

镀镍槽液中镍含量的在线监测系统研究

乔永莲¹, 沙春鹏¹, 董宇², 刘冰¹

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司 工艺研究部, 沈阳 110850;

2. 中国人民解放军驻沈阳飞机工业(集团)有限公司 军事代表室, 沈阳 110034)

摘要: **目的** 研发一种能够在线监测镀镍槽液中镍离子含量的测试系统,并将此方法推广至镀铬、镉、铜等槽液。**方法** 利用计算机 VC++ 语言编程技术、Modbus 通讯技术、西门子 PLC 技术组成监控系统,通过耐酸碱计量泵和耐酸碱流量计对镀镍槽液取液量进行控制和校正,采用电化学测试方法对待测槽液在线监测,采用 VC++ 语言编程技术采集电化学测试数据,最终实现对镀镍槽液中镍离子含量的自动监测。**结果** 采用此自动控制系统测量镀镍槽液中镍离子的质量浓度,其与极化曲线中 -1.0 V (vs. SCE) 电位下的极化电流之间的线性拟合方程为: $I = 0.00201 + 6.90 \times 10^{-5} \rho$ 。以 120 g/L 待测溶液为分析对象,采用此自动检测系统测得镀镍液中 Ni^{2+} 质量浓度为 115.5 g/L ,而采用 EDTA 直接滴定分析测得 Ni^{2+} 质量浓度为 113.7 g/L ,测量误差分别为 3.78% 和 5.25% 。**结论** 该镀镍槽液中镍离子含量的在线监测方法可靠性高,除了对镀镍槽液状态进行监控分析外,还能对镀铬槽液、镀镉槽液等进行监控分析,可适应较恶劣的生产环境。

关键词: 槽液组成; 电化学测量; 自动化; 在线监测; PLC 技术

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)11-0128-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.11.020

Concentration of Nickel in Nickel Plating Bath by on-line Monitoring System

QIAO Yong-lian¹, SHA Chun-peng¹, DONG Yu², LIU Bing¹

(1. Technology Research Institute, AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850, China;

2. PLA Military Representative Office in Shenyang Aircraft Industries(Group) Co., Ltd., Shenyang 110034, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop a new method for on-line monitoring of the concentration of nickel ions in nickel plating, and to expand its application to chromeplate, cadmium plating, copper plating and so on. **Methods** The system was composed by VC++ Language programming, Modbus communication technology and PLC Siemens technology. The amount of nickel plating bath was controlled and revised by meter pump and flowmeter for nickel ion monitoring. The bath solution was automatically monitored by electrochemical testing method and then the results were collected by VC++ Language programming. Thus, the composition of nickel plating bath can be automatically monitored by this excellent and reliable method. **Results** The relationship between the nickel ions and the polarization current value at -1.0 V (vs. SCE) was fitted as $I = 0.00201 + 6.90 \times 10^{-5} \rho$ by the system of on-line monitoring.

收稿日期: 2015-08-25; 修订日期: 2015-09-07

Received: 2015-08-25; Revised: 2015-09-07

基金项目: 国家科技重大专项课题资助(2013ZX04001041)

Fund: Supported by the National Science and Technology Major Project(2013ZX04001041)

作者简介: 乔永莲(1980—),女,吉林人,博士,工程师,主要研究方向为材料化学与电化学。

Biography: QIAO Yong-lian(1980—),Female, from Jilin, Doctor, Engineer, Research focus: materials chemistry and electrochemistry.

ring of nickel ion concentration. For 120 g/L nickel plating solution, the concentration of the nickel ions was detected as 115.5 g/L and 113.7 g/L and the measuring error was 3.78% and 5.25% by this on-line monitoring and the EDTA titrimetric analysis, respectively. **Conclusion** With its high reliability, the system can not only be used to monitor the status of nickel plating bath, but also for the cadmium plating bath and the chromium plating bath. Most importantly, it can be used in harsh environment.

KEY WORDS: bath composition; electrochemical measurement; automation; on-line monitoring; PLC

目前,电镀技术已经成为非常重要的现代加工技术,不仅用于金属表面的防护,而且大量用于装饰。近年来,电镀的功能性用途也越来越广泛,特别是在电子工业、军工、航天等领域得到了广泛的功能性应用^[1-3]。

然而,镀液中各组分的组成对电镀产品的质量有重要的影响。因此,对于电镀液的检测显得尤为重要。目前对电镀槽液成分含量的检测方法有滴定法^[4]、分光光度法^[5]、原子吸收法^[6-8]、离子色谱法^[9]、质量法等^[10-13],这些方法都很难在电镀生产线上实现槽液成分的连续在线测量。因此,为简化操作、缩短镀液成分含量的检测周期、稳定产品质量、提高生产效率,探讨电镀生产线槽液成分含量的自动化控制监测系统尤为重要^[14]。

线性扫描伏安法(又称固体电极极谱法)是一种重要的电化学分析方法,可用于测定电活性物质的含量。其工作原理是在固体电极上施加一个线性变化的电压(即电极电位随外加电压线性变化),同时采用计算机记录工作电极上电解产生的电流的方法。记录的电流随电极电位变化的曲线称为线性扫描伏安图,如图1所示。

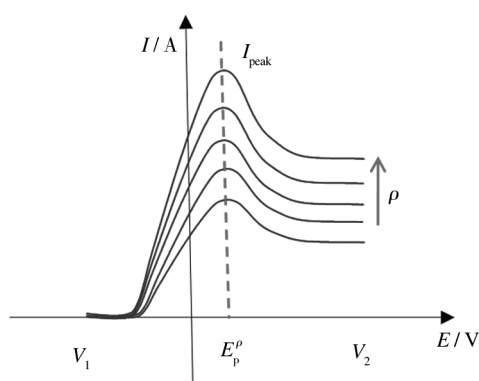


图1 线性扫描伏安曲线

Fig. 1 Linear scanning voltammetry

当电镀液中其它条件一定时,其峰电位 E_p 与被测物的性质及支持电解质有关,而其峰电流 I_p 则与被测物质的含量呈线性关系,即:

$$I_p = K\rho$$

式中: ρ 为被测物质的质量浓度, K 为常数。

由于电流-电位曲线测得的峰电流与被测物的质量浓度呈线性关系,因此,线性扫描伏安法可用作定量分析。

由以上分析可见,电化学分析方法具有分析简单、快速、灵敏度高、适于现场实时检测等特点,基本能满足大部分电镀槽液中阳离子质量浓度的测定需要。采用电化学分析方法测量镀液含量的报道也比较多。储海虹等^[15]利用线性扫描伏安法对 Cr(VI) 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的电化学行为进行了研究,发现3种离子均能出现良好的还原峰,其峰电流与质量浓度间均有良好的线性关系。李源等^[16]采用阳极溶出伏安法,可不经预分离直接测定锌电解液中镉(Ⅱ)、铜(Ⅱ)、钴(Ⅱ)3种金属离子。邹如意等^[17]采用方波溶出伏安法同时测定废水中微量的锌、镉、铅和铜。但是,这些检测均是离线检测,如果从取样到测试达到全自动化的操作,电化学分析方法将在元素的形态分析领域发挥更加重要的作用。

本文应用计算机 VC++ 语言编程、PLC、Modbus 通讯技术等技术,开发了一种电镀镍槽液成分含量的在线监控系统。通过继电器对计量泵进行控制,利用流量计反馈信号对取液量进行校正,由电化学工作站对镀液成分进行分析。由于取液量可控,且电化学法分析时,不需要添加其他物质,可以减轻劳动强度,能迅速对槽液的状态进行监控分析,测量结果准确,有非常好的经济效益和社会效益。

1 系统组成

槽液成分含量分析自动控制系统包括操作管理控制单元和分析控制单元,镀镍槽液成分含量分析自动监测系统示意图如图2所示。操作管理控制单元主要使用 VC++、PLC、Modbus 通讯技术等。系统利用 VC++ 技术进行编程,该程序可对电化学工作站中的数据进行采集,而且还能对话 PLC; PLC 技术在控制泵取液时,除了自动运行还具有随时进行手动干预的功能,所以主程序中包括了初始化和启动、手动自动维护选择、泵启停控制、流量计反馈控制、模拟量处理、系统复位及故障处理控制等程序。分析控制单元

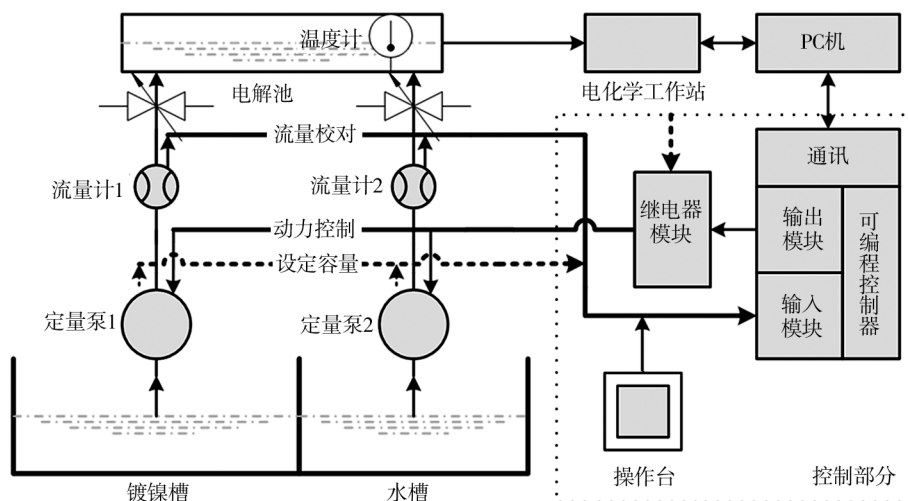


图2 镀镍槽液成分在线监测系统示意图

Fig. 2 The schematic diagram of the on-line monitoring system for the composition of nickel plating bath

主要使用 PowderCV 技术,该技术可测量镀镍槽液各成分的含量。

2 PLC 程序结构化设计

2.1 系统初始化和自动启动程序

系统初始化是对每一次 PLC 上的数据进行强制复位,包括对程序使用到的 PLC 中各种计数器、定时器、寄存器等进行的复位以及其他设置,同时保留上次运行需要记忆的各种数据,从而完成运行前的各项准备工作。

当计量泵和流量计全部返回原点并处于自动方式时,按下“启动”按钮,系统将进入自动运行状态,此时自动指示灯亮,表明系统已经启动了自动程序。

2.2 手动和自动程序

手动程序是前期试验调试和在线监测时故障维护的程序,可独立控制镀镍槽液、水的抽取量及电化学工作站运行的模块化程序。手动方式时,点击“镀镍槽液”、“水的手动启动”按钮,根据计量泵的流速和手动按钮的接通时间,微调取液量。当进行成分分析时,手动启动电化学工作站,测量峰电流与槽液成分质量浓度的标准曲线,计算标准曲线方程。

自动程序是生产状态下使用的程序,根据工艺要求,自动顺序控制镀镍槽液、水的抽取量及电化学工作站的运行,可在线监测槽液的成分含量。“自动方

式”时,设置流量后,自动信号接通,先定量抽取镀镍溶液,再定量抽取水至电解槽,运行电化学工作站,链接用 VC++语言编写的采集分析程序,采集极化曲线中的峰电流值,依据标准曲线方程,分析镀镍液中各阳离子的质量浓度。

2.3 故障复位和暂存处理

由于设备在工作过程中可能会有突发事件,因此在系统中设计了故障复位和手动干预暂存两项功能。从而,在任何情况下只需按下故障复位键,程序将立即转入故障复位子程序块,在停止所有动作输出的同时,设备中的定时器、辅助继电器和寄存器等将全部清零。此外,此过程也可进入手动操作回归到初始状态,从而为下次设备的自动运行做准备。另外,当设备自动运行时,将“手/自动”开关拨到“手动”状态,即进入“暂存处理”状态,此时可以进行手动干预操作,干预结束后,将“手/自动”开关拨到“自动”状态,系统将自动运行。

3 分析控制单元设计及分析方法

3.1 取液控制设计

分析单元取液控制主要通过耐酸碱计量泵、耐酸碱流量计实现。系统输入管道与溶液槽输出端接通,PLC 命令给继电器线圈通电,启动耐酸碱计量泵,抽取镀镍槽液和水到电解槽内,混合均匀,得到一定含

量的电解液;在此过程中,耐酸碱流量计发送反馈信号对取液量进行校正。系统管路中,液体经过阻尼器吸能减震,减小脉动;通过止回阀,防止管路中液体倒流;通过背压阀和阻尼器保持管路所需压力,使计量

泵能平稳输出液体;电磁阀自动控制系统管路的通断,截止阀可手动控制系统管路的通断。取液控制如图3所示。

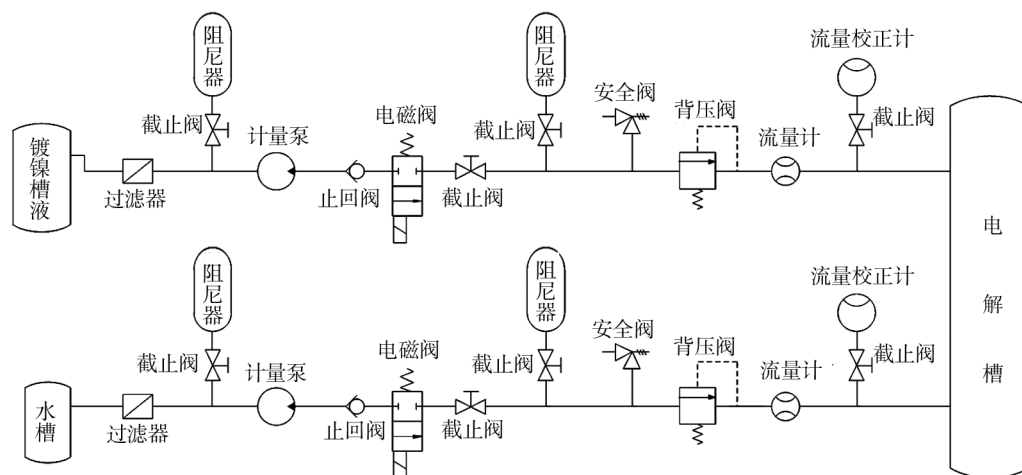


图3 自动取液示意图

Fig.3 The schematic diagram of auto-abstracting solution

3.2 电化学分析

分析单元控制通过电化学工作站来完成,利用PowderCV程序对槽液成分含量进行分析,其原理是将线性变化的电压施加于电极上,从某一起始电压 U_1 沿某一方向(正向或负向)扫描到电压 U_2 ,然后换向扫描至电压 U_1 ,同时记录正、反向电势扫描响应电流。此过程利用三电极体系,以镀镍的光谱纯石墨电极作为工作电极,石墨板为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。工作电极的制作是将 $\phi=6\text{ mm}$ 的光谱纯石墨棒嵌入聚酰胺树脂和环氧树脂(质量比为32:100)调制的粘结剂中,固化后经300#至3000#砂纸打磨,然后进行抛光,最后在丙酮、乙醇及去离子水中分别超声波清洗5 min,除去打磨及抛光过程中残留在电极表面的杂质^[18]。石墨电极在含120 g/L Ni^{2+} 的镀液中沉积镍,沉积电位为-0.9 V (vs. SCE),时间为10 min,沉积镍前后电极表面变化如图4所示。

在进行电化学分析镍离子质量浓度时,均采用标准曲线法。其具体方法如下:首先,配置一系列含不同质量浓度镍离子的标准溶液,然后,一光谱纯石墨电极为工作电极,分别测定其在标准溶液中的动电位极化曲线,从而从曲线中得到 I_p ;而根据文献报道^[19],在电化学氧化还原过程中,其反应的峰电流 I_p 与下计算:

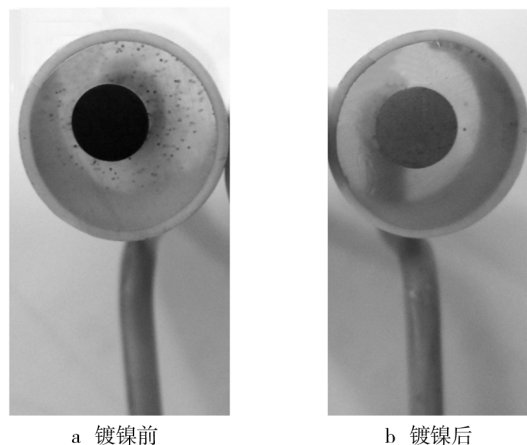


图4 光谱纯石墨电极镀镍前后照片

Fig.4 The pictures of spectroscopically pure graphite disc electrode before (a) and after (b) electrodeposition of nickel

$$I_p = 2.99 \times 10^5 A n (\alpha n_\alpha)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2} \rho \quad (1)$$

式中: A 为电极的面积, cm^2 ; D 为电活性物质的扩散系数, cm^2/s ; V 为电位扫描速率, V/s ; n 为电极反应电子数; ρ 为电活性物质的质量浓度; n_α 为控制步骤的电子转移数。在本研究中, A, D, V, n, α 均为常数,活性物质发生氧化还原反应的峰电流 I_p 与镀液中镍离子的质量浓度呈线性关系。因此,通过对不同质量浓度的镀液金相极化曲线测试,然后读出其峰电流 I_p ,并对活性离子质量浓度作图,即可得一条线性的标准曲线,从而求得标准曲线方程。检测时,通过

峰电流即可反推出活性离子的质量浓度。

在测试过程中,发现 Ni^{2+} 的还原电位随着石墨电极表面沉积镍的量的不同而发生变化。但是,在金属镍基体上析出电位最正。因此,本研究首先在石墨电极表面电沉积一层金属 Ni,然后再进行极化曲线的测试,如图 5 所示。图中电位扫描速度为 20 mV/s,极化电流随着 Ni^{2+} 质量浓度的增加而增大,说明在石墨电极上电镀一层金属镍,有利于 Ni^{2+} 在镍基体上生长,所以当 Ni^{2+} 质量浓度增加时,极化电流逐渐增大。将 -1.0 V 电压处的电流对 Ni^{2+} 质量浓度作图,得到图 6 所示的标准曲线,其线性拟合方程为: $I = 0.00201 + 6.90 \times 10^{-5} \rho$ 。

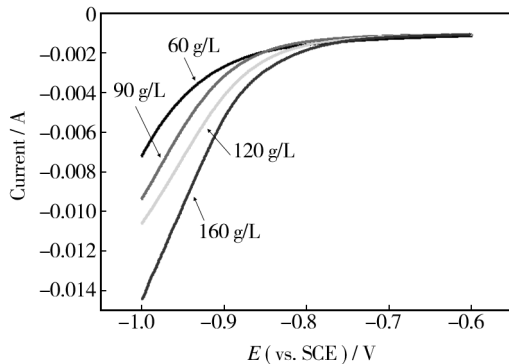


图 5 不同 Ni^{2+} 质量浓度下的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of different Ni^{2+} ion concentrations

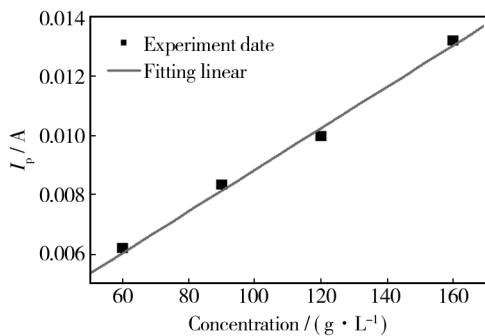


图 6 Ni^{2+} 质量浓度与还原峰电流的关系

Fig. 6 The relationship between the Ni^{2+} ion concentration and the reduction peak current

以含 120 g/L Ni^{2+} 质量浓度的实际镀镍槽液为分析对象,采用本文所述的自动系统测量镀镍液中 Ni^{2+} 的质量浓度,采用标准加入法测定实际样品的回收率,其结果见表 1。样品的回收率在 97.5% ~ 101.0% 之间,可以满足分析测定的要求。为了进一步验证此方法的准确性,以氟化铵为掩蔽剂,紫脲酸铵为指示剂,

用 EDTA 直接滴定镍,以 120 g/L 待测溶液为分析对象,滴定分析测得 Ni^{2+} 质量浓度为 113.7 g/L,测量误差为 5.25%。由自动系统测量镀镍液中 Ni^{2+} 质量浓度为 115.5 g/L,测量误差为 3.78%。

表 1 电化学法对实际样品标准加入回收率的测定

Tab.1 The determination for the standard addition recovery rate of samples by electrochemical method

样品 编号	Ni^{2+} 质量浓 度/(g·L ⁻¹)	标样中 Ni^{2+} 质量 浓度/(g·L ⁻¹)	自动检测系统 检测值/(g·L ⁻¹)	回收 率/%
1	120	60	177.9	96.5
2	120	60	179.1	98.5
3	120	60	180.5	100.8
4	120	180	296.9	98.3
5	120	180	296.1	97.8
6	120	180	301.8	101.0

4 结 论

1) 采用自动控制系统测量镀镍槽液中 Ni^{2+} 的质量浓度,样品的回收率在 96.5% ~ 101.0% 之间,可以满足分析测定的要求。

2) 该控制系统程序对于电镀液中具有价态变化的阳离子都可以采用此方法确定其含量,而无需生产者重复开发,从而缩短了镀液中活性物质含量测量的开发周期,节省了开发费用。同时,通过对活性物质含量的在线监测可以有效提高产品质量并降低能耗。

参考文献

- [1] 舒莉,刘小华,魏喆良. 甲酸盐三价铬电镀工艺的研究[J]. 表面技术,2014,43(2):83—88.
SHU Li, LIU Xiao-hua, WEI Zhe-liang. Technology of Trivalent Chromium Electroplating in Formate System[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 83—88.
- [2] 梅芳,弓满锋. 电镀硬质氧化铝薄膜热残余应力测量[J]. 表面技术,2013,42(3):108—111.
MEI Fang, GONG Man-feng. Measurement of Thermal Residual Stress of Electroplate Hard Alumina Films[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 108—111.
- [3] 李明,李敏伟,马英,等. 电镀 Cd 层在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2013,10(1):33—37.
LI Ming, LI Min-wei, MA Ying, et al. Study of Cadmium Electroplates' Corrosion Behavior in Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 33—37.

- [4] 郭崇武,王吉民. 镀铬溶液中六价铬和三价铬的快速测定[J]. 电镀与精饰,2006,28(4):50—52.
GUO Chong-wu, WANG Ji-min. Quick Determination of Hexavalent Chromium & Trivalent Chromium in Chromium Electroplating Bath [J]. Plating and Finishing, 2006, 28(4):50—52.
- [5] 石德芝,李硕凡. 分光光度法测定电镀液中的三价铬[J]. 广州化工,2010,38(1):145—146.
SHI De-zhi, LI Shuo-fan. Spectrum Photometric Determination of Electroplating Solution of Trivalent Chromium [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(1):145—146.
- [6] 丘山,丘圣,郑宗耀,等. 火焰原子吸收法测定氰化铜锡合金镀液中的铜[J]. 电镀与涂饰,2013,32(6):49—50.
QIU Shan, QIU Sheng, ZHENG Zong-yao, et al. Determination of Copper Content in Cyanide Tin-copper Alloy Plating Bath by Flame Atomic Absorption Spectroscopy [J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(6):49—50.
- [7] 孙智敏,张德强,孙汉文. 火焰原子吸收光谱法间接测定水中的硫酸盐[J]. 理化检验(化学分册),2005,41(8):573—576.
SUN Zhi-min, ZHANG De-qiang, SUN Han-wen. Indirect Determination of Sulphate in Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B Chemical Analysis), 2005, 41(8):573—576.
- [8] 谢建鹰,吴国英. 原子吸收光谱法间接测煤中形态硫[J]. 理化检验(化学分册),2000,36(8):350—351.
XIE Jian-ying, WU Guo-ying. Indirect Determination of Sulphur of Different Chemical State in Coal by AAS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B Chemical Analysis), 2000, 36(8):350—351.
- [9] 杨学灵,林瑛,杨雪珠,等. 离子色谱法和原子吸收光谱法测定电镀液中Cr(VI)和Cr(III)[J]. 广州化学,2013,38(2):15—18.
YANG Xue-ling, LIN Ying, YANG Xue-zhu, et al. Ion Chromatography and Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cr(VI) and Cr(III) in Electroplate Liquid [J]. Guangzhou Chemistry, 2013, 38(2):15—18.
- [10] 胡海霞,杨亚荣,杜心荣,等. 用火焰原子吸收法测定三价铬电镀液中的铜、铁、镍、锌、铅[J]. 材料保护,2011,44(6):72—74.
HU Hai-xia, YANG Ya-rong, DU Xin-rong, et al. Determination of several Metal Impurities in Trivalent Chrome Plating Solution by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Materials Protection, 2011, 44(6):72—74.
- [11] 肖耀坤,张峰,刘振华,等. 铈电镀液中铈含量不同测定方法的比较[J]. 材料保护,2005,38(5):68—72.
XIAO Yao-kun, ZHANG Feng, LIU Zhen-hua, et al. Comparison of the Methods to Determine Rhodium Content in Plating Solution [J]. Materials Protection, 2005, 38(5):68—72.
- [12] 王秋红,胡光辉,潘湛昌,等. 三价铬电镀液中金属杂质离子浓度对镀层质量的影响及其处理效果[J]. 材料保护,2011,44(3):60—61.
WANG Qiu-hong, HU Guang-hui, PAN Zhan-chang, et al. Effect of Metal Impurity Ions in Trivalent Chromium Plating Bath on Coating Quality and Treatment Efficacy For Them [J]. Materials Protection, 2011, 44(3):60—61.
- [13] 郭崇武. 三价铬镀铬液中六价铬、铜、铁和镍杂质的分析方法[J]. 涂装与电镀,2011(2):34—36.
GUO Chong-wu. Analysis Methods of Hexavalent Chromium, Copper, Iron, and Nickel Impurities in a Trivalent Chromium Plating Bath [J]. Painting & Electroplating, 2011(2):34—36.
- [14] 杨晓燕,颜流水,郑鄂湘,等. 现代分析仪器在电镀液分析中的应用进展[J]. 材料保护,2008,41(11):38—40.
YANG Xiao-yan, YAN Liu-shui, ZHENG E-xiang, et al. Progress of Application of Modern Analytical Instrument in Analysis of Electroplating Solution [J]. Materials Protection, 2008, 41(11):38—40.
- [15] 储海虹,屠一锋. 线性扫描伏安法同时测定铬、镉、铜[J]. 分析科学学报,2003,19(5):472—473.
CHU Hai-hong, TU Yi-feng. Simultaneous Determination of Cr(VI), Cd²⁺ and Cu²⁺ by Linear Sweep Voltammetry [J]. Journal of Analytical Science, 2003, 19(5):472—473.
- [16] 李源,任凤莲,周恩荣,等. 阳极溶出伏安法同时测定锌电解液中镉铜钴[J]. 冶金分析,2011,31(10):14—17.
LI Yuan, REN Feng-lian, ZHOU En-rong, et al. Determination of Cadmium, Copper and Cobalt in Zinc Electrolyte by Anodic Stripping Voltammetry [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(10):14—17.
- [17] 邹如意,杨秀培,许秀琴,等. 方波溶出伏安法同时测定废水中微量的锌、镉、铅和铜[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版),2004,22(2):122—124.
ZOU Ru-yi, YANG Pei-xiu, XU Xiu-qin, et al. Simultaneous Determination of Trace Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Waste Water by Square Wave Stripping Voltammeter [J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science), 2004, 22(2):122—124.
- [18] LIU H J, XU Q, YAN C W, et al. Corrosion Behavior of a Positive Graphite Electrode in Vanadium Redox flow Battery [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56:8783—8790.
- [19] 贾铮,戴长松,陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
JIA Zheng, DAI Chang-song, CHEN Ling. Electrochemical Measurement Methods [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.