

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

含铜蚀刻废液中氟含量的测定方法

Determination methods for fluorine ion in spent coppery etchant

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：深圳市环保科技集团股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：。

含铜蚀刻废液中氟含量的测定方法

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了含铜蚀刻废液中氟含量测定的一般规定、测定方法。

本文件适用于印制线路板（PCB）含铜蚀刻废液中氟含量测定。取样量为 1.00 mL，离子选择电极一次标准加入法检出限为 2.5 mg/L，测定范围：5 mg/L～100 mg/L；离子选择电极标准曲线法检出限为 2.5 mg/L，测定范围：5 mg/L～200 mg/L；取样量为 10 mL，离子色谱法方法检出限为 0.1 mg/L，测定范围：0.5 mg/L～20 mg/L。测定范围如有重合，以离子选择性电极标准曲线法为仲裁法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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

GB/T 31528—2015 含铜蚀刻废液处理处置技术规范

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 第 3 部分：试剂及制品的制备

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

含铜蚀刻废液 spent coppery etchant

印制线路板（PCB）蚀刻线上排出的蚀刻废液，其中含铜蚀刻废液分酸性蚀刻废液和碱性蚀刻废液两种。

[来源：GB/T 31528—2015, 3.1, 有修改]

4 一般规定

4.1 本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中的三级水。试验中所用的杂质标准溶液、试剂和制品，在没有注明其他规定时，均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

4.2 试验所用到的器皿宜选用聚乙烯、聚四氟乙烯类材质。

5 测定方法

5.1 样品采集与保存

按照 HJ 91.1 的规定进行含铜蚀刻废液样品的采集。收集所需体积不少于 250 mL，置于洁净聚乙烯瓶中，按照 HJ 493 的要求进行样品保存。

5.2 离子选择性电极一次标准加入法

5.2.1 原理

以氟离子选择电极作指示电极，与参比电极组成原电池，用离子计测量电动势，氟离子电极的电位与溶液中氟离子活度符合能斯特方程式，在一定范围内呈现线性关系，利用标准加入法定量。

5.2.2 试剂或材料

5.2.2.1 盐酸：优级纯试剂

5.2.2.2 盐酸溶液：1+1，优级纯试剂配制。

5.2.2.3 硝酸溶液：1+4。

5.2.2.4 氢氧化钠溶液：200 g/L。

5.2.2.5 氢氧化钠溶液：80 g/L。

5.2.2.6 三乙醇胺溶液：移取 100 mL 三乙醇胺置于 1000 mL 烧杯中，加 64 mL 盐酸，滴加氢氧化钠溶液（0.05 mol/L）调节 pH 范围为 5.5~6.0（用 pH 计测定），用水稀释至 500 mL，混匀。

5.2.2.7 离子强度调节剂（TISAB）：称取 270g 二水柠檬酸钠、24g 一水柠檬酸和 23.4g 氯化钠，溶于水中，并稀释至 1000mL，混匀。（该试剂 pH 缓冲能力范围为：pH≈5.5~pH≈6.0）。

5.2.2.8 氟标准贮备溶液 I：1 mL 溶液含氟（F）1 mg。

5.2.2.9 氟标准溶液 II：1mL 溶液含氟（F）100 μg。用移液管移取 10 mL 氟标准贮备溶液 I 置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，贮存在聚乙烯瓶中。

5.2.2.10 氟标准溶液 III: 1 mL 溶液含氟 (F) 10 μ g。用移液管移取 1 mL 氟标准贮备溶液 I 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 贮存在聚乙烯瓶中。

5.2.2.11 溴甲酚绿指示液 (1 g/L)。

5.2.3 仪器设备

5.2.3.1 氟离子选择电极 (或复合氟离子电极)。

5.2.3.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

5.2.3.3 电位计或离子计: 精度 ± 0.1 mV。

5.2.3.4 磁力搅拌器: 配有外层为聚乙烯或聚四氟乙烯的搅拌子。

5.2.3.5 烧杯: 聚乙烯材质。

5.2.4 试验步骤

5.2.4.1 试验溶液制备

酸性蚀刻废液: 准确移取 10 mL 试样至 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀。

碱性蚀刻废液: 准确移取 10 mL 试样至 250 mL 烧杯中, 加水约 30 mL, 用盐酸溶液 (1+1) 调节溶液出现沉淀再继续调节至沉淀刚消失后全部转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

同时同样制备空白试验溶液。

5.2.4.2 曲线斜率测定

移取 1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 氟标准溶液 II 分别置于一系列 50 mL 容量瓶中, 加适量水, 加 2 滴溴甲酚绿指示液 (1 g/L) 后, 加 5.00 mL 三乙醇胺溶液, 用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调节溶液至黄绿色后, 再加 5.00 mL 离子强度调节剂 (TISAB), 以水定容至刻度, 摇匀。

按照氟离子质量浓度从低到高, 将溶液分别倒入清洁干燥的 100 mL 烧杯中, 放入搅拌子, 置于电磁搅拌器上, 插入氟离子选择性电极和参比电极 (或复合氟离子电极), 连接电位计, 连续搅拌溶液, 调整电位计零点, 当电位值达到平衡时停止搅拌 (电位变化在 2 min 内不大于 0.5 mV), 停止搅拌后 15 s 后记录电位值。以氟离子质量浓度的对数为横坐标, 相应的电位值为纵坐标, 绘制质量浓度电位曲线, 曲线的斜率以 S 表示。

5.2.4.3 试验

用移液管移取 10 mL, 按 5.2.4.1 制备的试验溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 2 滴溴甲酚绿指示液 (1 g/L), 加入 5.00 mL 三乙醇胺溶液, 用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调节溶液至黄绿色后加入 5 mL 离子强度调节剂 (TISAB) 后混匀, 按 5.2.4.2 中 “以水定容至刻度, ……” 开始进行操作, 测量其电位值 E_1 , 然后向溶液中加入一定量的氟标准溶液 (加入量与试验溶液中的氟含量相近或加入前后电位差 30 mV~40 mV 为宜)。不断搅拌, 记录平衡时的电位 E_2 (电位变化在 2 min 内不大于 0.5 mV)。

同时同样做空白试验。

5.2.5 试验数据处理

试验溶液中氟离子的质量浓度以 ρ 计，数值以 $\mu\text{g/mL}$ 表示，按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_s \left(\frac{V_s}{50 + V_s} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \left(\frac{50}{50 + V_s} \right)} \times K - \rho_0 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_s ——加入的标准溶液的氟离子的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_s ——加入的标准溶液的体积的数值，单位为毫升（ mL ）；

E_1 ——加氟标准溶液前试验溶液中的动态平衡电极电位，单位为毫伏（ mV ）；

E_2 ——加氟标准溶液后试验溶液中的动态平衡电极电位，单位为毫伏（ mV ）；

S ——氟离子选择电极的实际斜率；

K ——稀释倍数（ $K=50$ ）；

ρ_0 ——空白试验溶液的氟离子的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

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 20 %。

5.3 离子选择性电极标准曲线法

5.3.1 原理

试样经过蒸馏预处理后，以氟离子选择电极法，工作曲线定量。

5.3.2 试剂或材料

5.3.2.1 硫酸溶液：1+1。

5.3.2.2 硝酸溶液：1+4。

5.3.2.3 氢氧化钠溶液：200 g/L。

5.3.2.4 总离子强度调节剂（TISAB）：称取 58.8 g 二水柠檬酸钠和 85 g 硝酸钠，加水溶解，用盐酸溶液（1+1）调节 pH 至 5~6，转入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

5.3.2.5 溴甲酚绿指示液（1 g/L）。

5.3.3 仪器设备

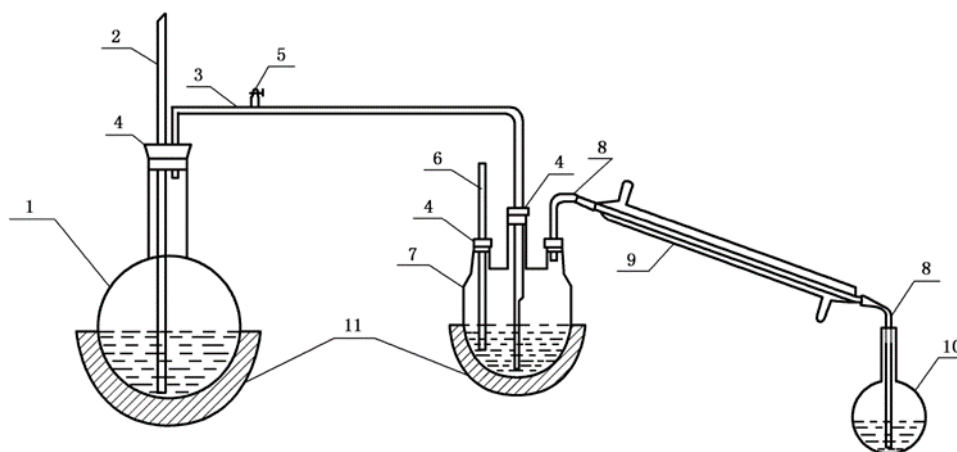
见 5.2.3。

5.3.4 试验步骤

5.3.4.1 试验溶液制备

准确移取 20.00 mL 含铜蚀刻废液，置于蒸馏瓶中，加硫酸溶液（酸性含铜蚀刻废液加入约 20 mL，碱性含铜蚀刻废液加约 30 mL），在接收器中加入 20 mL 水，1 mL 氢氧化钠溶液。按图 1 连接好装置，

加热，待蒸馏瓶内溶液温度约130℃时，开始通入水蒸汽，并维持温度在 (140 ± 5) ℃，控制蒸馏速度约5 mL/min~6 mL/min，待接收瓶馏出液体积约为150 mL时，停止蒸馏，并用水稀释馏出液至200 mL，摇匀后作为试验溶液待测。



标引序号说明：

- | | | |
|----------------|--------------------|-----------------|
| 1——蒸馏瓶（500mL）； | 5——止水夹； | 9——冷凝管； |
| 2——安全管； | 6——温度计（0℃~200℃）； | 10——接收瓶（100mL）； |
| 3——玻璃管； | 7——三口圆底烧瓶（250 mL）； | 11——加热装置。 |
| 4——橡皮塞； | 8——玻璃弯接管； | |

图1 氟化物水蒸汽蒸馏装置示意图

5.3.4.2 标准曲线绘制

用移液管分别移取0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL氟标准溶液III（见5.2.2.9），置于6个50 mL容量瓶中，加入2滴溴甲酚绿指示液（1 g/L），用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调节至溶液呈黄色，加入10 mL总离子强度调节剂（TISAB），用水稀释至标线，摇匀后分别注入100 mL聚乙烯烧杯中，各放入一只塑料搅拌棒，以浓度从低到高为顺序，分别依次插入电极，连续搅拌溶液，当电位值达到平衡时停止搅拌（电位变化在2 min内不大于0.5 mV），停止搅拌15 s后记录电位值。以E为y轴， $\lg c_F$ 为x轴，采用最小二乘法拟合线性曲线。

5.3.4.3 测定

移取蒸馏吸收液20 mL至50 mL容量瓶中，加入2滴溴甲酚绿指示液（1 g/L）后按5.3.4.2中“用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调节至显黄色，……”进行操作，读取电位值。根据测得的毫伏数，在标准曲线上查找氟化物含量的对数值，再求反对数得到氟化物含量。

同时同样做空白试验。

5.3.5 试验数据处理

氟（F）的含量以 ρ 表示，以mg/L计，按公式（2）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_F - \rho_0) \times V}{V_0 \times 10^{-1}} \times k \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_F ——从工作曲线上查得的试验溶液中氟（F）的含量，单位为毫克每升（mg/L）；
 ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液氟（F）的含量，单位为毫克每升（mg/L）；
 V ——试验溶液定容体积，单位为毫升（mL）；
 k ——试验溶液稀释倍数；
 V_0 ——含铜蚀刻废液取样体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20 %。

5.4 离子色谱法

5.4.1 原理

经预处理柱处理分离大部分铜离子后，试样中的氟离子，经阴离子色谱柱分离，抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5.4.2 试剂或材料

5.4.2.1 硫酸溶液：1+1。

5.4.2.2 氢氧化钠溶液：200 g/L。

5.4.2.3 淋洗液：淋洗液的配置依据仪器条件，见附录 A.1。

5.4.2.4 水：符合电导率（25 ℃）不大于 0.005 5 mS/m（相当于电阻率 18.2 MΩ·cm）的去离子水。

5.4.3 仪器设备

5.4.3.1 预处理柱：要求见附录 A.2。

5.4.3.2 离子色谱仪。

5.4.3.3 过滤装置：配有微孔滤膜（孔径≤0.22 μm，亲水）。

5.4.4 试验步骤

5.4.4.1 试验溶液制备

准确移取10 mL试样至100 mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

以约20 mL水，分两次，以不大于3 mL/min流速活化预处理柱，用移液管移取上述前处理液5 mL，以不大于2 mL/min流速通过活化后预处理柱并经过滤装置过滤后，收集于50 mL容量瓶中，以约20 mL水分两次淋洗后一并收集至容量瓶中，以水定容至刻度，此为试验溶液。

注1：存在严重氯离子干扰时候应使用银（Ag）柱预处理，去除部分氯离子。用银（Ag）柱时，溶液pH应小于7.0。

同时同样制备空白试验溶液。

5.4.4.2 标准曲线绘制

分别准确移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL氟（F）离子标准溶液Ⅲ置于6个100 mL容量瓶中，用水稀释定容至刻度线，混匀。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以氟离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

5.4.4.3 试样测定

在相同条件下注入试验溶液和空白试验溶液，根据测得的峰面积（或峰高）从标准曲线上查得试验溶液和空白试验溶液中氟离子的质量浓度。测定结果如超出工作曲线范围，应将试样试验溶液用水稀释后重新测定。

5.4.5 试验数据处理

氟（F）的含量以 ρ 表示，以mg/L计，按公式（3）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_F - \rho_0) \times V}{V_0 \times 10^{-2}} \times k \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ρ_F ——从工作曲线上查得的试验溶液中氟（F）的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液氟（F）的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试验溶液定容体积，单位为毫升（mL）；

k ——试验溶液稀释倍数；

V_0 ——含铜蚀刻废液取样体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20 %。

附 录 A
(资料性)
离子色谱仪操作条件

A.1 操作条件

表A.1给出了推荐的离子色谱仪操作条件。

表A.1

项 目	操作条件
色谱柱	大容量阴离子交换柱、保护柱
抑制器	阴离子抑制器
检测器类型	抑制型电导检测器
色谱柱温度	保持试验温度稳定，宜配备柱温箱
淋洗液	宜按照选择的色谱柱型号，选择推荐的氢氧化物溶液或碳酸盐/碳酸氢盐溶液作为淋洗液
淋洗液流速	1.0 mL/min~1.3 mL/min
进样体积	20μL~25μL

A.2 预处理柱选择

预处理柱可采用 H 型强酸性阳离子交换柱或 Na 型强酸性阳离子交换柱（去除重金属和过渡金属离子）等类型；氯离子去除和减量可选银离子（Ag）预处理柱。
