

备案号:2781—1999

HG/T 3593—1999

前 言

本标准设一个级别,六项指标:铜含量、铁含量、酸不溶物含量、在焦磷酸钾溶液中的溶解度、铅含量和赫尔槽试验。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

本标准起草单位:化学工业部天津化工研究设计院、湖北省襄樊市电化学工业研究所。

本标准主要起草人:苏培基、赵成显。

本标准委托全国化学标准化技术委员会无机化工分会负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

电镀用焦磷酸铜

HG/T 3593—1999

Cupric pyrophosphate for electroplating use

1 范围

本标准规定了电镀用焦磷酸铜的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于电镀用焦磷酸铜。主要用于无氰电镀。

分子式： $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：355.08(按 1995 年国际相对原子质量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3049—1986 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法(eqv ISO 6685:1982)

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

GB/T 9723—1988 化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则

3 要求

3.1 外观:浅蓝色粉末或块状。

3.2 电镀用焦磷酸铜应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目	指 标
铜(Cu)含量/% $\geq$	33.0
铁(Fe)含量/% $\leq$	0.01
酸不溶物含量/% $\leq$	0.1
在焦磷酸钾溶液中的溶解度/% $\geq$	99.9
铅(Pb)含量/% $\leq$	0.003
赫尔槽试验($D_k \geq 10 \text{ A/dm}^2$ 下电镀)	合格

4 试验方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

安全提示:试验中所用盐酸、氢氧化钠均为腐蚀品,操作时应小心!

4.1 铜含量的测定

4.1.1 方法提要

在微酸性条件下,试样中加入的适量碘化钾与二价铜作用,析出等当量碘。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘,以淀粉为指示剂,由颜色的变化来判断终点。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 碘化钾;

4.1.2.2 焦磷酸钠;

4.1.2.3 硫酸溶液:1+1;

4.1.2.4 乙酸溶液:4+1;

4.1.2.5 硫氰酸钾溶液:100 g/L;

4.1.2.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约 0.1 mol/L;

4.1.2.7 淀粉指示液:10 g/L(使用期为两周)。

4.1.3 分析步骤

称取 5 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 硫酸溶液和 20 mL 水溶解样品,并加热至冒白烟,冷却后用 50 mL 水溶解,移入 250 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,此溶液为试验溶液 A。保留此溶液用于测定铁。

用移液管移取 20 mL 试验溶液 A,置于 250 mL 锥形瓶中,加 1 g 焦磷酸钠,振荡使其全部溶解,加 2 g 碘化钾和 10 mL 乙酸溶液,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至浅蓝色,加硫氰酸钾溶液 10 mL,最后以滴定到蓝色刚好消失为止。

同时作空白试验。

4.1.4 分析结果的表述

以质量分数表示的铜(Cu)含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.063\ 55}{m \times \frac{20}{250}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试料的质量, g;

0.063 55——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000$ mol/L] 相当的以克表示的铜的质量。

4.1.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

4.2 铁含量的测定

4.2.1 方法提要

同 GB/T 3049—1986 第 2 章。

4.2.2 试剂和材料

同 GB/T 3049—1986 第 3 章和

4.2.2.1 氯化铵。

4.2.2.2 硝酸溶液:1+2。

4.2.2.3 洗涤液。

配制:称取 5 g 氯化铵,溶于适量水中,加 5 mL 氨水,用水稀释至 100 mL。

4.2.3 仪器、设备

分光光度计:带有厚度为 3 cm 吸收池。

4.2.4 分析步骤

4.2.4.1 标准曲线的绘制

按 GB/T 3049—1986 中 5.3 规定,选用厚度为 3 cm 吸收池及其对应的铁标准溶液用量,绘制标准曲线。

4.2.4.2 空白试验溶液的制备

按 4.1.3 制备试验溶液 A 的方法不加试样进行操作。

4.2.4.3 测定

用移液管分别移取 25 mL 试验溶液 A(4.1.3)和空白试验溶液,分别置于 250 mL 烧杯中,加 0.5 mL 硝酸溶液,煮沸 2 min,加 1.5 g 氯化铵,滴加 1+2 氨水溶液至生成的沉淀溶解,在水浴上加热 30 min,用无灰滤纸过滤,用洗涤液洗涤沉淀至滤纸上的蓝色完全消失,再以热水洗涤 3 次,用 3 mL 1+1 热盐酸溶液溶解沉淀,以 10 mL 水洗涤滤纸,收集滤液及洗液,用 1+2 氨水溶液中和,加 3 滴 1+1 盐酸溶液,以下按 GB/T 3049—1986 中 5.4 规定,从“必要时,加水至 60 mL,……”开始,至“……测量其吸光度”进行操作。

从试验溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度,由曲线上查出相应的铁含量。

4.2.5 分析结果的表述

以质量分数表示的铁(Fe)含量(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1}{m \times \frac{25}{250} \times 1000} \times 100 = \frac{m_1}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_1 ——由曲线上查出的铁的质量,mg;

m ——试料的质量,g。

4.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.003%。

4.3 酸不溶物含量的测定

4.3.1 方法提要

试样溶于硫酸中,将不溶物过滤、洗涤、干燥并称量。

4.3.2 试剂和材料

硫酸溶液:1+1。

4.3.3 仪器、设备

玻璃砂坩埚:孔径 5 μm ~15 μm 。

4.3.4 分析步骤

称取约 20 g 试样(精确至 0.1 g),置于 500 mL 烧杯中,加 50 mL 硫酸溶液溶解,用在 105℃~110℃下干燥至恒重的玻璃砂坩埚过滤,洗涤至中性(用 pH 试纸检验),将玻璃砂坩埚置于 105℃~110℃的干燥箱中烘至恒重。

4.3.5 分析结果的表述

以质量分数表示的酸不溶物含量(X_3)按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： m_1 ——玻璃砂坩埚的质量，g；

m_2 ——玻璃砂坩埚和酸不溶物的质量，g；

m ——试料的质量，g。

4.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.02%。

4.4 焦磷酸铜在焦磷酸钾溶液中的溶解度

4.4.1 试剂和材料

焦磷酸钾

4.4.2 仪器、设备

玻璃砂坩埚：孔径 $5\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ 。

4.4.3 分析步骤

称取 200 g 焦磷酸钾（精确至 0.01 g），溶解于 400 mL 水中，再称取 50 g 焦磷酸铜试样（精确至 0.01 g），加到焦磷酸钾溶液中，充分溶解。用已于 105°C ~ 110°C 下恒重的玻璃砂坩埚过滤，洗涤至中性（用 pH 试纸检查），将玻璃砂坩埚置于 105°C ~ 110°C 的干燥箱中烘至恒重。

4.4.4 分析结果的表述

以质量分数表示的焦磷酸铜在焦磷酸钾溶液中的溶解度（ X_4 ）按式（4）计算：

$$X_4 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中： m_1 ——玻璃砂坩埚的质量，g；

m_2 ——玻璃砂坩埚和不溶物的质量，g；

m ——试料的质量，g。

4.4.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.02%。

4.5 铅含量的测定

4.5.1 方法提要

同 GB/T 9723—1988 第 3 章。

4.5.2 试剂和材料

4.5.2.1 硫酸溶液：1+1；

4.5.2.2 铅标准溶液：1 mL 溶液含 0.1 mg Pb。

4.5.3 仪器、设备

4.5.3.1 原子吸收分光光度计；

4.5.3.2 光源：铅空心阴极灯。

4.5.4 分析步骤

称取 25 g 试样（精确至 0.01 g），置于 250 mL 烧杯中，加 50 mL 硫酸溶液溶解样品，并加热至冒白烟，冷却后用 50 mL 水溶解，移入 250 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

用移液管分别移取 25 mL 试验溶液，置于 4 个 100 mL 容量瓶中，再用移液管分别加入 0 mL，1 mL，2 mL，3 mL 铅标准溶液，用水稀释至刻度，摇匀。在原子吸收分光光度计上，用空气-乙炔火焰，于波长 283.3 nm 处，用水调零，测量上述溶液的吸光度。

以加入标准铅的浓度为横坐标，对应的吸光度为纵坐标绘制曲线，将曲线反向延长与横轴相交，交点处铅的浓度即为试验溶液中铅的浓度。

4.5.5 分析结果的表述

以质量分数表示的铅(Pb)含量(X_3)按式(5)计算:

$$X_3 = \frac{c \times 100}{m \times \frac{25}{250} \times 10^6} \times 100 = \frac{0.1c}{m} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: c ——由曲线上查得的试验溶液铅的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——试料质量, g 。

4.5.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.001%。

4.6 赫尔槽试验

4.6.1 试剂和材料

4.6.1.1 焦磷酸钾;

4.6.1.2 焦磷酸;

4.6.1.3 氢氧化钾溶液: 6 g/L。

4.6.2 仪器、设备

4.6.2.1 赫尔槽: 250 mL, 赫尔槽试验装置如图 1;

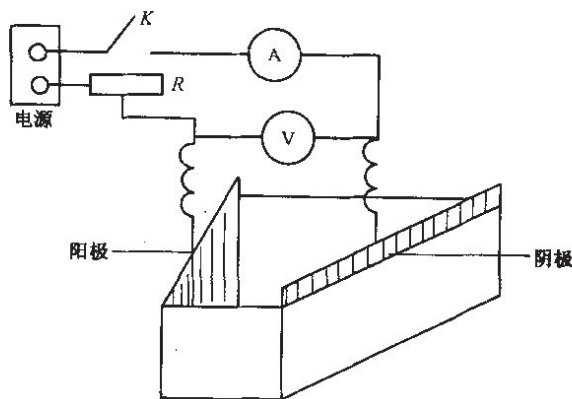


图 1 赫尔槽试验装置图

4.6.2.2 电镀试验电源: 单相半波 10 A/12 V;

4.6.2.3 钢板: (1~2) mm×70 mm×100 mm 除油除锈, 表面光滑平整;

4.6.2.4 纯铜板: (1~2) mm×70 mm×63 mm 除油除锈, 表面光滑平整;

4.6.2.5 恒温水浴。

4.6.3 试验条件

4.6.3.1 温度: $(48 \pm 2)^\circ\text{C}$;

4.6.3.2 电镀液的 pH 值: 8.8 ± 0.2 。

4.6.4 分析步骤

4.6.4.1 电镀试验溶液的配制

称取 400 g 焦磷酸钾(精确至 0.1 g), 溶解于水中, 再向该溶液中加入 100 g 焦磷酸铜试样(精确至 0.1 g), 然后加水至 1 000 mL, 用焦磷酸或氢氧化钾溶液调整溶液的 pH 至 8.8 ± 0.2 (用精密 pH 试纸或 pH 计检验)。

4.6.4.2 测定

取 500 mL 电镀试验溶液, 加热至 50°C , 取 250 mL 置于赫尔槽中, 槽放于恒温水浴中, 控制温度为 $(48 \pm 2)^\circ\text{C}$, 用钢板作阴极, 纯铜板作阳极, 开始电镀, 电流为 2 A, 时间为 2 min, 到时间后关闭电源, 取出阴极板, 用纯净水洗净, 干燥, 测量不良镀层的宽度(即良好镀层最大电流密度点距近阳极边缘的距离), 取镀层高度的二分之一处。

电流密度 D_k 按式(6)计算:

$$D_k = I(5.10 - 5.24 \lg L) \dots\dots\dots (6)$$

式中: D_k ——赫尔槽试验中阴极板上良好镀层区最大电流密度, A/dm²;

I ——试验中电流表指示的电流强度, A;

L ——赫尔槽试验中阴极板近阳极端的边缘距良好镀层边缘的距离, cm。

如果电流密度 $D_k \geq 10$ A/dm² 时, 且镀层良好, 则可认为该产品符合本标准的要求。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目为常规试验项目。

5.2 每批产品不超过 5 t。

5.3 按 GB/T 6678—1986 的 6.6 规定确定采样单元数。采样时, 将采样器自包装袋的上方斜插至料层深度的 3/4 处采样。将采得的样品混匀后, 按四分法缩分至不少于 500 g, 分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶中, 密封。瓶上粘贴标签, 注明: 生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验, 另一瓶保存三个月备查。

5.4 电镀用焦磷酸铜应由生产厂的质量监督检验部门按照本标准的规定进行检验, 生产厂应保证所有出厂的电镀用焦磷酸铜都符合本标准的要求。

5.5 检验结果如有一项指标不符合本标准要求时, 应重新自两倍量的包装中采样进行复验, 复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求时, 则整批产品为不合格。

5.6 采用 GB/T 1250—1989 的 5.2 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

6 标志、标签

6.1 电镀用焦磷酸铜包装上应有牢固清晰的标志, 内容包括: 生产厂名、厂址、产品名称、商标、净含量、批号或生产日期、保存期、本标准编号。

6.2 每批出厂的电镀用焦磷酸铜产品都应附有质量证明书, 内容包括: 生产厂名、厂址、产品名称、商标、净含量、批号或生产日期、保存期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

7 包装、运输、贮存

7.1 电镀用焦磷酸铜内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋, 厚度不得小于 0.05 mm。外包装采用塑料编织袋。每袋净含量 25 kg。

内袋采用尼龙绳两次扎紧, 或用与其相当的其他方式封口; 外袋在距袋边不小于 30 mm 处折边, 在距袋边不小于 15 mm 处用维尼龙线或其他质量相当的线缝口。缝线整齐, 针距均匀。无漏缝和跳线现象。

7.2 电镀用焦磷酸铜在运输过程中应有遮盖物, 防止雨淋, 受潮。

7.3 电镀用焦磷酸铜应贮存在阴凉干燥处, 防止雨淋, 受潮。

7.4 产品在符合本标准包装、运输和贮存条件下, 自生产之日起保存期为六个月。逾期应重新检验是否符合本标准要求。