

应用技术

影响低浓度亚铜测定的因素

王寅初, 李德良, 董明琪, 徐玉霞

(中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004)

[摘 要] 为了确定测量酸性蚀刻液中低浓度亚铜含量的最佳条件, 提高工作效率, 采用硫酸高铈法, 通过单因素实验研究了几种因素对测定结果的影响, 并结合正交实验确定了几种影响因素的最佳取值。结果表明: 滴定时间、HCl 的浓度、FeCl₃ 加入量、测定温度和取样量对测定结果的影响比较显著, 而 Cu²⁺ 的含量对测定结果的影响则不大; 在常温条件下(20 ℃)于 5 min 内检测低浓度亚铜含量(5 g/L), HCl 浓度为 7 mol/L, 配制的 FeCl₃ 溶液加入量 10 mL, 取样量为 10 mL, 此条件下亚铜含量的测定结果相对误差可达 -0.8%。

[关键词] 低浓度亚铜; 影响因素; 正交实验; 酸性蚀刻液

[中图分类号] O655; TN305.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0107-04

Influencing Factors of Low Concentration Cuprous' Measure

WANG Yin-chu, LI De-liang, DONG Ming-qi, XU Yu-xia

(College of Materials Science & Engineering,

Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

[Abstract] In order to establish the optimal measure conditions of low concentration cuprous content in acidic etcher solution to improve work efficiency, titrimetry with cerium sulfate was used to study the influence of several factors on measure results by single factors, and combine with orthogonal experiment, the best results was obtained of several Influence factors. The results show that the influence of titration time, the concentration of HCl, joined volume of FeCl₃, measure temperature and sample volume on measure results are outstanding, but the content of Cu²⁺ is indistinctively; And measured the solution that concentration of cuprous is 5 g/L, and could finish in the 5 minutes and normal temperature, the relative error is -0.8% when the concentration of HCl is 7 mol/L, joined volume of FeCl₃ in the measure process is 10 mL and sample volume of solution is 10 mL.

[Key words] low concentration cuprous; influencing factors; orthogonal experiment; acidic etcher

随着电子产业的飞速发展, 国内外对印制电路板的需求也日益增强, 酸性蚀刻液的使用量大大提高, 如何环保地处理废蚀刻液以达到再生的目的则越来越受到关注。准确跟踪测量废液中的亚铜, 也是回收废液工艺所必须的。目前, 亚铜含量的测定通常采用以高锰酸钾或重铬酸钾为滴定剂的滴定法, 但是高锰酸钾滴定法易受外界条件的影响, 终点不稳定, 而重铬酸钾滴定时结果不稳定, 特别是在有铜离子存在的情况下滴定亚铜, 铜离子会加速空气氧化亚铜离子, 使测定结果偏低^[1]。HG/T 2960—2000 中也有准确测量亚铜

含量的方法, 但这种方法局限性太大, 只适合于测量纯固体样品中的亚铜含量。对于废蚀刻液这种体系, 所含亚铜含量较低时, 只能采用原子吸收法进行测量, 但这种方法难操作且较麻烦。因此, 拟定了用铈量法测定废蚀刻液中的亚铜含量, 此方法滴定终点清晰, 准确可靠, 操作简便快速, 对有效回收废蚀刻液中的铜离子, 实现其循环再生及“零排放”将有很大帮助。

文中从测量结果的准确性出发, 分析和讨论了实际操作中某些因素对测定结果的影响, 并提出了相应的改进建议以保证测量结果的准确性。

[收稿日期] 2010-06-10; **[修回日期]** 2010-08-10

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(20976201)

[作者简介] 王寅初(1986—), 男, 甘肃天水人, 硕士生, 主攻废蚀刻液的循环再生工艺研究、清洁生产。

1 实验

1.1 试剂

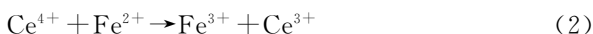
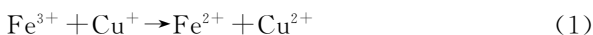
1) 0.100 0 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液:称取 40 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,加入 30 mL 水及 28 mL 分析纯硫酸,再加入 300 mL 水,加热溶解,再加入 650 mL 水,摇匀。

2) FeCl_3 溶液:称取 75 g FeCl_3 ,溶于 150 mL 分析纯盐酸和 400 mL 水的混合溶液中,加入 5 mL 双氧水(H_2O_2 体积分数为 30%),煮沸除去过量 H_2O_2 。

3) 邻菲罗啉指示剂:将 1.49 g 邻菲罗啉和 0.695 g 硫酸亚铁溶于 100 mL 水中即得。

1.2 亚铜含量测定方法

实验所用检测方法为硫酸高铈法^[2],反应原理为:



量取体积为 $V(\text{mL})$ 的目标试液,并往试液中加入过量的 FeCl_3 溶液将 Cu^+ 全部氧化为 Cu^{2+} ,再加入邻菲罗啉指示剂,用 0.100 0 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定与 Cu^+ 物质的量相同的 Fe^{2+} ,直至绿色出现即为终点,所用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液的体积记为 $V_1(\text{mL})$ 。用相同的方法进行空白实验,所用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液的体积记为 $V_0(\text{mL})$ 。则亚铜质量浓度 $\rho(\text{g/L})$ 可根据下式计算:

$$\rho = 0.1000 \cdot (V_1 - V_0) \cdot 63.55 / V$$

2 结果与讨论

2.1 时间对检测结果的影响

配制 25 mL HCl 浓度为 6 mol/L, $[\text{Cu}^+] = 5 \text{ g/L}$ 的溶液共 5 份,配制溶液时采用分析纯 CuCl 试剂和分析纯盐酸(后同)。向其中分别加入 0.5 g 的分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分别于密闭常温条件下放置 5, 10, 30, 60, 120 min,之后取样 10 mL 于常温条件下测定 Cu^+ 含量,滴定前加入 10 mL FeCl_3 溶液。结果见图 1。

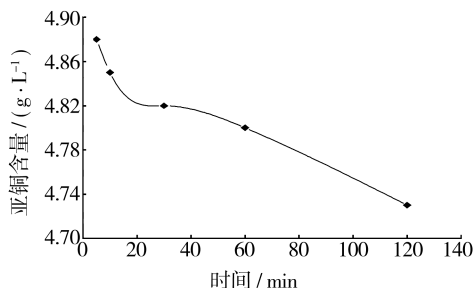


图 1 时间对检测结果的影响

Fig. 1 The effect of time on the test results

由图 1 可以看出,试样放置时间越长,测定结果越低,说明准确率越低,这是因为亚铜极易在空气中被氧化成高价铜^[3]所致。从实验的准确性考虑,该测定实验应在短时间内完成,5 min 之内为佳。

2.2 HCl 浓度对检测结果的影响

配制 25 mL HCl 浓度分别为 3, 4, 5, 6, 7 mol/L, $[\text{Cu}^+] = 5 \text{ g/L}$ 的溶液各 1 份,向其中分别加入 0.5 g 分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,取样 10 mL 在 5 min 内于常温条件下测定 Cu^+ 含量,滴定前加入 10 mL FeCl_3 溶液。结果见图 2。

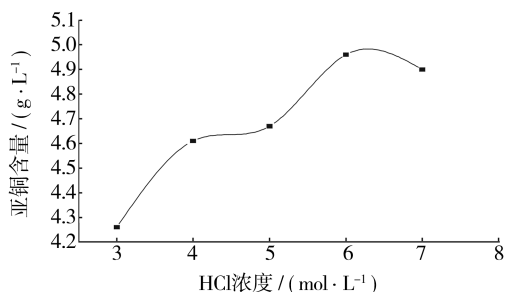


图 2 HCl 浓度对检测结果的影响

Fig. 2 The effect of HCl concentration on the test results

由图 2 可见, HCl 浓度对检测结果的影响比较显著, HCl 浓度越高,检测结果越准确, HCl 浓度达到 6 mol/L 时,检测结果到达最大值,之后 HCl 浓度再升高,检测值开始下降。因此,实验中适宜的 HCl 浓度为 5~7 mol/L。

2.3 Cu^{2+} 含量对检测结果的影响

配制 25 mL HCl 浓度为 6 mol/L, $[\text{Cu}^+] = 5 \text{ g/L}$ 的溶液共 5 份,分别向其中加入分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.07, 0.10, 0.13, 0.16, 0.20 g,取样 10 mL 在 5 min 内于常温条件下测定 Cu^+ 含量,滴定前加入 10 mL FeCl_3 溶液。结果见图 3。

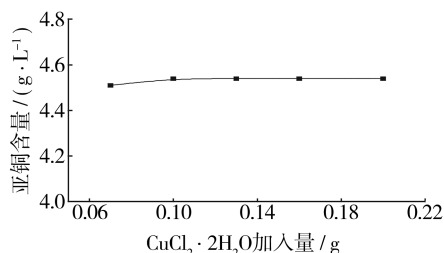


图 3 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入量对检测结果的影响

Fig. 3 The effect of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ addition on the test results

由图 3 可见, Cu^{2+} 含量的高低对检测结果的影响不是很大,在实验中可以不予考虑。这是因为 Cu^{2+} 比较稳定,不易发生价态的突变,不参与到滴定分析中所涉及到的任何反应。

2.4 FeCl_3 加入量对检测结果的影响

配制 25 mL HCl 浓度为 6 mol/L, $[\text{Cu}^+] = 5 \text{ g/L}$

的溶液共 5 份,均加入分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g,取样 10 mL 在 5 min 内于常温下测定 Cu^+ 含量,滴定前分别加 FeCl_3 溶液 1,4,7,10,12 mL。结果见图 4。

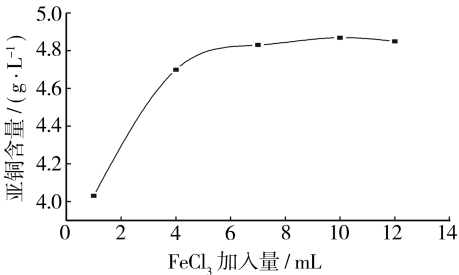


图 4 FeCl_3 加入量对检测结果的影响

Fig. 4 The effect of FeCl_3 addition on the test results

由图 4 可见, FeCl_3 加入量越高,测定结果值越接近理论值,加入量增大到 10 mL 时接近最高值,准确率达到最高。这是因为少量的 FeCl_3 不能将 Cu^+ 完全氧化为高价铜,实验中适宜的 FeCl_3 溶液加入量应为 8~12 mL。

2.5 温度对检测结果的影响

配制 25 mL HCl 浓度为 6 mol/L, $[\text{Cu}^+] = 5 \text{ g/L}$ 的溶液共 5 份,分别加入分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g,分别于密闭条件下置于常温(20℃)和 30,50,70,100℃水浴中 10 min,然后取样 10 mL 在 5 min 内测定 Cu^+ 含量,滴定前加入 10 mL FeCl_3 溶液。结果见图 5。

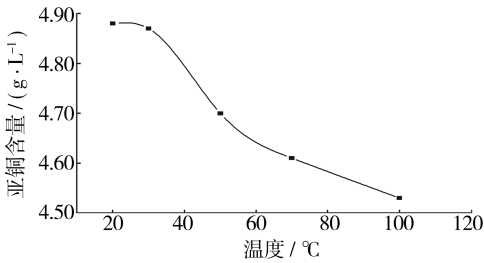


图 5 温度对检测结果的影响

Fig. 5 The effect of temperature on the test results

由图 5 可见,温度对测量结果的影响比较显著,在 20~30℃之间的测量结果基本不变,高于 30℃后,随着温度的升高,测量结果越来越偏离理论值,误差越来越大。根据阿仑尼乌斯公式^[4],无论是吸热反应,还是放热反应,升高温度都有利于提高反应物分子的能量,加快反应的进行;所以,随着温度的升高,亚铜也会很快被氧化成高价铜,使得误差逐渐增大。因此,实验中适宜的测定温度为 20℃。

2.6 取样量对检测结果的影响

配制 25 mL HCl 浓度为 6 mol/L, $[\text{Cu}^+] = 5 \text{ g/L}$ 的溶液共 5 份,均加入分析纯 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g,分别取样 3,5,7,10,12 mL 在 5 min 内于常温下测定 Cu^+ 含量,滴定前加入 10 mL FeCl_3 溶液。结果见图 6。

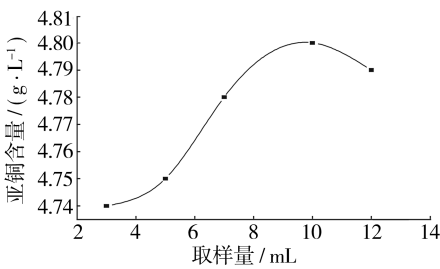


图 6 取样量对检测结果的影响

Fig. 6 The effect of sample volume on the test results

由图 6 可见,取样量的多少对检测结果有较明显的影响,随着取样量的逐渐增加,测量结果逐渐接近理论值。这是由于试样中亚铜含量过低,所需的滴定剂比较少,因此引起的操作误差较大。取样量超过 10 mL 时,曲线开始下降,则是由于目标溶液过多,所加的 FeCl_3 未能将溶液中的亚铜完全氧化为高价铜。所以,实验中适宜的取样量应为 8~12 mL。

2.7 正交实验

根据以上单因素实验得出的结果, Cu^{2+} 含量对检测结果的影响可以不予考虑,因此以 HCl 浓度、 FeCl_3 溶液加入量、取样量作为主要影响因素,在 5 min 内于常温条件下进行 3 因素 3 水平的正交实验,拟得到最佳检测分析条件。具体因素水平及取值见表 1,实验方案及结果见表 2。

表 1 正交实验因素与水平表

Tab.1 The table of factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	取样量 /mL	FeCl_3 溶液 加入量/mL	HCl 浓度 /(mol · L ⁻¹)
1	8	8	5
2	10	10	7
3	12	12	6

表 2 正交实验结果

Tab.2 Orthogonal experiment result

实验 编号	因素			亚铜测 定结果 /(g · L ⁻¹)
	取样量 /mL	FeCl_3 溶液 加入量/mL	HCl 浓度 /(mol · L ⁻¹)	
1	8	8	5	4.65
2	8	10	7	4.94
3	8	12	6	4.85
4	10	8	7	4.95
5	10	10	6	4.96
6	10	12	5	4.72
7	12	8	6	4.58
8	12	10	5	4.68
9	12	12	7	4.85
1 水平均值	4.813	4.727	4.683	
2 水平均值	4.877	4.860	4.913	
3 水平均值	4.703	4.807	4.797	
极差	0.174	0.133	0.230	

由表 2 得知,各因素对测定结果影响的大小依次为: HCl 浓度 > 取样量 > FeCl₃ 加入量。此外,该实验条件下这 3 种因素的最佳取值如下: HCl 浓度为 7 mol/L, FeCl₃ 溶液加入量为 10 mL, 取样量为 10 mL。在此条件下进行测定,结果可达 4.96 g/L, 相对误差为 -0.8%。

3 结论

采用硫酸高铈法测定低浓度亚铜,应在较短时间内完成滴定分析,控制在 5 min 以内为佳。在常温条件下(20 ℃)检测低浓度亚铜含量时,以 HCl 浓度 7 mol/L, FeCl₃ 溶液加入量 10 mL, 取样量 10 mL 的条

件为宜,在此条件下进行测定时,相对误差可以达到 -0.8%。

[参 考 文 献]

- [1] 刘咏兰. 铈量法测定氯化亚铜[J]. 分析实验室, 1987, 6 (11): 55.
- [2] 董亦斌, 束嘉秀, 王素萍. 硫酸铈滴定法测定铁矿中铁[J]. 冶金分析, 2003, 23 (3): 57—58.
- [3] 于驰, 王刚, 陈峰. 亚铜离子在聚丙烯酰胺聚合反应中的作用及分析方法[J]. 辽宁化工, 2003, 32(2): 98—100.
- [4] 陈虹锦. 无机与分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 57—58.
- [5] Frank Altmayer. Treating EN Waste[J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(3): 26—28.
- [6] 周力. 化学镀镍老化液中镍、磷的回收与去除方法研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1996, 64(2): 17—19.
- [7] Bolger P T, Szlag D C. Current and Emerging Technologies for Extending the Lifetime of Electroless Nickel Plating Baths[J]. Clean Products and Processes, 2001, 2: 209—219.
- [8] Bolger P T, Szlag D C. Investigation into the Rejuvenation of Spent Electroless Nickel Baths by Electrodialysis[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (10): 2273—2278.
- [9] Veglio F, Quaresima R, Fornari P, et al. Recovery of Valuable Metals from Electronic and Galvanic Industrial Wastes by Electrowinning[J]. Waste Management, 2003, 23(3): 245—252.
- [10] Li C L, Zhao H X, Tsura T, et al. Recovery of Spent Electroless Nickel Plating Bath by Electrodialysis[J]. J Membr Sci, 1999, 157(2): 241—249.
- [11] 于秀娟, 周定, 王海燕, 等. 电渗析法净化、再生化学镀镍老化液的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20 (增刊): 120—124. (余不详)
- [12] 戎馨亚, 陶冠红, 何建平, 等. 化学镀镍废液的处理及回收利用[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(6): 31—35.

(上接第 34 页)

(上接第 67 页)

- [6] Sophie Cerneaux, Xiangyuan Xiong, George P Simon, et al. Sol-gel Synthesis of SiC-TiO₂ Nanoparticles for Microwave Processing [J]. Nanotechnology, 2007(18): 1—10.
- [7] Lik Joseph, Chau Hang, Ming kai Hsu, et al. Microwave Plasma Synthesis of Co and SiC-coated Co Nanopowders [J]. Materials Letters, 2006, 60: 947—951.
- [8] 邹桂真, 曹茂盛, 张亮, 等. 化学镀制备镍包覆纳米碳化硅核壳颗粒及其介电响应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 797—802.
- [9] Wan Jia-qi, Li Hui, Chen Ke-zheng. Synthesis and Characterization of Fe₃O₄/ZnO Core-shell Structured Nanoparticles[J]. Mat Chem Phys, 2009, 114: 30—32.
- [10] Aimad Saib, Lukasz Bednarsz, Raphael Daussin, et al. Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials[J]. IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques, 2006, 54: 2745—2753.
- [11] J Yan un, Fan Zhuang-jun, Wei Tong, et al. Carbon Nanotube/MnO₂ Composites Synthesized by Microwave-assisted Method for Supercapacitors with High Power and Energy Densities[J]. Journal of power sources, 2009, 194: 1202—1207.