

研究论文

# 电镀液中铑含量的不同分析方法

肖耀坤<sup>1,2</sup>, 张 峰<sup>2</sup>, 刘振华<sup>2</sup>, 陈宗璋<sup>1</sup>, 王旭辉<sup>2</sup>, 余 刚<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082; <sup>2</sup> 广州杰赛科技股份有限公司, 广东 广州 510310)

**摘要:** 对标准浓度的铑溶液进行了重量法、等离子发射光谱法 (ICP)、火焰原子吸收光谱法 (FAAS)、改进后的 FAAS (引入一个校正因子, 对 FAAS 测定方法进行了优化、校正) 等不同方法的测定, 比较了不同测定方法的精密度和准确度。结果表明: 对于杂质少的铑电镀液, 宜采用重量法测定, 其测定偏差在 4% 以内, 而硼氢化钠作为还原剂的重量法的测定偏差可控制在 0.2% 以内; 对于杂质多的铑电镀液, 用 ICP 和改进的 FAAS 法均能获得满意结果, 相对偏差都小于 1%。

**关键词:** 铑; 重量法; 光谱分析; 火焰原子吸收光谱法 (FAAS); 感应耦合等离子体 (ICP-AES)

中图分类号: TQ 153.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 01-0066-05

## Different analytical methods to determine rhodium in plating solution

XIAO Yaokun<sup>1,2</sup>, ZHANG Feng<sup>2</sup>, LIU Zhenhua<sup>2</sup>, CHEN Zongzhang<sup>1</sup>, WANG Xuhui<sup>2</sup>, YU Gang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Chemistry & Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China;

<sup>2</sup> GCI Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510310, Guangdong, China)

**Abstract:** Several analytical methods to determine rhodium such as gravimetric method, inductively coupled plasma spectrometry (ICP), flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and FAAS improved (FAASI) by a calibration constant  $K$  were studied in this paper. The results showed that for pure rhodium plating solution, gravimetric method was an accurate method to determine rhodium with relative deviation less than 4%, and especially, the deviation was only within 0.2% with alkaline sodium borohydride as reducing agent. For highly contaminated rhodium solution, ICP and FAASI were very good choice and the relative deviation was less than 1%.

**Key words:** rhodium; gravimetric method; spectroscopic analysis; flame atomic absorption spectrometry (FAAS); inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer (ICP-AES)

## 引 言

铑属于铂族元素, 铂族元素均具有高熔点、高稳定性、高硬度和强耐蚀抗磨性等特性。铑金属比铂和其他金属具有更高的化学稳定性。在常温下, 无机酸、碱和各种化学试剂对铑镀层均无作用, 也不会氧化, 同时铑镀层还呈现光亮的银白色。因此, 铑作为表面镀层不仅在装饰电镀方面, 而且在

电子导电件触点、照相机零件、反射镜等功能电镀方面均得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。

铑作为一种贵金属, 在电镀液中的含量不可以过高或过低。过高会致使镀层应力增大, 同时, 随工件带出的铑损失增多; 铑含量过低时, 镀层可能会呈现暗黄色。对铑的电镀来说, 铑含量需要控制在一个最佳的浓度范围内, 故铑含量的准确测定就显得尤为重要。铑的分析方法包括滴定、重量、光

谱分析、光度测定和电化学分析等。但对于目前最常用的硫酸体系的铈镀液中铈浓度的快捷准确的测定少有报道。

X 射线荧光光谱法是目前首饰无损检测中比较理想的检测手段, 能量色散 X 射线荧光光谱法是一种无损的检测方法, 具有分析速度快、自动化程度高的特点<sup>[5-7]</sup>, 灵敏度和准确度基本上能够满足贵金属材料及饰品检测的要求。然而, 目前大多单位使用的能量色散 X 射线荧光光谱仪以 Rh 靶 X 射线管作为激发源, Rh 靶 X 射线管具有应用范围广、激发能量强的优点, 但 Rh 靶的管谱 Rh 峰与被测铂合金饰品中的铈元素的特征 X 射线互相叠加, 形成很大的干扰, 使检测工作受到影响。

Herbert<sup>[8]</sup>曾使用比色法测定铈的含量: 通过溴化物与铈液混合会产生明显的颜色变化, 然后跟标准浓度的铈与溴化物混合形成的标准系列去比较颜色, 从而得出一个近似值。这是一种比较主观的分析方法, 偏差可达 10%。

此外, 日本专利<sup>[9]</sup>提出了用碱性水溶液滴定硫酸体系中的铈, 其原理就是  $\text{OH}^-$  和铈镀液中的硫酸中和反应形成第一个 pH 拐点 [式 (1)], 镀液中的硫酸完全中和后,  $\text{OH}^-$  会跟硫酸铈反应形成氢氧化铈 [式 (2)], 生成沉淀, 形成另一个 pH 拐点。这样就可测得镀液中的铈含量, 测量误差通常在 5% 之内。



本文根据实践采用了重量法、火焰原子吸收光谱法、等离子体法等方法来测定硫酸体系镀铈液中铈浓度, 并探讨和比较了各种测定方法的准确度和相对误差。对于火焰原子吸收光谱法 (FAAS), 为了提高样品分析的灵敏度和分辨率, 通常采用加入增感剂的方法, 有机<sup>[10]</sup>或无机增感剂都可以起到特定的效果, 本文采用无机增感剂, 对常规测定方法做出了改进与优化, 从而更经济、方便、快速、准确地实现了铈含量测定, 获得满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

WFX-120 原子吸收分光光度计 (FAAS), 北京瑞利分析仪器公司; IRIS Intrepid 电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES), 美国热电公司;

ME215S 分析天平, 德国赛多利斯。

### 1.2 试剂与标准溶液

0.8、1.6、2.4、50、100 和 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准储备溶液, 均用 1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铈的标准溶液 (GSB G 62037-90) 稀释而成。

稀释液 (作为 FAAS 方法的稀释液用): 含 20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸氢钠和 10% (体积分数) 的盐酸。所有试剂选用优级纯, 实验用水均为蒸馏水。

### 1.3 样品分析程序

1.3.1 重量法分析 方法 (1): 将纯度 >99.99% 锌片加入铈溶液中, 置换出铈单质。滴加稀硫酸至多余的锌片完全溶解, 使用无灰滤纸过滤, 并用稀硫酸洗涤沉淀至无锌离子, 再用蒸馏水洗至中性, 然后在 650℃ 下将沉淀连同滤纸灰化, 再用氢气还原, 称重。

方法 (2): 准确称取 20.0 g 硼氢化钠及 6.0 g 氢氧化钠, 溶解于烧杯中, 用水定容至 100 ml。再滴加到待测铈溶液中, 还原铈单质。完全还原后用无灰滤纸过滤, 用蒸馏水洗至中性, 并在 650℃ 下灰化后用氢气还原, 称重。

1.3.2 仪器分析 FAAS: 将 1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铈的国家标准溶液准确配制成 0.8、1.6、2.4  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准溶液, 用于绘制标准曲线。根据常规分析要求采用 10% (体积分数) 的盐酸作为标准液和待测液的稀释液。仪器条件见表 1。

FAASI: 将上述 FAAS 方法中的标准液和待测液的稀释液改进为 20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸氢钠 + 10% (体积分数) 的盐酸的溶液。

ICP-AES: 将 1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铈的国家标准溶液准确配制另一系列标准溶液 50、100、200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 以 10% (体积分数) 的盐酸作稀释液及测试用的空白溶液。仪器参数见表 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重量法

本文使用两种不同的重量法, 分别用高纯度锌片和硼氢化钠作为还原剂。并且利用 1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铈的标准溶液作为待测液来比较这两种测定方法的准确性及精密度, 数据偏差见图 1。每种方法均重复测定 10 次。

由图 1 可见使用锌片来置换铈的重量法相对偏差最高可达 4%; 而利用硼氢化钠来还原铈的相对偏差明显低很多, 只有 0.2%, 并且纯锌片来还原

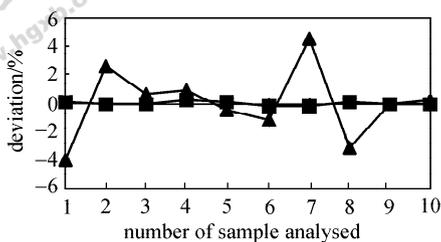


Fig. 1 Deviation from standard solution with two gravimetric methods  
 ▲ reduced by Zn foil;  
 ■ reduced by alkaline NaHB<sub>4</sub> solution

铑的方法准确性及精密度都很低，这是因为纯锌片的用量难于控制，虽然多余的锌可用稀硫酸溶解，但过多的硫酸会使得新生态的铑黑溶解掉，从而使得测定结果偏低。另外，锌也可能被沉淀出来的铑包在中间，即使用稀硫酸洗涤都难于把包含在铑里面的锌完全溶解出来，这样就会导致结果偏高，这就是锌片还原法的不利因素。

由图 1 可知，使用硼氢化钠还原法来测定硫酸体系中的铑是一个非常准确的方法，该法还原出来的铑黑颗粒细，出现包含夹杂的可能性小，并且还原剂为溶液，使用蒸馏水洗涤，既不会溶解铑黑也不会造成还原剂的水解，只要水洗彻底，不会造成不利因素。

重量法只对杂质少的镀铑液较为有效，如果铑液中含有其他金属杂质，分析结果误差就会大大增加。其他金属杂质很有可能也被还原出来，因此，重量法通常只适用于纯度高的镀铑液样品的分析。如果需要分析电镀生产过程中杂质含量较高的镀铑液的铑含量，仪器分析方法比重量法更加适合。

## 2.2 仪器分析

仪器分析比重量法更快捷、简便，但相对偏差

明显较大。以下实验以火焰原子分光光度法 (FAAS) 和电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES) 这两种仪器分析法来比较测定铑含量的相对准确性。这两种分析仪器的区别在于 FAAS 是在待测元素的特定波长下，通过测量试样所产生的原子蒸气对辐射的吸收，来测定试样中该元素含量的一种方法。而 ICP-AES 是将待测试样所产生的原子在等离子区激发为原子或离子状态，并发射出特征波长的光，依据光的波长与光的强度，可以定性和定量确定该元素含量。

虽然有很多文献<sup>[11,12]</sup>讨论过关于 AAS 及 ICP 的分析技术，但对于测定硫酸铑中铑的浓度的报道却极为少见。很多仪器测定铑的误差都比较大，这是由于铑是一种难于原子化的元素，故仪器火焰温度就显得相当重要。FAAS 火焰温度可达 1700~3500 K。而 ICP-AES 等离子火焰温度可达 8000~10000 K。火焰温度相差很大，但可通过测定方法的校正使得火焰温度对于测定铑的浓度并无大的影响。

这两种分析仪器都能快捷地实现铑含量的测定，但这两种仪器分析方法都有很多因素影响分析结果的准确性和精密度。本文选择标准溶液 50、100 和 200 mg · L<sup>-1</sup> 作为 ICP-AES 校正曲线，得出了良好的线性关系。测定极限值最低可达 0.06 mg · L<sup>-1</sup>。在 FAAS 中，标准系列浓度为 0.8、1.6 和 2.4 mg · L<sup>-1</sup>，但它的线性相关系数只能达到 0.9825 (线性关系见图 2)，其最低测定极限亦可达到 0.1 mg · L<sup>-1</sup>。而在测定其他元素过程中，使用同一原子吸收光谱可以得到良好的线性关系。比如，金、铜、镍等元素线性相关系数都可达到 0.9999 以上。由此可见，铑元素的测定结果的准确性与测定方法有着重要的联系。

Table 1 Instrumental conditions of FAAS to determine rhodium content

Wavelength /nm	Slit size /nm	Light current /mA	Burner height /mm	Air pressure /MPa	Acetylene pressure/MPa	Air rate /L · min <sup>-1</sup>	Acetylene rate/L · min <sup>-1</sup>	Flame type
343.25	0.2	3	5	0.3	0.09	6.5	1.1	blue oxidizing

Table 2 Instrumental parameters for ICP-AES to determine rhodium content

Wavelength /nm	Plasma power/W	RF-coil height/mm	Argon rate /L · min <sup>-1</sup>	Nebulizer rate/L · min <sup>-1</sup>	Auxiliary rate/L · min <sup>-1</sup>	Introduction rate/ml · min <sup>-1</sup>
343.489	1300	4	15	0.8	1.0	2

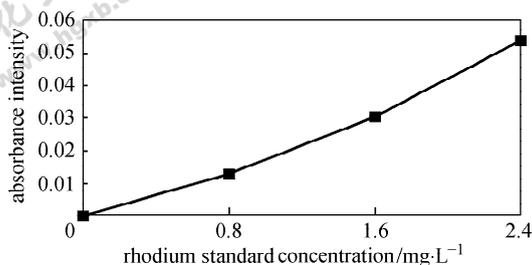


Fig. 2 Calibration curve of FAAS

对 ICP-AES、FAAS 这两种测定法的精密度及准确性进行了分析比较。实验中，将  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸铑标准溶液分别稀释成  $100 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 10 个呈线性关系的铑浓度系列，分别以上述 ICP-AES、FAAS 这两种测定法对每一个标准浓度溶液进行测试分析比较，其测试偏差结果见图 3。

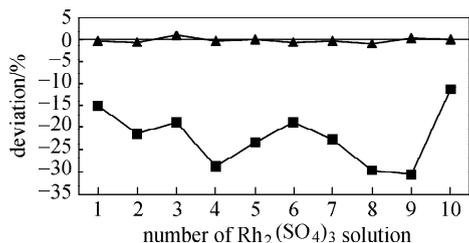


Fig. 3 Deviation of rhodium content measured by FAAS and ICP-AES

▲ ICP measurement; ■ FAAS measurement

由图 3 可以发现，使用 FAAS 的误差很大，数据偏差最高可达  $-28.7\%$ ，显然误差已经达到了不可接受的程度，而 ICP-AES 只有  $1\%$  以内的误差值。由图中可知，FAAS 跟 ICP-AES 的精密度及准确性相差很大，导致 FAAS 误差值大的最主要的原因是火焰温度不足以使原子化更彻底，使得灵敏度和测量结果均偏低，同时，仪器的零点飘移使得各测量点的位置波动起落大，精密度下降。

针对 FAAS 测试的灵敏度低的状况，本文通过实践确认了改进的 FAAS 测试方法，采用硫酸氢钠来增加原子吸收光谱分析灵敏度的方法鲜见报道，实验发现， $\text{Na}^+$  对  $\text{Rh}^{3+}$  的测量有增感作用，当  $\text{NaHSO}_4$  的含量在  $5 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内时，对  $\text{Rh}^{3+}$  测量的增感作用呈线性变化。实验表明， $2\%$  的硫酸氢钠可以足够增强原子吸收强度，铑的灵敏度可以增加至 10 倍以上，正是由于灵敏度的提高，仪器本身的不稳定因素得到了一定控制。而对 ICP-AES 来说，使用硫酸氢钠稀释液测定硫酸铑，发光强度并没有任何改变，硫酸氢钠对 ICP-AES

的测定没有产生影响，在选用了新的稀释液后，FAAS 标准曲线的线性关系非常好，见图 4。

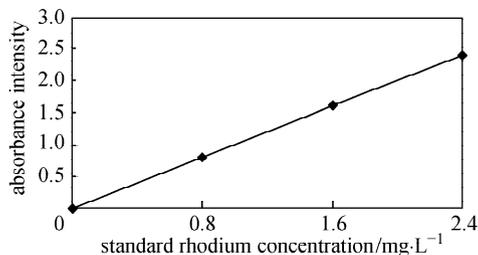
Fig. 4 Calibration curve of FAAS after adding  $2\% \text{ NaHSO}_4$  into standard solution

图 4 中的标准曲线的线性相关系数为  $0.9996$ ，根据此标准曲线重新测定以上 10 个不同硫酸铑系列的标准浓度样品，这些样品均加入  $2\%$  硫酸氢钠来增加原子吸收强度，测量结果见图 5。

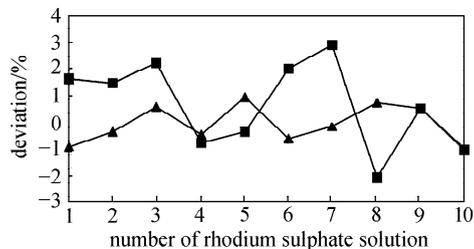


Fig. 5 Deviation of rhodium sulphate solution

after adding  $\text{NaHSO}_4$  and measured results adjusted by constant factor  $K$

▲ after adjusting by constant factor ( $K$ );  
■ after adding  $\text{NaHSO}_4$

由图 5 中可以看出，加入  $2\%$  硫酸氢钠后测量偏差已经明显地降低至  $3\%$  之内，但偏差仍然比 ICP-AES 测定的要大，原因是使用 FAAS 来测量数据时，仪器自身零点飘移、溶液本身不稳定，以及火焰温度不足，均会导致测量结果的不稳定。因此，本文采用了第二次线性回归来弥补上述缺陷。

第二次线性回归是利用连续测量法确认仪器的稳定性，在每次测量样品浓度之前和之后都需要测量同一个已知浓度的标准溶液来计算校正系数  $K$ ，计算校正系数  $K$  的方程式如下

$$K = C_s \times 2 / (C_1 + C_2) \quad (3)$$

式中  $C_s$  为已知标准溶液的浓度； $C_1$  为待测样品进样之前测量的该已知浓度的标准溶液的测定值； $C_2$  为待测样品进样之后测量的该已知浓度的标准溶液的测定值。

校正后的测量结果为

$$C = KC_e \quad (4)$$

式中  $C_e$  为待测样品测定值。

通过校正模型的校正, 不稳定情况已经明显地解决, 其测量的偏差结果见图 5。由图 5 可知, 测量偏差已经明显由 3% 降低至 1% 以内。其结果与 ICP-AES 对于铑的测定的准确性几乎处在了同一水平上。

铑的电镀液中通常含有较高浓度的硫酸或磷酸, 而硫酸和磷酸对铑的浓度测定会造成一定的干扰。硫酸和磷酸对测定值的影响见图 6。

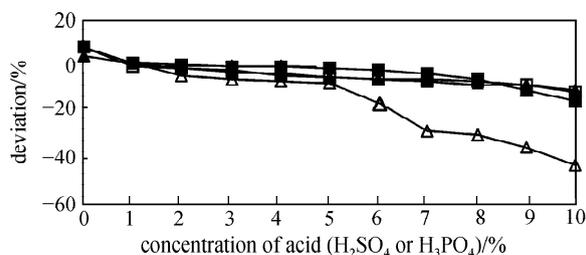


Fig. 6 Deviation of rhodium analyzed by FAAS and ICP-AES in presence of different concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

■ with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (by ICP-AES); □ with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (by ICP-AES);  
▲ with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (by FAAS); △ with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (by FAAS)

硫酸及磷酸都会对 FAAS 和 ICP-AES 造成物理干扰, 它们可以明显地改变吸入样品的速率和样品雾化液滴的大小, 致使分析结果偏低。由图 6 可知, FAAS 和 ICP-AES 只可承受大约 3% (体积分数) 的硫酸和 1% (体积分数) 的磷酸, 由于样品和标准溶液的基体不同, 导致了原子吸收强度不同, 造成相当大的物理干扰。而这种物理干扰可采用标准加入法或用基体匹配法进行消除。

### 3 结 论

通过不同的测量方法对铑镀液进行测量分析比较, 可以得出以下结论:

(1) 对于杂质含量少的铑电镀液的测量, 从经济和测量准确性方面考虑, 宜采用重量法, 其测量偏差一般在 4% 以内。而重量法中的还原剂的选择宜选用液态的还原剂, 如硼氢化钠溶液, 其偏差可以更进一步降到 0.2% 以内。

(2) 对于杂质含量多的铑电镀液的测量, 宜选用仪器分析方法进行测量。仪器分析中, ICP 分析的准确性较高, 其测量偏差在 1% 以内, 但分析仪

器价格昂贵, 分析成本高。

(3) 对于杂质含量多的铑电镀液的测量, FAAS 分析方法较方便、快捷, 但常规的 FAAS 分析结果的准确性较差, 其偏差可达到 28%。

(4) 通过在标准溶液和待测液中加入 2% 硫酸氢钠, 可以将 FAAS 分析的准确性大幅度提高, 其测量偏差可降至 3% 以内。

(5) 在 (4) 的测量方法的基础上, 引进校正因子, 可以将 FAAS 的分析结果的准确性进一步提高, 其测量偏差可控制在 1% 以内。

(6) 在铑的电镀液中, 硫酸和磷酸对其仪器分析测量存在干扰作用, 硫酸的最大容忍度为 3% (体积分数), 磷酸的最大容忍度为 1% (体积分数)。

### References

- [1] Yang Fuguo (杨富国). Rhodium plating technology on stainless steel. *Surface Technology* (表面技术), 2000, **29** (6): 48-49
- [2] Abys J A, Dullaghan C A, Epstein P, Maisano J J. US, 6241870. 2001
- [3] Sing M W, Sing F Y. US, 4789437. 1988
- [4] Yamazaki H. EP, 0349698. 1990
- [5] Li Guohui (李国会), Fan Shouzhong (凡守忠). Analysis of frosts on soles of sport shoes by ED-XRF. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis* (理化检验), 1998, **24** (3): 161-164
- [6] Li Guohui (李国会). Testing of silver content in silvery articles. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1989, **9** (1): 66-71
- [7] Wang Qingguang (王庆广), Xie Guangguo (谢光国). Determination of Fe, Al, Ca in silicon metal by XRF spectrometry. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1991, **11** (6): 45-48
- [8] Herbert E Z. US, 2085177. 1937
- [9] Miyai Jinkichi. JP, 629262. 1987
- [10] Zhao Aidong (赵爱东). The sensitization effect of 11 organic reagents in flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* (分析化学), 2000, **10** (3): 333-336
- [11] Jin Xindi (靳新娣), Zhu Heping (朱和平). Determination of Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and Au in geological samples by double focusing high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* (分析化学), 2001, **29** (6): 653-656
- [12] He Man (何蔓), Hu Bin (胡斌), Jiang Zucheng (江祖成). Stepwise dilution method for the study of matrix effects in ICP-MS. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2004, **25** (12): 2232-2237