

1995-02-28

## Application of Voltammetry in Analysis of Electroplating Baths

Jiayuan Xu

Shaomin Zhou

---

### Recommended Citation

Jiayuan Xu, Shaomin Zhou. Application of Voltammetry in Analysis of Electroplating Baths[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(1): 82-86.

DOI: 10.61558/2993-074X.1268

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss1/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 伏安法在镀液分析中的应用<sup>①</sup>

许家园 周绍民

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 根据镀液中待测组份或杂质的电化学特性和添加剂对金属电沉积过程的阻化或活化效应,建立了测定某些镀液组份、一些杂质和常用添加剂的浓度的直接伏安法、间接伏安法和金属沉积层阳极溶出伏安法.这些方法测定步骤简单、快速,适合于电镀生产监控和电镀工艺研究.

**关键词** 伏安法, 镀液分析

常用的镀液化学分析法由于操作繁杂费时,不适用于电镀生产的现场监控,对于品种繁多的电镀添加剂更难以分析测定.我们根据电极反应过程的电化学特性和添加剂对金属电沉积过程的阻化或活化效应,建立了采用旋转圆盘铂电极体系快速测定镀液组分和常见杂质浓度的线性扫描伏安法.

## 1 直接伏安法

若镀液中某一种电化学活性物质能在旋转铂盘电极上进行电化学氧化或还原,于是在伏安图上给出阳极电流峰或阴极电流峰,其峰电位为该特定电化学活性物质的特征参数,而其峰电流值则随该物质浓度不同而改变.利用这一特性,我们建立了快速测定镀液和其它表面处理液中一些电化学活性物质浓度的伏安法.例如镀铜液中 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[1]</sup>和 $\text{Cl}^-$ <sup>[2]</sup>;镀镍液中 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[3]</sup>、 $\text{Cl}^-$ <sup>[2]</sup>;镀铬液中 $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[4]</sup>、 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[5]</sup>和 $\text{Cl}^-$ <sup>[2]</sup>;镀锡液中 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[6]</sup>,以及化学镀铜液中甲醛<sup>[7]</sup>和化学镀镍液中次亚磷酸盐<sup>[8]</sup>等的浓度测定.

如果镀液中同时含有多种电化学活性物质,相应地在伏安图上给出多个电流峰,只要它们的峰电位不同,电流峰彼此分开;或者能通过外加物质与其进行化学反应来消除对测量物质的干扰,也可以采用这一方法进行浓度测定.例如镀镍液和镀铁液中 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[9]</sup>,镀锌液中 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[10]</sup>的同时测定;草酸阳极氧化液中 $\text{Cl}^-$ <sup>[11]</sup>的浓度测定.

现以镀镍液中 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度测定为例加以说明.图1是在含 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的Watts液中(用稀硫酸调节 $\text{pH} < 1.5$ )铂盘电极(直径0.8 cm)上的 $I \sim \varphi$ 曲线.在0.4~0.7 V电位区发生 $\text{Fe}^{2+}$ 的阳极氧化反应,而在比0.4 V更负的电位区发生 $\text{Fe}^{3+}$ 的阴极还原.从图中看出,铁离子浓度固定时, $\text{Fe}^{2+}$ 离子的阳极氧化极限电流 $I_{L_1}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的阴极还原极限电流 $I_{L_2}$ 随电极转速( $\omega$ )增大而增大,且 $I_L \sim \sqrt{\omega}$ 呈线性关系,其延长线通过原点(图2),表征上述电极反应速度由反应物的传质控制,符合Levich方程

① 本文1994-08-01收到,1994-09-01收到修改稿

$$I_L = 0.62 nAD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0$$

式中  $A$  为电极面积,  $\omega$  为电极转速,  $C^0$  为反应物的体浓度. 根据固定转速时  $I_L \sim C^0$  线性关系, 可用作测定镀液中  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  离子浓度的工作曲线.

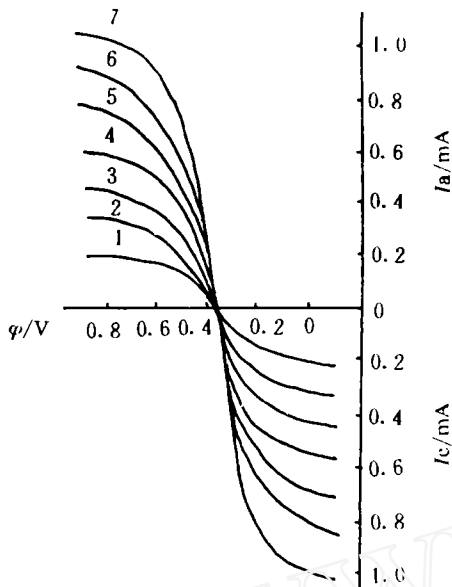


图1 铂盘电极在0.04 mol/L  $Fe^{2+}$  和0.04 mol/L  $Fe^{3+}$  的Watts液中  $I \sim \phi$  曲线

Fig. 1 The  $I \sim \phi$  curves on pt disk electrode in Watts bath containing 0.04 mol/L  $Fe^{2+}$  and 0.04 mol/L  $Fe^{3+}$

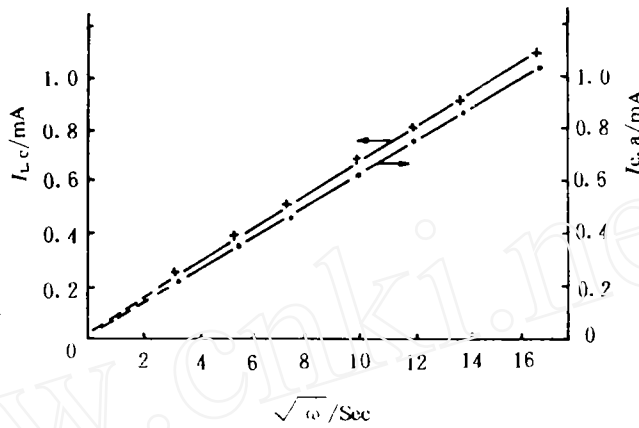


图2  $I_L \sim \omega^{1/2}$  关系

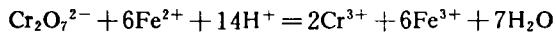
Fig. 2 Relationship of  $I_L$  vs.  $\omega^{1/2}$

## 2 间接伏安法

若镀液中待测物质在铂盘电极上难以进行电化学反应; 或者其电化学反应为多电子参与的复杂过程, 使得在伏安曲线上不能显示出待测物质明确的特征峰电位和电流值. 对于这类情况, 若其待测组分能与过量的特定电活性物质定量地进行化学反应, 且反应完全后剩余的外加电活性物质可采用上述直接伏安法测定. 于是由外加电活性物质的已知添加量扣除剩余量便可计算待测物质的含量, 这种方法称为间接伏安法. 又如果外加的物质(不论具有电活性与否)能与待测物进行定量的化学反应, 同时产生等当量的电活性产物, 则也可采用上述直接伏安法测定反应生成的电活性物, 从而算出待测物的含量.

我们曾经采用这种方法, 建立了镀镍液<sup>[12]</sup>和镀铬液<sup>[4]</sup>中  $Cr^{6+}$  的浓度测定, 此法也可应用于测定镀铬液和铬酸钝化液中  $Cr^{3+}$  的浓度. 下面举出两例具体说明.

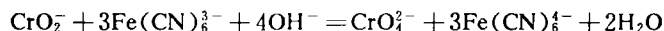
例1 在酸性溶液中,  $Cr(VI)$  与  $Fe^{2+}$  离子发生如下定量的氧化还原反应:



若于含有  $Cr(VI)$  离子的酸性溶液中加入使  $Cr(VI)$  完全还原为  $Cr(III)$  且略有过量的  $Fe^{2+}$  离子,

则通过测定使Cr(VI)离子完全还原为Cr(III)所消耗的Fe<sup>2+</sup>离子量,便可求得Cr(VI)离子的浓度.

例2 在强碱性溶液中,CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>离子与Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>发生如下定量的氧化还原反应:



且在铂盘电极上Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>能进行可逆的电化学氧化还原反应,于是测定与CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>完全反应的Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>消耗量或Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>的生成量便可求得CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度.

上述表明,伏安法可广泛用于镀液分析,若采用旋转铂盘电极,则根据Levich方程,只要待测物的电化学氧化或还原反应为传质控制的,则增大电极面积或增大电极转速可有效提高测量的灵敏度,这对于镀液中杂质浓度的测定更为重要.表1列出采用本文提出方法测定镀液中某些离子含量的测量下限,测定结果的相对误差<10%,这种方法能适用于电镀生产的现场监控.

表1 伏安法测定镀液中离子浓度(g/L)的下限

Tab. 1 Lower limit (g/L) of ionic concentration determination by voltammetry

镀液	离 子				
	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Ni	0.03	0.04	0.005		0.20
Cu	0.20				0.06
Zn	0.06	0.20			
Cr				0.04	0.15

### 3 金属沉积层阳极溶出伏安法

在电镀中广泛采用表面活性添加剂来获得质量符合要求的镀层.据统计,防护装饰性镀层约有85%~90%是从含有表面活性添加剂的镀液中得到的.这类添加剂品种繁多,难以用化学法测定它们的浓度.然而,这类表面活性添加剂中有许多对金属电沉积过程具有阻化作用,且在工艺用量范围内随着添加剂含量的多寡,其对金属电沉积的阻化程度也相应地增大或减少.也就是说,在含有某种阻化添加剂的特定镀液中进行恒电流或恒电位电沉积时,沉积出金属的电流效率随着该添加剂的浓度增大而降低.我们利用这一性质建立了快速测定镍液<sup>[13]</sup>,酸性镀铜液<sup>[14]</sup>和氯化物镀锌液<sup>[10]</sup>中添加剂浓度的金属沉积层阳极溶出伏安法.表2列出采用本方法测定某些镀液添加剂的浓度,测定结果的相对误差<10%.

表2 添加剂浓度测定

Tab. 2 Determination of additive Concentration

镀液	添 加 剂
Ni	1,4-丁炔二醇, BE, 791, 912, D <sub>K</sub> , 76BRN, 安美特
Zn	BZ-11, ZB-85, CZ-87, 920, 氯锌-1号, ZL, ZB-80, 505
Cu	SC-I, SC-II, M <sub>N</sub>
Ni-Fe	791, XNF

下面具体说明金属电沉积层阳极溶出伏安法. 在不  
含待测添加剂和含有一定量(少于工艺配方用量)添  
加剂的两镀液中,控制恒定电流沉积相同时间,随后  
进行阳极扫描得出沉积金属溶出伏安曲线(图3),结  
果表明,由于添加剂对金属电沉积的阻化效应,沉积  
金属的电流效率比无添加剂时为低( $Q_2 < Q_1$ ),选择合  
适的沉积电流密度和电极转速,使沉积金属的电流  
效率与镀液中添加剂的浓度呈线性关系. 这样,沉积  
金属的阳极溶出电量同镀液中添加剂的浓度存在对  
应关系,这是我们建立快速测定镀液中某些常用添  
加剂浓度的阳极溶出伏安法的依据.

此外,在镍镀液或镍-铁镀液中某些含硫添加剂  
常使沉积出的镍或镍铁镀层明显具有不同的电化学  
活性. 例如,自含有糖精、苯亚磺酸盐的镀液中得到的  
电沉积镍或镍-铁镀层,其中包藏有添加剂的分解  
产物碎片使镀层的电化学活性提高,镀层阳极溶出  
的伏安曲线也明显不同. 同样,我们也可依据这一性质,以镀层阳极溶出伏安曲线的特殊表现  
衡量镀液中这类添加剂的含量,有关的原理和测定步骤可参阅文献[13].

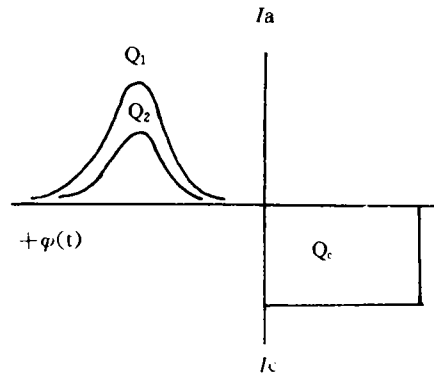


图3 沉积金属阳极溶出伏安曲线

$Q_1$ : 从不含添加剂的镀液中得到的沉积层, $Q_2$ : 从含添加剂的镀液中得到的沉积层

Fig. 3 The anodic stripping voltammograms of depositing metal

## Application of Voltammetry in Analysis of Electroplating Baths

Xu Jiayuan      Zhou Shaomin

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Based upon the electrochemical characteristics of the components or impurities to be determined in the electroplating baths, and the inhibition or activation effect of the additives used on the electrodeposition processes of metals and alloys, direct voltammetry, indirect voltammetry and voltammetry with anodic stripping of metallic deposits, were suggested to determine the concentration of some components, several impurities and the additives usually used in the electroplating baths. The procedure of those methods are simple and rapid, and are suitable to be used for in situ control in electroplating workshops.

**Key words** Voltammetry, Analysis of plating bath

## References

- 1 许家园,周绍民. 伏安法测定镀铜液中 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的浓度. 电镀与精饰,1992,14(3):31
- 2 许家园,周绍民. 伏安法快速测定镍、铬、铁和铜镀液中氯离子的浓度. 分析测试技术与仪器,1994(1):22
- 3 许家园,周绍民. 镀镍液中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度的快速测定. 材料保护,1992,25(5):38
- 4 许家园,周绍民. 镀铬液中 $\text{Cr}^{6+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度的快速测定法. 材料保护,1991,24(11):22
- 5 许家园. 镀铬液中 $\text{Cu}^{2+}$ 离子浓度快速测定. 上海电镀,1992(4):36
- 6 许家园,陈吉阳,周绍民. 酸性光亮镀锡液中添加剂及 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度的快速测定. 材料保护,1993,26(1):27
- 7 许家园,宋毅,周绍民. 化学镀铜液甲醛浓度的快速测定. 电镀与涂饰,1990,9(4):31
- 8 许家园,周绍民. 化学镀镍液中次磷酸钠浓度测定. 电镀与精饰,1992,14(2):45
- 9 许家园,周绍民. 同时测定镀液中 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度的快速方法. 电镀与环保,1991,11(5):33
- 10 许家园. 氯化物镀锌液添加剂和金属杂质离子浓度的快速测定. 电镀与涂饰,1992(3):7
- 11 许家园,余沛亮,周绍民. 铝及其合金阳极氧化液中 $\text{Cl}^-$ 离子浓度的快速测定. 材料保护,1993,26(11):27
- 12 许家园,周绍民. 伏安法快速测定镍镀液中 $\text{Cr(VI)}$ 离子的浓度. 电镀与精饰,1994,16(3):43
- 13 许家园,周绍民. 多层镍镀液添加剂浓度测定. 电镀与精饰,1990,12(3):34
- 14 许家园,周绍民. 酸性镀铜添加剂的作用与浓度测定. 电镀与环保,1991,11(1):24

## 《电 化 学》1995 年第 1 卷第 2 期部分内容预告

### 综述

查全性. 中国电化学研究系列介绍. 武汉大学电化科学研究所研究进展(一)  
 刘宗范,蔡生民. 超高密度“光子·电子型”信息存储技术与存储材料研究  
 陈挺,董绍俊. 染料修饰电极加速氧化还原蛋白质的电化学反应

### 研究快讯

刘尧,萧绪瑞等. GaAs/ $\text{Al}_2\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  量子阱电极非水溶液界面的表面态研究  
 田中群等. 导电高聚物/溶液界面SERS效应的诱导产生

### 研究论文

杨迈之,蔡生民等. 氧化铁超微粒光电化学及光谱电化研究  
 查英华,魏宝明等. 用表面增强拉曼光谱研究BMAT对不锈钢的缓蚀机理

### 技术论文

林祖赓,尤金跨等. 激光扫描电化现场微区光电流图谱技术  
 张文宽等. MH-Ni 电池低温性能的研究  
 代克兴等. 无汞 $\text{R}_{6P}$ 电池研制