

新型酸性光亮镀锡铜合金镀液中锡的测定

罗序燕, 张彩霞

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

[摘要] 为消除 Cu^{2+} 的干扰, 防止 Sn^{2+} , Sn^{4+} 的水解, 建立了一套采用解蔽返滴定法, 不经分离对新型酸性光亮镀锡铜合金镀液中的锡进行测定的分析方法。在 pH 值为 5.5 的醋酸-吡啶缓冲溶液中, 用 2.5 g NH_4F 解蔽, 4 滴 XO、1 mL CPB 指示终点, 锌盐返滴定镀液中的锡。结果表明, 选择 3.0 mL H_2O_2 , 1.0 mL 甘油, 加热 6 min 对测定结果无影响。1.0 mL 抗坏血酸, 2.0 mL 硫脲可掩蔽 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 的干扰。该法操作简便快速, 准确度高, 加标回收率达 99.80% 以上。适合镀锡、锡铜合金镀液中锡的测定。

[关键词] 分析检测; 锡; 配位滴定; 锡铜合金; 光亮镀

[中图分类号] O655.2 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1001-1560(2006)01-0077-03

0 前言

从环境保护出发, 易降解的脂肪胺和脂肪醛合成的希夫碱(DL01、DL02、DL03) 可用作酸性镀锡及酸性镀锡铜合金的光亮剂。新合成的希夫碱在酸性镀液中, 通过氮与 Sn^{2+} 形成配合物, 有稳定 Sn^{2+} 的作用^[1], 也能与 Cu^{2+} 形成配合物, 可以防止或极大减缓镀液中锡板置换 Cu^{2+} , 使镀液稳定和镀层质量提高。该希夫碱用作电镀锡铜合金防止紫铜毛细管变色已在生产中推广使用^[2]。为了监控电镀液的组成, 有必要定时对镀液中的 Sn^{2+} , Sn^{4+} 和总锡进行分析。常用方法是碘量法和 EDTA 法, 碘量法测定锡含量时, 若不采取分离手续, 溶液中的铜能被还原为低价铜, 与碘作用, 使终点消失, 给分析带来较大的误差, 且终点不明显, 极易返蓝。当镀液中锡含量很低时, 误差较大, 若采用配位滴定法测定锡则可避免上述问题。但是 Sn^{2+} 在 $\text{pH} > 3.4$, Sn^{4+} 在 $\text{pH} > 1$ 时水解沉淀, 妨碍配位滴定的进行。在返滴定法测锡中虽有过量 EDTA 存在, 滴定前调整酸度时, 锡仍会水解析出。氯化钾抑制锡的水解不理想, 在 $\text{pH} = 6$ 时即有浑浊; 而

用甘油抑制锡的水解效果较好, 即使在 $\text{pH} = 10$ 时锡也不水解。同时, 镀液中少量 Cu^{2+} , Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的存在, 在该 pH 值条件下, 若不加以掩蔽, 也可以和 EDTA 形成稳定的配合物, 从而干扰测定。为此, 建立了一套适合于使用不经分离而能测量希夫碱光亮剂镀液中锡的分析方法。该法操作简便, 重现性好, 准确度高, 加标回收率达 99.73% 以上。

1 试验

1.1 原理

在酸性溶液中, 加入 EDTA 配位大量锡, 用抗坏血酸掩蔽铁, 硫脲掩蔽铜, 用 H_2O_2 将 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} , 在 $\text{pH} = 5.5$ 左右, 以 XO 为指示剂, 硝酸锌返滴过量的 EDTA, 然后加入 NH_4F 解蔽, 再用标准锌溶液滴定析出的 EDTA, 由此计算出锡。

$$C(\text{Sn}) = 118.71 (V_2 - V_1) C$$

式中 V_1 ——第一终点时的体积读数

V_2 ——第二终点时的体积读数

C—— $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 浓度

1.2 主要试剂

1.000 g/L 的锡标准溶液; 0.025 mol/L 的 EDTA 溶液, 0.015 00 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液, $\text{pH} = 5.5$ 醋酸-吡啶缓冲溶液, 0.5% 的 XO 溶液,

[收稿日期] 2005-09-30

[基金项目] 江西省自然科学基金资助项目(985023)

0.5%的CPB溶液,30%的六次甲基四胺溶液,5%的抗坏血酸溶液,10%的硫脲溶液,30%甘油,30% H_2O_2 。其中除甘油为体积分数外,其余为质量分数。

1.3 试验方法

准确移取一定量锡标准工作溶液于锥形瓶中,加30%甘油1.0 mL,摇匀;加甲基橙指示,六次甲基四胺中和到红色刚变黄,再过量使溶液 $pH = 5.5$;加 $pH = 5.5$ 醋酸-吡啶16.0 mL,抗坏血酸1.0 mL,硫脲2.0 mL, H_2O_2 2.0 mL, EDTA 30.0 mL,加热6 min、冷却。加XO 4滴,CPB 1.0 mL,用 $Zn(NO_3)_2$ 标准溶液滴定至第一终点,溶液呈紫红色;再加2.0 g 氟化铵,溶液褪为黄色,继续用 $Zn(NO_3)_2$ 滴至第二终点,溶液也呈紫红色。记下读数,第一终点为 V_1 ,第二终点为 V_2 。

2 结果与讨论

2.1 缓冲溶液用量

选用醋酸-吡啶缓冲溶液,酸度范围为 pH 值为5.0~6.0。

按试验方法,调节醋酸-吡啶的用量,进行试验,结果见表1。

表1 缓冲溶液用量的选择

醋酸-吡啶(1:1)用量/mL	12.0	14.0	15.0	16.0	18.0
Sn测定值/mg	无终点	9.80	9.98	10.00	9.99

结果表明,醋酸-吡啶的最佳用量为15.0~18.0 mL。当醋酸-吡啶用量不足时,测定值会偏低甚至无终点;当其用量 > 18.0 mL时,对测定无明显影响。本试验醋酸-吡啶用量选择16.0 mL。

2.2 甘油用量

Sn^{2+} 在 $pH > 3.4$, Sn^{4+} 在 $pH \geq 1$ 时开始水解,为了消除水解,选用甘油体系。按试验方法,改变甘油用量,进行试验,结果见表2。

表2 甘油用量的选择

甘油用量/mL	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25
Sn测定值/mg	9.78	9.84	9.92	10.00	10.00

试验表明,当甘油用量不足时,锡明显水解,测定值偏小,甘油用量为0.75~1.25 mL时,对测定值无影响。本试验甘油的用量选择1.00 mL。

2.3 双氧水用量

按试验方法,改变双氧水的用量,进行试验,结

果见表3。

表3 双氧水用量的选择

双氧水用量/mL	1.0	2.0	3.0	4.0
Sn测定值/mg	9.24	9.98	9.99	9.99

由表3可知,当双氧水用量小于2.0 mL时, Sn^{2+} 不能全部转化为 Sn^{4+} ,导致测定值偏低;当双氧水用量过量时,则溶液中锡全部转化为 Sn^{4+} ,且过量的 H_2O_2 在加热时分解为 O_2 和 H_2O ,对测定结果无影响。本试验 H_2O_2 的用量为3.0 mL。

2.4 NH_4F 用量

按试验方法,改变氟化铵用量,进行试验,结果见表4。

表4 NH_4F 用量的选择

氟化铵用量/g	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
Sn测定量/mg	9.61	10.00	9.99	9.99	9.90

结果表明,氟化铵的释放效果很好。氟化铵用量在2.0~3.5 g对测定无影响。当氟化铵远远过量,则溶液呈浑浊,终点不明显。本试验氟化铵用量选2.5 g。

2.5 加热时间

按试验方法,改变加热时间进行试验,结果见表5。

表5 加热时间的选择

加热时间/min	5.0	5.5	6.0	7.0	8.0
Sn测定值/mg	9.78	9.97	9.99	10.00	无终点

加热的目的是为了加速锡的氧化和双氧水的分解,加快锡与EDTA的配位。结果表明,加热时间在5.5~7.0 min对测定无影响。加热时间不够,则 Sn^{2+} 没有全部转化为 Sn^{4+} ,结果偏小;加热时间过长,溶液挥发,导致终点不明显,甚至无终点出现。本试验选用6.0 min。

2.6 指示剂

按试验方法,调节XO和CPB的用量,进行试验。结果表明,XO过少,显色不清晰;CPB太少,则终点不敏锐;CPB过多,同样导致终点滞后,使结果偏高,本试验指示剂的用量为XO 4滴,CPB 1.0 mL。

2.7 干扰离子的影响

(1) Fe^{3+} , Cu^{2+} 镀液中存在的 Fe^{3+} , Cu^{2+} 等杂质离子均使测定结果偏高,若用1.0 mL抗坏血酸、2.0 mL硫脲则可掩蔽 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 的干扰。

(2)光亮剂 DL01、DL02、DL03 光亮剂 DL01、DL02、DL03 不溶于水,使用时用 OP 乳化剂配成溶液。按试验方法,改变加入光亮剂的用量进行试验。结果表明,2.0 mL 以内的 DL01、DL02、DL03 对测定无影响,只是使终点颜色改变为紫红色。

2.8 样品加标的回收

准确移取 1.00 mL 镀液于锥形瓶中,并准确加入 10.00 mg 锡标准工作液于锥形瓶中,按方法操作。镀液中 Sn^{2+} 的加标回收测定结果见表 6。

表 6 镀液中 Sn^{2+} 的加标回收测定结果

镀液编号	1 号		2 号	
	原始液	加标液	原始液	加标液
测定结果/(mg · mL ⁻¹)		28.88		23.84
		28.94		23.85
		28.92		23.81
	18.97	29.00	13.82	23.80
		28.96		23.82
		29.03		23.80
平均值/(mg · mL ⁻¹)	18.97	28.95	13.82	23.82
实加量/mg		10.00		10.00
回收量/mg		9.98		10.00
相对误差/%		-0.20		0
平均回收率/%		99.80		100.00

3 结论

(1)在 pH 值为 5.0 ~ 6.0 的醋酸-吡啶缓冲溶液中,以氟化铵作释放剂,操作方便,测定效果好。

(2)光亮剂 DL01、DL02、DL03 不影响测定结果。由于光亮剂本身呈黄色,导致加入 XO 后溶液不呈黄绿色,仍为黄色,而且使终点颜色改变为紫红色。

(3)在测定过程中,加入 H_2O_2 氧化 Sn^{2+} 的同时,破坏了乳化剂 OP,从而不会出现泡沫,避免了在碘量法中还原 Sn^{4+} 出现大量泡沫的缺点。

(4)此法简便快速,准确度高,样品加标回收率达 99% 以上,适合镀锡、锡铜合金镀液中锡的测定。

[参 考 文 献]

- [1] 罗序燕,李冬林,罗国添. 新型酸性镀锡光亮剂的表征及其性能[J]. 材料保护,2001, 34(10):11 ~ 12.
- [2] 罗序燕,李冬林. 紫铜毛细管防变色光亮锡电镀工艺[J]. 江西有色金属,2000,14(4):41 ~ 42.

[编辑:段金弟]

中国材料表面领域 7 期刊编辑部

关于对许小峰同志一稿多投处理的通报

中国材料表面领域 7 期刊编辑部为了规范行业学术道德,确保我国论文信息统计的准确性,于 2005 年初联合发表了关于一稿多投的处理声明(下称《声明》)。自《声明》发表之日起,收到了令人满意的效果,在规定的时限内,一些作者主动撤去了一稿多投的文章,但仍有个别作者在声明发布 9 个多月后还在一稿多投。

许小峰同志曾先后以不同题名和作者之名分别向《电镀与环保》、《电镀与精饰》和《电镀与涂饰》投稿。过程如下:

作者于 2004-11-09 将文章《(Ni-P)-PTFE- Al_2O_3 纳米微粒化学复合镀层的性能研究》投稿至《电镀与精饰》编辑部,编辑部于 2004-12-02 通知文章修改后可以刊用,随后不久修改稿返回,《电镀与精饰》编辑部 2005-02-16 通知 2005 年下半年发表。在此情况下这篇文章又于 2004-12-09 投向《电镀与环保》编辑部,《电镀与环保》于 2005-05 发表(稿酬已付)。随后,此文又于 2005-09-30 投向《电镀与涂饰》编辑部。

三个编辑部认真审核后认为,许小峰这一行为不是偶然的失误。

当前,我国学术界正建立学术道德规范。为了支持这一有益的活动,遏制个别作者的错误行为,7 期刊根据“中国材料表面领域 7 期刊编辑部关于一稿多投处理的联合声明”中处理办法的第(4)项规定,对许小峰作出如下决定:

7 期刊 2 年内不再发表许小峰本人及署有许小峰之名的文章。

特此公布。希望各位作者与各期刊配合,为规范学术和行业道德作出贡献。

《材料保护》、《电镀与环保》、《电镀与精饰》、《电镀与涂饰》、《中国表面工程》、《表面技术》、《表面工程资讯》编辑部

2006-01-15

材料保护

2006 年 1 月 第 39 卷 第 1 期