

Bagni di cromatura

I bagni galvanici di cromatura sono essenzialmente costituiti da una soluzione di circa 250 g/l di CrO_3 in H_2SO_4 all'1-2%.

Le impurezze di interesse analitico che si vanno via via accumulando durante la vita di un bagno sono dovute a Ferro, Piombo e Rame.

Il ferro si accumula nei bagni nella prima fase del processo di cromatura e anche in seguito ad un attacco anodico iniziale che viene effettuato per attivare la superficie dei pezzi. In genere si considera accettabile una concentrazione di ferro di 7-8 g/l, mentre a 15-20 g/l la cromatura risulta opacizzata.

Il piombo si forma in seguito alla corrosione degli anodi. In genere precipita come cromato e la sua concentrazione è generalmente bassa.

Il rame deriva dalla corrosione inevitabile delle parti elettriche a contatto con il bagno.

In genere, quando la somma di rame e ferro supera i 10-12 g/l il bagno va rinnovato.

Il cromo trivalente si forma in seguito all'aggiunta di sostanze organiche o per riduzione del Cr VI ai catodi. In un bagno ottimale il Cr III viene riossidato all'anodo e la sua concentrazione è quindi bilanciata. Le concentrazioni ottimali si collocano al di sotto dei 3 g/l.

L'effetto generale della presenza di Cr III, Fe e Cu in soluzione ad alte concentrazioni porta anche alla riduzione della conducibilità del bagno e quindi alla necessità di usare correnti più elevate con conseguente innalzamento dei costi di gestione.

Usualmente il tenore in CrO_3 viene determinato per via titrimetrica, mentre gli altri metalli vengono determinati mediante Spettrofotometria di Assorbimento atomico di fiamma (FAAS).

Sia il Cr (VI) che gli altri metalli possono essere però determinati mediante un'altra tecnica, equivalente (vedi tab. 1, in fondo), ma più economica, che consente di ottenere le stesse prestazioni analitiche: la Voltammetria.

Questa tecnica inoltre necessita solo di una piccola bombola di azoto per deareare il campione e una normale dotazione di vetreria e di reagenti di laboratorio. Tutte le procedure sono semplici e sono riportate nel manuale dell'utilizzatore.

Di seguito sono riportati alcuni esempi di analisi polarografiche di un tipico campione di bagno di cromatura.

Determinazione del cromo VI

Versare 10 ml di NaOH 0.1 M (4 g di NaOH in 1 litro di acqua distillata) nella cella.
Aggiungere 300 µl di EDTA 0.1 M.
Degasare per 5 minuti.
Registrazione del voltammogramma del bianco.
Aggiungere 100 µl di campione diluito 1+999 in acqua.
Registrazione del voltammogramma del campione, se dopo la scansione si nota un picco-spalla a circa 820 mV, aggiungere ancora 100 µl di EDTA fino a scomparsa del picco in questione.
Effettuare le aggiunte di soluzione standard.
Soluzione standard per le aggiunte: 100 mg/l Cr (VI)
Volume aggiunte: 100 µl
Tecnica: DPV/a con sottrazione del bianco punto a punto
Potenziale iniziale: -500 mV
Potenziale finale: -1350 mV
Velocità di scansione: 30 mV/sec

Determinazione del Cromo totale (come Cr³⁺)

Versare 10 ml di elettrolita di supporto (1 g di KSCN in 50 ml di acqua distillata) nella cella.
Degasare per 5 minuti.
Registrazione del voltammogramma del bianco.
Aggiungere 100 µl di campione diluito 1+999 in Idrossilammina cloridrato al 7%.
Registrazione del voltammogramma del campione.
Effettuare le aggiunte di soluzione standard.
Soluzione standard per le aggiunte: 100 mg/l Cr (VI) in idrossilammina al 7%
Volume aggiunte: 100 µl
Tecnica: DPV/a con sottrazione del bianco punto a punto
Potenziale iniziale: -500 mV
Potenziale finale: -1000 mV
Velocità di scansione: 20 mV/sec

Determinazione del Ferro

Versare 10 ml di tampone TEA 0.15 M / NaOH 0.1 M (2.25 g di trietanolammina + 0.4 g di NaOH in 100 ml di acqua distillata)) nella cella.
Degasare 5 minuti.
Registrazione del voltammogramma del bianco.
Controllare che il picco a -1000 mV sia molto basso.
Aggiungere 100 - 400 µl di campione diluito 1+999 in Idrossilammina cloridrato al 7%.
Registrazione del voltammogramma del campione
Effettuare le aggiunte di soluzione standard.
Soluzione standard per le aggiunte: 10 mg/l Fe³⁺
Volume aggiunte: 100 µl
Tecnica: DPV/a con sottrazione del bianco punto a punto
Potenziale iniziale: -700 mV
Potenziale finale: -1300 mV
Velocità di scansione: 30 mV/sec

Determinazione del Piombo

Versare 10 ml di elettrolita di supporto (0.35 g di idrossilammina cloridrato + 0.5 ml di HCl al 37% in 50 ml di acqua distillata)) nella cella.

Degasare 3 minuti.

Registrazione del voltammogramma del bianco.

Aggiungere 2 ml di campione diluito 1+99 in acqua.

Registrazione del voltammogramma del campione.

Effettuare le aggiunte di soluzione standard.

Soluzione standard per le aggiunte: 10 mg/l Pb^{2+}

Volume aggiunte: 200 μ l

Tecnica: DPS/a con sottrazione del bianco punto a punto

Potenziale iniziale e di deposizione: -800 mV

Potenziale finale: -200 mV

Velocità di scansione: 20 mV/sec

Determinazione del Rame

Versare 10 ml di elettrolita di supporto (0.35 g di idrossilammina cloridrato + 0.5 ml di HCl al 37% in 50 ml di acqua distillata) nella cella.

Degasare 3 minuti.

Registrazione del voltammogramma del bianco.

Aggiungere 50 μ l di campione diluito 1+99 in acqua.

Registrazione del voltammogramma del campione

Effettuare le aggiunte di soluzione standard.

Soluzione standard per le aggiunte: 10 mg/l Cu^{2+}

Volume aggiunte: 100 μ l

Tecnica: DPV/a con sottrazione del bianco punto a punto

Potenziale iniziale: +100 mV

Potenziale finale: -300 mV

Velocità di scansione: 20 mV/sec

Determinazione del Cadmio

Versare 10 ml di elettrolita di supporto (0.35 g di idrossilammina cloridrato + 0.5 ml di HCl al 37% in 50 ml di acqua distillata)) nella cella.

Degasare 3 minuti.

Registrazione del voltammogramma del bianco.

Aggiungere 2 ml di campione diluito 1+99 in acqua.

Registrazione del voltammogramma del campione

Effettuare le aggiunte di soluzione standard.

Soluzione standard per le aggiunte: 1 mg/l Cd^{2+}

Volume aggiunte: 200 μ l

Tecnica: DPS/a con sottrazione del bianco punto a punto

Potenziale iniziale e di deposizione: -800 mV

Potenziale finale: -200 mV

Velocità di scansione: 20 mV/sec

Confronti tra i risultati ottenuti mediante Voltammetria e Spettrofotometria di Assorbimento Atomico di fiamma

Metallo	Voltammetria (g/l)	FAAS (g/l)
Cd	0.0032	ND
Pb	0.043	ND
Fe	8.7	8.9
Cu	2.3	2.2
Cr tot	137	135
Cr VI	124	ND

ND = Non determinabile

Analisi di altri possibili componenti

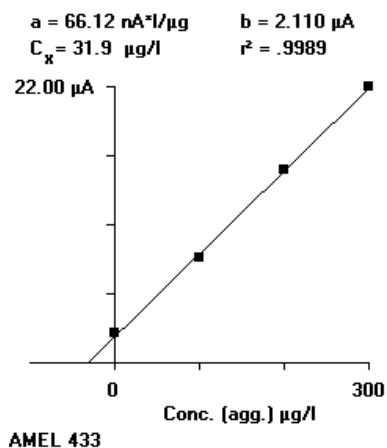
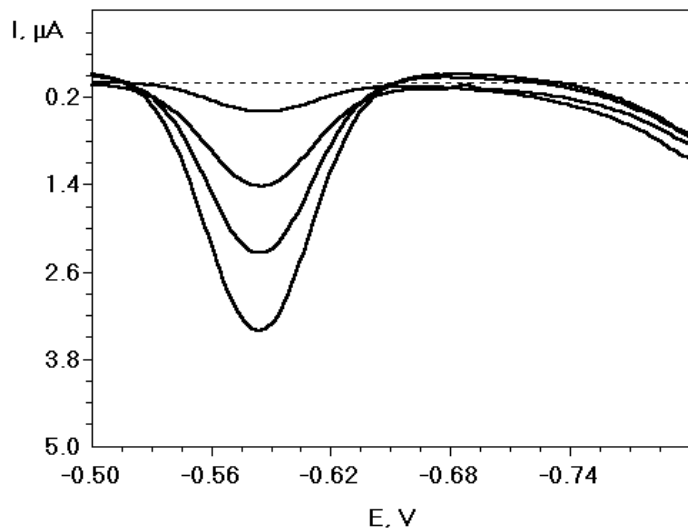
Fluoruri o fluoborati: potenziometria con ISE

Al³⁺: DPV con calcione

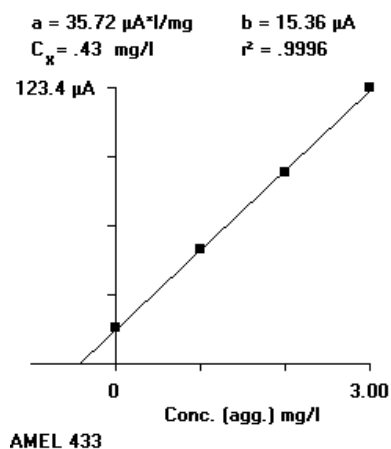
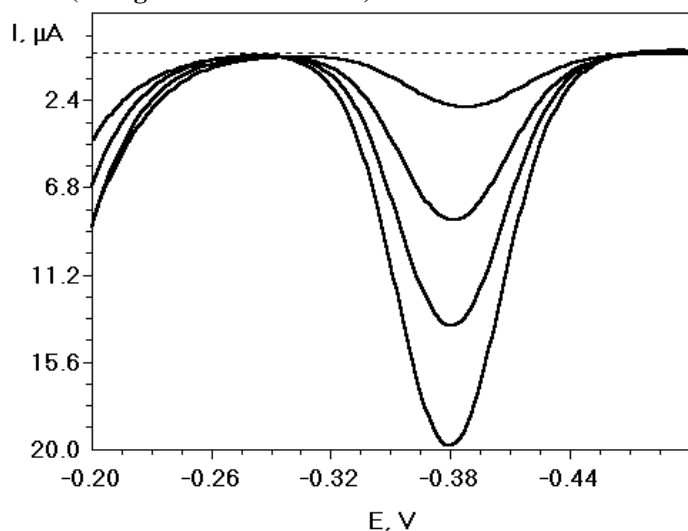
Solfonati: spettrofotometria IR previa estrazione.

Analisi Voltammetrica di alcuni metalli nei Bagni di Cromatura

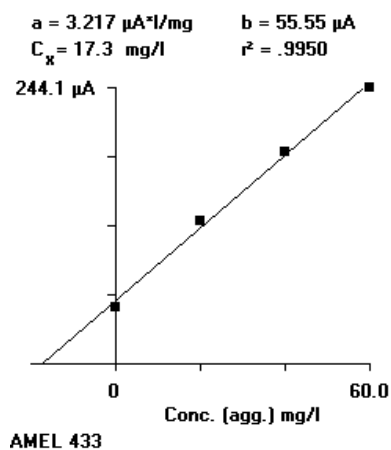
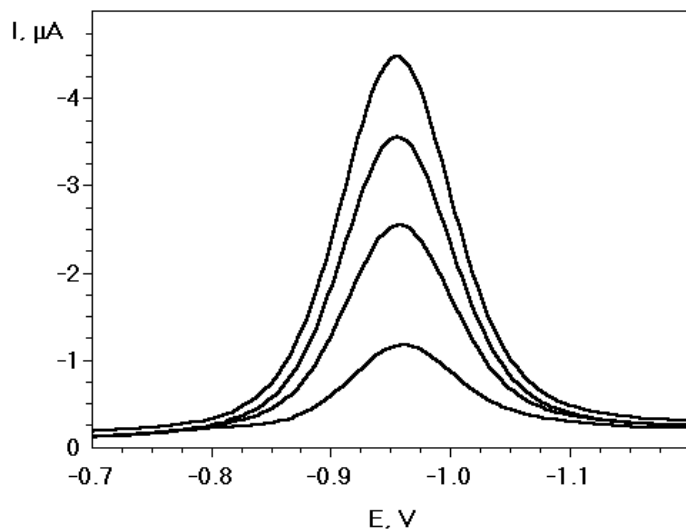
Cadmio (3.2 mg/l - diluizione = 100)



Piombo (43 mg/l - diluizione = 100)



Ferro (8.7 g/l - diluizione 500)



Rame (2.3 g/l - diluizione 100)

