

# ICP-AES 法测定钕铁硼镀镍溶液中的杂质元素含量

王晓红, 杜亚静, 韩卫平, 程星华  
(安泰科技股份有限公司, 北京 101318)

**[摘要]** 建立了用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定钕铁硼材料镀镍溶液中镉、锰、铬、铜、铁、钙、锌、铝、钴、钕、镨和铈 12 种杂质元素含量的方法;确定了仪器的最佳工作参数及各元素的分析谱线;通过采用基体匹配和简单的镀液稀释消除了电镀液中大量存在的基体物质对待检测元素测定的光谱干扰。实验结果表明:本方法中 12 种待测元素线性关系良好,线性相关系数  $R > 0.999$ ,检出限为  $0.005 \sim 0.690 \mu\text{g/mL}$ ,精密度和回收率实验结果表明,本方法具有简便、快速、准确的优点,能够满足日常钕铁硼镀镍溶液中杂质元素的快速检测要求。

**[关键词]** ICP-AES; 钕铁硼; 镀镍溶液; 镉、锰、铬、铜、铁、钙、锌、铝、钴、钕、镨和铈

**[中图分类号]** O657 **[文献标识码]** B **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0144

**[文章编号]** 1001-1560(2022)05-0190-04

## Determination of Impurity Elements in Nickel Plating Solution for Nd-Fe-B by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Xiao-hong, DU Ya-jing, HAN Wei-ping, CHENG Xing-hua  
(Advanced Technology and Materials Co. Ltd., Beijing 101318, China)

**Abstract:** An inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method was developed for the determination of 12 impurity elements (Cd, Mn, Cr, Cu, Fe, Ca, Zn, Al, Co, Nd, Pr and Ce) in nickel plating solution for Nd-Fe-B. The optimum working parameters of the instrument and the analytical spectral lines of each element were determined. By using matrix matching and simple bath dilution, the spectral interference to the elements to be detected caused by a large number of matrix substances in the bath was eliminated. Results showed that the linear relationship of these 12 elements was good, the linear correlation coefficient  $R > 0.999$ , the detection limit was  $0.005 \sim 0.690 \mu\text{g/mL}$ , the results of experiments of precision and recovery showed that this method had the advantages of simple, rapid and accurate, meeting the requirements of daily detection of impurity elements in Nd-Fe-B nickel plating solution.

**Key words:** ICP-AES; Nd-Fe-B; nickel plating solution; Cd, Mn, Cr, Cu, Fe, Ca, Zn, Al, Co, Nd, Pr and Ce

## 0 前言

钕铁硼永磁材料作为第三代永磁材料,具有高磁能积、高矫顽力和高工作温度等特性,主要应用于大中型电动机、风力发电机等领域<sup>[1,2]</sup>。但钕铁硼材料耐腐蚀性能差,须通过电镀、喷涂等工艺提高产品的使用寿命。镍镀层因具有良好的物理化学性能而获得了广泛的工业应用,与之相应的镀镍工艺一直是电镀领域的研究重点之一。在电镀过程中,镀液中含有的金属杂质(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等)由于沉积电位不同而在镀件的低电流区或高电流区析出,使镀层出现发

黑、发脆或发花的现象<sup>[3,4]</sup>。因此,对于镀液中杂质金属元素的测定显得极为重要。

目前对于镀液中金属杂质的测定有多种方法,主要有 EDTA 滴定法、脉冲极谱法<sup>[5]</sup>、离子色谱法<sup>[6]</sup>、火焰原子吸收法<sup>[7]</sup>、分光光度法<sup>[8,9]</sup>和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[10-12]</sup>。EDTA 滴定法测量过程繁琐,灵敏度低,不适用于镀液中微量杂质元素的检测。电化学分析法存在干扰因素很多、测量过程耗时长、结果重复性差等缺点,使得该方法在元素含量分析方面应用较少。离子色谱法样品前处理繁琐,色谱柱的维护难度大,运行成本较高,不利于生产过程中镀液

[收稿日期] 2021-11-20

[通信作者] 王晓红(1983-), 硕士,工程师,研究方向为化学分析、仪器分析等, E-mail: wangxiaohong@atmcn.com

质量的实时监控。原子吸收法每次仅可测量 1 种元素,对于镀液中多个杂质元素的测试要求,需要更换不同的空心阴极灯,分析效率较低。而分光光度法必须采用合适的显色剂对目标元素进行显色反应,该方法的应用范围有限。

ICP-AES 法是 20 世纪 70 年代发展起来的分析方法,它具有分析速度快、灵敏度高、基体效应低、线性范围宽等优点,已成为无机样品成分分析的重要手段,广泛应用于化学化工、金属材料以及环境检测等分析领域。目前已有文献报道将 ICP-AES 检测法应用于镀液中金属元素的检测。本工作探讨了应用 ICP-AES 法测定镀镍溶液中 Cd、Mn、Cr、Cu、Fe、Ca、Zn、Al、Co、Nd、Pr 和 Ce 共 12 种元素的含量。通过分析谱线、积分时间、雾化器流量、分析泵速、辅助气流量等条件实验,确定了仪器最佳工作条件。精密度和回收率实验表明,本方法对于镀液中金属元素含量的分析精密度高,准确度高,分析速度快,可以满足日常镀液质量监控的检测需求,为钎铁硼产品的电镀生产过程提供有力保障。

## 1 试验

### 1.1 仪器

ICAP 7400 型电感耦合等离子体光谱仪,主要参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of the instrument

RF 射频功率/W	辅助气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	雾化气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	冲洗泵速/(r·min <sup>-1</sup> )	分析泵速/(r·min <sup>-1</sup> )	观测方向	观测高度/mm
1 150	1.0	0.6	100	100	垂直	12.0

### 1.2 试剂及标准溶液

本实验所用试剂及材料信息见表 2。

表 2 试剂及材料信息

Table 2 Information of reagents and materials

名称	浓度	密度/(g·L <sup>-1</sup> )	供货商
硝酸(优级纯)	68.0%	1.400	西陇科学股份有限公司
硫酸镍	≥99.5%	-	西陇科学股份有限公司
氯化镍	≥99.5%	-	西陇科学股份有限公司
硼酸	≥99.5%	-	北京北化精细化学品有限责任公司
待测元素储备液	1 mg/mL	-	钢研纳克检测技术股份有限公司

其中,硝酸溶液的配制(体积浓度 1%)方法:将 10 mL 浓硝酸(优级纯)缓慢倒入 1 L 水中,搅拌均匀,备用。

### 1.3 样品的测量

镍镀液中基体元素浓度较高,为了消除基体干扰对待测元素的测定,本实验将镀液稀释 10 倍后进行测定。准确移取 10.00 mL 电镀溶液于 100 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容至刻度,摇匀,按 1.1 中设定的仪器工作参数用标准曲线溶液对设备进行校准,测量溶液中各元素的质量浓度(μg/mL)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析元素波长的选择

电感耦合等离子体发射光谱仪作为一种重要的元素分析设备,每个元素均有多条谱线可供选择,但多条谱线间会有不同程度的干扰和重叠。为了提高分析检测的准确性,降低各元素分析线间的光谱干扰,本实验通过查阅电感耦合等离子体发射光谱仪谱线库,选定各元素的分析线波长如表 3。

表 3 各元素的分析波长

Table 3 Wavelengths of elements

元素	波长/nm	级次	元素	波长/nm	级次
Al	237.312	142	Cd	214.438	157
Ce	415.197	81	Co	237.862	142
Cr	284.325	119	Cu	327.396	103
Fe	258.588	130	Mn	293.930	115
Nd	430.358	78	Pr	525.973	64
Ca	183.801	484	Zn	206.200	163

### 2.2 仪器工作条件的选择

实验考察了雾化气流量、辅助气流量、射频发生器功率(RF 射频功率)以及泵速对测量结果的影响。实验表明,随着雾化气流量的增大,溶液的吸出速率增大,进入等离子体的分析物量增大,样品过分稀释,使得样品溶液在 ICP 通道中的平均停留时间缩短,不利于激发电离过程的完成,故实验选择雾化气流量 0.6 L/min。而辅助气流量对各元素的谱线强度影响不大,实验选择的辅助气流量 1.0 L/min。随着 RF 射频发射功率的增大,仪器响应值增大,稳定性降低,当发射功率为 1 150 W 时,强度较大,相对标准偏差较小。最后,考察了泵速对实验结果的影响,结果表明泵速的变

化对实验结果的影响较小,当分析泵速为 100 r/min 时,背景响应值最低,因此,本实验确定的实验条件为:雾化气流量 0.6 L/min,辅助气流量 1.0 L/min,RF 发射功率 1 150 W,泵速 100 r/min。

### 2.3 基体元素的干扰

电镀溶液中主盐含量高,溶液中的基体元素对待测元素的背景干扰较大。钹铁硼镀镍溶液中的基体成分主要为硫酸镍(250.00 g/L)、氯化镍(40.00 g/L)和硼酸(30.00 g/L)。本实验采用基体匹配和镀液稀释 2 种方法消除背景干扰对元素测定的影响。

为确定基体对各待测元素测定的干扰情况,实验考察了镀液的不同稀释倍数下,浓度为 2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的各待测元素在选定的仪器工作条件下的测量结果见表 4。从表 4 数据可知,当稀释倍数大于等于 10.0 时,基体元素对待测元素的背景干扰较低。镀液稀释 10.0 倍同时配合基体匹配消除了电镀溶液中主盐元素对待测元素的光谱干扰。

表 4 镀液稀释倍数对实验结果的影响  $\mu\text{g}/\text{mL}$

Table 4 Effect of dilution times of plating solution on experimental results  $\mu\text{g}/\text{mL}$

元素	稀释倍数				稀释 10.0 倍+ 基体匹配
	2.5	5.0	10.0	25.0	
Al	0.92	1.38	1.63	1.98	2.06
Ca	1.21	1.33	1.57	2.02	2.09
Cd	1.10	1.41	1.63	1.86	2.01
Ce	1.48	1.73	1.85	2.00	2.00
Co	1.29	1.58	1.75	1.93	1.99
Cr	2.02	2.01	1.99	2.04	1.98
Cu	1.62	1.76	1.82	1.94	1.97
Fe	1.78	1.75	1.85	2.00	2.04
Mn	1.38	1.65	1.80	1.96	1.98
Nd	1.96	1.98	2.01	1.98	2.10
Pr	1.88	1.98	1.97	2.06	2.00
Zn	1.51	1.56	1.64	2.14	2.00

### 2.4 标准曲线和检出限

ICP-AES 测定过程中,样品溶液中待测元素的分析谱线强度与浓度呈线性关系。本实验以稀释 10.0 倍的电镀镍溶液为基体配制 3 个浓度的标准溶液系列,在选定的仪器工作条件下测量。以各元素浓度为横坐标,谱线强度为纵坐标绘制标准曲线。线性回归方程及相关系数见表 5。同时,实验通过对不含待测元素的基体空白溶液平行测定 11 次,用空白溶液测定结

果的 3 倍标准偏差计算出各元素的检出限,结果如表 5 所示。

表 5 标准曲线和线性回归方程

Table 5 Linear regression equations for calibration curves

元素	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$			线性方程	线性相 关系数	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
	标液 1	标液 2	标液 3			
Al	1.0	2.0	5.0	$y=34.413x-5.9627$	0.9997	0.180
Ca	1.0	20.0	50.0	$y=37.103x-3.9219$	0.9999	0.110
Cd	1.0	2.0	5.0	$y=1220.000x+6.0900$	0.9999	0.005
Ce	1.0	2.0	5.0	$y=549.690x-24.0500$	0.9999	0.040
Co	1.0	2.0	5.0	$y=201.100x+3.6041$	0.9999	0.020
Cr	1.0	2.0	5.0	$y=591.550x+154.3100$	1.0000	0.260
Cu	1.0	5.0	10.0	$y=910.250x-20.6900$	0.9999	0.020
Fe	1.0	2.0	5.0	$y=217.870x+32.9020$	1.0000	0.150
Mn	1.0	5.0	10.0	$y=1104.600x+17.8670$	0.9999	0.060
Nd	1.0	2.0	5.0	$y=733.300x+45.0260$	0.9997	0.060
Pr	1.0	2.0	5.0	$y=811.720x+560.6100$	0.9999	0.690
Zn	1.0	2.0	5.0	$y=233.040x+5.2489$	1.0000	0.020

### 2.5 方法的精密度和回收率

为了考察方法的准确性和精密度,实验通过对同一钹铁硼镀镍溶液样品进行 11 次平行测定,计算各待测元素测定结果的相对标准偏差 RSD。回收率实验中,通过向待测溶液中加入已知浓度的各分析元素,用本实验方法进行测定,计算回收率,实验结果如表 6 所示。

表 6 精密度和回收率实验结果

Table 6 Experimental results of precision and recovery

元素	样品测定结果/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	加标测定结果/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	回收 率/%	精密度 RSD/%
Al	0.59	10.00	9.99	94.0	3.4
Ca	228.35	50.00	277.63	98.6	1.3
Cd	<0.01	10.00	9.17	91.6	0.5
Ce	0.08	10.00	9.77	96.9	1.0
Co	0.16	10.00	9.56	93.9	1.3
Cr	3.01	10.00	12.58	95.6	0.7
Cu	0.83	10.00	10.71	98.8	0.7
Fe	4.02	10.00	13.31	92.9	1.5
Mn	1.32	10.00	10.92	96.0	0.5
Nd	3.62	10.00	13.94	103.2	0.8
Pr	0.61	10.00	10.75	101.4	1.4
Zn	0.19	10.00	9.71	95.3	0.9

由表6数据可知,各元素回收率在91.6%~103.2%间,本实验方法测定结果准确、可靠,可满足钹铁硼电镀镍溶液样品的日常分析需求。

### 3 结 论

本研究通过一系列条件实验,确定仪器最佳工作条件,建立了ICP-AES法测定电镀液中Cd、Mn、Cr、Cu、Fe、Ca、Zn、Al、Co、Nd、Pr和Ce共12种杂质元素的含量。方法通过基体匹配和简单的溶液稀释操作降低了电镀溶液中高含量基体元素对待测元素的光谱干扰。精密度和加标回收率实验显示本方法具有检出限低、精密度和准确度良好的优点,完全能够满足日常镍电镀溶液质量分析的要求,可为钹铁硼材料电镀工艺的提高和改善提供可靠的测试方法支撑。同时,通过调整本方法中标准系列溶液基体元素的组成和含量便可实现类似镀液中杂质元素含量的分析检测,在日常生产中有较高的应用价值。

### [ 参 考 文 献 ]

- [ 1 ] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, Brück E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(7):821-842.
- [ 2 ] 闫阿儒,刘 壮,郭 帅,等.稀土永磁材料的最新研究进展[J].*金属功能材料*, 2017, 24(5):5-16.  
YAN A R, LIU Z, GUO S, et al. Recent research development of rare-earth permanent magnetic materials[J]. *Metallic Functional Materials*, , 2017, 24(5):5-16.
- [ 3 ] 李晓静,杨青原,李玉明.电镀光亮镍脆化故障原因分析与排除[J].*电镀与涂饰*, 2019, 38(15):777-779.  
LI X J, YANG Q Y, LI Y M. Cause analysis on embrittlement of electroplated bright nickel coating and countermeasures[J]. *Electroplating & Finishing*, 2019, 38(15):777-779.
- [ 4 ] 李国斌,彭荣华,唐冬秀,等.光亮镀镍液中杂质对镀层性能的影响与去除[J].*材料保护*, 2002, 35(8):57.  
LI G B, PENG R H, TANG D X, et al. Effect of impurities on brighten nickel plating of aluminum alloy[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(8):57.
- [ 5 ] 严金龙.电镀镍液中锌的导数微分脉冲极谱法测定[J].*材料保护*, 2002, 35(10):32-33.  
YAN J L. Determination of zinc in nickel plating baths by first-derivative polarographic method[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(10):32-33.
- [ 6 ] 欧运归,曹云龙.离子色谱法快速测定镀铬液中金属杂质[J].*电镀与精饰*, 1991, 13(4):37-39.  
OU Y G, CAO Y L. Rapid determination of metal impurities in chromium plating solution by Ion Chromatography[J]. *Plating & Finishing*, 1991, 13(4):37-39.
- [ 7 ] 胡海霞,杨亚荣,杜心荣,等.用火焰原子吸收法测定三价铬电镀液中的铜、铁、镍、锌、铅[J].*材料保护*, 2011, 44(6):72-74.  
HU H X, YANG Y R, DU X R, et al. Determination of several metal impurities in trivalent chrome plating solution by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Materials Protection*, 2011, 44(6):72-74.
- [ 8 ] 郭歆欣.铜-镍合金镀液中铜和镍的快速光度法分析[J].*电镀与精饰*, 2014, 36(2):36-39.  
GUO X X. Rapid Spectrophotometric analysis of copper and nickel in a Cu-Ni alloy plating bath[J]. *Plating & Finishing*, 2014, 36(2):36-39.
- [ 9 ] 郭崇武,易胜飞.三价铬镀液中铜杂质的分析[J].*电镀与精饰*, 2008(6):34-36.  
GUO C W, YI S F. Analysis of copper impurity in trivalent chromium plating bath[J]. *Plating & Finishing*, 2008(6):34-36.
- [ 10 ] 邹 龙,刘荣丽,易 师,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定钹铁硼镀镍液中铁和铜[J].*电镀与涂饰*, 2015, 34(19):1112-1114.  
ZOU L, LIU R L, YI S, et al. Determination of iron and copper in nickel plating bath for neodymium-iron-boron by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(19):1112-1114.
- [ 11 ] 聂西度,黄可龙,谢华林.光亮镀镍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*, 2011, 44(5):72-73.  
NIE X D, HUANG K L, XIE H L. Determination of Impurities In Bright Nickel Plating Bath by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Materials Protection*, 2011, 44(5):72-73.
- [ 12 ] 周文勇,付 明.用ICP-AES法测定氰化镀银溶液中铜、铁、铅、镉、钙、镁含量[J].*材料保护*, 2008(1):73-75.  
ZHOU W Y, FU M. Determination of Various Metallic Impurities in Cyanide Bath for Silver Electroplating by ICP-AES[J]. *Materials Protection*, 2008(1):73-75.