

快速测定镍镀液中氯离子的浓度

许家园

(厦门大学化学系 邮码: 361005)

Rapid Determination of Cl⁻ Ion Concentration in Nickel Plating Solution

by Xu Jia-yuan

摘要

根据Cl⁻离子在铂电极上的电化学氧化特性,用DZ-1B型电镀添加剂测定仪可快速测定镍镀液中Cl⁻离子的浓度。此法也适用于镍电铸液。

关键词: 电镀 溶液分析 氯离子

Concentration of Cl⁻ ion in nickel plating solution may be rapidly determined on Electroplating Additives Analyser Model DZ-1B based on the electro-oxidation characteristics of Cl⁻ ion at platinum disc electrode. The method is also applicable for nickel electroforming solutions.

Key words: electroplating, solution analysis, chloride ion

1 引言

镍镀液中Cl⁻离子为阳极活化剂,且能提高镀液的分散能力。但随着镀液中Cl⁻离子浓度增大,镀层的内应力增大。此种效应对电铸镍尤为重要。必须严格控制镀液中氯离子的含量。

常用的化学分析法测定镀液中Cl⁻离子浓度需加入毒性的硝基苯,然后用硝酸银溶液滴定^[1]。本文根据Cl⁻离子在铂电极上的电化学氧化特性,用DZ-1B型电镀添加剂测定仪^[2]快速测定镀液中Cl⁻离子的浓度。

2 测定原理

在220g/L NiSO₄·6H₂O + 25g/L H₃BO₃并用稀硫酸调节使其pH≤2的溶液中,铂盘电极的上伏安曲线如图1(曲线1),含Cl⁻离子时相应的伏安曲线如图中曲线2所示。比较图中曲线可知,当溶液中不存在Cl⁻离子,铂电极上发生氧的析出。存在Cl⁻离子时,在电位比1.1V更正Cl⁻离子发生电化学氧化。实验表明,Cl⁻离子的阳极氧化峰电流值I_{a,p}随溶液中Cl⁻离子浓度增大而线性增大,

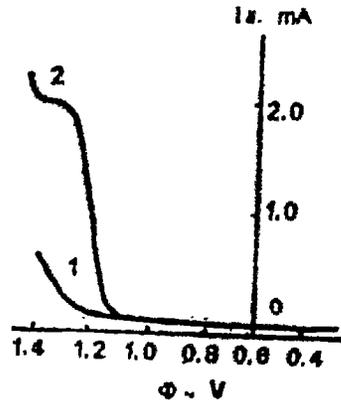


图1. 在220g/L NiSO₄·6H₂O + 25g/L H₃BO₃的pH≤2溶液中,铂电极上的伏安曲线。Cl⁻ (g/L): 1, 0; 2, 0,375

且在此电位下 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 等离子不发生电化学氧化还原反应,也对 Cl^- 离子的阳极氧化无影响。因此,镍镀液中 Cl^- 离子浓度可根据铂电极上 Cl^- 离子的阳极氧化电流峰值 $I_{a.p}$ 与 C_{Cl^-} 的关系确定。

3 仪器和试剂

铂盘电极(直径1.2cm)为研究电极,饱和甘汞电极作参比电极,辅助电极采用纯镍片。测试时铂盘电极用5#金相砂纸磨亮,蒸馏水冲洗干净,然后置于待测液中。在DZ-1B型电镀添加剂测定仪上使铂盘电极自OV向阳极方向扫描(20mv/s)极化至1.5v,并重复扫描极化3~4次,以减小电极表面状态因极化次数不同引起变化的影响。由X-Y函数记录仪记录 $I \sim \psi$ 曲线。

镀液用化学纯试剂和蒸馏水配制,基础液组成为220g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 25\text{g/L}$ H_3BO_3 ,用分析纯的氯化钠配制 Cl^- 离子标准液(25.0mg/mL),实验在室温下进行。

4 实验结果

4.1 普通镀镍

工作曲线 分别吸取90mL基础液置于7个100mL容量瓶中,每份加入0.5mL10%稀硫酸溶液,分别加入0, 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0mL Cl^- 离子标准液,然后用蒸馏水稀释至刻度。将配制的溶液分别倾入电解池中,测得静止铂盘电极上的伏安曲线(图2)。 Cl^- 离子阳极氧化电流峰值 $I_{a.p}$ 与 C_{Cl^-} 呈线性关系(图3),它可用来作为测定普通镀镍液中 Cl^- 离子浓度的工作曲线。实验表明,0~0.2g/L十二烷基硫酸钠不干扰 Cl^- 离子的浓度测定。

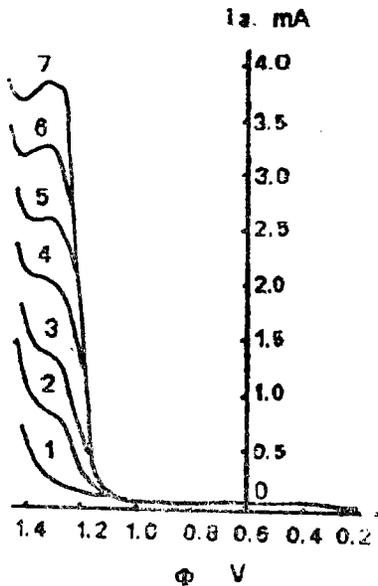


图2. 普通镍镀液中 Cl^- 离子在静止铂电极上的 $I_{a.p} \sim \psi$ 曲线。

Cl^- (g/L): 1, 0; 2, 0.125; 3, 0.25; 4, 0.375
5, 0.50; 6, 0.625; 7, 0.75

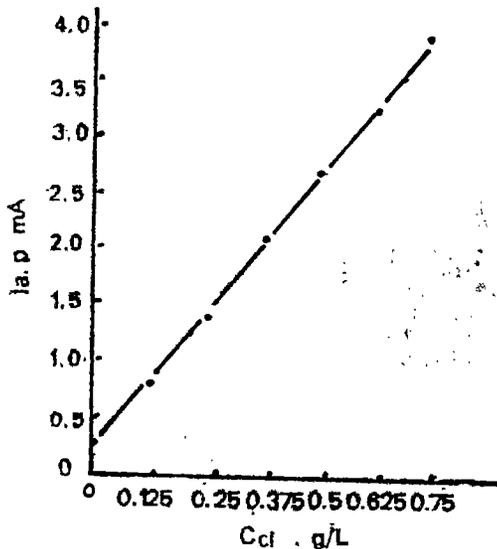


图3. $C_{\text{Cl}^-} \sim I_{a.p}$ 关系

4.2 光亮镀镍

实验结果表明, 光亮镀镍常用的添加剂(如1,4丁炔二醇)会使Cl⁻离子阳极氧化电流值减小。但当添加剂用量达工艺范围, 若再增加其含量, 对Cl⁻离子浓度的测定影响不大。因此, 可采用在含有适量添加剂的基础液制作工作曲线。

工作曲线 分别吸取90mL基础液置于7个100mL容量瓶中, 各加入1mL、0.04g/mL的1,4丁炔二醇和1mL、0.1g/mL的糖精溶液, 每份加入0.5mL10%稀硫酸溶液, 然后分别加入0, 1, 2, 3, 4, 5, 6mL Cl⁻离子标准液, 用蒸馏水稀至刻度。将配制的溶液分别倾入电解池中, 测得静止铂盘电极上的伏安曲线(图4)。Cl⁻离子阳极氧化电流峰值I_{a,p}与C_{Cl⁻}呈线性关系(图5)。它可用来作为测定光亮镍镀液中Cl⁻离子浓度的工作曲线。

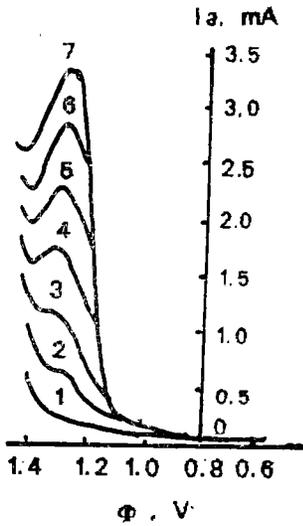


图4. 光亮镍镀液中Cl⁻离子在静止铂电极上的I_a~φ曲线。

Cl⁻ (g/L): 1, 0; 2, 0.25; 3, 0.50; 4, 0.75
5, 1.0; 6, 1.25; 7, 1.5

实验表明, 镀液中糖精含量为0~2.5g/L, 不干扰Cl⁻离子浓度测定。在0.8g/L Cl⁻离子的镍镀液中, 丁炔二醇由0.3g/L增至0.5g/L, Cl⁻离子阳极氧化电流峰值略为减小(误差<8%)。

4.3 氨基磺酸盐镀镍

分别吸取90mL基础液(220g/L氨基磺酸镍+25g/L硼酸)置于6个100mL容量瓶中。每份加入0.5mL10%稀硫酸溶液。分别加入0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mL Cl⁻离子标准液。然后用蒸馏水稀至刻度。测得静止铂盘电极上的伏安曲线与图2相似。Cl⁻离子阳极氧化电流峰值I_{a,p}与C_{Cl⁻}呈线性(下转第17页)

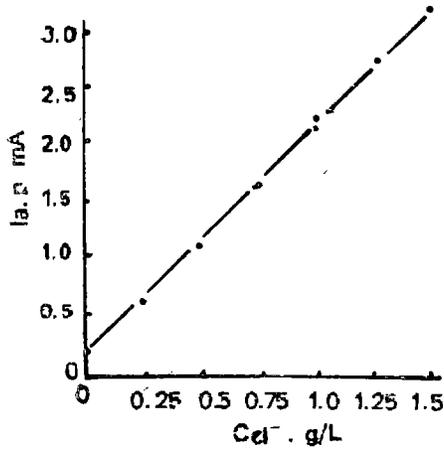


图5. C_{Cl⁻}~I_{a,p}关系

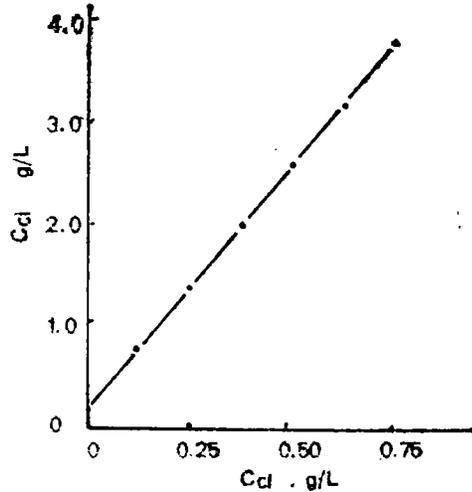


图6 C_{Cl⁻}~I_{a,p}关系

② 镀液组成:

体系 I: 基液 + 香豆素 0.1克/升 + 菸酸 0.1克/升

体系 II: 基液 + 811 3~6毫升/升 + N-R 0.3~0.6毫升

③ 工作条件

	体系 I	体系 II
电流密度	4~6A/dm ²	2~4A/dm ²
温 度	70~75°C	70~75°C
pH	1.5~2	1.5~2
S _k : S _A	1 : 2	1 : 2

参 考 文 献

- [1] 黄清安等. 上海电镀, 1988, (3): 13
- [2] 国营七三三厂. 电镀镍磷合金复合处理试验报告: 电镀部分. 1979
- [3] 张景双等. 现代电镀, 1989, (4): 6
- [4] Tanaka Michio et al. Japan Kokai 7455 532 (1974)
- [5] Honma Toshinori. Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp6002 672 (1985)
- [6] Koehler. Ger (East) 131 034 (1978)
- [7] 王旷等. 第一届(1985年)电镀学术年会论文集: 223
- [8] 查全性等著. 电极过程动力学导论(第二版). 科学出版社, 北京, 1987: 126
- [9] 上海轻工业专科学校编. 电镀原理与工艺. 上海科技出版社, 上海, 1978年: 38及53
- [10] 川崎元雄等著. 徐清发等译. 实用电镀. 机械出版社, 北京, 1965: 6
- [11] 周绍民等编著. 金属电沉积—原理与研究方法. 上海科技出版社, 上海, 1987年: 214

(1994—04—14收稿)

(上接第40页)

性关系(图6)。它可用来作为测定氨基磺酸镍镀液中Cl⁻离子浓度的工作曲线。

实验结果表明, 0~0.5g/L润湿剂不干扰氯离子浓度的测定。

此外, 本文所述方法可适用于电铸镍镀液中Cl⁻离子的浓度测定。

参 考 文 献 及 注 释

- [1] 《电镀手册》编写组. 电镀手册. 国防工业出版社, 1977: 739
- [2] 厦门大学化学系研制. 厦门百科实用技术研究所生产.

(1994—03—07收到)