

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.01.006

碱性锌镍电镀液主要成分的快速在线分析

刘明昊, 孙玉凤, 任春宇, 张永航, 徐晓雪

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 传统的碱性锌镍电镀液分析方法采用加入氰化钾掩蔽镍离子, 用EDTA滴定的方法测定锌。由于氰化物是一种剧毒物质, 国家已明令禁用, 通过对锌-镍合金电镀液分析方法的研究, 建立了一种快速、准确的测试方法。该方法通过EDTA滴定测定锌镍离子的总含量, 再通过分光光度法测定镍离子的含量, 从而计算锌离子的含量。该方法的准确度与回收率都符合要求。根据大量的实验操作与数据汇总, 制作出了锌镍合金电镀液在线快速分析试剂盒。采用本试剂盒可随时对碱性镀锌镍合金电镀液中主要成分进行在线测定, 实现碱性锌镍合金电镀行业彻底无氰化工作, 在生产条件和实验室设备不完善的电镀厂有广泛的应用前景。

关键词: 碱性; 电镀液; 锌镍合金; 无氰; 快速分析

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Rapid Online Analysis of Main Components of Alkaline Zinc-Nickel Alloy Electroplating Solution

LIU Minghao, SUN Yufeng, REN Chunyu, ZHANG Yonghang, XU Xiaoxue

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In alkaline zinc-nickel alloy electroplating solution analysis of traditional industry standards, zinc ion is titrated by EDTA after nickel ion is masked by potassium cyanide. As the cyanide is a highly toxic substance, the government has explicitly prohibited it. A rapid and accurate test method for Zn-Ni alloy plating solution was established. The total concentration of zinc and nickel ions was firstly titrated by EDTA. Then the nickel ion was measured by the spectrophotometric method, and the concentration of zinc ion was calculated. The accuracy and recovery rate of the method could meet the requirements. According to a large number of experimental operation and data collection, the assay kit for rapid detecting principal components of alkaline zinc-nickel alloy electroplating solution was produced. The kit may at any time detect the principal components of alkaline zinc-nickel alloy electroplating solution to make alkaline zinc-nickel alloy electroplating industry completely cyanide-free work, which has a wide application prospect for electroplating plants with imperfect production conditions and laboratory equipment.

Keywords: alkaline; electroplating solution; zinc-nickel alloys; cyanide-free; rapid analysis

在锌镍合金电镀过程中, 氰化物的使用已经有 100 多年历史^[1]。本世纪初, 国家环保要求生产中

收稿日期: 2018-05-16

修回日期: 2018-07-29

基金项目: 辽宁省大创项目(201710144049)

禁用剧毒物质,无氰电镀已经基本在全国各电镀厂普及。氰化物虽然不再出现于电镀过程中,但是传统电镀液中主盐含量的测定仍在使用氰化物这一剧毒物质。

在碱性镀锌镍合金电镀液中,锌的传统测试方法如下:在氨性溶液中,加入氰化钾,溶液中的锌和镍均与氰化钾生成络合物。但锌氰络合物较不稳定,加入甲醛后即被分解,释放出锌离子,以铬黑T为指示剂,用EDTA滴定。镍测定原理为:在碱性溶液中,在氧化剂过硫酸铵存在时,显色剂丁二肟与镍的四价离子形成红色可溶性络合物,以此进行比色测定,用酒石酸或柠檬酸铵络合铁等杂质。而氢氧化钠测定方法为:以EDTA掩蔽锌,以氯化钡沉淀碳酸盐,消除其干扰,以盐酸中和氢氧化钠^[2]。

为了使电镀工业彻底无氰化,保护人身安全,净化周边环境,我们研究了新测试工艺,方法原理是:在氨性缓冲溶液中,以紫脲酸铵为指示剂,用EDTA测定锌镍总量,再用传统测试法测定镍含量,用锌镍总量减去镍含量,即可得到锌的含量。新的测试工艺规避了氰化物,且测试结果符合要求^[3-5]。

目前我国国家的电镀厂多为小型企业,资金匮乏,无法配备实验室,工人文化水平较低,但为了保证产质量,必需要随时掌握电镀液中主盐的含量。为了解决这一技术难题,我们开发了快速分析试剂盒,为企业生产应用提供了极大的便利。

1 实验

1.1 仪器与试剂

主要仪器:雷磁 PHS-3C 型 pH 计(上海精密仪器厂);721E 型分光光度计(上海光谱仪器有限公司)。

主要试剂:乙二胺四乙酸二钠、高纯镍(99.9%以上)、氢氧化钠、氧化锌、三乙醇胺、硫酸镍、氨水、盐酸、氯化铵、甲基红、铬黑T、丁二酮肟、紫脲酸铵、氰化钾、甲醛、酒石酸钠、过硫酸铵、氯化钡和抗坏血酸等。以上试剂均为分析纯。

主要材料:分析测试盒硬质纸盒,尺寸为 23 cm×17 cm×8 cm;内装 100 mL 小锥形瓶 1 个;100 mL 带盖小塑料瓶 2 个;10 mL 比色管 4 个;10 mL 的注射器 1 个;1 mL 的注射器 1 个;25 mL 量筒 1 个;袋装试剂管若干;试剂盒另配比色卡与速查表。

1.2 碱性镀锌镍电镀液的配方

碱性镀锌镍电镀液配方主要成分如表 1 所示。

表 1 碱性镀锌镍电镀液配方

成分	含量/(g·L ⁻¹)
硫酸镍	1.985
氧化锌	9
氢氧化钠	120
三乙醇胺	33.78
氨水	13.5

1.3 测试溶液的配制及组成

分析测试盒内溶液及组成见表 2,镍标准显色液的配制所用镍标准溶液试剂见表 3。

表 2 代号与试剂对应表

试剂代号	试剂名称
Z-101	pH=10 缓冲溶液
Z-102	紫脲酸铵指示剂
Z-103	0.05 mol/L EDTA 标准溶液
Q-201	10% 氯化钡溶液
Q-202	酚酞指示剂
Q-203	0.5 mol/L 盐酸标准溶液
N-301	100 g/L 过硫酸铵溶液
N-302	镍显色剂
G1 ~ G9	浓度分别为 2、2、4、4、4、4、4、5 和 5 g/L 镍标准溶液,体积分别为 4.0、5.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、4.4 和 4.8 mL

表 3 镍标准显色溶液的配制

浓度/(g·L ⁻¹)	标准试剂
0.8	G1 剂一枚
1.0	G2 剂一枚
1.2	G3 剂一枚
1.4	G4 剂一枚
1.6	G5 剂一枚
1.8	G6 剂一枚
2.0	G7 剂一枚
2.2	G8 剂一枚
2.4	G9 剂一枚

镍标准显色溶液的配制方法为:分别取药盒内 G1~G9 剂一枚,启盖加入到 10 mL 比色管中,分别取药盒内 N-301、N-302 剂各一枚,启盖加入到比色管中,摇匀,用 10 mL 注射器吸取蒸馏水并加入到 10 mL 比色管中,直至到达刻度线后,震荡摇匀。

2 测试方法

2.1 镍含量的测定

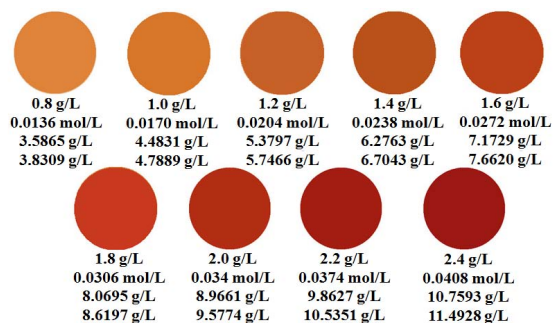
2.1.1 读卡比色法

操作步骤:用本盒内已备1 mL注射器,准确吸取1 mL待测已稀释20倍的“碱性锌镍合金电镀液”溶液,注入本药盒内已备的10 mL比色管中。

加试剂操作:(1)取药盒内N-301剂一枚,启盖加入到比色管中,摇匀。(2)取药盒内N-302剂一枚,启盖加入到比色管中,摇匀。注:装试剂空瓶直接废弃。

定容操作:用10 mL注射器吸取蒸馏水加入10 mL比色管中,直至液面最低处到达刻度线后,震荡摇匀。

读卡查表:定完容后,放置5 min,然后再与盒内的“镍比色卡”(如图1所示)比色,查出镍含量(质量含量与摩尔含量)并记录。



注:第1行为镍离子质量浓度,第2行为镍离子摩尔浓度,第3行为六水合硫酸镍质量浓度,第4行为七水合硫酸镍质量浓度

图1 镍比色卡

2.1.2 实物比色法

由于比色卡在制作过程中存在人为误差,实物比色法可以得到更准确的结果。使用方法如下:

使用上述读卡时,如若10 mL比色管中电镀液的颜色与卡的颜色不易确定,则用目视比色法来测得硫酸镍的含量。示例如下:10 mL比色管中电镀液的颜色无法分辨是第4个1.4 g/L还是第5个1.6 g/L时,则用试剂盒中余下的3个比色管作标准溶液比对。

操作步骤:根据表3镍标准显色溶液的配制方法,分别配制镍浓度为1.4 g/L及1.6 g/L的显色溶液。

比色操作:把装待测电镀液比色管与两个标准

比色管中的溶液相比较可测出硫酸镍的含量。

在实际操作中,无需同时测定两个标准。若先测定第4个1.4 g/L镍标准显色溶液,如果颜色与电镀液显色液正好一样,那剩下的1.6 g/L显色液就无需再测定;如果颜色比第4个标准深,则测定第5个标准;如果比第5个标准颜色更深,则在测定第6个标准,依此类推。

2.2 氧化锌含量的测定

操作步骤:用本盒内已备1 mL注射器,准确吸取1 mL待测碱性锌镍合金电镀液,注入本药盒内已备的锥形瓶中,再加入20 mL左右蒸馏水。

加试剂操作:(1)取药盒内Z-101剂一枚,启盖加入到锥形瓶中,摇匀。(2)取药盒内Z-102剂一枚,启盖加入到锥形瓶中,摇匀。注:装试剂空瓶直接废弃。

滴定操作:立即取药盒内10 mL注射器,准确吸取盒内Z-103剂小瓶至刻度,左手执注射器,右手执锥形瓶晃动,慢慢滴加,直至溶液由紫红色变为蓝色,反应终止。

读数查表:(1)观察注射器内剩余试剂毫升数,用开始滴加的10 mL减去剩余毫升数即为耗液体积数,查“电镀液中锌镍总含量速查表”(表4)即可读得电镀液中锌镍离子的总含量。(2)将查得的锌镍离子总含量减去之前从镍比色卡比色得出的镍离子的含量(摩尔含量),所得出的结果即是氧化锌的摩尔含量(mol/L)。(3)通过查表5“氧化锌摩尔含量与质量含量转换表”即可最终得出氧化锌的质量含量(g/L)。

2.3 氢氧化钠含量的测定

操作步骤:用本盒内已备1 mL注射器,准确吸取1 mL待测碱性锌镍合金电镀液,注入本药盒内已备的锥形瓶中,再加入20 mL左右蒸馏水。

加试剂操作:(1)取药盒内Z-101剂一枚,启盖加入到锥形瓶中,摇匀。(2)取药盒内Q-201剂一枚,启盖加入到锥形瓶中,摇匀。(3)取药盒内Q-202剂一枚,启盖加入到锥形瓶中,摇匀。注:装试剂空瓶直接废弃。

滴定操作:立即取药盒内10 mL注射器,准确吸取盒内Q-203剂小瓶至刻度,左手执注射器,右手执锥形瓶晃动,慢慢滴加,直至溶液红色消失为终点,停止滴加。

表4 电镀液锌镍总含量速查表

耗量/mL	含量/ (mol·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/ (mol·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/ (mol·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/ (mol·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/ (mol·L ⁻¹)
0.2	0.01	2.2	0.11	4.2	0.21	6.2	0.31	8.2	0.41
0.4	0.02	2.4	0.12	4.4	0.22	6.4	0.32	8.4	0.42
0.6	0.03	2.6	0.13	4.6	0.23	6.6	0.33	8.6	0.43
0.8	0.04	2.8	0.14	4.8	0.24	6.8	0.34	8.8	0.44
1.0	0.05	3.0	0.15	5.0	0.25	7.0	0.35	9.0	0.45
1.2	0.06	3.2	0.16	5.2	0.26	7.2	0.36	9.2	0.46
1.4	0.07	3.4	0.17	5.4	0.27	7.4	0.37	9.4	0.47
1.6	0.08	3.6	0.18	5.6	0.28	7.6	0.38	9.6	0.48
1.8	0.09	3.8	0.19	5.8	0.29	7.8	0.39	9.8	0.49
2.0	0.10	4.0	0.20	6.0	0.30	8.0	0.40	10.0	0.50

表5 氧化锌摩尔含量(mol/L)与质量含量转换表(g/L)

摩尔含量	质量含量	摩尔含量	质量含量	摩尔含量	质量含量	摩尔含量	质量含量
0.0000	0.0000	0.0645	5.2500	0.1290	10.5000	0.1935	15.7500
0.0031	0.2500	0.0676	5.5000	0.1321	10.7500	0.1966	16.0000
0.0061	0.5000	0.0706	5.7500	0.1352	11.0000	0.1997	16.2500
0.0092	0.7500	0.0737	6.0000	0.1382	11.2500	0.2027	16.5000
0.0123	1.0000	0.0768	6.2500	0.1413	11.5000	0.2058	16.7500
0.0154	1.2500	0.0799	6.5000	0.1444	11.7500	0.2089	17.0000
0.0184	1.5000	0.0829	6.7500	0.1474	12.0000	0.2119	17.2500
0.0215	1.7500	0.0860	7.0000	0.1505	12.2500	0.2150	17.5000
0.0246	2.0000	0.0891	7.2500	0.1536	12.5000	0.2181	17.7500
0.0276	2.2500	0.0921	7.5000	0.1567	12.7500	0.2212	18.0000
0.0307	2.5000	0.0952	7.7500	0.1597	13.0000	0.2242	18.2500
0.0338	2.7500	0.0983	8.0000	0.1628	13.2500	0.2273	18.5000
0.0369	3.0000	0.1014	8.2500	0.1659	13.5000	0.2304	18.7500
0.0399	3.2500	0.1044	8.5000	0.1689	13.7500	0.2334	19.0000
0.0430	3.5000	0.1075	8.7500	0.1720	14.0000	0.2365	19.2500
0.0461	3.7500	0.1106	9.0000	0.1751	14.2500	0.2396	19.5000
0.0491	4.0000	0.1137	9.2500	0.1782	14.5000	0.2427	19.7500
0.0522	4.2500	0.1167	9.5000	0.1812	14.7500	0.2457	20.0000
0.0553	4.5000	0.1198	9.7500	0.1843	15.0000		
0.0584	4.7500	0.1229	10.0000	0.1874	15.2500		
0.0614	5.0000	0.1259	10.2500	0.1904	15.5000		

读数查表:观察注射器内剩余试剂毫升数,用开始滴加的10 mL减去剩余毫升数即为耗液体积

数,查“电镀液中氢氧化钠含量速查表”(表6)即可读得电镀液中氢氧化钠的含量(g/L)。

表6 电镀液中氢氧化钠含量速查表

耗量/mL	含量/(g·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/(g·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/(g·L ⁻¹)	耗量/mL	含量/(g·L ⁻¹)
0.25	5.0002	2.75	55.0028	5.25	105.0053	7.75	155.0078
0.50	10.0005	3.00	60.0030	5.50	110.0055	8.00	160.0080
0.75	15.00075	3.25	65.0032	5.75	115.0058	8.25	165.0083
1.00	20.0010	3.50	70.0035	6.00	120.0060	8.50	170.0085
1.25	25.0012	3.75	75.0038	6.25	125.0063	8.75	175.0088
1.50	30.0015	4.00	80.0040	6.50	130.0065	9.00	180.0090
1.75	35.0018	4.25	85.0042	6.75	135.0068	9.25	185.0093
2.00	40.0020	4.50	90.0045	7.00	140.0070	9.50	190.0095
2.25	45.0022	4.75	95.0048	7.25	145.0073	9.75	195.0098
2.50	50.0025	5.00	100.0050	7.50	150.0075	10.00	200.0100

3 设计方案的可行性实验

通过比较行业标准方案与设计方案的误差,辅助加标实验,确定设计方案的可行性。在处理实验数据的过程中,我们发现该测定方法的误差主要来源于分光光度法测定镍含量的过程。在滴定法测锌镍离子总含量的过程中,其误差可控制在千分之二范围内,而分光光度法的误差最高能达到百分

之十。故在加标回收过程中,只要分光光度法测定镍含量的加标回收率达到允许范围内,则该方法的加标回收率也能达到允许范围,因此在这里只进行对镍的加标回收率的测定。表7中各项误差数值是5次试验结果的平均值。

由表8可知,所设计方法的误差符合行业标准要求,加标回收率在92.19%~100.40%范围内,精确度较高,准确性好,表明方法是可行的^[6]。

表7 两种方法的误差比较表

方案	误差计算		所需试剂
	组分	误差/%	
标准方案	锌	-3.14	EDTA标准溶液、镍标准溶液、氯化钾、抗坏血酸、铬黑T、甲醛、pH=10缓冲溶液、酒石酸钠、氢氧化钠、过硫酸铵、丁二酮肟、紫脲酸铵
	镍	5.874	
	氢氧化钠	-2.977	
设计方案	锌	0.317	紫脲酸铵指示剂、EDTA标准滴定溶液、缓冲溶液pH=10、镍标准液、镍显色剂、过硫酸铵、标准镀液、硫酸
	镍	-3.58	
	氢氧化钠	-3.801	

表8 加标回收试验表

镍标准溶液加入量/mL	加镍量/μg	吸光度/A	实测镍含量/μg	回收率/%
0	0	0.641	150.50	
1.00	10.000	0.678	159.30	99.20
2.00	20.000	0.728	171.10	100.40
3.00	30.000	0.743	174.60	96.08
4.00	40.000	0.782	183.80	95.55
5.00	50.000	0.811	194.14	95.12
6.00	60.000	0.841	201.38	93.98
7.00	70.000	0.872	208.87	93.04
8.00	80.000	0.903	216.35	92.19

4 结 论

根据工厂需求,在大量试验基础上,开发了一种测试碱性锌镍合金电镀液中各种主盐含量的新型工艺。该工艺无毒、环保,解决了传统工艺使用剧毒氰化物所存在的危害问题。研制的快速分析试剂盒实用方便、成本低廉,单次测量电镀液各主盐含量成本不足10元。采用在线分析方法具有实用性强、精度较高、准确性好,检测速度快等特点,单次测量不超过10 min。由于简单易操作,对测试人员要求低。

该方法适用于电镀行业中碱性锌镍合金电镀液主要成分的测定,大大提高了电镀溶液现场分析

的工作效率,具有潜在的市场开发前景。

参考文献

- [1] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993: 1~3
- [2] 徐红娣, 邹群. 电镀溶液分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 4.
- [3] 刘文卿, 实验设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [4] 何为. 氯化物溶液中电镀锌镍合金[J]. 电镀与涂饰. 1997, 16(2): 1~4.
- [5] 杨宇翔, 吴介达. 电镀光亮锌镍合金[J]. 电镀与精饰. 1997, 19(1): 16~18.
- [6] 华中师范大学编. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1986.