

ICS 13.030.01

Z 04

备案号: 55298—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5018—2016

含铜蚀刻废液主要成分和 微量金属元素分析方法

Determination methods of the major components and trace metal
elements in waste etching liquor containing copper

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：彭义华、邝萍、郭永欣、范国强、申静、吴卫东、宋波、闫雅婧。

含铜蚀刻废液主要成分和微量金属元素分析方法

1 范围

本标准规定了含铜蚀刻废液主要成分和微量金属元素分析方法的酸度、碱度（游离氨）、总氨、铵离子、氯离子、铜的测定，以及镉、铬、铁、锰、镍、铅、锌、砷微量元素的测定。

本标准适用于含铜蚀刻废液的分析检测。

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 3050—2000 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 电位滴定法

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30902—2014 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）

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

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

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

3 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗，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、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5 酸度的测定

5.1 方法提要

定量移取酸性蚀刻液，以甲基红-亚甲基蓝混合指示液为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至绿色转变为淡紫色为终点。本方法酸度适合的测定范围为 0.040 mol/L~8.00 mol/L，超出此测定

HG/T 5018—2016

范围的样品可通过适当调整取样量后测定。

5.2 试剂和材料

5.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.2.2 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

5.3 分析步骤

移取 25.00 mL 酸性蚀刻液于预先装入约 50 mL 水的 250 mL 容量瓶中，摇匀，定容。此溶液为溶液 A。吸取 5.00 mL 溶液 A 于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水、2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至绿色转变为淡紫色为终点。同时做空白试验。

5.4 结果计算

酸性蚀刻废液酸度 $c(\text{H}^+)$ ，数值以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式 (1) 计算：

$$c(\text{H}^+) = \frac{250c(V_1 - V_0)}{5V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c ——氢氧化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 ——滴定试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_0 ——滴定样品空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V ——取样的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

6 碱度（游离氨）的测定

6.1 方法提要

定量移取碱性蚀刻液，以甲基红-亚甲基蓝混合指示液为指示剂，用硫酸标准滴定溶液滴定至紫色转变为绿色为终点。本方法碱度适合的测定范围为 0.040 mol/L~8.00 mol/L，换算成游离氨含量适合的测定范围为 0.681 g/L~136 g/L，超出此测定范围的样品可通过适当调整取样量后测定。

6.2 试剂和材料

6.2.1 硫酸标准滴定溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.1\text{ mol/L}$ 。

6.2.2 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

6.3 分析步骤

移取 25.00 mL 碱性蚀刻液于预先装入约 50 mL 水的 250 mL 容量瓶中，摇匀，定容。此溶液为溶液 B（该溶液保存期约 10 h）。吸取 5.00 mL 溶液 B 于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水、2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，用硫酸标准滴定溶液滴定至紫色转变为绿色为终点。同时做空白试验。

6.4 结果计算

碱性蚀刻废液碱度 $c(\text{OH}^-)$ ，数值以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式 (2) 计算：

$$c(\text{OH}^-) = \frac{250c(V_1 - V_0)}{5V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- c ——硫酸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 ——滴定试样消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——滴定样品空白消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V ——取样的体积的数值，单位为毫升（mL）。

游离氨含量 ρ_1 ，数值以克每升（g/L）表示，按公式（3）计算：

$$\rho_1 = \frac{250(V_1 - V_0)c \times 17.03}{5V} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- c ——硫酸 $\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 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 ——滴定试样消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——滴定样品空白消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V ——取样的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 17.03——氨的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）。

7 总氨、铵离子（ NH_4^+ ）的测定

7.1 方法提要

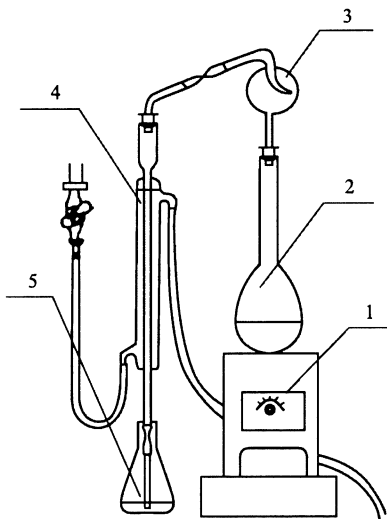
移取蚀刻液于凯氏瓶中，加入固体氢氧化钠，于氨氮蒸馏装置中将氨蒸出并吸收于硼酸溶液中，以甲基红-亚甲基蓝混合指示液为指示剂，用硫酸标准滴定溶液滴定，测定总氨含量，由总氨含量减去游离氨含量后折算出碱性蚀刻液中的铵含量。本方法总氨含量适合的测定范围为 0.852 g/L～170.3 g/L，换算成铵离子含量适合的测定范围为 0.180 g/L～36.1 g/L，超出此测定范围的样品可通过适当调整取样量后测定。

7.2 试剂和材料

- 7.2.1 氢氧化钠。
- 7.2.2 硼酸溶液：20 g/L。
- 7.2.3 硫酸标准滴定溶液： $c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 7.2.4 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

7.3 仪器、设备

氨氮蒸馏装置：见图 1。



- 说明：
- 1 —— 加热电炉；
 - 2 —— 凯式烧瓶；
 - 3 —— 氮球；
 - 4 —— 直形冷凝管；
 - 5 —— 吸收瓶。

图 1 氨氮蒸馏装置

7.4 分析步骤

移取 20.0 mL 溶液 A 或溶液 B 于事先放入约 250 mL 水的凯式烧瓶中（移液管要插入水中，防止游离氨挥发），加入 0.5 g~1.0 g 氢氧化钠，立刻装好密闭蒸馏装置，吸收瓶加入 80 mL 硼酸溶液为吸收液，蒸至吸收液约达 200 mL。停止加热，用少量水冲洗蒸馏管，洗涤液并入吸收瓶中。冷却，定容至 250 mL。移取 50 mL 于锥形瓶中，加入 1 滴~2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，用硫酸标准滴定溶液滴至绿色转变成淡紫色为终点。同时做空白试验。

7.5 结果计算

7.5.1 总氮含量计算

总氮含量 ρ_2 ，数值以克每升 (g/L) 表示，按公式 (4) 计算：

$$\rho_2 = \frac{250 \times 250 \times (V_1 - V_0) c \times 17.03}{V \times 20 \times 50} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- c —— 硫酸 $\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 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 —— 滴定试样消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_0 —— 滴定样品空白消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V —— 取样的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- 17.03 —— 氮的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol)。

7.5.2 铵离子含量计算

铵离子 (NH_4^+) 含量 ρ_3 ，数值以克每升 (g/L) 表示，按公式 (5) 计算：

$$\rho_3 = (\rho_2 - \rho_1) \times 18.04 / 17.03 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- ρ_2 ——总氮含量的数值，单位为克每升（g/L）；
- ρ_1 ——游离氮含量的数值，单位为克每升（g/L）；
- 17.03——氮的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）；
- 18.04——铵离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）。

8 氯离子的测定

8.1 方法提要

分取适量酸或碱蚀刻废液，以硝酸银标准滴定溶液为滴定剂，用电位法测定氯离子含量。本方法氯离子含量适合的测定范围为 1.42 g/L~284 g/L，超出此测定范围的样品可通过适当调整取样量后测定。

8.2 试剂和材料

- 8.2.1 硝酸溶液：1+1。
- 8.2.2 盐酸溶液：1+1。
- 8.2.3 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

8.3 仪器、设备

自动电位滴定仪。

8.4 分析步骤

8.4.1 酸性蚀刻液

移取 2 mL~3 mL (V_f) 溶液 A（控制氯离子含量在约 70 mg）于 250 mL 高型烧杯中，加入 50 mL 水和 4 mL 硝酸溶液，用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液在自动电位滴定仪（或按 GB/T 3050—2000 的方法）上进行滴定。同时做空白试验。

8.4.2 碱性蚀刻液

移取 4 mL~5 mL (V_f) 溶液 B（控制氯离子含量在约 70 mg）于 250 mL 高型烧杯中，加入 50 mL 水和 4 mL 硝酸溶液，用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液在自动电位滴定仪（或按 GB/T 3050—2000 的方法）上进行滴定。同时做空白试验。

8.5 结果计算

氯离子含量 ρ_4 ，数值以克每升（g/L）表示，按公式（6）计算：

$$\rho_4 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 35.45 \times 250}{VV_f} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- c ——硝酸银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 ——滴定消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——空白滴定消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_f ——分取稀释液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

HG/T 5018—2016

V ——取样的体积的数值，单位为毫升（mL）；

35.45——Cl 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）。

9 铜的测定

9.1 方法提要

测试液中加入硝酸和硫酸，在电炉上加热，破坏铜的络合物。在 $\text{pH} \approx 10$ 的氨性溶液条件下，以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚（PAN）作指示剂，用 EDTA（乙二胺四乙酸二钠）标准滴定溶液滴定 Cu^{2+} ，到达终点时溶液由深蓝色变为暗蓝色。本方法铜含量适合的测定范围为 1.27 g/L~254 g/L，超出此测定范围的样品可通过适当调整取样量后测定。

9.2 试剂和材料

9.2.1 硝酸。

9.2.2 硫酸溶液：1+1。

9.2.3 三乙醇胺溶液：1+1。

9.2.4 氨水溶液：1+1。

9.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液甲： $\text{pH} \approx 10$ 。

9.2.6 EDTA 标准滴定溶液：0.1 mol/L。

9.2.7 PAN 指示液：0.1% 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚（PAN）乙醇溶液。

9.3 分析步骤

移取 5.0 mL~10.0 mL (V_f) 溶液 A 或溶液 B（控制铜浓度在约 80 mg）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（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 50 mL，加入 0.5 mL~1.0 mL 三乙醇胺溶液，摇匀。用氨水溶液调至溶液呈蓝色，加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲，此时溶液呈蓝色。摇匀，加入 2 滴~3 滴 PAN 指示液，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至由蓝色突变为暗蓝色为终点。同时做空白试验。

9.4 结果计算

铜含量 ρ_5 ，数值以克每升（g/L）表示，按公式（7）计算：

$$\rho_5 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 63.55 \times 250}{VV_f} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

c ——EDTA 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 ——滴定试样消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_f ——分取稀释液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——取样的体积的数值，单位为毫升（mL）；

63.55——铜的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）。

10 镉、铬、铁、锰、镍、铅、锌、砷的测定

10.1 方法提要

移取适量酸性试样（或碱性试样，事先于容量瓶中加入 30 mL 1+1 盐酸）于容量瓶中，稀释至

刻度，使用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）进行测定。采用钇内标校正提高结果准确性。本方法含量适合的测定范围：镉 0.072 mg/L~40.0 mg/L；铬 0.056 mg/L~40.0 mg/L；铁 0.064 mg/L~40.0 mg/L；锰 0.040 mg/L~40.0 mg/L；镍 0.240 mg/L~40.0 mg/L；铅 0.720 mg/L~40.0 mg/L；锌 0.160 mg/L~40.0 mg/L；砷 1.60 mg/L~40.0 mg/L。超出此测定范围的样品可通过适当调整取样量后测定。

10.2 试剂和材料

10.2.1 水：符合 GB/T 6682—2008 的二级水。

10.2.2 盐酸（优级纯）溶液：1+1。

10.2.3 硝酸（优级纯）溶液：1+70。

10.2.4 混合标准溶液Ⅰ：溶液含镉（Cd）、铬（Cr）、铁（Fe）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、锌（Zn）、砷（As）各 40 μg/mL。

移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的含上述元素的标准储备溶液，置于 250 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。该溶液使用前配制。

10.2.5 混合标准溶液Ⅱ：溶液含镉（Cd）、铬（Cr）、铁（Fe）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、锌（Zn）、砷（As）各 4 μg/mL。

移取 10 mL 混合标准溶液Ⅰ，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。

10.2.6 钇标准储备溶液：1 mL 溶液含 1 mg 钇（Y）。

准确称取 0.127 0 g 氧化钇（Y₂O₃），溶于少量硝酸中，用硝酸溶液定容至 1 000 mL 容量瓶中。

10.2.7 钇标准溶液：1 mL 溶液含 20 μg 钇（Y）。

移取 20 mL 钇标准储备溶液，置于 1 000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。

10.3 仪器、设备

10.3.1 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪：参考 GB/T 30902—2014 设定仪器最佳测定条件。

10.3.2 纯氩。

10.4 分析步骤

10.4.1 系列混合标准工作曲线溶液的配制

按表 1 的规定分取混合标准溶液Ⅰ、混合标准溶液Ⅱ，用硝酸溶液定容，摇匀，备用。

表 1 系列混合标准工作曲线的溶液浓度配制要求

| 编 号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|
| 元素浓度/(μg/mL) | 0 | 0.08 | 0.40 | 1.00 | 2.00 |
| 混合标准溶液Ⅰ分取体积/mL | 0 | | | 5.00 | 10.00 |
| 混合标准溶液Ⅱ分取体积/mL | 0 | 5.00 | 25.00 | | |
| 定容体积/mL | | 250.0 | 250.0 | 200.0 | 200.0 |

注：鉴于 ICP-AES 元素分析具有较宽的线性范围，标准工作曲线的配制浓度范围可以根据测定样品的实际情况进行优化调整。

10.4.2 试样处理

移取 5 mL 酸性或碱性蚀刻废液于盛有约 50 mL 水的 100 mL 容量瓶中（碱性蚀刻废液需加入 30 mL 1+1 盐酸），用水稀释至刻度，摇匀。

10.4.3 测定

在仪器最佳的测定条件下，按表 2 给出的待测元素测定波长，钇内标校正谱线为 242.219 nm，同时采用蠕动泵经内标管在线加入 20 $\mu\text{g/mL}$ 钇标准溶液，内标与试样溶液混合后导入 ICP 进样系统，利用标准曲线法测定各待测元素的光谱强度，计算机根据输入的相关参数自动计算出酸性蚀刻废液或碱性蚀刻废液中各微量金属元素的浓度。

表 2 待测元素测定波长

| 元素 | Cd | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | As |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 波长/nm | 214.439 | 267.716 | 238.204 | 257.610 | 231.604 | 220.353 | 206.200 | 188.980 |