

ICS 13.030.01
Z 04
备案号：55297—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5017—2016

化学镀铜废液中乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 和铜含量测定方法

Determination of ethylenediamine tetraacetic acid disodium (EDTA)
and copper content in chemical copper plating effluent

2016-07-11 发布

2017-01-01 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。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会 (SAC/TC294) 归口。

本标准起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、中海油天津化工研究设计院、重庆新申新材料股份有限公司、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：张优珍、郭永欣、申静、王琼、杨裴、王强、范国强、梁媛。

化学镀铜废液中乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 和铜含量测定方法

1 范围

本标准规定了容量法测定化学镀铜废液中乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 含量和铜含量的原理、试剂、分析步骤和结果计算。

本标准适用于化学镀铜废液中乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 含量和铜含量的测定, 测定范围为乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 含量 0.1 g/L~12.0 g/L、铜含量 0.05 g/L~3.0 g/L。

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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分: 标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分: 试剂及制品的制备

3 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性, 操作时应采取适当的安全和防护措施。如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗, 严重者应立即治疗。

4 一般规定

本部分所用试剂和水, 在没有注明其他要求时, 均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、试剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.3 的规定制备。

5 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 含量的测定

5.1 原理

化学镀铜废液中乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 与铜以络合物形式存在, 加入硫脲掩蔽铜离子, 在 pH 为 1.5~2 的硝酸介质中用硝酸铋标准滴定溶液滴定 EDTA, 硝酸铋过量时与硫脲生成黄色络合物作为指示剂指示终点。

5.2 试剂

5.2.1 硫脲。

HG/T 5017—2016

5.2.2 硝酸溶液：1+9。

5.2.3 硝酸铋标准滴定溶液： $c[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3] \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。按下列方法进行配制、标定和计算：

- a) 配制——称取 4.86 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ，加入 20 mL 硝酸溶液（1+1），溶解完全后用水稀释至 1 000 mL，摇匀。
- b) 标定——移取 20.00 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 $[c(\text{EDTA}) \approx 0.01 \text{ mol/L}]$ （临用前由 0.1 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液稀释），置于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水，再加入 1.5 g 硫脲，用配制好的硝酸铋标准滴定溶液滴定至溶液颜色由无色变为黄色为终点。同时做空白试验。
- c) 计算——硝酸铋标准滴定溶液的浓度 $\{c[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]\}$ ，数值以摩尔每升（mol/L）表示，按公式（1）计算：

$$c = \frac{c(\text{EDTA})V_1}{V_2 - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $c(\text{EDTA})$ ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_1 ——移取乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_2 ——滴定消耗的硝酸铋标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——空白试验消耗的硝酸铋标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

5.3 分析步骤

移取 5 mL~10 mL 试验溶液（当 EDTA 浓度小于 1.0 g/L 时移取 20 mL~25 mL），置于 250 mL 锥形瓶中，用水稀释至约 80 mL，加入 1.5 g 硫脲，用硝酸溶液调节溶液由浅蓝色变为无色（pH 1.5~2），用硝酸铋标准滴定溶液滴定至溶液出现黄色即为终点。

同时进行空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

5.4 结果计算

乙二胺四乙酸二钠（EDTA）含量以乙二胺四乙酸二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的质量浓度 ρ_1 计，数值以克每升（g/L）表示，按公式（2）计算：

$$\rho_1 = \frac{(V_2 - V_0)cM}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- c ——硝酸铋标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_2 ——滴定试验溶液消耗的硝酸铋标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_1 ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——空白试验消耗的硝酸铋标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- M ——乙二胺四乙酸二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=372.24$ ）。

取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与算术平均值之比不大于 3 %。

6 铜含量的测定

6.1 原理

加入硝酸和硫酸到化学镀铜废液中并在电炉上加热，破坏 EDTA 与铜形成的稳定络合物，在 pH

≈10 的氨性溶液条件下，以 PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] 作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定 Cu^{2+} ，到达终点时溶液由紫色变为亮黄色。

6.2 试剂

- 6.2.1 硝酸。
- 6.2.2 硫酸溶液：1+1。
- 6.2.3 氨水溶液：1+1。
- 6.2.4 三乙醇胺溶液：1+1。
- 6.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液甲（pH≈10）。
- 6.2.6 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})\approx 0.01\text{ mol/L}$ 。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.1 配制的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})\approx 0.1\text{ mol/L}$]，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

- 6.2.7 PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] 指示液：0.1 %。

称取 0.1 g PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]，溶于 100 mL 无水乙醇中。

6.3 分析步骤

移取 5 mL~10 mL 试验溶液（当铜含量小于 1.0 g/L 时移取 20 mL~25 mL），置于 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 硝酸和 1 mL 硫酸溶液，在电炉上加热至近干并冒硫酸白烟（注意控制温度，防止盐类迸溅）。取下，冷却，加水至约 80 mL 溶解盐类（如果溶液不澄清，可在电炉上加热溶解）。加入 1 mL 三乙醇胺溶液，摇匀，用氨水溶液调至溶液出现明显蓝色后再过量 5 mL。加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲（pH≈10），此时溶液呈蓝色。摇匀，加入 2 滴~3 滴 PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] 指示液，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为亮黄色为终点。

同时进行空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

6.4 结果计算

铜含量以铜（Cu）的质量浓度 ρ_2 计，数值以克每升（g/L）表示，按公式（3）计算：

$$\rho_2 = \frac{(V_2 - V_0)cM}{V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_2 ——滴定试验溶液消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_1 ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- M ——铜（Cu）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=63.55$ ）。

取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与算术平均值之比不大于 3 %。