

硫酸镍浓度的在线自动测试*

胡文成** 迟兰洲 钟廉基

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 研究了化学镀镍工艺过程镀液中硫酸镍浓度的在线自动测试,采用连续流动分光光度的原理研制出了在线自动测试仪。通过对标准硫酸镍溶液的测试得出了硫酸镍浓度与吸光度关系的回归方程。通过对不同镀液的测试,该测试仪测试的标准偏差小于 2%,与化学分析方法相比的误差小于 3%,并可将测试时间缩短至 6 min,该测试系统完全适用于化学镀镍生产线上硫酸镍的在线自动测试。

关键词 化学镀镍; 硫酸镍浓度; 在线自动测试; 测试时间

中图分类号 TQ153. 2

化学镀镍由于其优异的镀层性能在许多领域得到应用^[1,2]。在化学镀镍的工艺过程中,镀液中主盐硫酸镍浓度对化学镀镍的镀速、镀层质量、镀液稳定性均有一定影响^[3]。因此,在较短的时间内正确测试硫酸镍的浓度,有利于控制在较小的浓度范围内变化,以维持工艺过程的一致性。

化学镀镍工艺过程的最大难点是在较短的时间内对镀液主要成分的测试^[4]。硫酸镍浓度传统的分析方法是采用化学分析法^[5]:用紫脲胺作指示剂,在碱性条件下,用乙二胺四乙酸钠盐进行络合滴定。该方法由于存在化学反应,分析过程消耗时间较长,无法应用到化学镀镍工艺过程的在线自动测试。因此,化学镀镍镀液中硫酸镍的补加一般凭经验进行,难以保证工艺条件的一致性。我们采用连续流动分光光度法的原理研制出了化学镀镍工艺过程在线自动测试仪,该仪器在 6 min 内完成对硫酸镍的测试。

1 实验原理

1.1 兰伯特-比尔定律

在一定条件下,当一束平行的单色光照射到一均匀的溶液时,液层的厚度为 b ,溶液浓度为 c ,入射光强为 I_0 。入射光一部分被溶液吸收,一部分透过溶液,则透射光强 I_a 为

$$I_a = I_0 10^{-abc}$$

其中 a 为摩尔吸光系数,一定物质在一定温度下为定值

则 $\lg(I_0/I_a) = abc$

$\lg(I_0/I_a)$ 定义为吸光度 D ,则

$$D = abc$$

如果固定溶液的厚度,吸光度只与浓度成正比关系。

1996 年 12 月 4 日收稿

* 电子部“八五”科研项目
** 男 30 岁 博士生 副教授

1.2 入射光的波长

硫酸镍在水溶液中电离出的镍离子自身呈现绿色,在可见光的范围内对光的吸收峰值在 650 nm,而镀液中的其他成分在 650 nm 左右的吸收对镍离子的吸收影响不大,可以直接测定镀液中镍离子对红色光的吸光度,即可准确测定其浓度。

1.3 在线自动测试仪的测试过程

取样器从化学镀镍镀槽中吸取镀液并冷却至 50℃ 以下,将镀液直接注入到比色器,用红色光照射化学镀镍溶液,测定镍离子浓度,并将透射光转换成电信号,信号经计算机处理后指挥执行机构控制硫酸镍的添加量。

2 实验过程

2.1 标准溶液的配制

按工艺过程优化的配方,固定络合剂、表面活性剂等溶液中的含量,改变硫酸镍的含量,配制不同的硫酸镍标准溶液,分别将溶液的 pH 值调节至 4.6~4.8。具体标准溶液中硫酸镍的含量如表 1 所示。

表 1 标准溶液中硫酸镍的含量

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
硫酸镍含量 /g·L ⁻¹	15.00	17.00	19.00	21.00	23.00	25.00	27.00	29.00	31.00	33.00	35.00

2.2 标准溶液的测试

溶液流动系统分别用无水乙醇及去离子水清洗后,通入纯水,打开记录仪(或用计算机显示)调零及调节光透过率为 100%,按仪器程序自动测试,由记录仪记录镍离子系统入射光的透过率,每个标准样平行检测三次。

2.3 化学镀镍溶液的测试

分别将化学镀镍溶液测试仪和化学分析方法进行三次平行实验,以验证该仪器测试的可行性。

3 实验结果

3.1 标准溶液中硫酸镍的测试结果

对于标准的化学镀镍溶液,不同的硫酸镍浓度对入射光的吸收不同,与之对应的透过率也将发生变化。标准溶液中硫酸镍的测试结果如表 2 所示。

表 2 标准溶液中硫酸镍的测试结果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
硫酸镍浓度 /g·L ⁻¹	15.00	17.00	19.00	21.00	23.00	25.00	27.00	29.00	31.00	33.00	35.00	
入射光的 透过率 $I_a I(\%)$	1	67.5	64.0	59.5	55.5	52.0	48.5	47.0	43.0	41.0	38.0	36.0
	2	67.5	63.0	59.5	55.5	52.5	48.5	47.5	43.0	40.0	38.0	36.0
	3	67.5	63.0	60.0	55.5	52.5	49.0	46.5	43.0	40.0	38.0	36.0
平均值		67.5	63.3	59.7	55.5	52.3	48.7	47.0	43.0	40.3	38.0	36.0
吸光度 D		0.171	0.199	0.224	0.256	0.281	0.303	0.328	0.367	0.395	0.420	0.444

将不同的硫酸镍浓度同与之对应的吸光度的数据进行线性回归,得出了吸光度 D 与硫酸镍浓度 $C_{Ni^{2+}}$ 的关系

$$D = 0.0139C_{Ni^{2+}} - 0.0376$$

该回归方程的相关系数为 0.982,置信度大于 97.5%。

3.2 待测硫酸镍溶液的测试

3.2.1 测试仪的测试结果

待测化学镀镍溶液中硫酸镍浓度的测试结果如表 3 所示。

表 3 测试仪的测试结果

待测液编号	1			2		
实验号	1	2	3	1	2	3
$I_a / (%)$	40.5	41.0	41.0	38.0	38.5	39.0
吸光度 D	0.395	0.385	0.387	0.420	0.415	0.409
硫酸镍浓度 $/g \cdot l^{-1}$	31.12	30.56	30.56	32.92	32.56	32.13
平均值 $/g \cdot l^{-1}$	30.75			32.80		
标准偏差 $/(%)$	1.06			1.56		

3.2.2 化学分析结果

待测化学镀镍溶液中硫酸镍含量用化学分析方法的测试结果如表 4 所示。

表 4 化学分析方法的测试结果

待测液编号	1			2		
实验号	1	2	3	1	2	3
硫酸镍浓度 $/g \cdot l^{-1}$	30.27	30.65	30.42	32.17	32.08	31.96
平均值 $/g \cdot l^{-1}$	30.45			32.07		
标准偏差 $/(%)$	0.629			0.328		

从表 2~4 可以看出,采用化学镀镍在线自动测试仪对硫酸镍的测试与化学分析方法相比,其标准偏差稍大,若以化学分析方法作为标准,在线自动测试仪的测试误差为 2.28%,在 3% 以内。从实验结果可看出,化学镀镍在线自动测试仪完全适用于化学镀镍生产线上硫酸镍的自动测试。

4 结 论

我们完成的化学镀镍在线自动测试仪,可用于化学镀镍溶液中硫酸镍浓度的测定,经过大量实验,可得出以下结论:

- 1) 化学镀镍溶液中硫酸镍的测定时间可在 6 min 内完成;
- 2) 测试过程全自动进行,并可联机处理;
- 3) 使用该测试仪测试化学镀镍溶液,得出了硫酸镍浓度与吸光度 D 的关系曲线的回归方程

$$D = 0.0139C_{Ni^{2+}} - 0.0376$$

回归方程的相关系数与置信度均符合工艺要求;

- 4) 该方法测定的标准偏差在 2% 以内,与化学分析方法相比的误差在 3% 以内。

因此,化学镀镍在线自动测试仪完全适用于化学镀镍生产线上硫酸镍浓度的在线自动测试,以保证在化学镀镍溶液中硫酸镍浓度的变化维持在较小的范围内。

参 考 文 献

- 1 Dubin valery V. Electroless Ni-P deposition on silicon with Pd activation. Journal of the Electrochemical Society. 1992, 139(5): 1 289~ 1 294
- 2 Georgiou G E, Bechtold P F. Selective electroless plated Ni contacts to CMOS junctions with CoSi_2 . Journal of the Electrochemical society 1991, 138(12): 3 618~ 3 624
- 3 Tracy Robet P, Shawhan Gary J Practical guide to using Ni-P Electroless nickel coatings. Metal Performance. 1990, 29(7): 65~ 70
- 4 O' Grady J, Grimsly S J Computer aided automatic process control of electroless nickel solution. Institute of Metal Finishing. Annual Technical Conference & Exhibition. Birmingham Engl. 1989
- 5 张永声, 章兆兰. 化学镀镍液的补充调整及方法. 电镀与精饰, 1989, 11(1): 37~ 38

Study of Automic Analysis During Production Line of Nickel Surfate

Hu Wencheng Chi Lanzhou Zhong Lianji
(Dept. of Appl. Chem., UEST of China Chengdu 610054)

Abstract The automic analysis during the production line of nickel surfate on plating baths of electroless nickel plating process is given in this paper. Using the principle of continuous flow spectrophotometry, the instrument of automic analysis on production line is developed. The regression equation between the nickel surfate concentration and absorbance is obtained through the standard concentration of nickel surfate being determined. The standard deviation of the instrument is less than 2% and the error comparing to the chemistic analystic method is less than 3%. The analytic time only 6 minutes. The instrument completely fits the automic analysis of nickel surfate during electroless nickel plating production line.

Key words electroless nickel plating; nickel surfate concentration; automic analysis on the production; analytic time

编辑 黄 辛