

# 使用赛默飞 iCAP 7400 ICP-OES 分析电镀液

Patrícia Coelho, 应用化学家, 赛默飞世尔科技, 英国剑桥

Grégory Lecornet, 应用化学家, 赛默飞世尔科技, 法国 Courtaboeuf

## 关键词

加标法, 电镀液, 硫酸含量水平

## 目标

本文介绍了赛默飞™ iCAP™ 7400 ICP-OES Duo 分析不同类型电镀液中的各种元素时的性能。双向观测方式提供了最佳方法条件, 即利用轴向观测方式检测痕量元素, 利用径向观测方式检测主量元素, 而且内置方法模板可加快并简化方法的开发。

## 简介

金属电镀是一项古老的技术, 几百年前就已经开始使用。它被定义为将金属沉积在物体的导电性表面上, 用以覆盖物体表面的一种技术。此过程通常是将物体浸入溶液中, 在溶液中金属离子可以在电场作用下发生迁移。这项技术的应用面非常广泛, 从装饰到加强被覆盖材料的物理性质(即抗腐蚀、减小摩擦、改变导电率, 或改善如硬度、耐久度等特性)。它被广泛应用于珠宝首饰的生产, 获得银或金的光泽度。由于可覆盖的物体小至原子级别, 该技术在纳米技术领域具有很大的潜力。

制造商频繁地制定最佳电镀液的规格, 以确保电镀液的高效性和电镀液的一致性。电镀液应进行定期分析, 以保持推荐配方不至于发生改变, 防止由于电镀液成分水平不当或污染而导致的问题。当前电镀行业所面临的一个问题是电镀液的 pH 值、金属或氰化物含量会缓慢且持续地发生变化, 从而显著地降低电镀的效率。表 1 列出了某些最常用的电镀液和其应用领域。



表 1: 常用的电镀液和其应用领域

电镀液	主要应用领域
合金	提升硬度
镉	抗腐蚀
铬	装饰和工业
复合物	提升物理性质
金	珠宝加工和电子行业
镍	装饰和抗腐蚀
铑	珠宝加工
银	珠宝加工和电子行业
锡	食品加工和电子行业
锌	抗腐蚀

有若干种不同的方法可以用来定量分析电镀液；这些方法被分成几大类：容量法、重量法或仪器法。容量法和重量法简单、准确且快速，常用实验室设备即可满足测量需要。然而这两者只能依赖于化学反应，并没有测量与组成物质有关的物理性质。此外，仪器法可实现更为快速的测量和自动分析，减少数学错误，并具有较高的重现性。

一项常用的仪器技术是光谱分析，特别是等离子体发射光谱仪（ICP-OES），经常被用于电镀液的主要成分和痕量污染物的分析。使用这项技术需要考虑到几个方面的问题，如物理干扰（如粘度或表面张力）和化学干扰。通过样品稀释和准确的基体匹配即可轻松避开这些干扰。

电镀液中硫酸  $H_2SO_4$  含量的分析一般采用电化学分析法，尤其是电位测定法。该方法较为简单，成本相对较低，但对低浓度溶液的测量灵敏度较低，在高倍数稀释的溶液中无法进行准确的测量，同时还存在许多干扰因素。越来越多采用电镀工艺的厂家开始采用 ICP-OES 来检测电镀液样品中  $H_2SO_4$  含量。此方法可以快速、灵敏和无干扰地测量出硫的含量，进而直接换算出  $H_2SO_4$  水平，即使在浓度水平很低的情况下也能够达到较高分析精度。

## 仪器

赛默飞 iCAP 7400 ICP-OES Duo 可用于很大范围内的电镀液的分析。这是一台紧凑的双向观测 ICP-OES 仪器，是以 iCAP 7000 系列 ICP-OES 的创新性技术为基础。该仪器具有强大的分析物检测能力，可以为要求具备标准样品分析通量的溶液分析实验室提供高效益的解决方案。赛默飞™ Qtegra™ 智能科学数据解决方案™ (ISDS) 为常用方法集成了若干内置的方法模板（参见图 1），从而简化了常规方法开发，并提供了即时分析选项。

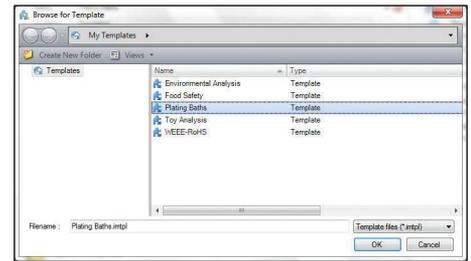


图 1: 电镀液分析方法模板的选择

## 样品和标准样品制备

表 2 显示了每种电镀液中所分析的元素。铬电镀液和铬铝电镀液中硫的定量分析是为了测量样品中  $H_2SO_4$  的含量。

表 2: 每种电镀液中所分析的元素

电镀液类型	分析的元素
铬和氟化铵 (Cr & $NH_4 F$ )	Al, Cr, Zr
镍 (Ni)	B, Ni
铬 (Cr)	Fe, S
铬 (Cr)	S
铬和铝 (Cr & Al)	S

对此类样品的定量检测采用标准加入方法 (MSA)，以避免任何基体干扰。标准加入法的校准工作曲线是采用可溯源的 1000mg/l 单元素标准溶液，按表 3 列举的浓度来制备。用超纯去离子水将所有溶液定容至 50 mL。

电镀液类型	元素	空白	标准品 1	标准品 2	标准品 3
Cr & NH <sub>4</sub> F	Al	0	1	2	-
	Cr	0	20	40	-
	Zr	0	50	100	-
Ni	B	0	5	10	-
	Ni	0	50	100	-
Cr	Fe	0	50	100	-
	S	0	50	100	-
Cr	S	0	50	100	150
Cr & Al	S	0	25	50	75

## 方法开发

在 Qtegra ISDS 软件中建立的方法中包含了方法参数和标准样品的浓度。这些被列举在本文中。一组标准样品系列列表被用于分析。仪器在建立校准工作曲线后，执行样品分析。方法参数如表 4 所示。

表 4: 方法参数

参数	设置
泵管道	进样泵管 Tygon® 1.016 mm 排液泵管 Tygon® 1.524 mm
泵速	50 rpm
雾化器	玻璃同心
雾化器气流量	0.5 L/min
雾化室	玻璃旋流
中心管	2 mm
RF 功率	1150 W
冷却气流量	12 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
曝光时间	低 10 秒 高 5 秒

## 结果

各种电镀液样品的分析结果请见表 5。我们假设样品中的所有硫元素均以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的形式存在，那么以测得的硫含量结果乘以 3.06 [M(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/M(S)=3.06]，就可以计算出 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度。所有元素的测量结果均在预期范围内。

表 5: 不同电镀液的分析结果。所有浓度的单位均为 mg/L。

电镀液类型	元素和波长 (nm)	测得浓度	实际浓度/范围	稀释因子*	
Cr & NH <sub>4</sub> F	Al 167.079	2.2	<10	100	
	Cr 205.560	456.0	500		
	Cr 206.550	454.9			
	Cr 267.716	446.7			
	Zr 274.256	1504	1700		
	Zr 327.305	1486			
	Zr 339.198	1567			
Ni	Zr 343.823	1689	<7000	1000	
	B 208.959	6380			
	B 249.678	6270			
	B 249.773	6150			
	Ni 221.647	95470			
Cr	Ni 231.604	94770	<5000	100	
	Fe 259.837	2892			
	Fe 259.940	2907			
	Fe 371.994	2823			
	S 180.731 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1021.6 (3126)			2500 – 3000 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
	S 182.034 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1035.0 (3167)			
Cr	S 182.624 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	983.7 (3010)	2250 – 2500 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10	
	S 180.731 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	85.6 (2020.3)			
	S 182.034 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	79.4 (2429.6)			
Cr & Al	S 182.624 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	74.2 (2271.7)	<150 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2	
	S 180.731 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	5.7 (35.1)			
Cr & Al	S 182.034 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	7.5 (45.9)	<150 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2	
	S 182.624 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	7.5 (45.9)			
	S 180.731 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	7.5 (45.9)			

\* 所有的稀释均使用超纯水进行稀释。

实际检测的浓度范围通常由制造商根据此类电镀液能达到最大效率时的合适浓度来设定。这为电镀操作员提供了了解电镀液现状的简捷方法，简化了监测随着使用电镀液成分发生变化的方法。

## 结论

赛默飞 iCAP 7400 ICP-OES 与 Qtegra ISDS 配合对电镀液进行分析（尤其是那些需要测定硫酸含量的分析），具有快速、灵敏度高的特点。它实现了金属元素和硫酸含量的准确定量，而且，iCAP 7400 ICP-OES 具备功能强大和易于使用的特点，可以同时满足有经验和无经验用户的需求，在极大程度上减少了分析此类样品所需的方法开发时间，提高了分析的性价比。

[www.thermoscientific.com](http://www.thermoscientific.com)

© 2013 赛默飞世尔科技有限公司保留所有权利。Tygon 是 Saint-Gobain 公司的注册商标。所有其他商标都是赛默飞世尔科技有限公司及其子公司的财产。规格、条款和定价如有变化，恕不另行通知。并非所有产品在所有国家/地区都有提供。有关详细信息，请向当地销售代表咨询。



Thermo Electron Manufacturing Ltd  
(Cambridge & Courtaboeuf)  
已通过 ISO 认证。

非洲或其他 +27 11 570 1840  
澳大利亚 +61 3 9757 4300  
奥地利 +43 1 333 50 34 0  
比利时 +32 53 73 42 41  
加拿大 +1 800 530 8447  
中国 +86 10 8419 3588  
丹麦 +45 70 23 62 60

欧洲或其他 +43 1 333 50 34 0  
芬兰/挪威/瑞典 +46 8 556 468 00  
法国 +33 1 60 92 48 00  
德国 +49 6103 408 1014  
印度 +91 22 6742 9434  
意大利 +39 02 950 591

日本 +81 45 453 9100  
拉丁美洲 +1 561 688 8700  
中东 +43 1 333 50 34 0  
荷兰 +31 76 579 55 55  
新西兰 +64 9 980 6700  
俄罗斯/独联体 +43 1 333 50 34 0  
南非 +27 11 570 1840

西班牙 +34 914 845 965  
瑞士 +41 61 716 77 00  
英国 +44 1442 233555  
美国 +1 800 532 4752

**Thermo**  
SCIENTIFIC  
Part of Thermo Fisher Scientific