

Application Bulletin

D'intérêt pour: Métaux, traitements de surface

A 10

Analyse potentiométrique des bains pour l'oxydation anodique

Résumé

Ce bulletin décrit des méthodes de titrage potentiométrique relatives au contrôle des bains pour l'oxydation anodique à l'acide sulfurique et à l'acide chromique. À côté des composants principaux, tels que l'aluminium, l'acide sulfurique et l'acide chromique, le chlorure, l'acide oxalique et le sulfate sont aussi déterminés.

Appareils

- Titrino SET/MET 702, Titrino DMS 716, Titrino GP 736, Titrino GPD 751 ou Titrino DMP 785 ou Titroprocesseur 726 ou 796 avec Dosino 700 ou Dosimate 685
- Agitateur magnétique 2.728.0040

Les accessoires nécessaires sont donnés avec les différents bains.

1. Bain pour l'oxydation anodique à l'acide sulfurique

Accessoires

- Unités interchangeables 6.3014.223 (pour la soude caustique éventuellement avec flacon à réactif 6.1608.040 en polyéthylène)
- LL électrode de verre pH combinée 6.0222.100 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'une couche d'Ag₂S
- Titrode Pt 6.0431.100

Réactifs

- Réactif de titrage: soude caustique, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Réactif de titrage: solution de nitrate d'argent, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Réactif de titrage: solution de permanganate de potassium, $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L (0,1 N)}$
- Acide sulfurique, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$
- Sulfate de manganèse(II) monohydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.a.

Analyse**a) Détermination de l'acide sulfurique et de l'aluminium**

Verser environ 50 mL d'eau distillée dans un bécher en verre et ajouter 2,0 mL de l'échantillon de bain. Titrer avec $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ au-delà du deuxième point d'équivalence utilisant l'électrode de verre pH combinée.

Calcul

Le premier point d'équivalence correspond à la teneur en H_2SO_4 , la différence entre le deuxième et le premier point d'équivalence à la teneur en aluminium.

1 mL de $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ correspond à 49,04 mg H_2SO_4 ou 8,994 mg Al^{3+}

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\% \text{Al}^{3+} = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

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 = 49,04

C02 = 8,994

C03 = 0,1 (facteur de conversion pour %)

b) Détermination du chlorure

Diluer 50,0 mL de l'échantillon de bain avec environ 50 mL d'eau distillée dans un bécher en verre et titrer avec $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ utilisant la Titrode Ag recouverte d'une couche d' Ag_2S .

Calcul

1 mL de $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à 3,545 mg Cl^-

$$\% \text{Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 50,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 3,545

C02 = 0,1 (facteur de conversion pour %)

c) Détermination de l'acide oxalique

Pipetter 50,0 mL de l'échantillon de bain dans un bécher en verre, ajouter 10 mL de $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ et environ 0,5 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et titrer avec $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$ utilisant la Titrode Pt.

Calcul

1 mL de $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L}$ correspond à 4,502 mg d'acide oxalique

% acide oxalique = $\text{EP1} \cdot \text{C01} \cdot \text{C02} / \text{C00}$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 50,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 4,502

C02 = 0,1 (facteur de conversion pour %)

2. Bain pour l'oxydation anodique à l'acide chromique

Accessoires

- Unités interchangeables 6.3014.223
- Titrode Pt 6.0431.100 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'une couche d'Ag₂S
- Pointe d'électrode en W 6.1248.050 avec tige d'électrode 6.1241.030 et câble d'électrode 6.2114.000 ainsi que pointe d'électrode en Pt 6.1248.000 avec tige d'électrode 6.1241.030 et câble d'électrode 6.2106.020

Réactifs

- Réactif de titrage: solution de thiosulfate de sodium, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Acide sulfurique, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$
- Iodure de potassium, p.a.
- Éthanol
- Réactif de titrage: solution de nitrate d'argent, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$
- Solution de chlorure de baryum, $c(\text{BaCl}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$:
Dissoudre 12,214 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ et compléter à 1 L.
- Réactif de titrage: $c(\text{EGTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$:
Dissoudre 19,02 g d'acide éthylèneglycol-bis-(2-aminoéthyl)-tétraacétique dans 250 mL de $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ et, après refroidissement, compléter à 1 L avec de l'eau distillée.
- Solution tampon pH = 10,5:
Dissoudre 10 g de NH_4Cl et 60 mL de $w(\text{NH}_3) = 25\%$ dans de l'eau distillée et compléter à 1 L.
- Échangeur de cations fortement acide (p.ex. Dowex 50)

Analyse**a) Détermination de l'acide chromique**

Pipetter 10,0 mL de l'échantillon de bain dans un ballon gradué de 100 mL, compléter à la marque avec de l'eau distillée et mélanger bien. Pipetter 2,0 mL de cette dilution (correspondant à 0,2 mL de l'échantillon original) dans un bécher en verre, ajouter 40 mL d'eau distillée, 1 mL de $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ et environ 1 g d'iodure de potassium et titrer avec $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ utilisant la Titrode Pt.

Calcul

1 mL de $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ correspond à 3,333 mg CrO_3

$$\% \text{CrO}_3 = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

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

C01 = 3,333

C02 = 0,1 (facteur de conversion pour %)

b) Détermination du chlorure

Pipetter 5,0 mL de l'échantillon de bain dans un bécher en verre. Ajouter 20 mL d'eau distillée, 20 mL d'éthanol et 1 mL de $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ et faire bouillir pendant 5 min, afin de réduire tout Cr(VI) à Cr(III) (travailler sous la hotte!). Après refroidissement, titrer avec $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utilisant la Titrode Ag recouverte d'une couche d' Ag_2S .

Calcul

1 mL de $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ correspond à 0,355 mg Cl^- ou 0,5844 mg NaCl

$$\text{mg/L Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\text{mg/L NaCl} = \text{EP1} * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

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

C01 = 0,355

C02 = 0,5844

C03 = 1000 (facteur de conversion en mL/L)

c) Détermination du sulfate

Pipetter 1,0 mL de l'échantillon de bain dans un bécher en verre. Ajouter 20 mL d'eau distillée, 20 mL d'éthanol et 1 mL d'HCl concentré et faire bouillir pendant 5 min, afin de réduire tout Cr(VI) à Cr(III) (travailler sous la hotte!). Après refroidissement, percoler à travers une colonne échangeuse de cations dans un ballon gradué de 100 mL, rincer bien avec de l'eau distillée, compléter à la marque et mélanger.

Pipetter 20 ... 50 mL de la solution de bain ainsi préparée (correspondant à 0,2 ... 0,5 mL de l'échantillon original) dans un bécher en verre, ajouter 5,00 mL de $c(\text{BaCl}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ et laisser réagir pendant 3 min sous agitation. Ajouter ensuite 10 mL de solution tampon $\text{pH} = 10,5$ et titrer l'excès de Ba^{2+} en retour avec $c(\text{EGTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ utilisant les électrodes de W et de Pt (mode MET).

Calcul

1 mL de $c(\text{EGTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ correspond à 4,803 mg SO_4^{2-} ou 4,904 mg H_2SO_4

$$\text{g/L SO}_4^{2-} = (\text{C30} - \text{EP1}) * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{g/L H}_2\text{SO}_4 = (\text{C30} - \text{EP1}) * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 0,2 ... 0,5 (volume d'échantillon utilisé en mL échantillon original)

C01 = 4,803

C02 = 4,904

C30 = 5,00 [volume de $c(\text{BaCl}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ ajouté en mL]

Littérature

- Metrohm Application Bulletin No. 130
Titrages du chlorure à indication potentiométrique
Metrohm SA, Herisau.
- Metrohm Application Bulletin No. 140
Détermination analytique du sulfate
Metrohm SA, Herisau.
- P. W. Wild
Moderne Analysen für die Galvanotechnik
Eugen Leuze Verlag, Saulgau, 1972.

Figures

```
'fr
785 DMP Titrimo           02287  785.0010
user                      th
date 2000-02-07         time 16:32      5
card label:             785
U(init)                 322 mV MET U      AB89 a
smp1 size                2.00 ml
EP1                      4.203 ml          222 mV
EP2                      6.995 ml          19 mV
EP3                      8.684 ml         -218 mV
H2SO4                   10.31 %
Al                       1.26 %
stop V reached
=====
```

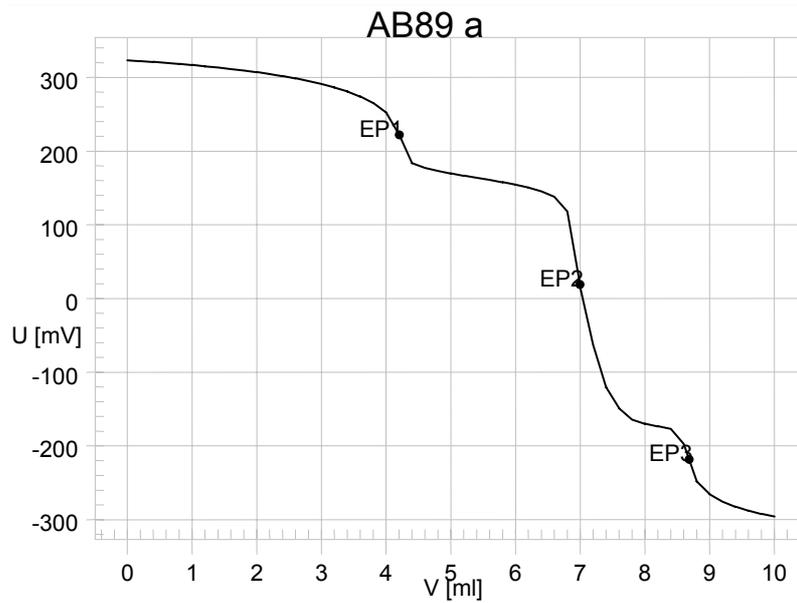


Fig. 1: Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination de l'acide sulfurique et de l'aluminium dans un bain pour l'oxydation anodique.

```

'pa
785 DMP Titrino          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 09:29      6
MET U                  AB89 c
parameters
>titration parameters
V step                 0.1 ml
dos.rate              max. ml/min
signal drift          40 mV/min
equilibr.time         28 s
start V:              OFF
pause                 30 s
meas.input:           1
temperature           25.0 °C
>stop conditions
stop V:               abs.
stop V                3 ml
stop U                OFF mV
stop EP               9
filling rate          max. ml/min
>statistics
status:              OFF
>evaluation
EPC                  30 mV
EP recognition:      greatest
fix EP1 at U         OFF mV
pK/HNP:              OFF
>preselections
req.ident:           OFF
req.smpl size:       OFF
limit smpl size:     OFF
activate pulse:      OFF
=====
    
```

Fig. 2: Réglage des paramètres pour la détermination de l'acide oxalique.

```

'fr
785 DMP Titrino          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 09:29      6
card label:            785
U(init)                -134 mV MET U    AB89 c
smpl size              50.0 ml
EP1                    1.762 ml        -563 mV
Oxalic a               0.0159 %
stop V reached
=====
    
```

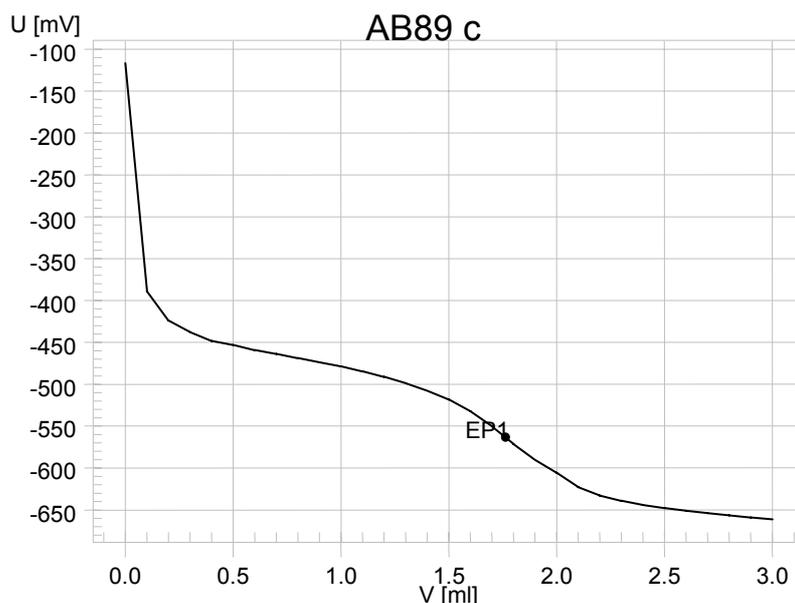


Fig. 3: Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination de l'acide oxalique dans un bain pour l'oxydation anodique.

```

'pa
785 DMP Titrino          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 11:46    13
MET U                   AB89 A
parameters
>titration parameters
V step                  0.1 ml
dos.rate                max. ml/min
signal drift           30 mV/min
equilibr.time          32 s
start V:                OFF
pause                  0 s
meas.input:            1
temperature             25.0 °C
>stop conditions
stop V:                 abs.
stop V                  11 ml
stop U                  OFF mV
stop EP                 9
filling rate           max. ml/min
>statistics
status:                 OFF
>evaluation
EPC                     30 mV
EP recognition:         greatest
fix EP1 at U           OFF mV
pK/HNP:                 OFF
>preselections
req.ident:              OFF
req.smpl size:          OFF
limit smpl size:        OFF
activate pulse:         OFF
=====
    
```

Fig. 4: Réglage des paramètres pour la détermination de l'acide chromique.

```

'fr
785 DMP Titrino          02287  785.0010
user                    th
date 2000-02-08        time 11:46    13
card label:             785
U(init)                 9 mV MET U    AB89 A
smpl size                0.20 ml
EP1                      8.883 ml    159 mV
CrO3                    14.80 %
stop V reached
=====
    
```

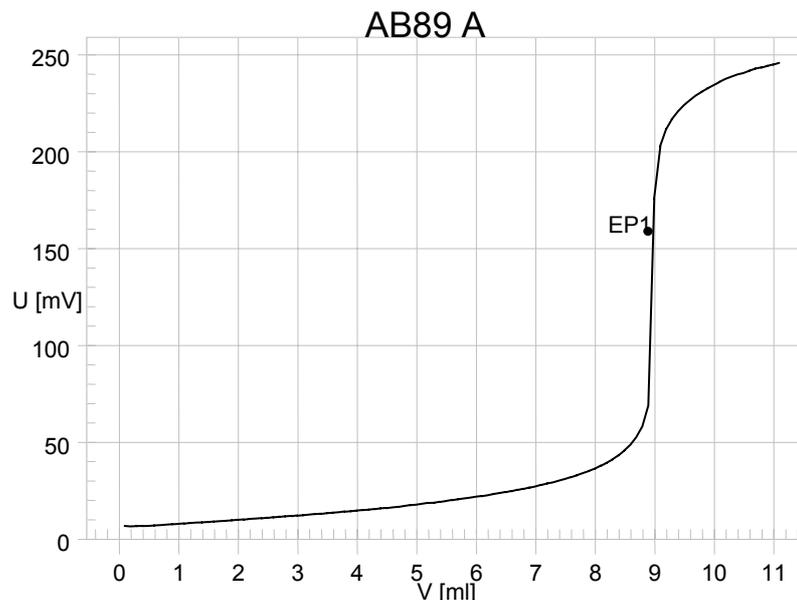


Fig. 5: Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination de l'acide chromique dans un bain pour l'oxydation anodique.

```
'pa
785 DMP Titrino      02287  785.0010
user                th
date 2000-02-09    time 14:29      7
MET U              AB89 C
parameters
>titration parameters
V step             0.05 ml
dos.rate           max. ml/min
signal drift       50 mV/min
equilibr.time      26 s
start V:           OFF
pause              30 s
meas.input:        1
temperature        25.0 °C
>stop conditions
stop V:            abs.
stop V             6 ml
stop U             OFF mV
stop EP            9
filling rate       max. ml/min
>statistics
status:            OFF
>evaluation
EPC                10 mV
EP recognition:    greatest
fix EP1 at U      OFF mV
pK/HNP:           OFF
>preselections
req.ident:         OFF
req.smpl size:    OFF
limit smpl size:  OFF
activate pulse:   OFF
=====
```

Fig. 6: Réglage des paramètres pour la détermination du sulfate.

```
'fr
785 DMP Titrino      02287  785.0010
user                th
date 2000-02-09    time 14:29      7
card label:        785
U(init)            380 mV MET U    AB89 C
smpl size          0.2 ml
EP1                4.846 ml        397 mV
SO4 2-             9.99 g/l
H2SO4              10.20 g/l
stop V reached
=====
```

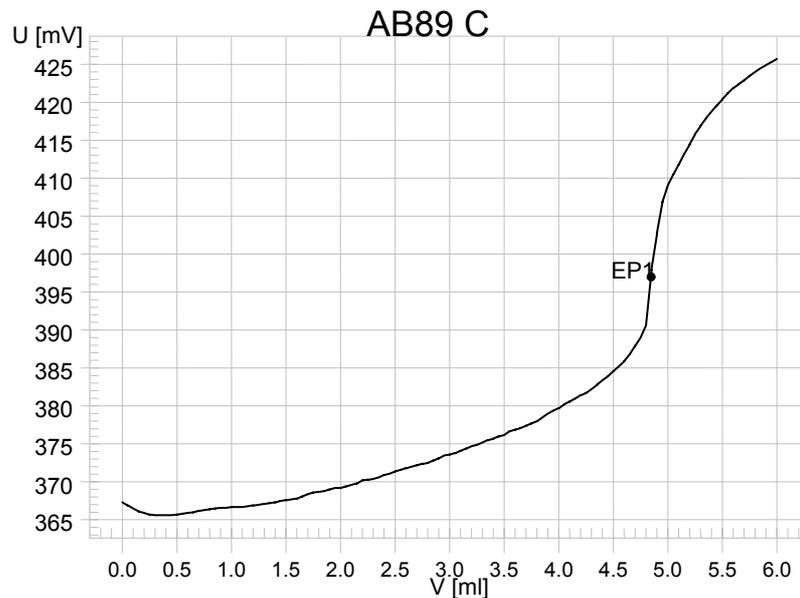


Fig. 7: Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination du sulfate dans un bain pour l'oxydation anodique.