

永停滴定法测定电镀铬溶液中铬含量

适用仪器：电位滴定仪（带永停滴定功能）

发布日期：2026.09.10

1 前言

为满足航空、汽车及机械制造领域对镀层质量的严苛要求，需准确控制电镀铬溶液中六价铬（ CrO_3 ）及三价铬（ Cr_2O_3 ）的含量。六价铬是镀液主盐，直接影响分散能力与电流效率；三价铬作为副产物，含量过高将导致镀层发暗、脆性增加或覆盖能力下降。

现行航空工业标准 HB/Z 5091.1-1999 和 HB/Z 5091.2-1999 均采用电位滴定法测定。三氧化铬以硫酸亚铁铵标准溶液直接滴定六价铬；三氧化二铬则需先将三价铬氧化为六价铬后滴定总铬，通过差减法求得。然而该方法在实际应用中存在电极钝化、终点突跃不明显及批量测定效率偏低等问题，有色基体及悬浮颗粒易污染电极表面，导致电位响应滞后，重复性不佳。

本方案在标准方法基础上，将终点判定方式改进为永停滴定法，通过一对铂电极施加微小电压，监测滴定过程中电流的突变来确定终点。改进后的方法不受电极钝化和溶液基体颜色的干扰，终点识别准确度高、重复性好，适用于电镀铬溶液这一复杂有色体系的自动化批量检测。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

电位滴定仪（带永停滴定功能），双铂电极，分析天平，量筒、容量瓶等玻璃器皿。



图 1 电位滴定仪外观图

2.2 试剂

硫酸（1+1）；硫酸亚铁铵标准滴定溶液（ $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1\text{mol/L}$ ，配制和标定按 HB/Z5083 进行）；过硫酸铵（固体）；硫酸锰溶液（10g/L）；硝酸银溶液（10g/L）；盐酸（1+3）。

3 实验方法

3.1 试样制备

3.1.1 六价铬（三氧化铬）

(1) 取 5.00mL 试验溶液置于 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

(2) 取 2.00mL (1) 中的溶液置于已放入磁力搅拌子的 150mL 玻璃烧杯中，加水 80 mL，硫酸 (1+1) 溶液 5.00 mL。

3.1.2 总铬

(1) 取 5.00mL 试验溶液置于 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

(2) 取 2.00mL (1) 中的溶液置于 250mL 烧杯中，加硫酸锰溶液 2 滴，水 100 mL，硫酸 (1+1) 溶液 5 mL、硝酸银溶液 10 mL、过硫酸铵 2g。全部溶解摇匀后，加热煮沸至紫红色出现，且煮沸至冒大气泡 2min 左右。加盐酸 (1+3) 5 mL，煮沸至紫红色消失为止，冷却至室温。

注：3.1.2 中第 (2) 步将反应容器由国标规定的 200mL 烧杯更换为 250mL 烧杯，目的在于增大溶液沸腾时的上方空间，有效降低爆沸风险，确保加热过程平稳安全。



图 2 样品实物及试样制备过程图

3.2 样品测定

3.2.1 六价铬（三氧化铬）样品测定

仪器设定好参数（参数设置见 3.3），做好滴定前的所有准备工作，将按 3.1.1 制备好的六价铬样品溶液（即 150mL 玻璃烧杯中的全部溶液）置于电位滴定仪上，插入双铂电极，用标定过的硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行滴定，仪器自动监测电流变化并判定终点，记录消耗体积 V_1 。

3.2.2 总铬样品测定

将按 3.1.2 制备好的总铬样品溶液（即 250mL 烧杯中的溶液）冷却至室温后，全部转移至已放入磁力搅拌子的 150mL 烧杯中，并用少量水冲洗，洗液一并转入 150mL 烧杯中，确保转移完全。将 150mL 烧杯置于电位滴定仪上，插入双铂电极，设定好参数，启动搅拌。用标定过的硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行滴定，仪器自动监测电流变化并判定终点，记录消耗体积 V_2 。

注：为保证滴定结果的准确性，确保电极头能够完全浸没于液面以下。

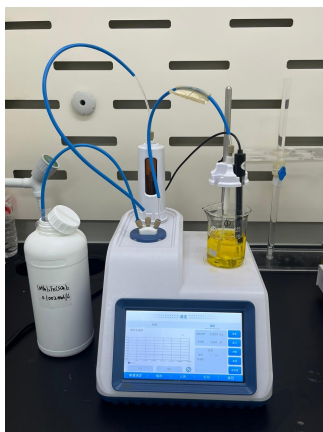


图 3 滴定过程图

3.3 永停滴定参数设置

参数项	建议设置	说明
电极类型	双铂电极	永停滴定专用电极
极化电压	30mV	通常为 10~200 mV
终点判据	电流突跃	仪器自动识别
滴定方式	等量	滴定类型决定
等量体积	0.02mL	兼顾滴定效率和精度
门限电流	0.5μA	终点指示电流
搅拌速度	中速	确保溶液均匀，避免气泡

4 结果与讨论

4.1 计算公式

六价铬计算公式：

$$\text{CrO}_3(\text{g/L}) = \frac{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \times V_1 \times 0.03333}{V_0} \times 1000$$

$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ —硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_1 —滴定终点时耗用硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 —滴定时试验溶液的体积，mL；

0.03333—与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=1.000$ mol/L 相当的以克表示的三氧化铬的质量。

三价铬计算公式：

$$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{g/L}) = \frac{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \times (V_2 - V_1) \times 0.02533}{V_0} \times 1000$$

$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ —硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_2 ——滴定终点时耗用硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；
 V_1 ——滴定三氧化铬（六价铬）至终点时耗用硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；
 V_0 ——滴定时试验溶液的体积，mL；
0.02533——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $[c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=1.000\text{ mol/L}]$ 相当的以克表示的三氧化二铬的质量。

4.2 测试结果

硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度 $c = 0.1002\text{mol/L}$

样品名称	测定项目	滴定体积 (mL)	氧化物形式 含量 (g/L)	离子形式 含量 (g/L)	平均值 (g/L)
电镀铬溶液-1	总铬	8.380	/	/	以氧化物形式计： 三氧化铬：276.3 三氧化二铬：2.5
	三氧化铬	8.280	276.52	六价：143.79	
	三氧化二铬	0.100	2.54	三价：1.74	
电镀铬溶液-2	总铬	8.360	/	/	以离子形式计： 六价铬：143.6 三价铬：1.7
	三氧化铬	8.260	275.86	六价：143.45	
	三氧化二铬	0.100	2.54	三价：1.74	
电镀铬溶液-3	总铬	8.380	/	/	
	三氧化铬	8.280	276.52	六价：143.79	
	三氧化二铬	0.100	2.54	三价：1.74	

注:1：表中数据为同一电镀铬溶液的三次平行滴定结果；
注 2：三氧化二铬（三价铬）的滴定体积为总铬滴定体积（ V_2 ）与六价铬滴定体积（ V_1 ）之差。其中总铬含量通过单独滴定总铬样品获得，三氧化二铬含量由总铬量减去六价铬量计算得到。



图 4 样品滴定曲线图

4.3 精密度（重复性）

同一样品在相同条件下测定三次，六价铬 RSD：0.14%，三价铬 RSD：<0.1%。

5 方案特点与优势

5.1 方法优势

终点判断客观：永停滴定法通过电流突跃自动判定终点，不受样品颜色和浊度的影响，彻底解决了电镀铬溶液等有色或浑浊样品目视终点判断困难的问题。

自动化程度高：仪器自动完成滴定、终点判断和体积记录，减少人为误差。

数据可追溯：完整记录滴定曲线与结果，满足质量管理体系对检测数据溯源性的要求。

5.2 关键操作要点

（1）滴定模式：本滴定体系为可逆电对滴定不可逆电对，终点前电流始终为零或微小负值，无法采用动态滴定模式。实验采用等量滴定（MET）模式，等量体积 0.02 mL，推挤等待 1000 ms，缓慢逼近终点。

（2）提速方法：若需加快滴定速度，可适当增加等量体积（如 0.05 mL）、减少推挤等待时间（如 500 ms）、通过预加体积先加入预计体积的 50%~70%后再缓慢滴定，或适当减少取样量（需同步调整计算公式）。

（3）稀释与酸度：取样后充分摇匀，确保代表性；硫酸（1+1）加入量为 5.00 mL，酸度不足将导致反应不完全、突跃不明显。

（4）试剂管理：硝酸银溶液需现用现配或避光保存；过硫酸铵应密封干燥保存；硫酸亚铁铵标准溶液临用前标定。

（5）加热时间：总铬试样加入盐酸后，紫红色消失应立即停止加热并迅速冷却，避免过度还原或蒸发影响结果。

6 结论

本方案采用永停滴定法测定电镀铬溶液中三价铬及六价铬的含量，在 HB/Z 5091.1-1999 和 HB/Z 5091.2-1999 标准方法的基础上，将终点判定方式优化为永停滴定法。经实验验证，以双铂电极为指示电极，在硫酸酸性介质中，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行滴定，通过电流突跃自动判定终点，操作简便、结果准确可靠，有效克服了电位滴定法在复杂基体中终点突跃不明显、电极钝化导致响应滞后以及批量测定效率偏低的不足。其中，三价铬的测定需以硝酸银为催化剂、过硫酸铵为氧化剂，将三价铬定量氧化为六价铬后，以差减法计算含量。方法适用于电镀铬溶液中三氧化铬（六价铬）及三氧化二铬（三价铬）含量的批量检测，可为电镀工艺质量控制提供可靠的数据支持。

7 参考文献

- [1] HB/Z 5091.1-1999 电镀铬溶液分析方法 电位滴定法测定三氧化铬的含量
- [2] HB/Z 5091.2-1999 电镀铬溶液分析方法 电位滴定法测定三氧化二铬的含量

本文档为通用技术方案，具体仪器操作请参考对应设备说明书。