Metrohm Application Bulletin N°. 101
- Metrohm Ti Application Note N°. T-22, T-23, T-24
- 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