

# 浸铜液中丙烯硫脲和 $\text{Fe}^{2+}$ 离子浓度的快速测定

许家园

(厦门大学化学系 邮码:361005)

## Rapid Determination of Acrylic Thiourea and $\text{Fe}^{2+}$ Ion in Copper Immersion Plating Solution

XU Jiayuan

### 摘要

根据铂电极上丙烯硫脲对铜电沉积过程的阻化效应和  $\text{Fe}^{2+}$  离子的电化学氧化特性,用 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪快速测定浸铜液中丙烯硫脲和  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度。

关键词: 测定 丙烯硫脲  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度 浸铜液

**Abstract:** A rapid and simple method for determination of acrylic thiourea and  $\text{Fe}^{2+}$  ion content with DZ-1B Electroplating Additive Analyser is based on the inhibitive effect of acrylic thiourea in copper electrodeposit and the electrochemical oxidation property of  $\text{Fe}^{2+}$  ion on platinum electrode in copper immersion plating solution

**Keywords:** determination, acrylic thiourea,  $\text{Fe}^{2+}$  ion, copper immersion solution

## 1 引言

为了提高镀层与基体的结合力,钢铁件无氰镀铜前常需要浸铜处理。浸铜工艺常采用含有丙烯硫脲的硫酸铜溶液<sup>[1]</sup>,该工艺操作过程中必须严格控制丙烯硫脲的含量,而目前电解液中丙烯硫脲尚无化学分析方法,生产中只能凭经验观察控制<sup>[2]</sup>。本文根据铂电极上丙烯硫脲对铜离子阴极还原过程的阻化效应和  $\text{Fe}^{2+}$  离子的电化学氧化特性<sup>[3]</sup>,采用 DL-1B 型电镀添加剂测定仪,提出化学浸铜液中丙烯硫脲和  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度的快速测定方法,可适于电镀生产的现场监控。

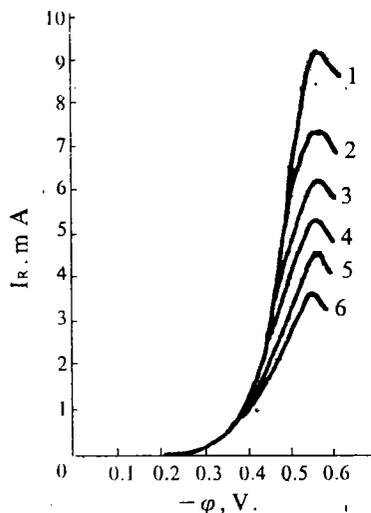
## 2 方法原理

在酸性硫酸铜液中,  $\text{Cu}^{2+}$  离子可在铂电极上发生电化学还原,倘若溶液中含丙烯硫

脲,  $\text{Cu}^{2+}$  离子在铂电极上的还原速度减慢,  $I_R \sim \varphi$  曲线  $\text{Cu}^{2+}$  还原为铜的电流极大值  $(I_R)_{\max}$  随溶液中丙烯硫脲浓度增大而减小(图 1)。根据丙烯硫脲对  $\text{Cu}^{2+}$  阴极还原的阻化效应,由  $\text{Cu}^{2+}$  阴极还原电流峰  $(I_R)_{\max}$  的对数值与丙烯硫脲的浓度  $(C_{\text{PT}})$  的关系,可用来测定电解液中丙烯硫脲的浓度。若在电解液中含有  $\text{Fe}^{2+}$  离子,其浓度可根据  $\text{Fe}^{2+}$  离子在铂电极上的电化学氧化特性进行测定。

## 3 仪器和试剂

铂盘电极(直径 1.2cm)为研究电极,铂片为辅助电极,硫酸亚汞(0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )电极作参比电极,用 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪进行控电位扫描(10mV/s)极化。测试时铂盘电极用 5# 金相砂纸磨亮,蒸馏水冲洗干



丙烯酰胺, mg/L: 1, 4; 2, 6; 3, 8.5; 4, 11.5; 5, 14.5; 6, 18.5

图1 铂电极在 20g/L Cu<sup>2+</sup> + 4.5g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 I<sub>R</sub> ~ φ 曲线

净, 然后置于待测液中进行测试。测定丙烯酰胺时, 铂电极控电位自 +0.2V 向阴极方向扫描极化至 -0.6V; Fe<sup>2+</sup> 测定时, 铂电极自 0V 向阳极方向扫描极化至 +0.8V。为了得到重复的数值, 电极按上述预极化 2 ~ 3 次, 以减小电极表面状态因极化次数不同引起变化的影响。测得的阴极还原电流峰值和阳极氧化电流值可直接由仪器显示。用 X-Y 函数记录仪记录 I ~ φ 曲线。

镀液用化学纯试剂和蒸馏水配制, 基础液为 200 g/L CuSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 丙烯酰胺 (1mg/mL) 用化学纯试剂和蒸馏水加热溶解, Fe<sup>2+</sup> 标准液 (8mg/mL) 用分析纯试剂配制, 实验在室温 (17 ~ 18 °C) 下进行。

## 4 结果

### 4.1 丙烯酰胺浓度测定

#### 4.1.1 工作曲线

分别吸取 40mL 基础液置于 5 个 100mL 容量瓶中, 各加入 2.5mL 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 分别加入 0.6, 0.85, 1.15, 1.55, 1.95mL 丙烯酰胺溶液, 然后用蒸馏水稀释至刻度。将配制的

溶液倾入电解池, 以直径 1.2cm 的铂盘电极在 DZ-1B 型电镀添加剂测定仪上进行控电位阴极极化, 测得丙烯酰胺含量不同时的 Cu<sup>2+</sup> 还原电流峰值 (I<sub>R</sub>)<sub>max</sub> (用 I<sub>P</sub> 表示), lg (I<sub>P</sub>) ~ C<sub>丙</sub> 关系 (图 2) 可作为测定丙烯酰胺浓度的工作曲线。

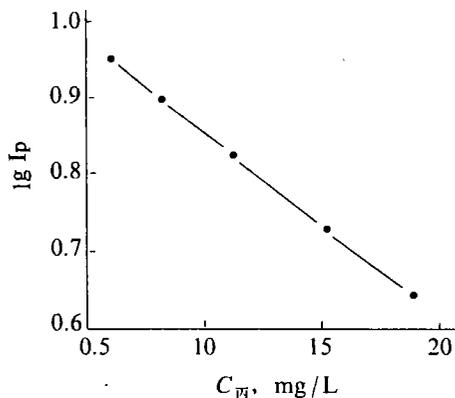


图2 lg I<sub>P</sub> ~ C<sub>丙</sub> 关系

#### 4.1.2 影响因素

减少硫酸铜含量 (取 35mL 基础液) 重复上述测定, 测得 lg I<sub>P</sub> ~ C<sub>丙</sub> 关系如图 3 曲线 2, 比较图中曲线 1 与曲线 2 可知, 随着硫酸铜浓度减小, 在相同丙烯酰胺含量时的 lg I<sub>P</sub> 值减小。增大硫酸含量 (取 3.5mL 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 测得 lg I<sub>P</sub> 值略为减小 (图 3 曲线 3)。

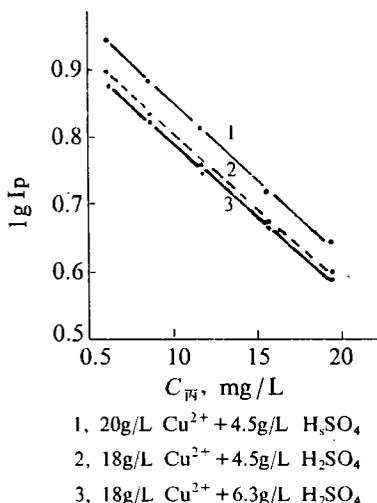


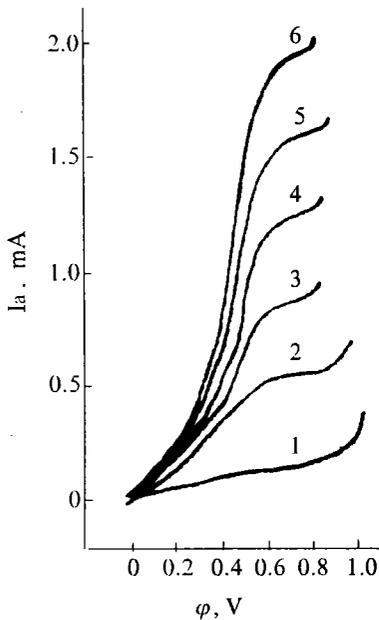
图3 硫酸铜、硫酸浓度改变对 lg I<sub>P</sub> ~ C<sub>丙</sub> 的影响

由于浸铜液工艺配方中丙烯硫脲的含量约为0.2g/L,因此,只需取少量浸铜液外加基础液和硫酸稀释后进行测定,即可忽略浸铜液中硫酸铜或硫酸含量不同对丙烯硫脲浓度测定的影响。考虑 $\text{Cu}^{2+}$ 电化学还原速度可能会受温度的影响,测定时应尽量与制作工作曲线的温度保持一致。

#### 4.2 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度测定

浸铜液随着使用时间增加,由于钢铁零件与溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 离子化学置换,浸铜液中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子浓度不断增大,影响浸铜液的性能。根据在酸性介质中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子在铂电极上的电化学氧化特性,采用伏安法可快速测定浸铜液中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的浓度。

图4为铂盘电极在15g/L  $\text{Cu}^{2+}$  + 4g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的阳极氧化的 $I_a \sim \varphi$ 曲线,由 $\text{Fe}^{2+}$ 的阳极氧化极限电流值 $I_{a,L}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 离子浓度 $C_{\text{Fe}^{2+}}$ 的关系(图5)可用来测定浸铜液中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的浓度。



$\text{Fe}^{2+}$ , g/L: 1,0; 2,0.08; 3,0.16; 4,0.24; 5,0.32; 6,0.40

图4 铂盘电极在15g/L  $\text{Cu}^{2+}$  + 4g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中  $\text{Fe}^{2+}$  离子的  $I_a \sim \varphi$  曲线

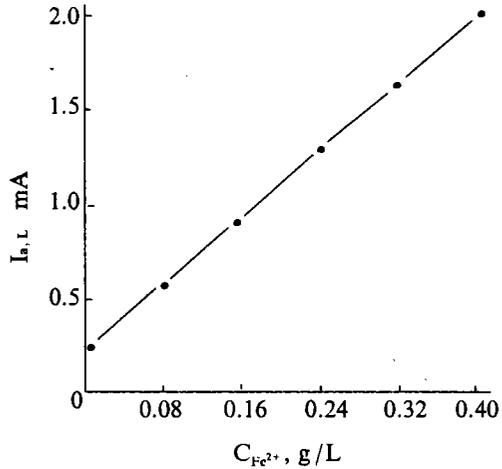


图5  $I_{a,L} \sim C_{\text{Fe}^{2+}}$  关系

实验结果表明,在含有0.30g/L  $\text{Fe}^{2+}$ 的酸性硫酸铜溶液中,(0 ~ 5mL/L)丙烯硫脲溶液,(10 ~ 25g/L)  $\text{Cu}^{2+}$  和(4 ~ 8g/L)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,测得 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的阳极电流值基本不变。

#### 参考文献

- 1 《电镀手册》编写组,电镀手册.国防工业出版社,1977:256
- 2 廖火根.上海电镀,1990(2)
- 3 许家园,周绍民.电镀与环保,1991,11(5)

(1996-03-27 收稿)

#### 欢迎订阅《电镀与涂饰》

邮局每年收订报刊时间是在10月至11月间,为免误期请及时到当地邮局订阅。

《电镀与涂饰》季刊,全年4期,季末月5号出版,邮发代号46-155,订价2.50元,全年10元。