

2004-02-28

Coulometric-Weighing Test Method and Its Application in Determination of Tin Coating Mass for Electrolytic Tinplate

Xiu-wen DONG

Recommended Citation

Xiu-wen DONG. Coulometric-Weighing Test Method and Its Application in Determination of Tin Coating Mass for Electrolytic Tinplate[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(1): 102-106.

DOI: 10.61558/2993-074X.1553

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss1/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2004)01-0102-05

库仑 - 称重法及其测量电镀锡板 镀层厚度的研究

董秀文^{1*}, 李 岩¹, 刘建国², 凌国伟²

(1. 辽宁出入境检验检疫局, 辽宁 大连 116001; 2. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

摘要: 建立并应用库仑 - 称重法测量电镀锡板镀层. 该法不需考虑库仑法中的电量、电流效率和电化当量等影响因素, 同时克服了称重法在判断溶解终点时的盲目性, 具有较高的精度, SD 小于 0.04 g/m^2 , RSD 不超过 0.36%.

关键词: 库仑 - 称重法; 镀层测定; 电镀锡板

中图分类号: O 657.12

文献标识码: A

称重法是广泛应用的镀层测量方法. 测量时, 将试样放入适当的溶液中, 使镀层或基体金属溶解, 根据溶解前后的质量变化确定镀层厚度, 并通过试样在溶液中逸出气体的剧烈程度判断溶解终点. 一般而言, 其溶解终点不好控制, 测量误差多在 5% 左右^[1]. 而库仑法则以恒定的电流使金属镀层发生阳极溶解, 当金属镀层完全溶解且露出基体金属或合金层时, 电解电位会发生跃变, 指示该测量已经到达终点. 对此, 镀层的厚度可根据溶解镀层所消耗的电量、溶解面积、金属镀层的电化当量、密度以及阳极溶解的电流效率, 按法拉第公式计算, 测量误差在 5% ~ 10% 之间^[2].

本文结合以上两方法的优点, 建立了库仑 - 称重法, 用于镀锡板的镀层测量. 步骤是, 先以库仑法溶解镀层, 由阳极溶解曲线的电位跃变判断终点, 然后根据试样(镀层)溶解前后的质量变化确定镀层的厚度, 结果令人满意. 经检索, 文献上尚无这种方法的报道.

1 实验

用库仑法阳极溶解镀层. 由于金属镀层、合金层和基体金属的电解电位不同, 当溶解进行到合金层或基体金属时, 电位会发生跃变, 指示溶解终点. 此时, 可根据已知的溶解面积, 按式(1)计算镀层单位面积的平均质量.

$$w = \frac{m_1 - m_2}{s} \quad (1)$$

式中: w — 单位面积上镀层的平均质量 (g/m^2); m_1 — 镀层溶解前的试样质量 (g); m_2 — 镀层溶解后的试样质量 (g); s — 试样的溶解面积 (m^2).

收稿日期: 2003-06-16, 修订日期: 2003-09-15

* 通讯联系人, Tel: (86-411) 2729937; E-mail: lndldl-cn@sina.com

试验使用电镀锡板,镀锡层的公称厚度为 5.6/5.6、8.4/8.4 和 5.6/8.4(g/m^2)。用 ZD-B 库仑仪^[3]溶解镀层并记录阳极溶解曲线。试样的溶解直径为 57 mm。电解液为 10% 盐酸溶液^[4],电解电流为 150 mA。

试样经用丙酮清洗,吹干后称重,精确至 0.000 1 g。开始溶解镀层,待阳极溶解曲线指示到达终点时,取出试样,清洗、脱水、吹干后,再次称量质量。

2 结果与分析

2.1 阳极溶解曲线

图 1 是 5.6/5.6 镀锡板试样在 10% 盐酸中的阳极溶解曲线。A、B 分别为同一试样的两个测试面。如图可见,电位随时间的变化出现 2 次跃变,a 点之前是溶解纯锡层的时间,a 到 b 是溶解合金层的时间。b 点之后镀层已溶解完毕,到达基体金属。为了便于判断终点,可在 b 点左右两侧沿曲线部分各作 1 条切线,两切线的交点即为该镀层的溶解终点^[5]。

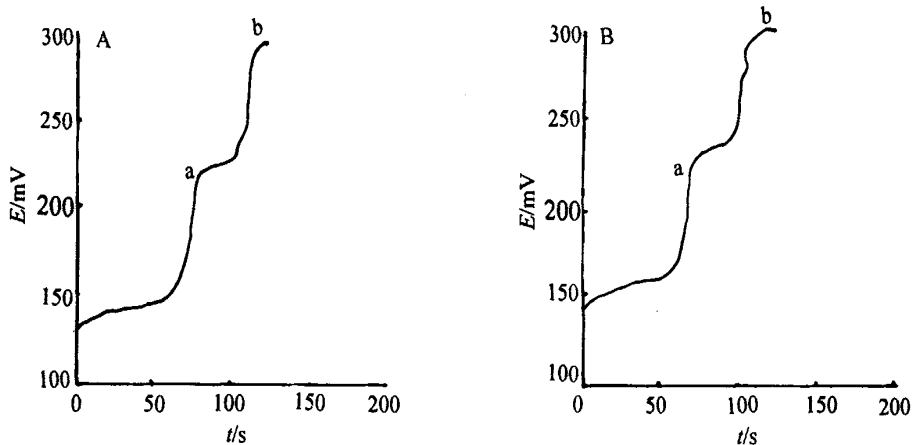


图 1 5.6/5.6 镀锡板在 10% 盐酸中的阳极溶解曲线

Fig. 1 Anodic dissolution curves of 5.6/5.6 electrolytic tinplate in 10% hydrochloric acid

2.2 精密度试验

表 1 列出以上实验测定结果。如表,SD 小于 $0.04 \text{ g}/\text{m}^2$,RSD 不超过 0.36%,极差不大于 $0.10 \text{ g}/\text{m}^2$,充分说明本测试法优于单独的称重法或库仑法。

表 1 库仑-称重法测定电镀锡板镀层厚度精密度

Tab. 1 Precision of the coulometric-weighting method for determination of electrolytic tinplate

Sample	Tin coating mass/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Average value/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Error/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	SD/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	RSD(%)
1	6.02 6.02 6.06 6.06 6.06	6.04	0.04	0.02	0.36
2	9.40 9.40 9.36 9.36 9.36	9.38	0.04	0.02	0.23
3	11.20 11.30 11.25 11.25 11.28	11.26	0.10	0.04	0.34

2.3 电解液的影响

图 2 为 5.6/5.6 镀锡板在 5% 盐酸中的阳极溶解曲线. 对照图 1, 当盐酸酸度从 10% 降为 5% 时, 阳极溶解曲线的形状明显改变, 起始电位升高, 纯锡层溶解结束的电位跃变特征消失, 已分辨不出纯锡层和合金层, 但从表 2 可以看到, 镀层质量并没有太大变化.

表 2 盐酸浓度对电镀锡板镀层厚度测定的影响

Tab. 2 Influence of HCl concentration on the determination of coating mass of electrolytic tinplate

Sample	Tin coating mass/ g · m ⁻²	
	10 % HCl	5 % HCl
1	6.27	6.27
2	6.19	6.17
3	6.19	6.19

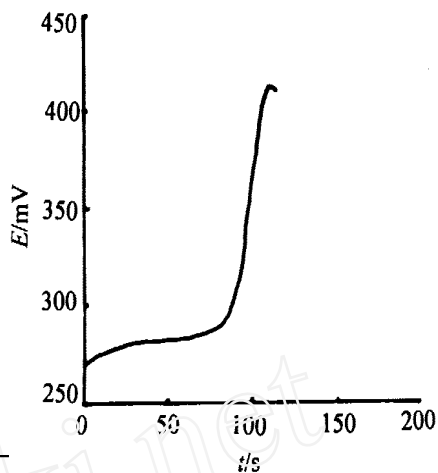


图 2 5.6/5.6 镀锡板在 5% 盐酸中的阳极溶解曲线

Fig. 2 Anodic dissolution curve of 5.6/5.6 electrolytic tinplate in 5% hydrochloric acid

为探明电解液中锡离子的存在是否干扰测定, 进行如下实验: 先将 11.2/11.2 镀锡板在 10% HCl 中分别溶解 50 次和 100 次后, 再用该溶液溶解 5.6/8.4 镀锡板进行测定镀层厚度. 结果如表 3 所列. 可以看出, 电解液中大量锡离子的存在并不明显干扰测定, 说明库仑 - 称重法是非常稳定的.

表 3 电解液使用次数对电镀锡板镀层测定结果的影响

Tab. 3 Influence of electrolyte's using times on the determination of coating mass of electrolytic tinplate

Electrolyte	Side	Tin coating mass/ g · m ⁻²			
		Test results			Average value
10 % HCl fresh electrolyte	5.6/8.4	6.03	6.00	6.03	6.02
		9.22	9.18	9.19	
Electrolyte used 50 times	5.6/8.4	6.04	5.98	5.98	6.00
		9.17	9.26	9.17	
Electrolyte used 100 times	5.6/8.4	6.02	5.99	5.98	6.00
		9.17	9.19	9.20	

2.4 对比试验

表 4 对比了本法与碘量法等其他试验方法的测定结果, 如表所见, 各法之间均非常接近.

表 4 电镀锡板镀层厚度不同方法对比测定结果

Tab.4 Comparisons of the determination between some of different test method/g cm⁻²

Tin coating mass/ g. m ⁻²						
A			B		C	
This method	Iodine method	Coulometric method	This method	Weight method	This method	Coulometric method
5.55	5.58	5.53	5.55	5.61	12.18	12.16
8.14	8.22	8.24	8.14	8.17	12.19	12.19
8.37	8.38	8.44	8.37	8.34	12.22	12.23
13.20	13.30	13.29	13.20	13.14	12.09	12.13

2.5 误差分析

实验中,若使用圆形试样,再根据误差传播律^[6]并考虑到称重的精度很高,则测量的相对误差便可表示为:

$$\frac{-w}{w} = \frac{2-D}{D} \times 100\% \quad (2)$$

式中, D 为圆形试样的直径.容易看出, D 对测量相对误差的影响甚大.例如,对 $D=20$ mm的试样,当 $D=0.1$ mm时, $\frac{-w}{w}$ 达10%,所以,必须准确控制试样的测量面积.

关于溶解时间,由于阳极溶解过程是在很低的电压下和适当的电解液中实现的,研究表明,镀锡层溶解完毕,基体不会被继续腐蚀^[7].所以,溶解过程只要保证阳极溶解曲线超过溶解终点即可.

3 结 论

用库仑法溶解镀层,通过电位跃变判断终点,只需考虑试样质量、溶解面积和溶解时间,避开了电量、电流效率和电化当量等因素的影响,克服了称重法在判断终点时的盲目性.该法精度高、重现性好,干扰少,是一种精确的镀层测量方法.应用该法对电镀锡板测试结果:SD 小于 0.04 g/m²,RSD 不超过 0.36%.

Coulometric-Weighing Test Method and Its Application in Determination of Tin Coating Mass for Electrolytic Tinplate

DONG Xiu-wen^{1*}, LI Yan¹, LIU Jian-guo², LIN Guo-wei²

(1. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China,

2. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

Abstract: The coulometric-weighing test method was established and applied to determine the

tin coating mass for electrolytic timplate. The effects of electric quantity , the current efficiency and the electrochemical equivalent in the coulometric test method were overcome. the inaccuracy in the determination of final point at the anodic dissolution curve in the weighing method was avoided when applied to the electrolytic timplate , higher accuracy was obtained , the SD is less than 0.04 g/m^2 ,RSD is as small as 0.36 %.

Key words : Coulometric-weighting test method , Coating mass determination , Electrolytic timplate

References :

- [1] Song Zhi-di. Coating Thickness Measurement Technology [M]. Beijing: Press of Water Resources and Electric Power , 1992.
- [2] Li Guo-ying. Surface Engineering Handbook[M]. Beijing: China Machine Press , 2001.
- [3] Dong Xiu-wen , Lin Guo-wei , Liu Jian-guo , et al. Intelligent timplate coating mass analyzer[P]. China : ZL01 2 72056. 9 , 2002-11-20.
- [4] JIS G3303-1987 , Timplate and Blackplate[S].
- [5] ASTM A630-1998 ,Standard Test Methods for Determination of Tin Coating Weights for Electrolytic Tin Plate[S].
- [6] Song Ming-sun. Uncertainty in Measurement and Its Practice[M]. Beijing: China Metrological Press , 2000.
- [7] GB/ T4955-1997 , Metallic Coatings Measurement-Coulometric Method by Anodic Dissolution[S]. Beijing: Standards Press of China.