

备案号:2782—1999

HG/T 3594—1999

## 前 言

本标准设置了一个等级,规定了焦磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )含量、五氧化二磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )含量、铁含量、铅含量和密度(25℃)五项指标。

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:化工部天津化工研究设计院、湖北襄樊市电化学工业研究所。

本标准主要起草人:郭凤欣、赵成显、姚锦娟。

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

HG/T 3594—1999

Pyrophosphoric acid for electroplating use

### 1 范围

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

本标准适用于电镀用焦磷酸。该产品主要用于电镀铜工艺中调节电镀溶液的 pH 值。也可用于其他电镀。

分子式： $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

相对分子质量：177.97(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 190—1990 危险货物包装标志

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 611—1988 化学试剂 密度测定通用方法(neq ISO 6353-1:1982 GM24)

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)

### 3 要求

3.1 外观:无色或淡黄色粘稠液体或结晶。

3.2 电镀用焦磷酸应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目	指 标
焦磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )含量/%	$\geq 50.0$
五氧化二磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )含量/%	$\geq 84.5$
铁(Fe)含量/%	$\leq 0.005$
铅(Pb)含量/%	$\leq 0.002$
密度(25℃)/(g/mL)	$\geq 2.04$

国家石油和化学工业局 1999-04-20 批准

2000-04-01 实施

## 4 试验方法

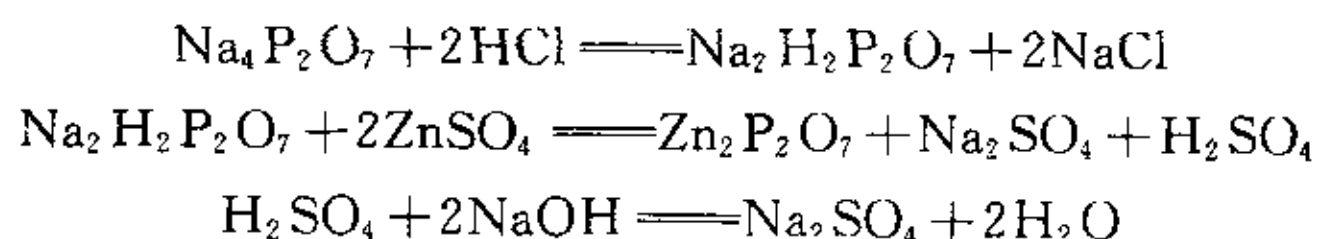
本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

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。

### 4.1 焦磷酸含量测定

#### 4.1.1 方法提要

焦磷酸加水稀释后,用氢氧化钠溶液中和,转换成焦磷酸钠。焦磷酸钠与盐酸反应生成焦磷酸二氢二钠。加入硫酸锌,生成焦磷酸锌沉淀和硫酸,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定生成的硫酸。反应式如下:



#### 4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 盐酸溶液:1+20 和 1+100。

4.1.2.2 硫酸锌溶液:125 g/L。

称取 125 g 硫酸锌,溶解于水并稀释至 1 000 mL,在酸度计上用硫酸溶液(1+500)或氢氧化钠溶液 [ $c(\text{NaOH})$  约为 0.1 mol/L] 将溶液 pH 值调至 3.8。

4.1.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液。

配制:按 GB/T 601 [ $c(\text{NaOH})$  约 0.1 mol/L] 进行配制。

标定:称取约 0.5 g (精确至 0.000 2 g) 在 400℃ 干燥至恒重的无水焦磷酸钠(将焦磷酸钠在水中重结晶三次,置于铂皿中干燥,置于 250 mL 烧杯中,加入 90 mL 水溶解。于酸度计上,在搅拌下慢慢加入盐酸溶液(1+20 和 1+100)直至溶液 pH 值为 3.8,加入 50 mL 硫酸锌溶液,搅拌 5 min。在搅拌下用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液 pH 值接近 3.6,停止滴定,搅拌 2 min 使溶液达到平衡,继续滴定至溶液 pH 值为 3.8,此时每加一滴溶液后要搅拌 30 s。

每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于无水焦磷酸钠的克数( $T$ )按式(1)计算:

$$T = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $m$ ——称取无水焦磷酸钠的质量, g;

$V$ ——滴定中消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL。

#### 4.1.3 仪器、设备

4.1.3.1 酸度计:分度值为 0.02 pH, 配有饱和甘汞电极和玻璃电极;

4.1.3.2 磁力搅拌器。

#### 4.1.4 分析步骤

##### 4.1.4.1 试验溶液 A 的制备

称取约 10 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水,用氢氧化钠溶液 [ $c(\text{NaOH})$  约 0.1 mol/L] 调节溶液的 pH 为 10(用 pH 试纸检验),转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A。保留此溶液用于五氧化二磷含量、铁含量的测定。

##### 4.1.4.2 测定

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A(4.1.4.1),置于 250 mL 烧杯中,加 40 mL 水,以下按 4.1.2.3 从“于酸度计上,在搅拌下慢慢加入盐酸溶液(1+20 和 1+100)直至溶液 pH 值为 3.8……”开始,到“……,此时每加一滴溶液后要搅拌 30 s。”为止,进行操作。

##### 4.1.5 分析结果的表述

以质量分数表示的焦磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )含量( $X_1$ )按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{TV \times 0.6693}{m \times \frac{10}{250}} \times 100 = \frac{1673.25 \times TV}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $T$ ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于无水焦磷酸钠的克数;

$V$ ——滴定试验溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

$m$ ——试料的质量, g;

0.6693——无水焦磷酸钠换算为焦磷酸的系数。

#### 4.1.6 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 五氧化二磷含量的测定

#### 4.2.1 方法提要

在酸性溶液中试样全部水解为正磷酸盐。加入喹钼柠酮溶液后生成磷钼酸喹啉沉淀, 经过滤、洗涤、称量, 计算出五氧化二磷含量。

#### 4.2.2 试剂和材料

##### 4.2.2.1 盐酸溶液: 1+3。

##### 4.2.2.2 喹钼柠酮溶液。

制备方法:

a 称取 70 g 钼酸钠, 溶解于 100 mL 水中;

b 称取 60 g 柠檬酸, 溶解于 85 mL 硝酸和 150 mL 水的混合液中;

c 在搅拌下将溶液 a 倒入溶液 b 中;

d 在 100 mL 水中加入 35 mL 硝酸和 5 mL 喹啉;

e 将溶液 d 倒入溶液 c 中, 放置 12 h 后, 用玻璃砂坩埚过滤, 再加入 280 mL 丙酮, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶中。

#### 4.2.3 仪器、设备

##### 4.2.3.1 玻璃砂坩埚: 滤板孔径 $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ ;

##### 4.2.3.2 电热恒温干燥箱: 能控制温度在 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

#### 4.2.4 分析步骤

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A(4.1.4.1), 加 25 mL 盐酸溶液, 加热并煮沸 2 min, 冷却至室温, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

用移液管移取 5 mL 上述溶液, 置于 400 mL 高型烧杯中, 加水至总体积约 100 mL, 加入 50 mL 喹钼柠酮溶液, 盖上表面皿, 在水浴中加热, 至烧杯内的物质达到  $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$ , 保温 30 s(在加入试剂和加热过程中), 不得使用明火, 不得搅拌, 以免凝结成块。冷却, 在冷却过程中搅拌 3~4 次。用预先已在  $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$  下烘干至恒重的玻璃砂坩埚抽滤。先将上层清液过滤, 倾泄法用水洗涤沉淀 6 次, 每次用水约 30 mL, 最后将沉淀移入玻璃砂坩埚中, 继续用水洗涤 4 次。将玻璃砂坩埚连同沉淀置于电热恒温干燥箱中, 在  $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$  下干燥 45 min, 置于干燥器中冷却至室温, 称重。同时作空白试验。

#### 4.2.5 分析结果的表示

以质量分数表示的五氧化二磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )含量( $X_2$ )按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.03207}{m \times \frac{25}{250} \times \frac{5}{100}} \times 100 = \frac{641.4(m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:  $m_1$ ——试验溶液中生成磷钼酸喹啉沉淀的质量, g;

$m_2$ ——空白试验中生成磷钼酸喹啉沉淀的质量, g;

$m$ ——4.1.4.1 中试料的质量, g;

0.032 07——磷钼酸喹啉换算成五氧化二磷的系数。

#### 4.2.6 允许差

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

### 4.3 铁含量测定

#### 4.3.1 方法提要

在酸性介质中,加热使焦磷酸根水解为正磷酸根,消除焦磷酸根的干扰,用抗坏血酸将试液中的三价铁还原为二价铁,二价铁与邻菲罗啉生成橙红色络合物,于分光光度计波长510 nm处测量其吸光度。

#### 4.3.2 试剂和材料

按GB/T 3049—1986第3章。

#### 4.3.3 仪器、设备

按GB/T 3049—1986第4章。

#### 4.3.4 分析步骤

##### 4.3.4.1 工作曲线的绘制

按GB/T 3049—1986的5.3规定,使用3 cm的吸收池及相应的铁标准溶液,绘制工作曲线。

##### 4.3.4.2 测定

用移液管移取10 mL试验溶液A(4.1.4.1),置于100 mL烧杯中,加30 mL水,加10 mL 1+3盐酸溶液,加热并煮沸2 min,冷却至室温,将溶液全部移入100 mL容量瓶中,以下按GB/T 3049—1986的5.4规定,从“必要时,加水至60 mL”开始,至“测量试液和试剂空白溶液的吸光度”为止。

选用3 cm吸收池,按GB/T 3049—1986的5.4规定测量吸光度,根据工作曲线查出试验溶液和空白试验溶液中铁的质量。

#### 4.3.5 分析结果的表述

以质量分数表示的铁(Fe)含量( $X_3$ )按式(4)计算:

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m \times \frac{10}{250}} \times 100 = \frac{0.0025(m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $m_1$ ——从工作曲线上查出试验溶液中铁的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$m_2$ ——从工作曲线上查出空白试验中铁的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$m$ ——4.1.4.1中试料的质量, 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。平行测定的绝对差值不大于0.002%。

### 4.4 铅含量的测定

#### 4.4.1 方法提要

用水溶解试样,在原子吸收分光光度计上,用波长283.3 nm线,以空气-乙炔火焰,采用标准加入法测定。

#### 4.4.2 试剂和材料

铅标准溶液:1 mL溶液含有0.1 mg Pb。

#### 4.4.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:配有铅空心阴极灯。

#### 4.4.4 分析步骤

##### 4.4.4.1 试验溶液的制备

称取10 g试样(精确至0.01 g),加水使试样溶解,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

##### 4.4.4.2 测定

用移液管移取50 mL试验溶液,分别置于4个100 mL容量瓶中,分别加入0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 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,选择最佳条件,在波长 283.3 nm 下,用水调零,测量上述溶液的吸光度。

以加入标准溶液的浓度为横坐标,相应的吸光度为纵坐标绘制曲线,将曲线反向延长与横坐标相交,交点即为待测铅元素的浓度。

#### 4.4.5 分析结果的表述

以质量分数表示的铅(Pb)含量( $X_4$ )按式(5)计算:

$$X_4 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times \frac{50}{250}} \times 100 = \frac{0.5m_1}{m} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:  $m_1$ ——用作图外延法求出的试验溶液中铅的质量,mg;

$m$ ——试料的质量,g。

#### 4.4.6 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%。

#### 4.5 密度的测定

按 GB/T 611—1988 中 5.1 进行测定。

### 5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目为出厂检验项目。

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,先将桶内产品混匀,用采样管插入桶内的 3/4 处,待样品充满后将上端封闭,取出,所采样品不得少于 500 g;当样品结晶为固体时,将包装桶放入到 90~95℃热水中浸泡,待样品变为液体后,按上述方法采样。将采得样品混匀后分装于两个清洁干燥的塑料瓶中,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。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存三个月备查。

5.4 电镀用焦磷酸应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验。生产厂应保证每批出厂产品都符合本标准的要求。

5.5 试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,复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求,则整批产品为不合格。

5.6 按 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、本标准编号和 GB 190 中规定的“腐蚀品”标志。

6.2 每批出厂的电镀用焦磷酸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、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 电镀用焦磷酸采用塑料桶包装,每桶净含量 5 kg。

7.2 电镀用焦磷酸包装桶内盖盖严,外盖旋紧。

7.3 电镀用焦磷酸在运输过程中应轻提轻放,要有遮盖物,防止雨淋、日晒和撞击;不得与碱性物质、有毒物品及其他易腐蚀物品混运。

7.4 电镀用焦磷酸应贮存在阴凉干燥处,防止雨淋,日晒;不得与碱性物质、有毒物品及其他易腐蚀物品混贮。