

含铁废液中游离酸含量测定方法的研究

杨柳茵 钱藏藏 曾 慧 (斯瑞尔环境科技股份有限公司, 广东 惠州 516267)

安晓英 (中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要: 通过采用合适的联合沉淀剂, 对线路板蚀刻废液或钢铁盐酸酸洗废液中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等多种易水解金属离子进行掩蔽或沉淀去除, 得到一个快速、准确的游离酸测试方法。

关键词: 游离酸; 联合沉淀剂; 酸洗废液; 蚀刻废液

对线路板蚀刻废液及钢铁盐酸酸洗废液化学成分进行分析, 取得完整、准确的成分数据是开展蚀刻废液及钢铁盐酸酸洗废液回收利用的先决条件之一。其中, 准确测试游离酸的浓度对废液处理、工艺的选择、辅料的投加、处置工艺参数的控制具有很重要的作用。由于溶液中含有大量 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等多种易水解金属离子, 直接使用碱标准溶液测定其中的游离酸浓度, 金属离子会在滴定指示剂变色时或变色前就发生水解生成金属羟化物, 或与碱液反应生成沉淀而消耗液碱, 引起测定结果偏差; 同时, 金属离子本身的颜色或由于生成沉淀可能使终点无法判断。

笔者通过采用合适的联合沉淀剂, 对溶液中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等多种易水解金属进行掩蔽或沉淀去除, 得到一个快速准确的测试方法, 解决线路板蚀刻废液及钢铁盐酸酸洗废液中游离酸的测试, 从而对企业生产中游离酸的控制进行指导。

1 方法选择

《工业氯化亚铁 (HG/T 4200-2011)》^[1] 中以甲基红为指示剂, 采用氢氧化钠标准溶液滴定至自动电位滴定仪曲线的突跃点或溶液由红色变为黄色为终点, 进行游离酸的测试。通过实验发现铁离子含量的高、低对测试结果影响明显。尤其是 Fe^{3+} 对电位法测试游离酸有明显影响, 取样量越多, 即铁含量越多时, 则游离酸测试结果越小; 当取样量约大于 0.5g 时, 因 Fe^{3+} 的干扰, 导致没有滴定突跃, 即没有滴定终点, 无法采用该方法测试。因工业氯化亚铁 (HG/T 4200-2011) 中限制三价铁含量不大于 0.40%, 故用于测试三价铁含量不大于 0.40% 的氯化亚铁液体是适用的。

采用一种含铁废酸酸度的检测方法^[2], 可以测试出含铁废液中的游离酸含量, 但是该测试操作复杂、耗时。且当样品中铜、铬等有颜色金属离子含量高时, 因铜、铬等金属离子的颜色及水解的干扰, 导致该种测试方法没有滴定终点, 或测试结果偏高, 故不适用。

李升章通过适量 NH_4F 溶液作为络合剂, 可以排除湿法冶金时矿石浸出液中 Fe^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Al^{3+} 的干扰, 获得回收率不低于 98% 的测试结果^[3]。吕恩士用草酸钾和

氟化钾联合掩蔽, 解决不锈钢化铣槽液中电镀酰化槽中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的干扰, 获得较好的测试结果^[4]。

通过查找文献资料发现, 对存在易水解金属离子的物料的处理方法, 主要是选择合适的沉淀剂 (单一沉淀剂或联合沉淀剂)^[5]、然后选择合适的指示剂进行滴定测试。笔者通过对沉淀剂、指示剂、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 等因素的考察, 最终得到适用的测试方法。

2 方法研究与验证

2.1 沉淀剂的选择

查找文献发现常用的沉淀剂有亚铁氰化钾、碘化钾-草酸盐、EDTA-Ca 盐、亚铁氰化钾-草酸钾^[6]。结合文献对废液样品进行初步测试, 实验发现单一采用亚铁氰化钾、碘化钾-草酸盐、EDTA-Ca 盐、亚铁氰化钾-草酸钾为掩蔽剂测试结果偏低或有重金属水解, 导致没有稳定的终点, 无法进行测试。掩蔽剂的选择、终点的判断、实验结论汇总于表 1。

表 1 沉淀剂的选择

序号	掩蔽剂	终点判定	试验结论
1	亚铁氰化钾 沉淀分离法	1g/L 甲基红, 滴定至红色消失	结果偏低
2	EDTA-Ca 盐掩蔽常规滴定	溴甲酚绿 - 甲基红	终点难分辨, 致结果偏高
3	EDTA-Ca 盐掩蔽电位滴定	pH: 5.5	滴定至终 点会水解
4	碘化钾 - 草酸盐掩蔽法	溴甲酚紫 - 溴百里酚蓝	终点难分辨
5	草酸钠掩蔽法	溴甲酚紫 - 溴百里酚蓝	终点均突变明 显, 结果准确

有多种金属离子共存时以亚铁氰化钾作为掩蔽剂最佳, 且含铁废酸、废液中以铁为主要干扰因素, 选择草酸钠为作为共同掩蔽剂。考虑本实验要排除废液中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 的干扰, 故选用亚铁氰化钾 + 草酸钾作为联合沉淀剂。张锦柱在实验中采用 300g/L 亚铁氰化钾 + 100g/L 草酸钾混合溶液作为联合沉淀剂^[5], 但实验中发现该浓度下沉淀剂溶液浓度太高, 会有固体析出现象, 最终选用 150g/L 亚铁氰化钾 + 50g/L 草酸钾作为联合沉淀剂即。

2.2 指示剂的选择

因废液中主要成分为 Fe^{2+} ，考虑到 Fe^{2+} 的水解，所以需选择指示剂终点 pH 小于 6 的指示剂。通过对甲基橙、甲基红、溴甲酚绿、溴甲酚紫、二甲酚橙、溴百里酚蓝、百里酚蓝、甲基红-溴甲酚绿等多种指示剂进行实验比较实验，最终发现采用“甲基红+亚甲基蓝混合指示剂”可以获得明显的终点溴甲酚紫+溴百里酚蓝指示剂无明确终点、溴甲酚绿指示剂终点颜色变化不宜判定。

2.3 实验部分

2.3.1 实验试剂

亚铁氰化钾（分析纯）、草酸钾（分析纯）、滤纸（中速定性）、甲基红（指示剂）、亚甲基蓝（指示剂）、氢氧化钠（0.05N，标准滴定液）。

2.3.2 实验步骤

称取样品 2g 于 100mL 的容量瓶中，先加约 50mL 水，再加入 6mL 联合沉淀剂（150g 亚铁氰化钾、50g 草酸钾加水溶解至 1L，调 pH 为 5.40），摇动，定容。摇匀后，干过滤（两层滤纸）于 100mL 干燥、洁净的锥形瓶中。准确移取滤液 10mL，加入 50mL 水，2 滴甲基红+亚甲基蓝混合指示剂，用氢氧化钠标准溶液（0.05N）滴定至红色消失为终点。

2.3.3 游离酸加标回收实验

选用亚铁（ Fe^{2+} ）含量为 10%，不含游离酸（HCl）的氯化亚铁液体作为实验原料，进行游离酸加标回收实验。实验中发现因指示剂甲基红+亚甲基蓝混合指示剂的变色点为：5.2（红紫）→5.4（灰蓝）→5.6（绿），而 150g/L 亚铁氰化钾+50g/L 草酸钾联合沉淀剂的 pH 大于 5.4，故为排除联合沉淀剂引入的干扰，需先调联合沉淀剂 pH 为 5.4，再使用。采用调过 pH 的联合沉淀剂进行实验，加标回收结果在 87%~103%，符合 80%~120% 的要求。加标回收实验数据汇总于表 2。

表 2 加标回收实验

样品	Fe^{2+} %	HCl 含量 %	Fe^{3+} %	实测 (HCl) %
未加标样	10.20	0.00	0	/
盐酸加标 1	10.20	0.30	0.26	86.67
盐酸加标 2	10.20	0.50	0.51	102.00
盐酸加标 3	10.20	3.00	3.08	102.67
盐酸加标 4	10.20	5.00	5.08	101.60

2.3.4 三价铁离子（ Fe^{3+} ）干扰的考察

因不锈钢线板材、碳钢板材选用氯化铁进行蚀刻时，所得液体中三价铁离子浓度较高，故需对三价铁离子

（ Fe^{3+} ）浓度的干扰进行考察。选用亚铁（10.2%）、游离酸（3.0%）的物料进行实验，改变三价铁离子（ Fe^{3+} ）浓度进行抗干扰实验，实验发现当三价铁离子（ Fe^{3+} ）浓度小于 5% 时，游离酸回收率约为 100%。当三价铁离子（ Fe^{3+} ）浓度大于 5% 时，因 Fe^{3+} 水解的干扰，会消耗部分氢氧化钠标准液，导致游离酸测试结果偏高，游离酸回收率约为 123%。故该方法不适合三价铁离子（ Fe^{3+} ）浓度大于 5% 的情况。测试数据汇总于表 3。

表 3 铁离子（ Fe^{3+} ）干扰的考察

样品	Fe^{2+} %	HCl 含量 %	Fe^{3+} %	实测 (HCl) %	回收率 %
1# (不加 Fe^{3+})	10.20	3.00	0	0	/
2# (+0.4% Fe^{3+})	10.20	3.00	0.40	3.00	100.0
3# (+1.0% Fe^{3+})	10.20	3.00	1.00	3.02	100.64
4# (+5.0% Fe^{3+})	10.20	3.00	5.0	3.70	123.27

2.3.5 铜离子（ Cu^{2+} ）干扰的考察

印刷电路板（PCB）是电子设备中的重要部件，随着电子产业的充分发展，我国也成为了 PCB 最大的生产国家及使用市场。因其对线路高精度的要求，一般选用蚀刻工艺予以处理，三氯化铁蚀刻液因其蚀刻速度快且价格低廉，被广泛运用于单双层线路板的蚀刻。对于这种蚀刻技术所得的废液中除主要含亚铁离子外，还含有大量的铜离子（ Cu^{2+} ）和三价铁离子（ Fe^{3+} ）。故考察铜离子（ Cu^{2+} ）对该类废液中游离酸的干扰，很有必要。选用亚铁（10.2%）、游离酸（3.0%）的物料进行实验，改变铜离子（ Cu^{2+} ）浓度进行抗干扰实验。结合含铁废酸、废液的实际情况，仅考察铜离子（ Cu^{2+} ）含量在 6% 以内的情况。实验发现铜离子（ Cu^{2+} ）含量在 6% 以内，盐酸加标回收率为 101~106%，满足 80%~120% 的要求。故采用该联合沉淀剂掩蔽的方式，可以排除铜的干扰，满足测试要求。测试数据汇总于表 4。

表 4 铜离子（ Cu^{2+} ）干扰的考察

样品	Fe^{2+} %	HCl 含量 %	Cu^{2+} %	实测 (HCl) %	回收率 %
1# (不加 Cu^{2+})	10.20	3.00	0	0	/
5# (+1.0% Cu^{2+})	10.20	3.00	1.00	3.04	101.33
6# (+6.0% Cu^{2+})	10.20	3.00	6.00	3.15	105.17

2.3.6 镍离子（ Ni^{2+} ）干扰的考察

不锈钢板 304、306 因其优良的性能，在蚀刻行业被广泛的使用，但其板材中含有大量的镍、铬，所以蚀刻的废液中除主要含亚铁离子外，还含有大量的镍离子（ Ni^{2+} ）和铬离子（ Cr^{3+} ）。故考察镍离子（ Ni^{2+} ）对该

类废液中游离酸的干扰,很有必要。选用亚铁、游离酸不变,改变镍离子(Ni^{2+})浓度进行抗干扰实验。结合含铁废酸、废液的实际情况,仅考察考察镍含量在3%以内的情况。实验发现镍含量在3%以内时,盐酸加标回收率为95~98%,满足80%~120%的要求。故采用该联合沉淀剂掩蔽的方式,可以排除镍的干扰,满足测试要求。实验数据汇总于表5。

表5 镍离子(Ni^{2+})干扰的考察

样品	Fe^{2+} %	HCl 含量 %	Ni^{2+} %	实测 (HCl)%	回收率 %
1# (不加 Ni^{2+})	10.20	3.00	0	0	/
7# (+0.5% Ni^{2+})	10.20	3.00	0.5	2.93	97.78
8# (3.0% Ni^{2+})	10.20	3.00	3.0	2.85	94.84

2.3.7 铬离子(Cr^{3+})干扰的考察

选用亚铁、游离酸不变,改变 Cr^{3+} 浓度进行抗干扰实验。结合含铁废酸、废液的实际情况,仅考察考察铬含量在3%以内的情况。实验发现采用该联合沉淀剂的方式,当铬含量在1.5%以内时,实验发现铬离子(Cr^{3+})含量在1.5%以内时,盐酸加标回收率为101~118%,满足80%~120%的要求。当铬含量大于1.5%时,因为铬离子水解干扰,会消耗一部分氢氧化钠,导致游离酸测试结果偏高,此时,采用测试取样量减半,盐酸加标回收率为92~101%,则加标回收满足要求。实验数据汇总于表6。

表6 铬离子(Cr^{3+})干扰的考察

样品	Fe^{2+} %	HCl 含量 %	Cr^{3+} %	实测 (HCl) %	回收 率 %	备注
1# (不加 Cr)	10.20	3.00	0	0	/	
9# (+0.5%Cr)	10.20	3.00	0.5	3.02	100.73	
10# (+1.0% Cr^{3+})	10.20	3.00	1.0	3.25	108.26	
11# (+1.5% Cr^{3+})	10.20	3.00	1.5	3.53	117.77	
12# (+2.0% Cr^{3+})	10.20	3.00	2.0	3.80	126.70	
				2.78	92.24	测试 量减半
13# (+2.5% Cr^{3+})	10.20	3.00	2.5	4.21	140.20	
				2.88	96.09	测试 量减半
14# (+3.00% Cr^{3+})	10.20	3.00	3.00	4.42	143.37	
				3.02	100.7	测试 量减半

2.3.8 锌离子(Zn^{2+})干扰的考察

为去除热浸镀锌、渗锌、电镀锌、电镀多元合金等

钢铁表面的铁锈、锌等成分,一般采用盐酸酸洗的方法。该类含铁废酸中含有大量的锌,因锌的水解在游离酸测试时,会受到影响,故需考察锌对含铁废酸中游离酸测试的影响。

在选用亚铁、游离酸不变,改变锌离子(Zn^{2+})浓度进行抗干扰实验。结合含铁废酸、废液的实际情况,仅考察考察锌离子(Zn^{2+})含量在10%以内的情况。实验发现锌离子(Zn^{2+})含量在10%以内时,盐酸加标回收率为89~99%,满足80%~120%的要求。故采用该联合沉淀剂掩蔽的方式,可以排除锌的干扰,满足测试要求。实验数据汇总于表7。

表7 锌离子(Zn^{2+})干扰的考察

样品	Fe^{2+} %	HCl 含量 %	Zn^{2+} %	实测 (HCl) %	回收率 %
1# (不加 Zn^{2+})	10.20	3.00	0	0	/
15# (+2.0% Zn^{2+})	10.20	3.00	2	2.96	98.67
16# (5.0% Zn^{2+})	10.20	3.00	5	2.73	91.00
17# (10.0% Zn^{2+})	10.20	3.00	10	2.66	88.51

3 结语

采用150g/L亚铁氰化钾+50g/L草酸钾作为联合沉淀剂排除废液中金属离子三价铁 Fe^{3+} 、铜离子(Cu^{2+})、镍离子(Ni^{2+})、铬离子(Cr^{3+})、锌离子(Zn^{2+})的干扰,可以满足含铁废酸、高锌废酸、含铁蚀刻废液、含铜蚀刻废液、含镍蚀刻废液、含铬蚀刻废液中游离酸的测试。对于三价铁小于5%、铬小于1.5%、镍小于2%、铜小于6%的样品可以直接测试。若铬含量大于1.5%时,需减少取样量进行测试。该方法不适用于三价铁离子大于(5%)的样品测试。该方法的中联合沉淀剂调酸后会由黄色变为绿色,但不影响测试结果,建议现用现配。

参考文献:

- [1] HG/T 4200-2011. 工业氯化亚铁[S]. 北京:中华人民共和国工业和信息化部,2012.
- [2] 斯瑞尔环境科技股份有限公司. 一种含铁废酸酸度的检测方法:中国,CN2019107198641[P].
- [3] 李升章. 有水解性阳离子存在的酸性溶液中游离酸浓度的测定[J]. 四川金属,1989(1):15-20.
- [4] 吕恩土. 不锈钢化铣槽液游离酸(H^+)分析方法改进[J]. 理化检验(化学分册),1981(6):30-30.
- [5] 张锦柱. 沉淀分离氢氧化钠滴定法测定含有多种易水解金属离子溶液中游离酸[J]. 理化检验(化学分册),1999(9):423-424.
- [6] 马艳. 电解铜溶液中游离酸的快速测定[J]. 云南化工,2013,40(1):50-52.