

高效液相色谱法测定镍镀液中的糖精钠和苯亚磺酸钠

王 焱¹, 董玉坤¹, 李瑞基¹, 冯建华¹, 郭 勇², 卢晓锋², 李亦婧²

(1. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100;

2. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 建立了高效液相色谱法同时测定镍镀液中常用光亮剂苯亚磺酸钠和糖精钠的定量检测方法. 为避免高盐背景对色谱分析的干扰, 研究了样品的除盐处理方法. 对方法的线性关系、回收率、精密度进行验证, 并利用方法测定电镀液中苯亚磺酸钠和糖精钠, 得到其实际消耗曲线: 在 400 A/m^2 的电流密度条件下苯亚磺酸钠 4 h 内平均消耗速率为 18.25 mg/h , 糖精钠在 4 h 内平均消耗速率为 4.05 mg/h . 试验结果表明, 苯亚磺酸钠和糖精钠的浓度与峰面积具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.993, 样品加标回收率为 $91.20\% \sim 97.60\%$, 相对标准偏差为 $2.86\% \sim 4.75\%$. 方法重复性良好, 操作简便快速, 适用于镍镀液中两种光亮剂的检测.

关键词: 高效液相色谱法; 镍电镀; 电镀光亮剂; 苯亚磺酸钠; 糖精钠

中图分类号: O657.7⁺2

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2022)01-0103-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2022.01.015

Determination of Sodium Saccharin and Sodium Benzenesulfinate in Nickel Plating Solution by High Performance Liquid Chromatography

WANG Yan¹, DONG Yu-kun¹, LI Rui-ji¹, FENG Jian-hua¹, GUO Yong²,

LU Xiao-feng², LI Yi-jing²

(1. Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchang 737100, Gansu China;

2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A quantitative method of simultaneous determination of sodium benzenesulfinate and sodium saccharin in nickel plating solution by high performance liquid chromatography has been established. In order to avoid the interference of high salt background in chromatographic analysis, the desalting treatment method of samples was studied. The linearity, recovery and precision of the method were verified, and the actual consumption curves of sodium benzenesulfinate and sodium saccharin in electroplating solution were determined: under a current density of 400 A/m^2 for 4 h, the average consumption rate of sodium benzenesulfinate was 18.25 mg/h and the average consumption rate of sodium saccharin was 4.05 mg/h . The results showed that the concentration of sodium benzenesulfinate and sodium saccharin had a good linear relationship with the peak area, all the correlation coefficients were greater than 0.993, the spiked recoveries were $91.20\% \sim 97.60\%$, and the relative standard deviations were $2.86\% \sim 4.75\%$. The method is of good repeatability, simple and rapid operation, and is suitable for the detection of two brighteners in nickel plating solution.

Key words: high performance liquid chromatography; nickel plating; electroplating brightening agent; sodium benzenesulfinate; sodium saccharin

电镀镍是电镀工业中最重要技术之一。镀镍层不仅应用于防护装饰, 还广泛应用于功能性镀层,

例如耐腐蚀、耐磨、耐热镀层以及模具的制造等方面。特别是近年来在连续铸造结晶器、电孔元件表

收稿日期: 2021-09-23; 修订日期: 2021-12-24.

作者简介: 王焱 (1976-), 工程师, 主要研究领域为化工, E-mail: nylwangyan@jnmccmc.

面的压印模具、形状复杂的宇航发动机部件、微型电子元件的制造等方面的应用,使电镀镍用途更加广泛^[1-3]。为保证镀层与基体的结合强度、提高镀层均匀性或改变镀层亮度,常需要向镍镀液中添加各种光亮剂。其中糖精钠和苯亚磺酸钠是两种常用的初级光亮剂,经常同时加入至电镀体系中起到增大阴极极化,减小镀层的晶粒尺寸,使镀层产生光泽的作用^[4-5]。糖精钠和苯亚磺酸钠在电镀过程中与镍离子一起在阴极发生还原,并以硫化镍的形式进入阴极镀层中。镀液使用一段时间后,糖精钠和苯亚磺酸钠的含量会降低,由于二者消耗速度不同,会导致镀液中光亮剂的比例失衡,使电镀层出现脆性增大、发黑或者平整度变差等问题^[6-7]。因此,对镍镀液中糖精钠和苯亚磺酸钠的检测是十分必要的。郑莹等^[8]采用紫外分光光度法在吸收波长为 264 nm 处检测镀液中的苯亚磺酸钠吸光度值,建立吸光度与浓度间的关系,从而实现苯亚磺酸钠定量检测,但镀液中盐浓度较高会对测定产生干扰。Gao 等^[9]采用紫外分光光度计建立了镀液中糖精钠和吡啶-1-丙烷-3-磺酸盐的定量检测方法。于洪梅等^[10]将糖精钠酸化成糖精,将其萃取出来并用氢氧化钠滴定检测,但是当体系内添加剂组分较为复杂时,萃取相中的多种有机物会对滴定产生干扰,导致误差较大。周宗益^[11]使用小的圆盘电极研究了糖精对镀镍层电化学活性的影响,建立了采用阳极溶出伏安法测定镀液中的糖精钠的方法。Geissler 等^[12]使用差示脉冲-交流极谱法检测镀液中的糖精钠。目前,同时定量检测高镍离子溶液中糖精钠和苯亚磺酸钠的方法还未见报道。

高效液相色谱法具有分离效果好、检测灵敏度高、方法简便等优势^[13-14],适合用于同时检测糖精钠与苯亚磺酸钠。但由于镍电解液中镍离子含量较高,其与糖精钠发生配合作用,生成难以分离的配合离子对分析造成极大干扰,同时还会对色谱柱及仪器产生不利影响,因此首先需建立样品的除盐前处理方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪-紫外检测器 1100 series(安捷伦科技有限公司),台式高速离心机 PF-15(平凡科技有限公司),电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,赛默飞世尔科技公司)。

六水合硫酸镍、六水合氯化镍,AR,国药集团化学试剂有限公司;硼酸,AR,天津科密欧试剂有限公司;硫化铵溶液(20%),苯亚磺酸钠、糖精钠,AR,上海麦克林生化科技有限公司;甲醇,色谱纯,沈阳禹王化玻仪器有限公司;Watts 镀液组成:270 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,50 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,35g/L H_3BO_3 。

1.2 试验方法

1.2.1 高效液相色谱操作条件

C18 色谱柱(填料按照文献方法自制^[15]:孔径 10 nm、比表面积 350 m^2/g 、键合量 15.6%;50 mm × 4.6 mm,柱长 25 cm);流动相:甲醇:盐水(乙酸铵水溶液 20 mmol/L),体积比为 8:92。柱温:25 ± 0.5 °C;进样量:30 μL ,流速为 1.0 mL/min;波长:265 nm。

1.2.2 标准工作溶液配制

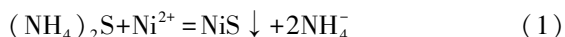
苯亚磺酸钠和糖精钠的混合标准溶液:精密称取苯亚磺酸钠和糖精钠各 0.050 g 于 50 mL 容量瓶中,加去离子水溶解并稀释至刻度,摇匀。

苯亚磺酸钠和糖精钠混合标准储备液:精密称取苯亚磺酸钠和糖精钠标准品各 0.050 g 于 50 mL 容量瓶中,加 Watts 镀液溶解并稀释至刻度,摇匀。

将苯亚磺酸钠和糖精钠的标准储备液用 Watts 镀液逐级稀释配制成质量浓度分别为 10、20、50、80、100、150 mg/L 的混合标准系列工作溶液,临用现配。

1.2.3 前处理方法

取 0.5 mL 含有糖精钠和苯亚磺酸钠的 Watt 镀液样品加入至 5 mL 的离心管中,再加入 2 mL 甲醇,混合均匀后放入-4 °C 的冰箱内低温放置 5 min。由于硫酸镍和氯化镍在甲醇中的溶解度均小于其在水中的溶解度,因此向镀液中加入甲醇使硫酸镍和氯化镍饱和而析出。然后将其在 1 000 r/min 转速下离心 5 min,取上清液 1.5 mL,检测得到上清液中的镍离子浓度,再加入 1.5 mL 去离子水和 65 μL 硫化铵,混合均匀后取 1 mL 浆液加入至 1.5 mL 离心管中,在 1 000 r/min 转速下离心 5 min,取上清液得到除盐后样品^[16]。硫化铵与镍离子的反应方程如式(1)所示。



由于硫酸镍和氯化镍在甲醇中的溶解度均小于其在水中的溶解度,因此向镀液中加入甲醇使硫酸镍和氯化镍饱和而析出。除盐处理后的样品经 ICP-OES 检测,镍离子的质量浓度为 0.08 g/L。

1. 2. 4 标准曲线绘制

将混合标准系列工作溶液分别用 1. 2. 3 所述的前处理方法进行除镍处理后,测定相应的峰面积,以混合标准系列工作溶液的质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线.

2 结果与讨论

2. 1 标准曲线的建立与分析

对比图 1 中曲线(a)和曲线(b)可以看出,镀液实际样品不进行除盐处理直接进样时,糖精钠(14.6 min)的出峰位置上存在一个肩峰,导致糖精钠无法定量,苯亚磺酸钠(9.88 min)则未受到影响.图 1 中曲线(c)说明经过除盐处理后苯亚磺酸钠和糖精钠出峰效果良好,其线性方程回归系数均在 0.993 以上,各组分线性关系良好. 苯亚磺酸钠线性方程为 $y=0.549\ 8x-1.297\ 6$,糖精钠线性方程为 $y=0.852\ 6x-1.865\ 3$.

以 3 倍信噪比计算检出限,以 10 倍信噪比计算定量限,得到检测的定量限和检出限如表 1 所列.

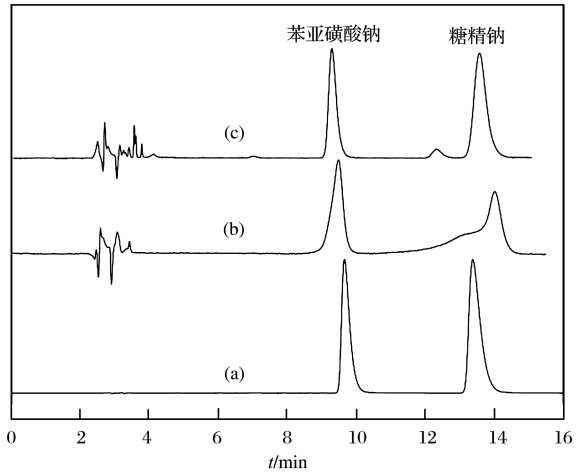


图 1 (a) 含有苯亚磺酸钠与糖精钠的标准水溶液色谱图, (b) 含有苯亚磺酸钠与糖精钠的镀液直接进样色谱图, (c) 实际样品除盐处理后色谱图

Fig. 1 (a) Chromatogram of standard solution containing sodium benzenesulfinate and sodium saccharin, (b) direct injection chromatogram of nickel plating solution containing sodium benzenesulfinate and sodium saccharin, (c) chromatogram of actual sample after desalting

表 1 线性方程与检出限
Table 1 Linear equation and detection limit

分析物	保留时间 /min	线性方程	相关系数 R^2	检出限 /(mg/L)	定量限 /(mg/L)
糖精钠	14.60	$y=0.852\ 6x-1.865\ 3$	0.993	6.0	10.0
苯亚磺酸钠	9.88	$y=0.549\ 8x-1.297\ 6$	0.996	8.0	15.0

2. 2 精密度和回收率试验

分别在 10 mL 苯亚磺酸钠和糖精钠(质量浓度均为 30 mg/L)的镀镍液中加入苯亚磺酸钠和糖精钠的标准水溶液(5 000 μg/mL)0.02、0.12、0.16 mL.

三个浓度水平的溶液各取三份,按照 1. 2 节色谱条件进行检测,计算得到回收率如表 2 所示. 由表 2 结果可见,该方法测定镀液中的糖精钠和苯亚磺酸钠回收率在 91% 以上,精密度在 2.86%~4.75%.

表 2 加标回收率与精密度
Table 2 Spiked recovery and precision

分析物	样品质量浓度 /(mg/L)	加标质量浓度 /(mg/L)	测定质量浓度 /(mg/L)	回收率 /%	RSD /%
糖精钠	30	10	38.36	95.90	3.24
		60	86.55	96.17	4.28
		80	107.36	97.60	2.86
苯亚磺酸钠	30	10	36.48	91.20	4.75
		60	83.92	93.25	3.11
		80	105.85	96.22	4.66

2.3 电镀液中苯亚磺酸钠和糖精钠检测

在1 500 mL哈氏槽中加入1 500 mL Watts型镀镍液, pH值为5.0, 向镀液中添加0.1 g/L苯亚磺酸钠和0.1 g/L糖精钠, 充分搅拌至溶解. 加热镀液至60℃, 以Ni9996镍板为阳极, 不锈钢板为阴极, 在电流密度为400 A/m²条件下进行电镀. 每隔30 min取样一次, 对其中苯亚磺酸钠和糖精钠进行测定, 并对时间及浓度作图(图2). 由图2可得, 在电流密度为400 A/m²条件下, 4 h内苯亚磺酸钠的平均消耗速率为18.25 mg/h. 电镀刚开始消耗速率较大, 3 h后有所减缓, 糖精钠的消耗速度较为均匀, 4 h内平均消耗速率为4.05 mg/h.

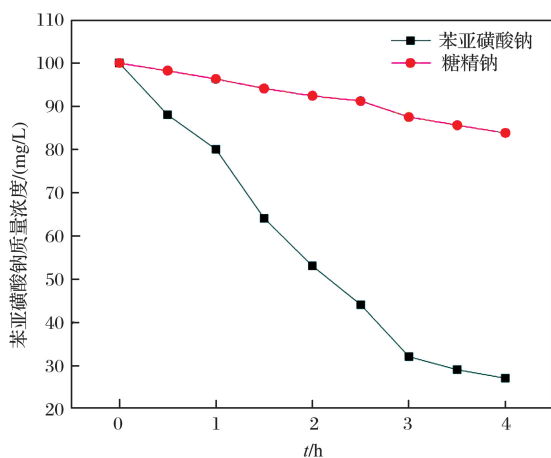


图2 苯亚磺酸钠和糖精钠的消耗曲线

Fig. 2 Consumption curves of sodium benzenesulfonate and saccharin sodium

3 结论

采用高效液相色谱法同时检测Watts镀液中的一类光亮剂苯亚磺酸钠和糖精钠含量. 首先对样品进行除镍处理, 消除镍离子对色谱峰的影响, 再进行测定. 试验结果表明, 镀液中苯亚磺酸钠和糖精钠的浓度与峰面积具有良好的线性关系, 相关系数大于0.993, 样品的加标回收率为91.20%~97.60%, 相对标准偏差为2.86%~4.75%, 该方法操作简单, 结果准确, 重复性好, 适合在工业生产中推广使用. 应用该方法检测了Watts镀液中电镀镍时苯亚磺酸钠和糖精钠的消耗浓度曲线, 得到了两种光亮剂的消耗速率.

参考文献:

[1] 高磊. 化学镀镍与电镀镍工艺的应用研究[J]. 化学

工程与装备, 2008(8):87-89. [GAO Lei. Application of electroless Nickel plating and electroplating technology[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2008(8):87-89.]

[2] 战克忠. 高速电镀镍的应用[J]. 防腐包装, 1987, 8(4):36-42. [ZHAN Ke-zhong. Application of high speed plating[J]. Preservative Packaging, 1987, 8(4):36-42.]

[3] 魏杰, 苏荣军, 周定, Цупак Т Е. 电镀镍新工艺的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1998, 30(4):97-101. [WEI Jie, SU Rong-jun, ZHOU Ding, Цупак Т Е. A new nickel plating technology[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 1998, 30(4):97-101.]

[4] 小西三郎, 市村达郎, 陆志勇. 镀液组成、添加剂和电镀条件对镍镀层整平性能的影响[J]. 电镀与环保, 1981, 1(3):27-31.

[5] 冯拉俊, 樊菊红, 雷阿利. 电镀镍组合添加剂研究[J]. 贵金属, 2006, 27(3):30-34. [FENG La-jun, FAN Ju-hong, LEI A-li. Study of compound additives for nickel electroplating[J]. Precious Metals, 2006, 27(3):30-34.]

[6] 郭崇武. 镀镍槽糖精钠过量引起的质量事故分析[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3):118-119. [GUO Chong-wu. Analysis on a plating quality accident caused by excessive sodium saccharin in nickel plating bath[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(3):118-119.]

[7] 胡水莲, 皮志超. 一例电镀镍故障的原因分析和排除[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(9):46-48. [HU Shui-lian, PI Zhi-chao. An analysis and treatment of malfunctions occurred in nickel plating solution[J]. Plating & Finishing, 2020, 42(9):46-48.]

[8] 郑莹, 高灿柱, 刘春花. 高硫镍镀液中苯亚磺酸钠的测定[J]. 材料保护, 2005, 38(6):71-72, 78. [ZHENG Ying, GAO Can-zhu, LIU Chun-hua. Determination of sodium benzenesulfonate in high sulfur nickel electroplating bath[J]. Materials Protection, 2005, 38(6):71-72, 78.]

[9] Gao C Z, Liu R T, Pan R D, Zheng Y. Determination of pyridinium-1-propane-3-sulphonate and saccharine in bright nickel electroplating bath[J]. Transactions of the IMF, 2006, 84(5):256-259.

[10] 于洪梅, 李丹, 徐春芝. 镀光亮镍添加剂中糖精钠含量的测定[J]. 鞍山科技大学学报, 2006, 29(3):247-249, 254. [YU Hong-mei, LI Dan, XU Chun-zhi. Determination of saccharin sodium in additives of bright

- nickel plating [J]. Journal of Anshan University of Science and Technology, 2006, 29 (3): 247-249, 254.]
- [11] 周宗益. 光亮镀镍液中糖精含量测定的新方法-阳极溶出伏安法(ASV) [J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 1993, 16(6):87-89. [ZHOU Zong-yi. A new method of determining saccharin in bright Ni-plating bath-anode stripping voltammetry (asv) [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 1993, 16(6):87-89.]
- [12] Geissler M, Schiffel B, Kuhnhardt C. Determination of saccharin in electroplating baths by differential pulse and a. c. polarography [J]. Analytica Chimica Acta, 1981, 124(1):237-241.
- [13] 马丹. 高效液相色谱法测定丰镇月饼中苯甲酸、山梨酸和糖精钠含量[J]. 现代食品, 2021(20):204-206. [MA Dan. HPLC determination of benzoic acid and sorbic acid and saccharin sodium in Fengzhen moon cakes[J]. Modern Food, 2021(20):204-206.]
- [14] 辜慧, 李道霞, 何成军, 杜钢. 高效液相色谱法测定口服液体制剂中 12 种添加剂的含量[J]. 中南药学, 2021, 19(7):1411-1414. [GU Hui, LI Dao-xia, HE Cheng-jun, DU Gang. Determination of 12 additives in oral liquid preparations by HPLC [J]. Central South Pharmacy, 2021, 19(7):1411-1414.]
- [15] Pesek J J, Matyska M T, Williamsen E J, Evanchic M, Hazari V, Konjuh K, Takhar S, Tranchina R. Synthesis and characterization of alkyl bonded phases from a silica hydride via hydrosilation with free radical initiation[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 786 (2):219-228.
- [16] Olivas A, Cruz-Reyes J, Petranovskii V, Avalos M, Fuentes S. Synthesis and characterization of nickel sulfide catalysts [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1998, 16(6):3515-3520.