

DOI:10.47188/0869-5326_2023_31_3-4_11

УДК 543.421

Определение содержания сульфатов в электролите хромирования методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

© 2023 Т. Ю. Труханович

Открытое акционерное общество «Белорусский металлургический завод – управляющая компания холдинга «Белорусская металлургическая компания», ул. Промышленная 37, 247210, г. Жлобин, Гомельская обл., Беларусь, тел: +375 (2334) 54879, e-mail: hlmk.czl@bmz.gomel.by

Представлен краткий обзор методов определения сульфат-ионов в электролите хромирования на основе хромовой кислоты. Описана сущность гравиметрических и вольтамперометрических методов, их положительные и отрицательные стороны. Кратко изложена разработанная химической лабораторией производства металлокорда №1 ЦЗЛ методика определения сульфат-ионов в диапазоне концентраций от 0,50 до 5,00 г/дм³ методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Описан принцип выбора длины волны для измерения интенсивности аналитического сигнала серы, этапы проведения испытания рабочего раствора хромирования. Показаны полученные спектры приготовленных растворов известной концентрации и пример градуировочной прямой. Приведены показатели точности (стандартное отклонение и предел воспроизводимости, стандартное отклонение и предел повторяемости) и расширенная неопределенность результатов измерения, рассчитанные при разработке методики. Описаны преимущества разработанного метода.

Ключевые слова: электролит, хромирование, сульфат-ион, определение сульфат-ионов, анализ электролита хромирования, методика определения сульфатов в хромировании, анализ сульфатов оптико-эмиссионным спектральным методом.

UDC 543.421

Determination of sulphate content in chromium plating electrolyte by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

© 2023 T. Yu. Trukhanovich

Open Joint Stock Company “Byelorussian Steel Works - management company of “Byelorussian Metallurgical Company” holding”, Promyshlennaya str. 37, 247210, Zhlobin, Gomel region, Belarus, tel: +375 (2334) 54879, e-mail: hlmk.czl@bmz.gomel.by

A brief review of methods for the determination of sulphate-ions in sulphate chromium plating electrolyte is presented. The essence of gravimetric and voltammetric methods, their positive and negative aspects are described. The method for determining sulphate-ions over the concentration range from 0.50 to 5.00 g/dm³ by the method of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, developed by Chemical Laboratory for Steel Cord Production No. 1 of In-House Laboratory, is briefly described. The principle of choosing the wavelength for measuring the intensity

of the analytical signal of sulfur and the stages of testing the working chromium-plating solution are described. The obtained spectra of prepared solutions of known concentration and an example of a calibration line are shown. Accuracy indicators (standard deviation and reproducibility limit, standard deviation and repeatability limit) and the expanded uncertainty of the measurement results calculated during the development of the method are given. The advantages of the developed method are described.

Keywords: electrolyte, chromium plating, sulphate-ion, determination of sulphate-ions, chromium-plating electrolyte analysis, method for determination of sulphates in chromium plating, analysis of sulphates by optical emission spectral method.

Введение

Основой всех распространенных электролитов хромирования является хромовый ангидрид CrO_3 , раствор которого в воде представляет смесь кислот H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выделение хрома в металлической форме при электролизе такого раствора возможно только в присутствии анионов, каталитически действующих на процесс полного восстановления хрома. Наиболее распространено добавление анионов сульфата SO_4^{2-} , обычно в виде серной кислоты. Содержание сульфата в электролите составляет обычно 1,5–3,5 г/дм³. Повышение концентрации SO_4^{2-} до 5–6 г/дм³ приводит к возрастанию пористости покрытий [1]. Такой электролит называется сульфатным и применяется в ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» (далее – БМЗ).

Для стабильной работы и получения качественного хромового покрытия необходим постоянный контроль состава электролита. Одним из важнейших параметров, характеризующим качество сульфатного электролита хромирования, является концентрация сульфат-ионов (SO_4^{2-}).

Классическим способом количественного определения сульфат-ионов является гравиметрический, т. е. метод осаждения в виде сульфата бария и доведение образовавшегося осадка до постоянной массы методом высушивания в сушильной печи при температуре 120°C. Параллельно проводится осаждение сульфат-ионов в холостой пробе. Этот способ широко применяется как в исследовательских, так и в производственных лабораториях: он точен, надежен, чувствителен при большом содержании определяемого компонента. Однако недостатком этого способа является его трудоемкость, так как требуется продолжительное время (около 6 часов) для практически полного осаждения, доведения до постоянной массы осадка и использование раствора сравнения (холостой пробы) [2].

Другой вариант весового метода заключается в центрифугировании осадка сульфата бария, образу-

ющегося при проведении анализа. Этот метод позволяет довольно быстро (около 20 минут) определить содержание сульфатов, но требует наличия специально изготовленных пробирок, предварительно тарированных по растворам с известной концентрацией ионов SO_4^{2-} .

Весовой метод, как правило, даёт завышенные результаты, т. к. наряду с сульфатом бария осаждаются хроматы бария.

Вторым методом определения является вольтамперометрический. Сущность которого заключается в том, что величина пика на вольтамперной кривой ток-потенциал характеризует суммарное содержание анионов в растворе. Это очень точный и быстрый метод количественного контроля анионов в электролите хромирования, позволяющий за 5 минут получать результат с ошибкой, не превышающей 5%. Следует отметить, что присутствие в растворе кроме сульфат-ионов других анионов (кремнефторидов, фторидов, хлоридов и др.) будет вносить вклад в величину пика тока на вольтамперной кривой, т. е. увеличивать его [3]. Этот метод требует наличия специального прибора.

Методы титрования и фотометрические, традиционно используемые для определения сульфат-ионов в воде и различных материалах, не находят применения в случае электролитов хромирования из-за его интенсивной окраски, которая мешает определить точку конца титрования и изменение оптической плотности.

Концентрация сульфат-ионов в электролите хромирования измерялась в химической лаборатории производства металлокорда №1 Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) БМЗ с использованием гравиметрического метода осаждения сульфат-иона в виде сульфата бария с последующим высушиванием и взвешиванием осадка.

С целью сокращения времени проведения испытаний лабораторией была проведена работа по разработке методики определения концентрации сульфат-ионов в электролите хромирования на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовали калий серноокислый марки х.ч., хромовый ангидрид марки ч.д.а, серную кислоту марки х.ч., стандартный образец состава стали углеродистой 05 кп (С1) марки ГСО 666–81П, аргон высшего сорта, дистиллированную воду по ГОСТ 6709–72.

Измерения проводили на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) IRIS Intrepid II XSP.

Принцип работы оптико-эмиссионного спектрометра с ИСП основан на измерении характеристического излучения, возникающего при введении распыленного раствора анализируемой пробы в плазму. ИСП является открытым источником света, возбуждение атомов и излучение ими спектральных линий происходит в плазменном потоке рабочего газа, в качестве которого используется аргон. Важной особенностью и преимуществом ИСП-источника является то, что вводимая в факел проба не оказывает заметного влияния на термодинамические параметры плазмы. Благодаря этому в ИСП в существенно меньшей степени проявляется, а иногда и вовсе отсутствуют, межэлементные и матричные влияния на величину аналитического сигнала аналитического элемента [4].

Для определения влияния на аналитический сигнал серы компонентов раствора хромирования готовили два типа растворов: раствор сульфат-ионов из калия серноокислого и раствор с добавлением растворов оксида хрома (VI) (массовой концентрации 300 г/дм³) и железа (массовой концентрации 10 г/дм³). Для проведения измерений пробу раствора хромирования разбавляли в 200 раз.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На первом этапе разработки методики был проведен выбор длины волны для измерений. Из библиотеки спектрометра выбрали две наиболее интенсивные длины волны: 180,731 нм (220000 имп/с) и 182,034 нм (140000 имп/с). Приготовили растворы с содержанием сульфат-ионов 10 мг/дм³, в один из которых добавили растворы оксида хрома (VI) и железа для имитации состава раствора хромирования и учета влияния его компонентов на аналитический сигнал. Полученные спектры приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рисунка, на длине волны 180,731 нм при добавлении компонентов раствора хромирования справа от аналитического сигнала серы появляется дополнительный аналитический сигнал, который может

повлиять на результат измерений при вычитании фона. При этом интенсивность сигнала серы на двух длинах волн отличается несущественно, и наличие добавок так же практически не сказывается на величине интенсивности. Поэтому для измерений в разрабатываемом методе была выбрана длина волны 182,034 нм.

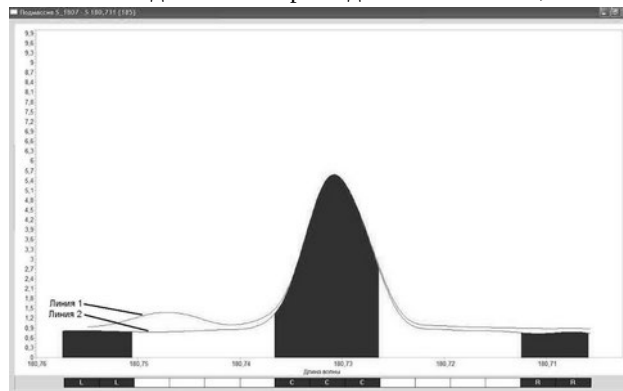


Рисунок 1. Спектры аналитических сигналов серы в растворах для длины волны 180,731 нм. Линией 1 обозначен аналитический сигнал пробы с добавлением хрома и железа, линией 2 – пробы без добавок.

Fig.1 Spectra of analytical signals of sulfur in solutions for a wavelength of 180.731 nm. Line 1 indicates the analytical signal of the sample with the addition of chromium and iron, line 2 – samples without additives.

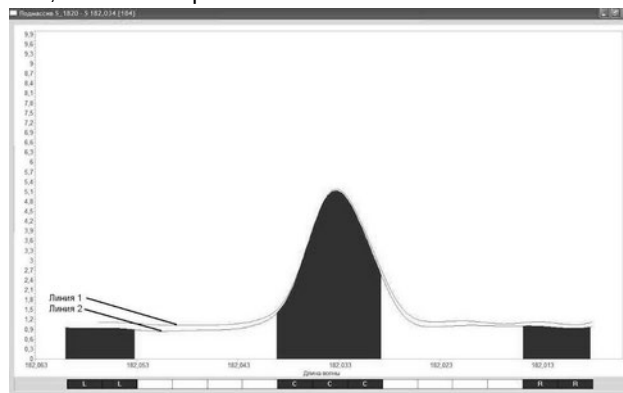


Рисунок 2. Спектры аналитических сигналов серы в растворах для длины волны 182,034 нм. Линией 1 обозначен аналитический сигнал пробы с добавлением хрома и железа, линией 2 – пробы без добавок.

Fig.2 Spectra of analytical signals of sulfur in solutions for a wavelength of 182.034 nm. Line 1 indicates the analytical signal of the sample with the addition of chromium and iron, line 2 - samples without additives.

Далее определение концентрации сульфат-ионов в электролите хромирования на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой проводили по следующей схеме:

1. Отбор точного объёма раствора электролита и его разбавление до необходимой для измерений концентрации.

2. Измерение раствора известной концентрации сульфат-ионов на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой с автоматическим построением градуировочной кривой зависимости содержания сульфат-ионов от интенсивности излучения атомов серы. В предлагаемой методике градуировку проводили по точкам с концентрацией 5,0; 10,0; 20,0; 50,0 мг/дм³ сульфатов (SO₄²⁻). В градуировочные растворы в качестве фона добавляли растворы оксида хрома (VI) (массовой концентрации 300 г/дм³) и железа (массовой концентрации 10 г/дм³). В качестве холостой пробы использовали фоновый раствор, содержащий 300 г/дм³ оксида хрома (VI) и 10 г/дм³ железа. Получили градуировочную прямую (рис. 3).

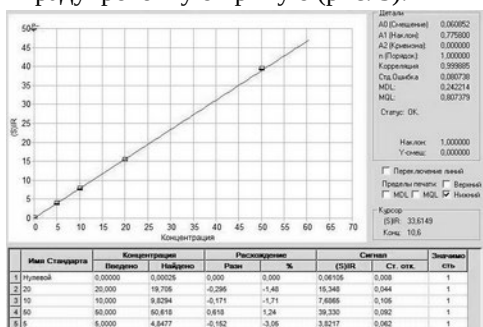


Рисунок 3. График зависимости массовой концентрации сульфат-ионов от интенсивности излучения атомов серы.

Fig. 3 Graph of the dependence of the mass concentration of sulphate-ions on the intensity of radiation of sulfur atoms.

Зависимость линейная. Коэффициент корреляции близок к единице.

3. Измерение концентрации сульфат-ионов в разбавленном растворе анализируемой пробы.

Спектр аналитического сигнала на длине волны 182,034 нм при измерении раствора электролита хромирования, отобранного из рабочей ванны приведён на рис. 4.

Посторонних спектральных наложений нет. Присутствующие в растворе хромирования компоненты не оказывают существенного влияния на аналитическую линию серы 182,034 нм.

Весь процесс измерений занимает 15–20 минут.

Затем провели эксперимент для расчета показателей точности и расширенной неопределенности метода.

Данные о точности были получены из эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725–2, в который

были вовлечены 10 групп, исследовавших 3 уровня и выполнивших по 2 измерения каждая. Под «группой» подразумевается сочетание факторов: персонал, выполняющий измерения, калибровка оборудования и время. Для эксперимента использовались растворы хромирования массовой концентрацией сульфат-ионов около 0,80; 1,50 и 4,00 г/дм³.

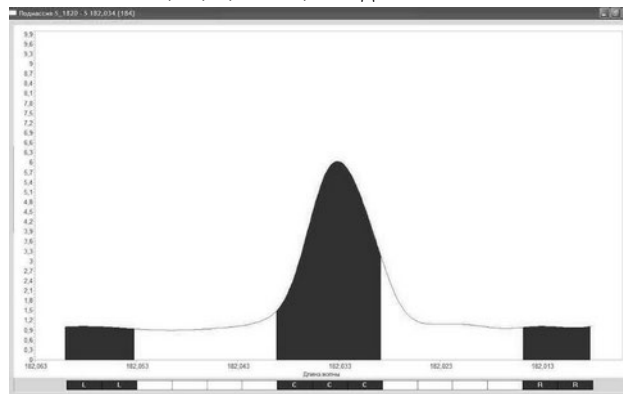


Рисунок 4. Спектр аналитического сигнала на длине волны 182,034 нм для раствора электролита хромирования.

Fig.4 Spectrum of the analytical signal at a wavelength of 182,034 nm for a chromium plating electrolyte solution.

Показатели точности и расширенную неопределенность результатов измерений для метода рассчитали в соответствии ISO 5725–2 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений». Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, расширенная неопределенность результатов измерений составляет:

- для диапазона от 0,50 до 1,00 г/дм³ включительно – 3–6%;
- для диапазона свыше 1,00 до 2,50 г/дм³ включительно – 2–5%;
- для диапазона свыше 2,5 до 5,00 г/дм³ включительно – 1,2–2,4%.

Заклучение

В химической лаборатории производства металлокорда №1 ЦЗЛ разработан метод определения концентрации сульфат-ионов в электролите хромирования в диапазоне концентраций от 0,50 до 5,00 г/дм³ на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

Метод позволяет в несколько раз сократить время проведения испытаний по сравнению с гравиметрическим методом. А так же отличается простой пробоподготовкой и высокой точностью измерений.

Таблица 1. Показатели прецизионности, пределы повторяемости и воспроизводимости, расширенная неопределенность результатов измерений.

Table 1. Precision indicators, repeatability and reproducibility limits, expanded uncertainty of measurement results

Диапазон измерений, г/дм ³	Стандартное отклонение повторяемости S_r , г/дм ³	Предел повторяемости r , г/дм ³	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , г/дм ³	Предел воспроизводимости R , г/дм ³	Расширенная неопределенность результатов измерений $U(X)$, г/дм ³
Measurement range, g/dm ³	Standard Deviation of Repeatability S_r , g/dm ³	Repeatability limit r , g/dm ³	Standard Deviation of Reproducibility S_R , g/dm ³	Reproducibility limit R , g/dm ³	Expanded uncertainty of measurement results $U(X)$, g/dm ³
от 0,50 до 1,00 включительно from 0,50 to 1,00 inclusive	0,012	0,03	0,014	0,04	0,03
свыше 1,00 до 2,50 включительно over 1,00 to 2,50 inclusive	0,016	0,04	0,022	0,06	0,05
свыше 2,5 до 5,00 включительно over 2,5 to 5,00 inclusive	0,018	0,05	0,025	0,07	0,06

Литература

1. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Москва. : «Техносфера», 2006. 220 с.
2. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. Справочник / М. : Машиностроение, 1978. 192 с.
3. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование / М. : Глобус, 2007. 191 с.
4. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа / Изд-во С-Петербург. ун-та, 2000. 200 с.

Сведения об авторах:

Труханович Татьяна Юрьевна – начальник химической лаборатории производства металлокорда №1 центральной заводской лаборатории, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», тел. +375-2334-54879, +375-2334-54538, hlmk.czl@bmz.gomel.by

Для цитирования

Труханович Т. Ю. Определение содержания сульфатов в электролите хромирования методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2023. Т. 31, № 3–4. С. 11–15.
DOI: 10.47188/0869-5326_2023_31_3-4_11

Literature

1. Gamburg Yu.D. Galvanic coatings. Application guide / Moscow. : “Technosphere”, 2006. p. 220.
2. Kotik F.I. Accelerated control of electrolytes, solutions and liquid melts. Reference book / M.: Machine building, 1978. p. 192.
3. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. Electrolytic chromium plating / M. : Globus, 2007. p. 191.
4. Drobyshev A.I. Fundamentals of Atomic Spectral Analysis / St. Petersburg Publishing House. un-ta, 2000. p.200.

About the author:

Tatyana Yuryevna Trukhanovich – Head of Chemical Laboratory for Steel Cord Production No. 1, "BSW–management company “ BMC”, тел. +375-2334-54879, +375-2334-54538, hlmk.czl@bmz.gomel.by

For citation

Trukhanovich T. Yu. Determination of sulphate content in chromium plating electrolyte by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Electroplating & surface treatment*. 2023, vol. 31, no. 3–4, pp. 11–15.
DOI: 10.47188/0869-5326_2023_31_3-4_11