

ICS 71.060.50
G 12
备案号:38607—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4355—2012

电镀用氨基磺酸铜

Copper sulfamate for electroplating

2012-12-28 发布

2013-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会(SAC/TC63/SC7)归口。

本标准起草单位:江西核工业兴中科技有限公司、南化集团研究院。

本标准主要起草人:胡昌文、汤森进、刘小平、刘元生、徐辉、龙长江、叶伟辉。

电镀用氨基磺酸铜

警告——本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者应严格按照有关规定正确使用,并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了电镀用氨基磺酸铜的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。
本标准适用于以铜盐或金属铜为原料制得的电镀用氨基磺酸铜。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9724 化学试剂 pH 值测定通则

3 要求

电镀用氨基磺酸铜的技术指标应符合表 1 的要求。

表 1

项 目	指 标
外观	蓝色透明液体
铜(Cu)含量/(g/L) ≥	100
钙(Ca)含量/(mg/L) ≤	300
铁(Fe)含量/(mg/L) ≤	15
铅(Pb)含量/(mg/L) ≤	15
锌(Zn)含量/(mg/L) ≤	10
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计)含量/(mg/L) ≤	800
氯化物(以 Cl ⁻ 计)含量/(mg/L) ≤	50
pH 值	3.0~4.0
密度/(g/mL)	1.29~1.31

4 试验方法

4.1 一般规定

本标准中所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、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 的规定制备。

4.2 外观

用目视法测定。

4.3 铜含量的测定

4.3.1 原理

在碱性介质中,铜与乙二胺四乙酸二钠发生配位反应,以紫脲酸铵为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定,至溶液呈紫蓝色为终点。

4.3.2 试剂

4.3.2.1 氨-氯化铵缓冲溶液乙:pH≈10。

4.3.2.2 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02\text{ mol/L}$ 。

4.3.2.3 紫脲酸铵混合指示剂。

4.3.3 分析步骤

量取 5.00 mL 试样置于 100 mL 容量瓶中,移液管靠壁放置流 5 min,用水稀释至刻度,摇匀。

量取 3.00 mL 上述试液于 250 mL 锥形瓶中,加水至约 70 mL,摇匀。加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液乙(4.3.2.1)及 0.05 g~0.1 g 紫脲酸铵混合指示剂(4.3.2.3),用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(4.3.2.2),滴定至溶液呈紫蓝色为终点。

4.3.4 结果计算

铜(Cu)含量 X_1 ,数值以毫克每升(g/L)表示,按公式(1)计算:

$$X_1 = \frac{VcM}{0.15} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- V——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(4.3.2.2)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- M——铜的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=63.55$);
- 0.15——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

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

4.4 钙含量的测定

4.4.1 原理

处于气态的被测元素基态原子对该元素的原子共振辐射有强烈的吸收作用,基态钙原子对作为锐线光源的钙的空心阴极灯所辐射的单色光产生吸收,在一定浓度范围内,其吸光度值与试液中该元素的浓度成正比。

4.4.2 试剂

4.4.2.1 钙(Ca)标准溶液:100 μg/mL。

4.4.2.2 氯化镧溶液:250 g/L。

4.4.3 仪器

原子吸收分光光度计(具有钙空心阴极灯)。

4.4.4 分析步骤

量取 5.00 mL 试样置于 100 mL 容量瓶中,移液管靠壁放置流 5 min,用水稀释至刻度,摇匀。

取 4 个 50 mL 容量瓶,分别向其中加入 5.00 mL 上述试液,依次向 4 个容量瓶中加入 0 mL、0.75 mL、1.50 mL、2.25 mL 的钙标准溶液(4.4.2.1),相当于加入钙的质量分别为 0 μg、75 μg、150 μg、225 μg,再依次分别加入 0.5 mL 氯化镧溶液(4.4.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

将原子吸收分光光度计调至最佳工作状态,点燃空气-乙炔火焰,以空白溶液调零,在波长为422.7 nm处,测定溶液的吸光度。

4.4.5 结果计算

以加入的标准溶液中钙的质量为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标,绘制曲线。将曲线反向延长与横坐标相交,交点对应的质量即为被测溶液中钙的质量。也可根据测定的吸光度用回归方程法计算出钙的质量。

钙(Ca)的含量 X_2 ,数值以毫克每升(mg/L)表示,按公式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m}{0.25} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的或根据回归方程计算出的被测溶液中钙的质量的数值,单位为微克(μg);

0.25——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对偏差应不大于20%。

4.5 铁含量的测定

4.5.1 原理

处于气态的被测元素基态原子对该元素的原子共振辐射有强烈的吸收作用,基态铁原子对作为锐线光源的铁的空心阴极灯所辐射的单色光产生吸收,在一定浓度范围内,其吸光度值与试液中该元素的浓度成正比。

4.5.2 试剂

铁(Fe)标准溶液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.5.3 仪器

原子吸收分光光度计(具有铁空心阴极灯)。

4.5.4 分析步骤

量取10.00 mL试样置于100 mL容量瓶中,移液管靠壁放置流5 min,用水稀释至刻度,摇匀。

取4个50 mL容量瓶,分别向其中加入10.00 mL上述试液,依次向4个容量瓶中加入0 mL、0.15 mL、0.30 mL、0.45 mL的铁标准溶液,相当于加入铁的质量分别为0 μg 、15 μg 、30 μg 、45 μg ,用水稀释至刻度,摇匀。

将原子吸收分光光度计调至最佳工作状态,点燃空气-乙炔火焰,以空白溶液调零,在波长为248.3 nm处,测定溶液的吸光度。

4.5.5 结果计算

以加入的标准溶液中铁的质量为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标,绘制曲线。将曲线反向延长与横坐标相交,交点对应的质量即为被测溶液中铁的质量。也可根据测定的吸光度用回归方程法计算出铁的质量。

铁(Fe)含量 X_3 ,数值以毫克每升(mg/L)表示,按公式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m}{1.00} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的或根据回归方程计算出的被测溶液中铁的质量的数值,单位为微克(μg);

1.00——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对偏差应不大于20%。

4.6 铅含量的测定

4.6.1 原理

处于气态的被测元素基态原子对该元素的原子共振辐射有强烈的吸收作用,基态铅原子对作为锐线光源的铅的空心阴极灯所辐射的单色光产生吸收,在一定浓度范围内,其吸光度值与试液中该元素的浓度成正比。

4.6.2 试剂

铅(Pb)标准溶液:100 μg/mL。

4.6.3 仪器

原子吸收分光光度计(具有铅空心阴极灯)。

4.6.4 分析步骤

量取 10.00 mL 试样置于 100 mL 容量瓶中,移液管靠壁放置流 5 min,用水稀释至刻度,摇匀。

取 4 个 50 mL 容量瓶,分别向其中加入 10.00 mL 上述试液,依次向 4 个容量瓶中加入 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL 的铅标准溶液,相当于加入铅的质量分别为 0 μg、25 μg、50 μg、100 μg,用水稀释至刻度,摇匀。

将原子吸收分光光度计调至最佳工作状态,点燃空气-乙炔火焰,以空白溶液调零,在波长为 283.3 nm 处,测定溶液的吸光度。

4.6.5 结果计算

以加入的标准溶液中铅的质量为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标,绘制曲线。将曲线反向延长与横坐标相交,交点对应的质量即为被测溶液中铅的质量。也可根据测定的吸光度用回归方程法计算出铅的质量。

铅(Pb)含量 X_4 ,数值以毫克每升(mg/L)表示,按公式(4)计算:

$$X_4 = \frac{m}{1.00} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的或根据回归方程计算出的被测溶液中铅的质量的数值,单位为微克(μg);

1.00——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对偏差应不大于 20 %。

4.7 锌含量的测定

4.7.1 原理

处于气态的被测元素基态原子对该元素的原子共振辐射有强烈的吸收作用,基态锌原子对作为锐线光源的锌的空心阴极灯所辐射的单色光产生吸收,在一定浓度范围内,其吸光度值与试液中该元素的浓度成正比。

4.7.2 试剂

锌(Zn)标准溶液:100 μg/mL。

4.7.3 仪器

原子吸收分光光度计(具有锌空心阴极灯)。

4.7.4 分析步骤

量取 10.00 mL 试样置于 100 mL 容量瓶中,移液管靠壁放置流 5 min,用水稀释至刻度,摇匀。

取 4 个 50 mL 容量瓶,分别向其中加入 10.00 mL 上述试液,依次向 4 个容量瓶中加入 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL 的锌标准溶液,相当于加入锌的质量分别为 0 μg、10 μg、20 μg、30 μg,用水稀释至刻度,摇匀。

将原子吸收分光光度计调至最佳工作状态,点燃空气-乙炔火焰,以空白溶液调零,在波长为 213.9 nm 处,测定溶液的吸光度。

4.7.5 结果计算

以加入的标准溶液中锌的质量为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标,绘制曲线。将曲线反向延长与横坐标相交,交点对应的质量即为被测溶液中锌的质量。也可根据测定的吸光度用回归方程法计算出锌的质量。

锌(Zn)含量 X_5 ,数值以毫克每升(mg/L)表示,按公式(5)计算:

$$X_5 = \frac{m}{1.00} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的或根据回归方程计算出的被测溶液中锌的质量的数值,单位为微克(μg);

1.00——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对偏差应不大于 20 %。

4.8 硫酸盐含量的测定

4.8.1 原理

硫酸根与钡离子在酸性介质中生成白色的硫酸钡沉淀,在乙醇溶液中形成浑浊液,与标准浑浊液进行目视比浊。

4.8.2 试剂

4.8.2.1 无水乙醇。

4.8.2.2 氯化钡溶液:250 g/L。

4.8.2.3 盐酸溶液:1+4。

4.8.2.4 不含硫酸根的氨基磺酸铜溶液:量取 5.00 mL 试样于 100 mL 容量瓶中(移液管靠壁放置流 5 min),用水稀释至刻度,摇匀,此为溶液 A。量取 20.00 mL 溶液 A 置于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 无水乙醇(4.8.2.1)、2 mL 盐酸溶液(4.8.2.3),在不断摇动下滴加 10 mL 氯化钡溶液(4.8.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 12 h~18 h,过滤,收集滤液。

4.8.2.5 硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)标准溶液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.8.3 分析步骤

4.8.3.1 标准比浊溶液的制备

量取六份 10.00 mL 不含硫酸根的氨基磺酸铜溶液(4.8.2.4)置于 25 mL 比色管中,分别加入 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL 硫酸盐标准溶液(4.8.2.5),相当于加入硫酸根的质量分别为 0 μg 、20 μg 、40 μg 、60 μg 、80 μg 、100 μg ,再依次加入 3 mL 无水乙醇(4.8.2.1)、0.8 mL 盐酸溶液(4.8.2.3),在不断摇动下滴加 2 mL 氯化钡溶液(4.8.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

4.8.3.2 测定

量取 20.00 mL 溶液 A 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为溶液 B。分取 10.00 mL 溶液 B 于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 无水乙醇(4.8.2.1)、1 mL 盐酸溶液(4.8.2.3),在不断摇动下滴加 2.5 mL 氯化钡溶液(4.8.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

将试液与标准比浊溶液同时放置 10 min 后进行目视比浊。被测溶液中硫酸盐的质量取与比浊溶液接近、且高于被测溶液的标准比浊溶液中硫酸盐的质量。

4.8.4 结果计算

硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的含量 X_6 ,数值以毫克每升(mg/L)表示,按公式(6)计算:

$$X_6 = \frac{m}{0.10} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m ——被测溶液中硫酸盐的质量的数值,单位为微克(μg);

0.10——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

4.9 氯化物含量的测定

4.9.1 原理

在硝酸介质中,氯离子与银离子生成难溶的氯化银。当氯离子含量较低时,在一定时间内氯化银呈悬浮体使溶液浑浊,不同浓度的氯化银悬浮体所呈的浊度不同,由此可用目视比浊法测定试液中氯化物的质量。

4.9.2 试剂

4.9.2.1 硝酸溶液:1+3。

4.9.2.2 硝酸银溶液:17 g/L。

4.9.2.3 不含氯化物的氨基磺酸铜溶液:量取 10.00 mL 试样置于 100 mL 容量瓶中(移液管靠壁放置流 5 min),加入 10 mL 硝酸溶液(4.9.2.1)、5 mL 硝酸银溶液(4.9.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 12 h~18 h,过滤,收集滤液。

4.9.2.4 氯(以 Cl⁻ 计)标准溶液:100 μg/mL。

4.9.3 分析步骤

4.9.3.1 标准比浊溶液的制备

量取六份 10.00 mL 不含氯化物的氨基磺酸铜溶液(4.9.2.3)置于 25 mL 比色管中,分别加入 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL 氯标准溶液(4.9.2.4),相当于加入氯化物的质量分别为 0 μg、10 μg、20 μg、30 μg、40 μg、50 μg,再依次加入 2 mL 硝酸溶液(4.9.2.1)、1 mL 硝酸银溶液(4.9.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

4.9.3.2 测定

量取 1.00 mL 试样置于 25 mL 比色管中,移液管靠壁放置流 5 min,加入 2 mL 硝酸溶液(4.9.2.1)、1 mL 硝酸银溶液(4.9.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

将试液与标准比浊溶液同时放置 10 min 后进行目视比浊。被测溶液中氯化物的质量取与比浊溶液接近、且高于被测溶液的标准比浊溶液中氯化物的质量。

4.9.4 结果计算

氯化物(以 Cl⁻ 计)的含量 X_7 ,数值以毫克每升(mg/L)表示,按公式(7)计算:

$$X_7 = \frac{m}{1.00} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m ——被测溶液中氯化物的质量的数值,单位为微克(μg);

1.00——分取试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

4.10 pH 值的测定

按 GB/T 9724 中的规定测定。

4.11 密度的测定

4.11.1 原理

不同密度的液体,密度计浸入液体的高度不同,根据不同的高度,确定液体的密度。

4.11.2 仪器

液体密度计。

4.11.3 测定

先用试样洗涤量筒和密度计 3 次,取一定量的试样于量筒中,放入密度计,读出密度计的读数。

5 检验规则

5.1 电镀用氨基磺酸铜应由生产企业的质量监督检验部门进行检验,产品按批检验,产品以灌装前,经

同一混合设备,最后一次混合的液体所生成的匀质产品为一批,每批量不超过 5 t。生产企业应保证每批出厂的产品符合本标准的要求。每批出厂的产品应附有质量证明书或产品合格证,内容包括:产品名称、生产企业名称、生产企业地址、等级、批号或生产日期、本标准编号等。

5.2 本标准要求中的全部指标项目为型式检验项目,其中外观、铜含量、pH 值、密度为出厂检验项目。正常情况下每个季度进行一次型式检验,有下列情况之一也应进行型式检验:

- a) 原辅材料来源发生变化,可能影响产品质量时;
- b) 停产后,恢复生产时;
- c) 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时。

5.3 检验用的样品,由质检部门专人随机采样,采样按 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定进行。取样总量不少于 1 000 mL。将取得的样品充分混匀,分别装入两个清洁、干燥、带磨口塞的瓶中,密封。瓶上贴标签,注明生产企业名称、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者。一瓶用于检验,另一瓶作为保留样保存三个月。

5.4 用户有权按本标准的规定对收到的产品进行检验,检验其质量是否符合本标准的要求。当供需双方对产品质量发生争议时,应由有资质的第三方检验机构仲裁检验。

5.5 检验结果按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定是否符合本标准。若检验结果有一项指标不符合本标准的要求,应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 出厂的电镀用氨基磺酸铜外包装上应有明显、牢固的标志,内容包括:产品名称、等级、生产企业名称、生产企业地址、批号或生产日期、净含量、本标准编号等。

6.2 电镀用氨基磺酸铜采用高密度聚乙烯(HDPE)塑料桶包装,每桶净重 25 kg、250 kg,或按用户要求包装。

6.3 电镀用氨基磺酸铜在运输时包装要密封,防止受热和雨淋。

6.4 电镀用氨基磺酸铜应贮存在阴凉、通风、干燥处。贮存期为 12 个月。

7 安全

7.1 如不慎误食,请立即诱导呕吐,或喝肥皂水或者浓盐水,直到呕吐干净为止,并看医生确诊;当误食者出现抽搐或意识不清症状时,请勿诱导呕吐或给其喝任何东西;如不慎入眼,请立即用大量清水冲洗眼睛至少 15 min,并看医生确诊;如不慎接触皮肤,请用大量清水冲洗。

7.2 请勿将流出的液体冲入下水道。如溢出,请用苏打或石灰覆盖污染区域,它将形成一层浓稠的碱性浆液,并将浆液盛入钢制或聚乙烯容器内,按照对重金属残余物处理的相关规定,对其进行安全处理。

