

苯并三氮唑缓蚀铜粉中含氧量的测定

张泰铭, 丁峰, 梁逸曾

中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083

摘要 研究了不同条件下苯并三氮唑的紫外吸收光谱, 最大吸收峰为 273 nm, 常温下吸收强度不受温度影响, 浓度线性范围为 $0 \sim 2.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 检出限为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 摩尔吸光系数为 $5.41 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 建立了苯并三氮唑缓蚀铜粉中含氧量的测定方法。鉴于缓蚀铜粉由金属铜、铜氧化物和苯并三氮唑保护膜组成, 用盐酸 H_2O_2 分解样品后, 分别以 EDTA 配位滴定和紫外光谱法测定化学缓蚀铜粉中铜和苯并三氮唑含量, 差减求出该铜粉含氧量。方法经济, 仪器简单, 操作方便, 标准偏差 = 1.7%, 变异系数为 7.6%。结合国家标准方法, 通过电解铜粉在成膜前后含氧量分析比较, 提出的方法测定结果令人满意。

主题词 化学容量 紫外光谱; 缓蚀铜粉; 苯并三氮唑; 含氧量

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2101-04

引言

电解铜粉具有广泛用途, 但因其发达的枝晶结构和高活性, 与空气接触时极易氧化, 由氧化产生的含氧量必须 $\leq 0.25\%$, 偏高时将严重影响铜粉质量和应用^[1]。目前一般采用高温氢还原和真空包装来解决铜粉氧化问题, 但生产成本高, 保质期仅 20 天左右, 无法满足其大规模生产需要。因此, 近年来国内外兴起了低成本、长保质期的铜粉化学缓蚀应用研究^[2-4], 其中研究最多的铜缓蚀剂是苯并三氮唑 (BTA) 及其衍生物^[4-8]。目前, 测定铜粉含氧量的国家标准方法, 是先采用高频熔融-库仑法测定铜粉中全氧量, 然后再以卡尔费休法测定铜粉吸湿水, 再以全氧量差减吸湿水中氧来求出铜粉含氧量。该方法不仅分析流程长、成本高, 且不适用于有机保护膜缓蚀铜粉中含氧量的测定^[1]。有关测定化学缓蚀铜粉含氧量的方法还未见文献报道, 这不利于该类铜粉的深入研究和开发, 故化学缓蚀铜粉含氧量测定方法的研究很有必要。

紫外光谱法不仅有较高灵敏度, 而且用其测定试样时, 一般可不加任何试剂处理, 能避免人为引入干扰杂质和被测物质因反应而引起化学结构及其活性的变化, 因而被广泛用于有关微量组分分析^[9-11]。本文鉴于 BTA 缓蚀铜粉由金属铜、铜氧化物和 BTA 保护膜组成, 用盐酸-过氧化氢分解样品后, 分别以 EDTA (乙二胺四乙酸) 配位滴定和紫外光谱法

测定缓蚀铜粉中铜和 BTA 含量, 差减求出铜粉含氧量, 提出了该缓蚀铜粉中 BTA 和氧含量的测定方法。

1 分析原理

高纯电解铜粉晶粒由铜原子、铜离子和自由电子组成。BTA 分子中氮原子与晶粒表面铜离子通过配位键交联^[12]作用 (如图 1 所示) 在晶粒表面形成有机保护膜。由图可见, BTA 中氮原子与铜离子配位后, 其分子共轭结构不发生改变。在盐酸介质中用过氧化氢分解缓蚀铜粉试样, 煮沸分解过剩 H_2O_2 , 金属铜则完全转化成 Cu^{2+} , 而有机膜则转变成氮原子质子化的苯并三氮唑, 其紫外吸收强度和光谱形状与非质子化 BTA 的基本相似 (见图 2)。分别以 EDTA 配位滴定和紫外光谱法测定化学缓蚀铜粉中铜和 BTA 质量, 与试

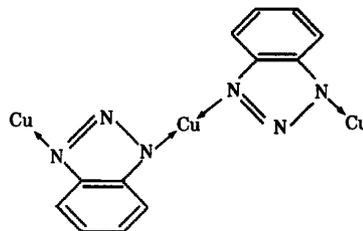


Fig 1 The sketch map of mutual combination of the cation on surface of copper crystal granule with nitrogen atom in BTA molecule by cooperation bond

收稿日期: 2005-08-28, 修订日期: 2005-12-01

基金项目: 国家自然科学基金 (20175036) 资助项目

作者简介: 张泰铭, 1956 年生, 中南大学化学化工学院教授

样量差减后可求出该铜粉含氧量。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

756MC 紫外-可见分光光度计(上海分析仪器厂); DZ 1BC 真空干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

30% H_2O_2 溶液; 盐酸(体积比: 1: 5); HAc-NaAc 缓冲溶液($0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} 4.7$); BTA; EDTA; 铜基准。除特殊说明外, 所用试剂均为分析纯。水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

2.2.1 缓蚀铜粉中铜含量的测定

准确称取 0.5000 g 左右的铜基准置于小烧杯中, 用 4.0

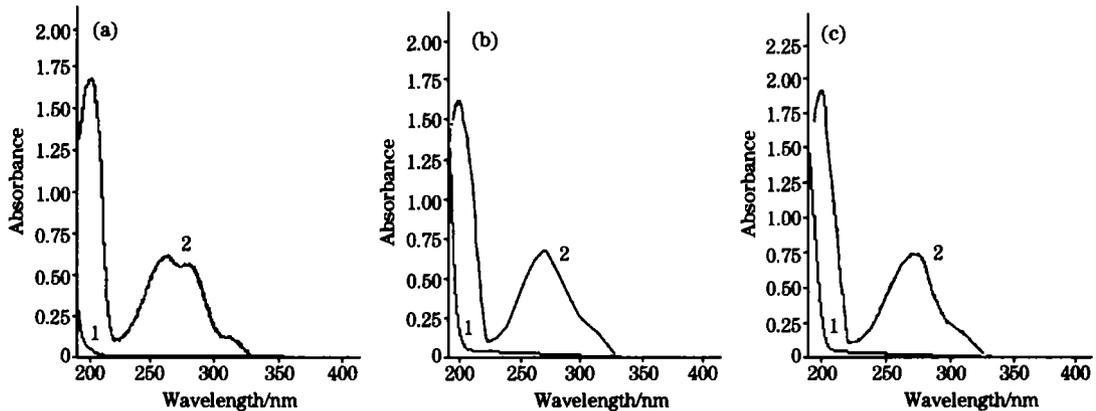


Fig 2 The ultraviolet adsorption spectra of the BTA($1.50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)(a), BTA($1.50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) whose nitrogen atoms have been protonized (b) and BTA($1.77 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) in the solution obtained by decomposing the sample with $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (c) (curve 1 is relevant blank absorption)

2.2.2 缓蚀铜粉中 BTA 含量测定

称取 BTA 0.1000 g 置于小烧杯中, 加入 10.0 mL 盐酸溶液和适量水, 加热溶解, 冷却后转移至 1000 mL 容量瓶中定容, 得 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液。分取 $0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00$ 和 5.00 mL 标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 加 6.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液, 水定容至刻度, 在 273 nm 处测吸光度, 做标准曲线。

取适量在“缓蚀铜粉中铜含量测定”的步骤中制得的试样溶液、 6.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液于 50 mL 容量瓶中, 水定容后测吸光度, 利用标准曲线查 BTA 浓度并求其质量。

2.2.3 缓蚀铜粉中含氧量计算

设 $m_{\text{样}}$ 、 $m_{\text{铜}}$ 、 $m_{\text{有}}$ 分别为缓蚀铜粉样品、其中铜和缓蚀剂质量, 可利用下式计算缓蚀铜粉含氧量($x_{\text{氧}}\%$, 即氧的重量百分比)

$$x_{\text{氧}}\% = \frac{m_{\text{样}} - m_{\text{铜}} - m_{\text{有}}}{m_{\text{样}}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 关于缓蚀铜粉中 BTA 含量的紫外光谱法测定

3.1.1 吸收特征光谱

BTA、在盐酸介质中的 BTA 和盐酸+双氧水分解试样

mL 过氧化氢溶液和 12.0 mL 盐酸溶液溶解完全, 煮沸至冒大气泡达 10 min 后, 冷却, 移入 500 mL 容量瓶中定容, 得铜标准溶液。用移液管取 50.00 mL 铜标准溶液于 250 mL 滴定瓶中, 加 10.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液, 水浴加热至 65°C , 加 4 滴 2% PAN 指示剂, 用 EDTA 待标定溶液($0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右) 滴定, 溶液由紫红变绿即为终点^[3], 求 EDTA 溶液滴定量。

将缓蚀铜粉置于称量瓶中, 在 105°C 真空干燥至恒重(3 h)后盖上盖子, 在干燥器中冷却至室温时, 立即用差减法准确而快速称取 0.5000 g 左右于小烧杯中。其余操作同 EDTA 溶液标定。根据 EDTA 标准溶液浓度和消耗的体积求试样中铜的含量。

所得溶液中 BTA 的紫外吸收光谱见图 2, 由图可见, 在盐酸介质中, 除 273 nm 左右吸收稍有增强外, BTA 紫外吸收光谱形状和强度基本不变, 206 nm 处有最大吸收峰, 但此处易产生干扰吸收, 实验选定 273 nm 作为工作波长, 摩尔吸光系数 $\epsilon_{273} = 5.41 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。

3.1.2 酸度

用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节酸度, 在 $\text{pH} 1.0 \sim 8.0$ 范围检测酸度对 BTA 吸收强度的影响, $\text{pH} \leq 5.5$ 时吸收强而稳定, pH 在 $5.5 \sim 6.5$ 之间则稍有减弱并趋于稳定。原因可能是氮原子质子化后的 BTA 在 273 nm 处的紫外吸收略有增强。选定 $\text{pH} 4.7$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液调节溶液酸度。

3.1.3 温度

实验结果表明, 在 $4 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内, 温度变化对吸光度无明显影响, 室温下测得的吸光度与煮沸 4 h 冷却后测得的吸光度一致。

3.1.4 线性范围和标准曲线

在 $0 \sim 2.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内, BTA 浓度与吸光度呈良好线性关系, 检出限为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。相关系数 $r = 0.9998$; 回归方程为 $A = 0.171c + 0.0061$ 。

3.1.5 干扰

在选定波长下测定时, 常见的 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Be^{2+} 和乙醇等不干扰测定。允许相对误差

为 5.0% 时, 下列质量倍数的离子不干扰测定: Mg^{2+} 和 Ca^{2+} (700), Sr^{2+} 和 Ba^{2+} (650), Cu^{2+} (520, 说明基体铜无干扰), Co^{2+} (430), Ni^{2+} 和 Zn^{2+} (395), Fe^{3+} 和 Al^{3+} (370), Bi^{3+} (332), SO_4^{2-} (2 800), NO_3^- (950), Ac^- (500)。芳香族有机物如 8 羟基喹啉和甲基苯并三氮唑等对紫外光谱法测定有干扰, 可采用色谱分离分析来消除之, 因苯并三氮唑缓蚀铜粉中无这类杂质, 在用紫外光谱法测定时, 一般无须考虑其影响。在 273 nm 处, 少量残留的 H_2O_2 对测定基本无影响; 但剩余 H_2O_2 较多时将产生较强吸收, 可通过加热煮沸分解 H_2O_2 来消除之。实验表明煮沸至冒大气泡 8 min 后, H_2O_2 的影响即可消除, 选定煮沸冒大气泡时间为 10 min。

3.2 关于缓蚀铜粉中铜含量的容量法测定

3.2.1 取样体积

在滴定过程中, 采用铜基准标定 EDTA 溶液, 以消除滴定试样中铜含量时可能产生的系统误差; 为保证容量读数误差 $\leq 0.025\%$, 移液和滴定读数必须 ≥ 40.00 mL。故用 $0.02000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 左右 EDTA 溶液滴定时, 用移液管准确移取 50.00 mL 铜基准溶液或试样溶液。

3.2.2 干扰

实验表明, 在 pH 4.7 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, 相当铜 1/400 左右质量分数的 BTA 对 EDTA 滴定 Cu^{2+} 无干扰。样品中可能存在的杂质 Fe, Pb, Sb, Bi, Ni, Zn, Sn 等在 pH 4.7 左右也会定量滴定。然而, 在高纯电解铜粉中其含量甚微, 而且金属离子与 EDTA 的配位比一般是 1:1, 从 EDTA 配位滴定金属的原理可知, 这些杂质对差减法求含氧量的影响可忽略不计。若须进行样品中铜和其它杂质百分含量仲裁分析时, 可按国家标准方法^[1]测定。

综合考虑容量和紫外光谱法的干扰, 实验用水为二次蒸馏水。

3.3 关于缓蚀铜粉中含氧量测定

3.3.1 样品烘烤温度和时间

实验发现, 在空气中当温度 ≥ 115 °C 时, BTA 有机保护膜不同程度地分解, 即铜粉不同程度地变色。故烘烤温度设定为 105 °C, 在真空条件下烘烤时间 ≥ 2.5 h 可达到恒重。烘烤时间选定 3 h。

3.3.2 样品称取方式

因表面有机保护膜的作用, BTA 缓蚀铜粉对水的吸附性小于非膜保护的电解铜粉。但应注意的是, 保护膜中可能存在因未成配键而带孤电子对的氮原子或配位未饱和的铜离子对水分子仍有某种程度的静电吸引作用, 导致样品在称量过程中因吸附水而慢慢增重, 给含氧量测定带来正误差。因此, 将缓蚀铜粉置于称量瓶中, 在选定温度下真空干燥至恒重, 盖上盖子, 置于干燥器中冷却至室温时, 立即用差减法准确而快速称取样品。根据实验室条件, 最好采用微量热天平(WRT-3P 型, 上海天平仪器厂), 于惰性气氛中控制温度在 105 °C, 选择 1 000 mg 量程准确称取无吸附水缓蚀铜粉。

3.4 样品分析结果

样品分析结果见表 1。先按国家标准方法(A 法)^[1]测定电解铜粉中含氧量, 平行测定 6 次, 结果平均值为 0.21%。然后将该铜粉在惰性气氛和惰气除氧的 BTA 溶液中搅拌反应 24 h 形成有机保护膜, 于 105 °C 真空干燥 3 h 达到恒重后, 按照本文提出的方法(B 法)平行六次测定制得的 BTA 缓蚀铜粉含氧量, 测定结果校正值(B 法含氧量校正值 = B 法含氧量测定平均值 \div (1 - BTA 含量测定平均值)) 为 0.22%, 标准偏差为 1.7%, 变异系数为 7.6%, 测定精度符合国家标准^[1]要求, 两种方法含氧量测定结果很吻合, 说明本文提出的方法较准确可靠。

Table 1 Analytical results(%) of the samples and their comparison

样品名称	A 法含氧量平均值	B 法铜平行测定值			B 法 BTA 平行测定值			B 法含氧量平行计算值			B 法含氧量和 (BTA) 平均值	B 法标准偏差	B 法含氧量校正值*
BTA 缓蚀铜粉		99.56	99.56	99.55	0.23	0.24	0.21	0.22	0.20	0.24	0.22(0.22)	1.7	0.22
		99.57	99.56	99.54	0.20	0.24	0.23	0.23	0.20	0.23			
电解铜粉	0.21												

* B 法含氧量校正值 = B 法含氧量测定平均值 \div (1 - BTA 含量测定平均值)

参 考 文 献

- [1] Total Editorial Office of Chinese Standard Book Concern(中国标准出版社总编室). Chinese Nation Standard Collection(中国国家标准汇编)(56)(GB 5246-85). Beijing: Chinese Standard Press(北京: 中国标准出版社), 1990. 177.
- [2] Brunoro G, Frignani A, Colledan A, et al. Corrosion Science, 2003, 45: 2219.
- [3] Bastidas J M, Pinilla P, Cano E, et al. Corrosion Science, 2003, 45: 427.
- [4] YU Ping, LUO Yur bai(于萍, 罗运柏). Chemical Cleanout(化学清洗), 1999, 15(1): 31.
- [5] Yong Jiang, James B Adams. Surface Science, 2003, 529: 428.
- [6] Xue G, Ding J, Cheng P. Applied Surface Science, 1995, 89: 77.
- [7] Cho Kyehyum, Kishimoto J, Hashizume T, et al. Applied Surface Science, 1995, 87/88: 380.
- [8] Kim Jae Jeong, Kim Soor Kil, Bae Jong Uk. Thin Solid Films, 2002, 415: 101.
- [9] DI Jur wei, BI Shur ping(狄俊伟, 毕树平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 83.
- [10] WANG Jir ling, BI Her ping, YANG Bir sheng(王金铃, 毕和平, 杨斌盛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),

2005, 25(1): 89.

- [11] HUANG Firxin, WU Yi qun, GU Dong hong, et al(黄福新, 吴谊群, 顾冬红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 141.
- [12] Jiangongfushi Xiong(间宫富士雄著). Corrosion Inhibitor and Its Application Technology(腐蚀抑制剂及其应用技术). Translated by CHEN Yur zhong(陈允中译). Beijing: Petrochemical Industry Press(北京: 石油工业出版社), 1987. 13.
- [13] XIA Yur yu(夏玉宇). Analyst Handbook(化验员实用手册). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1999. 542.

Volume Chemistry-Ultraviolet Spectrum Differential Method for Determining the Oxygen Content in Anti Corrosion Copper Powder with Surface Film Consisting of Benzotriazole

ZHANG Tai ming, DING Feng, LIANG Yi zeng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract A method for determining the oxygen content in anti corrosion copper powder with benzotriazole inhibitor surface film was established and the ultraviolet spectra of benzotriazole under various conditions were studied. The maximum absorption was at $\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$, and the temperature did not influence the absorption intensity at normal temperature. The linear range of concentration was $0.2 \sim 2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, the detection limit was $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, and the apparent molar absorptivity of benzotriazole was $\epsilon = 5.41 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 273 nm . Because the anti corrosion copper powder consisted of copper metal, copper oxide and benzotriazole protecting film, the Cu and BTA contents of the powder were determined through EDTA titration and ultraviolet spectrophotometry, respectively, after the samples were decomposed with HCl and H_2O_2 , and the oxygen content of the powder was calculated by differential method. The instruments are simple, the method is economical, and the manipulation is convenient. The standard deviation is 1.7%, and the differentiation coefficient is 7.6%. In conjunction with the application of the national standard method, the oxygen contents before and after the formation of the protecting film of the electrolyte copper powder were comparatively analyzed with satisfactory results.

Keywords Volume chemistry-ultraviolet spectrum; Anti corrosion copper powder; Benzotriazole; Oxygen content

(Received Aug. 28, 2005; accepted Dec. 1, 2005)