

微波消解-ICP-AES法测定 电镀金层中的杂质元素含量

周兴¹, 孙四娟², 霍登平¹, 王维佳¹

(1. 中航工业西安飞行自动控制研究所, 陕西 西安 710065;
2. 长安大学理学院化学教学实验中心, 陕西 西安 710064)

摘要:研究了微波消解-ICP-AES法测定电镀金层中 Ag、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Sn、Zn 元素质量分数的方法。采用微波消解法溶解样品, 在分析条件下对各元素的多条分析谱线进行比较, 选择线性最好、测量结果最稳定的分析谱线建立分析方法。实验结果表明, 标准曲线的相关系数均 > 0.999 9, 对各杂质元素质量分数为 0.05% 的标准样品进行 11 次测量得到的 RSD < 1.2%, 杂质元素质量分数检出限 < 0.001%, 回收率在 98.4% ~ 101.5% 之间。该方法简便、准确、灵敏、快速, 并能同时进行多种元素测定等, 适用于日常生产检测。

关键词: 电镀金层; ICP-AES; 微波消解; 杂质元素
中图分类号: O655.9 **文献标志码:** A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0163-04

Determination of element impurities in electroplated gold layers by ICP-AES with microwave digestion

ZHOU Xing¹, SUN Si-juan², HUO Deng-ping¹, WANG Wei-jia¹

(1. AVIC Xi'an Flight Automatic Control Research Institute, Xi'an 710065, China;
2. Chemical Experimental Teaching Center, College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is used to determine Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn and Zn in electroplated gold layers which are dissolved by microwave digestion. The spectral lines for the determination of element impurities are optimized. The results show that the determination for the element impurities under the optimal spectral lines has good linear relationship and the correlation coefficients are higher than 0.999 9 with RSD and detection limit less than 1.2% and 0.001%, respectively. The recovery rate is around 98.4% - 101.5%. This method is simple, accurate, sensitive, rapid and capable of multi-element determination simultaneously, which is suitable for daily production detection.

Key words: electroplated gold layers; ICP-AES; microwave digestion; element impurities

金作为一种贵金属,具有良好的延展性和导电性。在电镀发明以后,电镀金工艺无论是作为装饰性镀金还是功能性镀金,在工业领域得到了广泛的应用。镀金层具有良好的耐蚀性、导电性和可焊性,随着现代电子工业的发展,镀金在工业上得到了更广泛的应用^[1];尤其是在航海、航空、航天、军工、电子等领域,镀金已经成为了一项必不可少的镀种^[2]。

镀金层中的杂质元素严重影响镀层的质量,美军标中对此有严格要求。在实际生产中对电镀金层中杂质元素的质量分数提出了很高的要求,如一些精密电子器件要求电镀金层中杂质元素铬、铜、锡、铅、银、镍、锌质量分数不超过 0.1%,铁、镍、钴总质量分数不超过 0.05%,铁、镍、钴单个质量分数不超过 0.03%,现行标准及方法已无法满足实际生产的需要,因此需建立一种简便、快速、灵敏的方法对电镀金层中各杂质元素质量分数进行监控。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-

AES)具有分析精密度高,分析速度快,基体效应小,检出限低,具备全谱只读能力,一次进样可测定多种元素等特点,使其在有色金属、合金材料、电子产品、医药卫生、冶金、地质、土壤、石油、化工、商检等检测领域都有广泛的运用^[3-7]。笔者将 ICP-AES 技术与微波消解技术耦合用于电镀金层中杂质元素质量分数的分析。

1 实验部分

1.1 仪器

Multiwave Pro 3000 型微波消解系统(奥地利 Anton Par 公司生产);BT125 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司生产);Elix Advantage 3 纯水 + Milli Q Advantage A10 超纯水系统(美国 Millipore 公司生产);热电 6300 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国 Thermo Electron 公司生产)。

1.2 试剂及试剂

金丝(99.99%)、硝酸银(基准试剂)、重铬酸钾

(基准试剂)、铅粒(99.99%)、锌粒(99.99%)、铜丝(99.99%)、镍粉(99.99%)、锡粒(99.99%)、铁粉(99.99%)、钴粒(99.97%)、镉粒(99.99%)、硝酸(优级纯)、HCl(优级纯)均购自天津市科密欧化学试剂有限公司;超纯水经Millipore超纯水系统自制。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 Au标准溶液(4 mg/mL, 16% 王水)

准确称取1.000 0 g 金丝于微波消解罐中,加入5 mL 浓硝酸、15 mL 浓盐酸,消解。消解完全后移入250 mL 容量瓶中,加去离子水至刻度。

1.3.2 Ag标准溶液(1 mg/mL, 2% 浓硝酸)

准确称取0.393 7 g 硝酸银(含银0.250 0 g),溶于100 mL 去离子水中。待溶解完全后将溶液移入250 mL 容量瓶中,加入5 mL 浓硝酸,加去离子水至刻度。

1.3.3 Ag标准溶液(20 μg/mL, 2% 浓硝酸)

准确移取Ag标准溶液(1 mg/mL, 2% 浓硝酸)5 mL于250 mL 容量瓶中,加入5 mL 浓硝酸,加去离子水至刻度。

1.3.4 Cr标准溶液(1 mg/mL, 2% 浓硝酸)

准确称取0.707 2 g 重铬酸钾(含铬0.250 0 g),溶于100 mL 去离子水中。待溶解完全后将溶液移入250 mL 容量瓶中,加入5 mL 浓硝酸,加去离子水至刻度。

1.3.5 Sn标准溶液(1 mg/mL, 10% 浓盐酸)

准确称取0.250 0 g 纯锡于微波消解罐中,加入10 mL 的浓盐酸、数滴硝酸,消解。消解完全后移入250 mL 容量瓶中,同时补加15 mL 的浓盐酸,加去离子水至刻度。

1.3.6 Fe、Cd标准溶液(1 mg/mL, 4% 浓盐酸)

分别准确称取0.250 0 g 纯铁、纯镉于微波消解罐中,加入10 mL 的浓盐酸,消解。消解完全后移入250 mL 容量瓶中,加去离子水至刻度。

1.3.7 Pb、Zn、Cu、Ni、Co标准溶液(1 mg/mL, 2% 浓硝酸)

分别准确称取0.250 0 g 纯铅、锌、铜、镍、钴于微波消解罐中,加入5 mL 的浓硝酸,消解。消解完全后移入250 mL 容量瓶中,加去离子水至刻度。

1.3.8 杂质元素母液(20 μg/mL, 4% 浓盐酸)

分别移取Cr、Pb、Zn、Cu、Ni、Co标准溶液(1 mg/mL, 2% 浓硝酸), Sn标准溶液(1 mg/mL, 10% 浓盐酸), Fe、Cd标准溶液(1 mg/mL, 4% 浓盐酸)各5 mL,分别放入250 mL 容量瓶中,加入10 mL 的浓盐酸,加去离子水至刻度。

1.3.9 标准系列工作溶液

取Au标准溶液和杂质元素母液,按表1所示各溶液的体积,将其配制成各杂质元素质量浓度分别为0.0、0.5、1.0、2.0、5.0 μg/mL,基体金质量浓度为2 mg/mL的标准系列溶液。将上述溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中备用。

表1 标准系列工作溶液

标准溶液 序号	吸取标准溶液体积/mL				所得标准系列质量 浓度/(μg·mL ⁻¹)	
	Au标准 溶液 4 mg/mL	杂质元素 母液 20 μg/mL	Ag标准 溶液 20 μg/mL	加水至 mL	Au	各杂质 元素
0	50	0	0	100	2	0.0
1	50	2.5	2.5	100	2	0.5
2	50	5	5	100	2	1.0
3	50	10	10	100	2	2.0
4	50	25	25	100	2	5.0

1.4 样品前处理

将试片基板插入镀液中进行电镀,镀层厚度约10 μm,将金镀层从试片基板上剥离,用硝酸溶液(1+1)浸泡30 min,并用酒精浸泡清洗3次,再用高纯水冲洗3次,风干待用。

1.5 实验方法

选取0.200 0 g 样品放入微波消解罐中,加入8 mL 王水(2 mL 浓硝酸,6 mL 浓盐酸)进行微波消解,待消解完全后移入100 mL 容量瓶中定容,摇匀待用。

1.6 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测定条件

频率为27.12 MHz, RF功率选择1 050 W,泵速为50 r/min,辅助气流量为0.5 L/min,载气流量为0.5 L/min,冷却气流量为12 L/min。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的建立及分析谱线的选择

每一个元素有多条特征谱线,为了选择干扰较少,最灵敏的谱线,针对每个杂质元素选择了最灵敏的3~4条谱线进行比较,选择4次测量结果相对标准偏差最小,标准工作曲线线性最好的谱线作为样品的测量谱线。原子线是指原子外层电子受激发所产生的特征谱线,原子线最灵敏,但易受干扰,以I表示。离子线是指原子内层电子受激发所产生的特征谱线,离子线受干扰少,但灵敏度不如原子线,以

II表示。

选取各杂质元素不同的分析谱线,以0.0、0.5、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准系列工作溶液建立标准曲线,选择标准曲线线性最好,测量结果最稳定(以1.0 $\mu\text{g/mL}$ 工作溶液测定结果的RSD衡量,)的谱线作为最佳测量线。相关结果如表2所示。

表2 各杂质元素不同谱线的测定结果相关数据

分析谱线选择	仪器响应值	RSD/%	相关系数 n	最优分析谱线
Ag(II) 224.6 nm	166.9	0.6199	0.999763	328.0 nm
Ag(I) 328.0 nm	5248	0.7477	0.999980	
Ag(I) 338.2 nm	1555	1.914	0.999875	
Cd(I) 214.4 nm	6914	0.4231	0.999965	226.5 nm
Cd(II) 226.5 nm	5388	0.1804	0.999982	
Cd(II) 228.8 nm	3426	0.4249	0.999981	
Co(II) 228.6 nm	1801	0.3036	0.999974	228.6 nm
Co(II) 237.8 nm	1301	1.178	0.999878	
Co(II) 238.8 nm	1549	2.900	0.999529	
Cr(II) 206.1 nm	46.96	3.086	0.999996	283.5 nm
Cr(II) 267.7 nm	4173	1.442	0.999787	
Cr(II) 283.5 nm	7069	0.6073	0.999984	
Cr(II) 284.3 nm	1865	2.768	0.999720	
Cu(I) 219.9 nm	246.3	0.7023	0.999978	224.7 nm
Cu(II) 224.7 nm	1003	0.4727	0.999995	
Cu(I) 324.7 nm	4202	1.646	0.999724	
Cu(I) 327.3 nm	2226	2.305	0.999934	
Fe(II) 238.8 nm	2452	2.605	0.999267	259.9 nm
Fe(II) 239.5 nm	2153	2.047	0.999454	
Fe(II) 259.9 nm	4539	1.045	0.999733	
Ni(II) 216.5 nm	717.4	0.1685	0.999995	231.6 nm
Ni(II) 221.6 nm	1711	0.5476	0.999987	
Ni(II) 231.6 nm	1089	0.2015	0.999996	
Pb(II) 182.2 nm	33.70	0.5337	0.999765	220.3 nm
Pb(I) 216.9 nm	52.48	0.1362	0.999928	
Pb(II) 220.3 nm	423.6	0.7231	0.999992	
Pb(I) 261.4 nm	108.5	4.927	0.999283	
Sn(II) 189.9 nm	404.6	0.4253	0.999949	189.9 nm
Sn(I) 242.9 nm	69.05	5.853	0.999907	
Sn(I) 283.9 nm	433.3	1.238	0.999774	
Zn(I) 202.5 nm	6136	0.2645	0.999962	206.2 nm
Zn(II) 206.2 nm	3388	0.2879	0.999967	
Zn(II) 213.8 nm	3135	0.4230	0.999992	
Zn(I) 481.0 nm	243.4	7.184	0.999963	

2.2 方法的检出限

对试剂空白10次测量结果标准偏差的3倍所对应的质量分数作为方法的检出限,测量结果如表3所示。

表3 各杂质元素检出限

杂质元素	ω (平均值)/%	SD	检出限 ω /%
Ag(I) (328.0 nm)	0.0001	0.0001	0.0003
Cd(II) (226.5 nm)	0.0000	0.0000	<0.001
Co(II) (228.6 nm)	-0.0001	0.0000	<0.001
Cr(II) (283.5 nm)	-0.0001	0.0001	0.0003
Cu(II) (224.7 nm)	-0.0001	0.0001	0.0003
Fe(II) (259.9 nm)	0.0000	0.0000	<0.001
Ni(II) (231.6 nm)	0.0000	0.0000	<0.001
Pb(II) (220.3 nm)	0.0000	0.0000	<0.001
Sn(II) (189.9 nm)	-0.0002	0.0000	<0.001
Zn(II) (206.2 nm)	0.0000	0.0001	0.0003

由检测结果可以看出,各元素质量分数的检出限至少为0.001%。

2.3 方法的精密度

对各杂质元素质量分数为0.05%(杂质元素质量浓度为1 $\mu\text{g/mL}$,金质量浓度为2 mg/L)的标准样品进行11次测量得到方法的精密度,结果如表4所示。

表4 方法的精密度结果

杂质元素	杂质元素质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	ω (杂质元素)/%	RSD/%
Ag(I) (328.0 nm)	1.008	0.05040	0.6924
Cd(II) (226.5 nm)	1.018	0.05090	0.6397
Co(II) (228.6 nm)	0.9933	0.04966	0.5327
Cr(II) (283.5 nm)	1.012	0.05060	0.5708
Cu(II) (224.7 nm)	1.017	0.05085	0.3148
Fe(II) (259.9 nm)	1.025	0.05125	1.117
Ni(II) (231.6 nm)	1.017	0.05085	0.8189
Pb(II) (220.3 nm)	1.014	0.05070	0.0727
Sn(II) (189.9 nm)	0.9891	0.04946	0.4087
Zn(II) (206.2 nm)	0.9945	0.04972	0.7190

由表4可看出,各杂质元素的精密度均<0.001%。

2.4 方法的回收率

分别向1.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液中加入1.0、2.0、3.0 $\mu\text{g/mL}$ 的各元素标准溶液,以所建立的

ICP-AES法进行测量,测得量与加入量和原始量之和的比值则为方法的加标回收率,实验以高、中、低3个加样量时测得的加标回收率的平均值为各元素最终的回收率,结果见表5。

表5 各元素的回收率结果

元素	原始量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加样量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测得量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标回收 率/%	平均回收 率/%
Ag	1.0	1.0	1.97	98.5	99.4
		2.0	3.06	102.0	
		3.0	3.91	97.8	
Cd	1.0	1.0	2.05	102.5	101.3
		2.0	3.04	101.3	
		3.0	4.01	100.3	
Co	1.0	1.0	2.03	101.5	99.5
		2.0	2.93	97.6	
		3.0	3.98	99.5	
Cr	1.0	1.0	1.97	98.5	99.5
		2.0	2.98	99.3	
		3.0	4.03	100.8	
Cu	1.0	1.0	1.96	98.0	98.4
		2.0	2.97	99.0	
		3.0	3.93	98.3	
Fe	1.0	1.0	2.0	100.0	99.6
		2.0	2.92	97.3	
		3.0	4.06	101.5	
Ni	1.0	1.0	1.99	99.5	100.4
		2.0	3.04	101.3	
		3.0	4.02	100.5	
Pb	1.0	1.0	1.96	98.0	98.9
		2.0	2.93	97.6	
		3.0	4.04	101.0	
Sn	1.0	1.0	2.04	102.0	101.5
		2.0	3.05	101.7	
		3.0	4.03	100.8	
Zn	1.0	1.0	1.95	97.5	99.2
		2.0	3.06	102.0	
		3.0	3.92	98.0	

由表5可以看出,各元素的回收率均在98.4%~101.5%之间,说明方法的回收结果良好。

2.5 样品测定

依据上述建立的方法,分别对0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液(相等于电镀金层中杂质质量分数为0.025%)及电镀金层样品(待测未知样品)进行了测定。测定结果如表6所示。

表6 样品测定结果

	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液		电镀金层样品	
	测定结果/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD/%	测定结果 $\omega/\%$	RSD/%
Ag	0.5040	0.8295	—	—
Cd	0.5009	0.5835	0.0000	84.6
Co	0.4976	0.5701	0.1636	0.6688
Cr	0.5060	0.9420	0.0040	3.026
Cu	0.5035	0.6802	0.0028	3.332
Fe	0.5100	0.7842	0.0120	1.381
Ni	0.5102	0.5650	0.0032	2.996
Pb	0.5070	0.6982	0.0000	672.8
Sn	0.4947	0.6145	—	—
Zn	0.4972	0.5008	—	—

注:“—”表示未检出。

从表5可以看出,建立的实验方法具有较好的精密度。从对电镀金层样品的测定结果可知,此方法用于分析电镀金层样品的纯度可以满足实际生产的需要,方法可靠。

3 结论

建立了微波消解-ICP-AES法测定电镀金层中Ag、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Sn、Zn元素质量分数的分析方法。在选取的分析谱线条件下对各元素进行测定时,其线性关系良好,相关系数均 >0.9999 , $RSD < 1.2\%$, 杂质元素质量分数检出限 $<0.001\%$, 回收率在98.4%~101.5%之间。方法具有简便、准确、灵敏、快速,并能同时进行多种元素测定等优点,适用于日常生产检测。

参考文献

- [1] 卢银东,凌宗欣,赵晶晶. 无氰化学镀金工艺的研究[J]. 电镀与环保,2012,32(4):27-28.
- [2] 刘志仁. 镀金与无金镀金应用述评[J]. 电镀与精饰,2010,35(5):23-26.
- [3] 周学忠,聂西度. 镀金液中杂质元素的电感耦合等离子体质谱法测定[J]. 材料保护,2010,43(8):72-76.
- [4] 姚鑫,周桂生,唐于平,等. 采用微波消解-ICP-AES法对不同产地果用银杏叶无机元素分析与评价[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(3):808-812.
- [5] 李东,赵军. ICP-AES法测定磷矿石中主量、痕量成分[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(2):233-234.
- [6] Gong Kui, Sun Xiaoyun, Xia Ming, et al. Analysis of trace elements in roughage by ICP-AES[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013,275-277:2407-2410.
- [7] Wang Ying, Ma Qinchao, Xu Haonan, et al. ICP-AES determination of mineral elements in five edible seeds after microwave assisted[J]. Advanced Materials Research,2014,881-883:827-830. ■