

## 分析测试

## 基于 WH177 的环保电镀液测试方法的探讨

王 宏

(潍坊学院机电工程学院, 山东 潍坊 261061)

**摘要:**当环保电镀工艺酸性镀锌溶液存在严重杂质干扰时,传统测试方法就无法准确测定镀液中各主盐的含量。本文中提出了一组新型测试方法,测定了镀液中  $ZnCl_2$ 、 $KCl$  及  $H_3BO_3$  的含量。通过与传统方法测试结果比较表明,新方法步骤简便、快捷,消耗低,精度高,在实际生产中效果很好。

**关键词:**环保电镀液;镀锌;杂质;定量分析

中图分类号:O661

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0088-02

### Investigation on the analytical methods of environmentally friendly plating baths solution based on WH177

WANG Hong

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

**Abstract:** The concentration of each main salt cannot be exactly determined by traditional methods if impurities seriously contaminated the environment-friendly plating baths with acidic zinc plating. In this paper the concentration of  $ZnCl_2$ ,  $KCl$ ,  $H_3BO_3$  in the bath is respectively tested by new analytic methods. A comparison of the results of new methods to those of the traditional methods shows that the new analytic methods are simpler, faster, and have lower consumption, higher accuracy, so they are better in the practical production.

**Key words:** environment-friendly plating baths; zinc plating; impurities; quantitative analysis

中国加入世界贸易组织后,在全球经贸一体化的形成过程中,发达国家逐渐将机械制造的生产转向我们国内。山东省政府亦于2003年正式提出了建设胶东半岛制造业基地的意见,旨在把胶东半岛建设成为面向日本、韩国及欧美的加工制造业基地,积极承接其产业转移。零件表面处理是其中之一,这里面占比较重较大的是电镀,电镀工艺的实施会不同程度地对环境造成污染,酸性氯化钾镀锌工艺是电镀生产中为数不多的绿色环保工艺之一,与环境和谐友好,一直备受推崇,可谓绿色电镀。但近年来由于市场上化工材料的质量参差不齐,当用传统方法<sup>[1]</sup>对该镀液进行分析时,发现  $ZnCl_2$  浓度异常高,  $Cl^-$  含量不低而  $KCl$  含量严重不足。传统分析方法已不能对工艺的正常维护起到实验指导作用,该绿色环保工艺的实施出现了技术上的盲区。为了能按时完成订单保证短期效益的实现,一些企业开始上马氰化镀锌(含剧毒氰化钠)、碱性镀锌(含高浓度的  $NaOH$ )这类污染相当严重但工艺维护相对简单的工

艺。为了遏制这种局面的蔓延,要求我们必须尽快探索出一种切实可行的实验方法,解决绿色环保工艺的维护问题,以确保该工艺的顺利实施,本文所述综合分析这类镀液的新方法,可确保这种绿色环保工艺顺利实施而不被其他污染型工艺所取代。

## 1 分析方法

### 1.1 溶液中 $ZnCl_2$ 含量的测定

#### 1.1.1 试剂

0.05 mol/L 的 EDTA 标准溶液,氨性缓冲液 pH 为 10,质量浓度 5 g/L 的铬黑 T 指示剂,20% 化学纯三乙醇胺,自制专用试剂(WH177 固体)。

#### 1.1.2 分析步骤

准确移取 1.0 mL 镀液于 250 mL 锥形瓶中,加水 75 mL,滴加三乙醇胺数滴,加自制专用试剂 WH177(s)<sup>[2]</sup> 1 g, pH 为 0 缓冲溶液 10 mL,铬黑 T 指示剂 3~4 滴,以 0.05 mol/L EDTA 滴定至溶液由红色变为纯蓝色即为终点。

收稿日期:2009-09-28

基金项目:国家星火计划项目(2007EA740084)

作者简介:王宏(1969-),女,硕士,副教授,研究方向为材料表面工程, sddd69@163.com。

1.1.3 计算

ZnCl<sub>2</sub> 质量浓度计算见式(1)。

$$\rho = c \times V \times 136.3 \quad (1)$$

式中:  $\rho$  为溶液中 ZnCl<sub>2</sub> 的质量浓度(g/L);  $c$  为 EDTA 标准溶液的摩尔浓度(mol/L);  $V$  为耗用 EDTA 的体积(mL); 136.3 为 ZnCl<sub>2</sub> 相对分子质量。

1.2 溶液中 KCl 含量的测定

1.2.1 试剂

0.05 mol/L EDTA 标准溶液, 氨性缓冲液(pH 为 10), 质量浓度 5 g/L 铬黑 T 指示剂, 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液, 0.10 mol/L AgNO<sub>3</sub> 标准溶液。

1.2.2 分析步骤

取 1.0 mL 镀液于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 再加入 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示剂 1 mL, 以 0.10 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定至溶液中黄色混浊变为砖红色即为终点。

1.2.3 计算

KCl 质量浓度计算见式(2)。

$$\rho = (cV - 2c_1V_1) \times 74.6 \quad (2)$$

式中:  $\rho$  为溶液中 KCl 的质量浓度(g/L);  $c$ 、 $V$  为硝酸银标准溶液的摩尔浓度(mol/L)和耗用的体积(mL);  $c_1$ 、 $V_1$  为在 ZnCl<sub>2</sub> 含量的测定步骤中 EDTA 标准溶液的摩尔浓度(mol/L)及耗用 EDTA 的体积(mL)。

1.3 溶液中硼酸含量的测定<sup>[3]</sup>

1.3.1 试剂

质量浓度 2 g/L 酚酞指示剂, 质量浓度 2 g/L 甲基红指示剂, 0.4 mol/L 亚铁氰化钾水溶液, 0.10 mol/L NaOH 标准溶液。

1.3.2 分析步骤

准确移取 1.0 mL 镀液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 0.4 mol/L 的亚铁氰化钾溶液 10 mL, 加入甲基红指示剂 1 滴, 若此液呈红色, 用 0.10 mol/L 标准 NaOH 溶液滴至黄色(不记录耗用 NaOH 标准液的毫升数), 若为黄色则不需要这一步, 然后加入 1 g 甘露醇(s), 并滴加酚酞指示剂数滴, 用 0.10 mol/L 标准 NaOH 溶液滴至溶液由无色至微红色, 30 s 不褪色即为终点, 记此第 2 次耗用标准 NaOH 溶液的体积为  $V$ 。

1.3.3 计算

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 质量浓度计算见式(3)。

$$\rho = c \times V \times 61.83 \quad (3)$$

式中:  $\rho$  为溶液中 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的质量浓度(g/L),  $c$  为标准氢氧化钠溶液的摩尔浓度(mol/L),  $V$  为第 2 次耗用标准氢氧化钠溶液的体积(mL), 61.83 为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的相对分子质量。

1.4 与传统方法测试结果的比较

与传统方法耗用标准液结果的比较见表 1, 测试结果见表 2。

表 1 与传统方法耗用标准液结果的比较

标号	测试方法	EDTA 标准溶液/mL	AgNO <sub>3</sub> 标准溶液/mL	NaOH 标准溶液/mL
1	此方法	8.81	32.93	3.23
	传统方法	15.56	30.38	3.23
2	此方法	10.26	35.72	4.05
	传统方法	18.83	32.03	4.05
3	此方法	11.72	38.51	4.84
	传统方法	20.17	33.39	4.84

表 2 与传统方法测试结果的比较

标号	标准溶液中 $\rho/g \cdot L^{-1}$				此方法			传统方法		
	主盐		模拟杂质		测得值 $\rho/g \cdot L^{-1}$		相对误差/%	测得值 $\rho/g \cdot L^{-1}$		相对误差/%
1	KCl	180			KCl	179.94	0.03	KCl	110.56	38.58
	ZnCl <sub>2</sub>	60	MgCl <sub>2</sub>	20	ZnCl <sub>2</sub>	60.04	0.07	ZnCl <sub>2</sub>	106.04	76.73
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	19.97	0.15	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	19.97	0.15
2	KCl	190	MgCl <sub>2</sub>	20	KCl	189.93	0.04	KCl	98.47	48.17
	ZnCl <sub>2</sub>	70	CaCl <sub>2</sub>	10	ZnCl <sub>2</sub>	69.92	0.11	ZnCl <sub>2</sub>	128.33	83.31
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25.04	0.16	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25.04	0.16
3	KCl	200	MgCl <sub>2</sub>	20	KCl	199.85	0.08	KCl	98.62	50.69
	ZnCl <sub>2</sub>	80	CaCl <sub>2</sub>	10	ZnCl <sub>2</sub>	79.87	0.16	ZnCl <sub>2</sub>	137.46	71.81
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	FeSO <sub>4</sub>	5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	29.93	0.23	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	29.93	0.23

由表 2 可见, 此方法应用了一种专用试剂 WH177, 使得滴定反应有了明确的终点, 使 ZnCl<sub>2</sub> 浓度的测定可以实现, 并由此使 KCl 的浓度也可以确

定。通过与传统方法测试结果进行比较表明, 新方法步骤简便、快捷, 消耗低, 精度高, 在实际生产中

(下转第 91 页)

公司研究人员已经成功发现并且工业化了一种具有特殊“介孔结构”的高性能 Ti-Si 环氧化催化剂。

在此工艺中,因为氧化、环氧化、加氢化过程中所有释放出的反应热都被回收,同时被有效的利用,所有的反应步骤能量消耗低、产率高。该公司认为环氧丙烷新工艺在原材料消耗、能量能耗以及过氧化方法上都优于其他工艺。新工艺非常经济、绿色环保。与传统工艺相比,在1个产能20万t/a环氧丙烷的企业,该新工艺的节能效果相当于减少CO<sub>2</sub>排放约30万t/a。第1个使用他们新技术的工厂于2003年在日本建成投产,第2个项目于2009年在沙特阿拉伯拉比格(Petro Rabigh)启动。

## 2 文部科学省授予奖

2009年文部科学省授予奖授予横滨市桐阴大学(Toin University of Yokohama)工程研究院的 Tsutomu Miyasaka、Masashi Ikegami 和 Peccell 技术有限公司的 Kenjiro Teshima。他们利用印刷技术,开发了塑胶染料敏化太阳能电池。

通过结合二氧化钛多孔薄膜的低温沉积与印刷技术,可以生产廉价的塑料基质染料敏化太阳能电池(DSSCs)。因为它的能量转换效率可达到7%,现在正对这些轻便灵活的塑料基质太阳能电池酝酿大规模商业生产,它必将广泛应用在便携设备中。染料敏化太阳能电池技术非常环保,因为制造过程高效节能,组成材料很容易被回收和利用。这种容易组装的染料敏化太阳能电池还被作为一种教学工具,用于能源和环境方面的教学。

(1)利用低消耗的化学过程制备染料敏化太阳能电池。

染料敏化太阳能电池现在已经达到实用的水

(上接第89页)

取得了很好的效果,并从客观上抑制了污染型镀种的上马,具有极高的推广应用价值。

## 2 结语

新方法的引出是由于原料KCl中钾纯度不高含有大量的镁盐,严重干扰传统分析方法的准确性。推而广之,此方法同时适用于由其他不纯原料带入或操作不慎而产生的严重杂质干扰的情况。该方法实用、快速、准确,应用于生产过程中,在槽液维护、调整、控制等诸方面均取得了令人满意的效果,在氯

平,足以与传统太阳能电池竞争,同时还可以在普通条件下廉价生产。色素增感半导体的发展源于增加光敏感材料敏感度的增加,光敏感化材料的研究可以追溯到40年前。最近,利用染料敏化纳米晶体多孔二氧化钛薄膜板(表面粗糙度系数大于2000)的能量转换效率可达到11%。染料敏化的二氧化钛薄膜具有很高的光吸收性,因此在阴天的户外,它能够很有效地捕捉到弥漫的可见光和来自室内人工光源的可见光。随着网络社会的持续发展,这些轻便、永不损坏、灵活的光电池显示了取代目前移动设备中使用的电池的巨大潜力。在半导体的沉积层中,多孔二氧化钛薄膜(染料敏化太阳能电池制造技术的核心)是一种把悬浮在树脂黏合剂中的纳米二氧化钛微粒涂在一种基质上,在450℃或以上温度烧结在一起得到的薄膜。这样形成了对染料吸收或对染料敏感的光电层。直到最近,把昂贵的透明导电玻璃涂层——锡的氧化物作为基质,基质的成本就接近制造成本的一半,如果这个玻璃基片可以被塑料薄膜取代,这将大大简化其制备过程,而且可以连续生产,如用于制造纺织品,将大大降低生产成本。

(2)可印刷的塑料染料敏化太阳能电池。

以使用塑料基质生产染料敏化太阳能电池电极为目标,为了固化多孔二氧化钛,获奖者发明了一种新型的粘接物,它可以使脱水干燥在低温(<150℃)进行,而不需要高温烧结。这种粘接物不包括其他粘合剂,它本身是一种黏性多孔纳米二氧化钛,包括多孔纳米二氧化钛微粒和分散于茂醇-水的二氧化钛微粒溶胶固定剂。通过丝网印刷技术,这些固定剂被涂在了基质材料上,同时纳米晶体多孔薄膜利用干燥加热(<150℃)固化反应和脱水浓缩反应制得。利用涂了聚乙烯石脑油(PEN)的ITO透明导体

化钾镀锌的整个工艺过程中起着非常重要的调控作用,从技术上确保了该绿色环保工艺的顺利实施,从而不被环境不友好的污染型工艺所取代。具有极其深远的环保意义和社会意义。

## 参考文献

- [1] 程秀云,张振华.电镀技术[M].北京:化学工业出版社,2002:31.
- [2] 潍坊学院.酸性镀锌溶液中氯化锌含量的分析方法及专用试剂:中国,200810016537.1[P].2008-06-04.
- [3] 徐红娣,李光萃.常用电镀溶液的分析[M].3版.北京:机械工业出版社,1993:46-48.■