

# 镀镍溶液中硫酸镁含量的测定

张守华<sup>1</sup>, 张友亮<sup>2</sup>, 王祺岩<sup>2</sup>

<sup>1</sup>安泰科技股份有限公司, 北京

<sup>2</sup>安泰爱科科技有限公司, 山东 淄博

收稿日期: 2022年5月9日; 录用日期: 2022年6月13日; 发布日期: 2022年6月20日

## 摘要

建立电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定镀镍溶液中镁含量, 换算得到镀液中硫酸镁含量的方法。镁的质量浓度在1.0 mg/L以内与其发射强度呈良好线性关系, 方法的检出限(3 s)为0.012 mg/L。采用此方法对实际样品进行测定, 快速、准确, 回收率在96%~104%之间, 相对标准偏差为0.5%~2.5%。

## 关键词

等离子体, 硫酸镁, 检出限

# Determination of Magnesium Sulfate Content in Nickel Plating Solution

Shouhua Zhang<sup>1</sup>, Youliang Zhang<sup>2</sup>, Qiyan Wang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Advanced Technology & Materials Co., Ltd., Beijing

<sup>2</sup>AT&M Magco Technology Co., Ltd., Zibo Shandong

Received: May 9<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jun. 13<sup>th</sup>, 2022; published: Jun. 20<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

An inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method was developed to determine the content of magnesium in nickel plating solution and to obtain the content of magnesium sulfate in the plating solution. There is a good linear relationship between the mass concentration of magnesium and its emission intensity when it is less than 1.0 mg/L, and the detection limit (3 s) of the method is 0.012 mg/L. The method is rapid and accurate for the determination of real samples with the recoveries of 96%~104% and the relative standard deviations of 0.5%~2.5%.

## Keywords

### Plasma, Magnesium Sulfate, Detection Limit

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

目前测定高纯金属氧化物、高纯金属及合金中杂质元素的方法主要有原子荧光光谱法[1]、火焰原子吸收光谱法[2]、分光光度法[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES) [4] [5] [6]等。其中分光光度法只能测定铁等少量元素,且每次只能测定单一元素,效率低、成本高;火焰原子吸收光谱法只适用于测定金属元素,而难以测定硼、硫等非金属元素,且部分微量金属元素的检出限不高,难以满足准确度要求。而 ICP-AES 具有检出限低、准确度好,能同时测定多种元素的优点[7],在钢铁、稀贵金属、环境、海洋考察、食品、药品、金属材料、化工等领域,已得到广泛应用[8] [9] [10]

钕铁硼永磁材料是当前磁性最强的材料,其制备过程通过粉末冶金工艺,属多孔材料,耐蚀性较差;电镀作为提高钕铁硼永磁材料耐蚀性的一个有效解决途径,已被广泛应用于钕铁硼表面处理工艺[11]。硫酸镁是镀镍溶液中良好的导电盐,其最大的特点是使镀镍能在常温下进行。另外,镁离子还能使镀层柔软、光滑、增加白度。镀液中硫酸镁含量的测定常采用 EDTA 滴定分析的方法:即在碱性溶液中,镍、镁都和 EDTA 定量络合,以紫脲酸铵为指示剂,得到镍、镁含量。然后在另一溶液中,加入氟化铵(或氟化钾),使之与镁生成溶解度极小的氟化镁沉淀,以消除它的干扰,再以 EDTA 滴定镍。从上述含量中,减去镍量,即得镁量。镀液中铜锌等多种金属杂质离子和其他有机成分存在时,对测定有干扰。可见。此滴定方法操作起来繁琐、误差较大,给行业者对镀液中硫酸镁含量的控制带来困扰。

针对这一现状,本文通过电感耦合等离子体原子发射光谱法准确测定镀镍溶液中的镁离子含量,进而得知硫酸镁的含量,达到快速、准确和提高生产效率的目的。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

等离子体原子发射光谱仪(日本岛津): 型号 ICPE-9000;

实验用水为超纯水。

镁标准溶液 1000 mg/L, 由国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院生产;

镁标准使用溶液 100 mg/L: 准确量取 10 mL 1000 mg/L 镁标准液,溶于 100 mL 容量瓶中,定容、摇匀;

5%的硝酸溶液(体积比): 准确量取 50 mL 优级纯的硝酸储备液,溶于 1000 mL 容量瓶中,用去离子水定容、摇匀。

### 2.2. 仪器工作条件

工作参数功率 1500 W; 等离子气流量 16 L/min; 辅助气流量 1.2 L/min; 载气流量 0.8 L/min; 蠕动泵速率 90 rpm; 积分时间 45 s。

### 2.3. 电镀暗镍溶液的组成及操作条件

为获得电镀均匀、快速、结合力良好的暗镍镀层，溶液的组成及工艺条件见表 1。

**Table 1.** Composition and process conditions of nickel sulfate plating solution

**表 1.** 硫酸盐镀镍溶液的组成及工艺条件

组成	工艺条件
硫酸镍(分析纯)	320~350 g/L
硫酸钠(分析纯)	60~80 g/L
硫酸镁(分析纯)	10~15 g/L
硼酸(分析纯)	45~50 g/L
SB-71 添加剂	2~3 ml/L
SB-72 添加剂	2~3 ml/L
NS-AP	1~2 ml/L
pH 值	4.2~4.6
温度	45℃~50℃

### 2.4. 实验方法

准确量取 1.0 mL 待测镀镍溶液，移入一定容积的容量瓶中，用 5% 的硝酸溶液定容至刻度，摇匀。按仪器工作条件进行测定。随同试验做空白测试。

### 2.5. 计算公式

根据公式(1)计算镍溶液中硫酸镁的含量。

$$m(\text{MgSO}_4) = \frac{(d_1 - d_0) * V_1}{1000V_0} * \frac{120}{24} \quad (1)$$

式中： $m(\text{MgSO}_4)$  为镍溶液中硫酸镁的含量，g/L； $d_1$  为镍溶液中镁离子的含量，mg/L； $d_0$  为随同试样空白中镁离子的含量，mg/L； $V_0$  为试验样品溶液的体积，mL； $V_1$  为溶样总体积，mL；120/24 为硫酸镁的分子量与镁元素分子量的比值。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 稀释倍数选择试验

按照试验方法对同一份镀镍溶液(硫酸镁含量约 12.5 g/L)分别稀释 10 倍、 $10^2$  倍、 $10^3$  倍、 $10^4$  倍，编号分别 a1、a2、a3 和 a4；对每个编号的样品中镁离子浓度重复测试 3 次，取平均值，并根据公式(2)计算结果偏差。结果见表 2：

$$d = \frac{(x_n - x_0)}{x_0} * 100\% \quad (2)$$

式中： $d$  为结果偏差，%； $x_n$  为每个编号的样品测试的硫酸镁的含量，g/L； $x_0$  为已知镀液中硫酸镁的含量，mg/L。

由表 2 可知，依据镀镍溶液中硫酸镁的实际含量及校准曲线的线性范围，将原镀镍溶液稀释  $10^3$  倍

和  $10^4$  对溶液中镁元素含量进行测试, 结果偏差在 5% 以内。本实验选择 a3 方案进行稀释样品。

**Table 2.** Selection test of dilution multiple

**表 2.** 稀释倍数选择试验

编号	稀释倍数	换算硫酸镁平均含量 $\bar{x}$ /g/L	结果偏差 $d/\%$
a1	×10	11.55	-7.6
a2	×100	11.67	-6.67
a3	×1000	12.45	-0.4
a4	×10,000	12.56	+0.48

### 3.2. 分析谱线选择

通常根据待测元素含量的高低以及元素谱线所受干扰的程度, 选择发射强度大、信背比高、背景低、共存元素谱线干扰少、强度匹配的谱线为待测元素的分析谱线[12]。本实验中镁元素的分析谱线选择如下: Mg 285.213 nm (2)。

### 3.3. 校准曲线与检出限

用 1000 mg/L 的镁标准溶液, 配置成浓度为 0.0 mg/L, 0.2 mg/L, 0.4 mg/L, 0.8 mg/L, 1.0 mg/L 的标准溶液系列, 介质为 5% 的硝酸溶液。依次对配置的标准系列溶液进行测定, 其质量浓度在 1.0 mg/L 内呈线性校准曲线为  $Y = 3.4957 \times 10^{-4}X - 0.2352$ , 相关系数  $r$  为 0.99965。在与测定样品溶液相同的条件下, 对空白溶液连续测定 11 次, 计算标准偏差  $s$ , 以  $3s$  作为检出限, 其检出限为 0.012 mg/L。

通过对镍溶液样品中镁加标回收率的测定, 确定方法的测定下限镁为 1.0 mg/L, 则溶液中无水硫酸镁的测试下限为 5.02 mg/L。

### 3.4. 加标回收实验及方法的精密度

按照试验方法对步骤 1.3 中的镍溶液样品进行测定, 同时以方法测定下限的 0.5, 1.0, 2 倍, 3 个浓度水平(编号分别 b1、b2 和 b3)进行加标回收试验, 并分别平行测定 11 次, 依据公式(3)计算相对标准偏差(RSD), 结果见表 3。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} / \bar{x} \quad (3)$$

式中: RSD 相对标准偏差, %;  $\bar{x}$  为测试结果平均值, mg/L;  $x_i$  为每次平行测定值, mg/L,  $i = 1, 2, 3 \dots 11$ ;  $n$  为平行测试次数。

**Table 3.** Results of test for recovery and precision ( $n = 11$ )

**表 3.** 回收及精密度试验结果( $n = 11$ )

样品	测定值/mg/L	加标量/mg/L	测定总量/mg/L	回收率/%	RSD/%
b1		0.5	12.87	104	2.4
b2	12.35	1.0	13.31	96.0	1.8
b3		2.0	14.29	97.0	2.5

由表 3 可知, 依据镀镍溶液中硫酸镁的实际含量进行加标回收实验, 回收率在 96%~104% 之间, 相

对标准偏差为 0.5%~2.5%，满足浓度控制需求。

#### 4. 结论

本文通过镀镍溶液中镁离子浓度测试的研究，进行了相应结果分析，得出以下结论：

1) 对镀镍溶液用纯水稀释一定倍数，电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定稀释溶液中镁离子含量，换算得到其中硫酸镁含量的方法是可行的

2) 本工艺方法操作简单、快速，而且准确，相对标准偏差在 0.5%~2.5%之间，能够充分满足日常监测的要求。

#### 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 12689.2-2004 锌及锌合金化学分析方法, 砷量的测定原子荧光光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 12689.3-2004 锌及锌合金化学分析方法, 镉量的测定火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 12689.8-2004 锌及锌合金化学分析方法, 硅量的测定钼蓝分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [4] 温世杰, 周俊海, 张少夫. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁合金中铝、硅、钙、镁、锰[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(1): 133-136.
- [5] 李帆, 丁妍, 杨春晟, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定纯铈中痕量的铝、镉、铜、镁、锰和钛[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(10): 1223-1226.
- [6] 胡德声, 周西林, 李芬, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中硼[J]. 冶金分析, 2015, 35(8): 29-33.
- [7] 严子心, 曲景奎, 余志辉, 等. 多谱线拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯镍中痕量钴[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 423-428.
- [8] 任传婷, 马媛, 甘建壮, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定纯钨中 26 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2019, 39(5): 71-76.
- [9] 陶美娟, 梅坛, 鄢国强. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镁及镁合金中 17 种元素[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(7): 732-734+737.
- [10] 魏丽娜, 李明晓, 王芳, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜矿中砷的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(1): 100-102.
- [11] 严芬英, 赵春英, 张琳. 钕铁硼永磁材料表面防护技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(8): 22-25.
- [12] 戴琪, 林晓娜, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中硼酸及硼酸盐含量[J]. 理化检测(化学分册), 2013, 49(4): 394-397.