

# 离子色谱脉冲安培法测定电镀铜液中的增亮剂 SPS

杨秀丽 陶 玲 孙郑冬

(瑞士万通中国有限公司 北京应用实验室, 北京 100192)

**摘 要** 用二维离子色谱法测定了标准溶液和电镀铜液中的 SPS。首先,利用样品处理模块消除基质中的铜离子。然后样品在第一套系统的柱子上分离,将一段馏分收集在预浓缩柱上,再用第二套系统测定。标准工作曲线的线性相关系数达 0.999 9,对 3 种样品分别进行 15 次分析,所得结果的相对标准偏差小于 6%,有很好的准确度和精密度。

**关键词** 离子色谱;聚二硫二丙烷磺酸钠;脉冲安培法

**中图分类号:**O657. 7<sup>+</sup>5;TH833 **文献标识码:**A **文章编号:**2095-1035(2012)S0-0000-00

## 1 引言

SPS,化学名是聚二硫二丙烷磺酸钠,用于酸性电镀铜光亮剂,可得到装饰性和功能性镀层。光亮剂加入量直接影响制件的电镀质量,国外有 Jonathan<sup>[1]</sup>报道的用 HPLC 双柱检测磺酸衍生物的方法,国内则应用高效液相色谱法同时测定电镀铜光亮剂中的多种有机添加剂,实验选用 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 基柱,流动相为 V(甲醇):V(水)=30:70,流速 1.5 mL/min,检测波长为 210 nm,可测定 2-巯基苯并咪唑(M)、乙撑硫脲(N)、聚二硫二丙烷磺酸钠<sup>[2]</sup>。研究中先用样品处理模块消除了基质中的铜离子,然后用二维离子色谱法对 SPS 分离测定,方法可以获得较好精密度和准确度。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

850 离子色谱仪(瑞士万通中国有限公司);858 自动样品处理系统;离子色谱安培检测器;872 样品制备扩展模块;SPM 转子 A;壁射池;50  $\mu$ m 池;Au 工作电极,Ag/AgCl 参比电极;阴离子抑制柱 Metrosep A Supp 5-100/4.0 mm;阴离子抑制柱 Metrosep A Supp 5-50/4.0 mm;保护柱 Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0 mm;

硫酸(超纯);SPS(购自 Raschig GmbH);CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O;NaC;所有溶液均用超纯水(电阻率>

18 M  $\Omega$ ·cm)配制。

### 2.2 样品

电镀铜液样品 A 和 B 用来模拟基质,客户的电镀铜液样品 C 未知成分与含量,所有样品成分如表 1。

表 1 样品成分

样品	成分	浓度
A	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60 g/L
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	238 g/L
	NaCl	82 g/L
	增亮剂 S4	1 mL/L
	表面活性剂 S3	20 mL/L
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60 g/L
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	238 g/L
	NaCl	82 g/L
	SPS	1 mg/L
	表面活性剂 S3	20 mL/L
C	未知	未知

### 2.3 色谱条件

淋洗液:碳酸钠(7.0 mmol/L)+碳酸氢钠(3 mmol/L);体系 2 淋洗液:碳酸钠(9.0 mmol/L)+硫酸(3.0 mmol/L)+乙腈(10%);

样品制备模块再生液:硫酸(1 000 mmol/L);抑制器再生液:硫酸(50 mmol/L);体系 2 抑制器再生液:硫酸(100 mmol/L);

流速:0.7 mL/min;体系 2 流速:1.0 mL/min;模式:电导;体系 2 模式:脉冲安培;量程:200  $\mu$ A;

柱温:30 ℃;检测器温度:35 ℃;定量环:20 μL。  
检测器波形参数见表 2。

表 2 检测器波形参数			
时间/ms	累计时间/ms	起始电位/V	终止电位/V
50	50	0.4	0.4
100	150	0.4	0.9
50	200	0.9	0.9
50	250	0.9	0.4
10	260	1.1	1.1
100	360	−0.3	−0.3
100	460	−0.1	−0.1
起始		145	
终止		205	

2.4 样品制备

将所有样品按 1 : 10 稀释。样品和标准均用 858 进样器进样。电镀铜液中高浓度的铜离子用样品处理模式块去除。将第一系统中 8 到 15 min 从电导检测池中流出的馏分收集到第二系统的预浓缩柱上。这部分馏分最终会在第二系统中用安培检测器分析。收集时间用电导检测器监测,标准液不含硫酸基质。分析一个样品所用的时间为 27 min。

3 结果与讨论

3.1 工作曲线

配制浓度分别为 25、50、100、200、500、1 000 μg/L 的标准系列,进样量为 20 μL,在 2.2 的色谱条件下,分别重复 3 次进样,绘制工作曲线,得到的线性曲线方程为  $A = -0.180\,510 + 1.639\,99 \times 10^{-3} \times Q$ ,线性相关系数为 0.999 9。

3.2 精密度实验

表 3 是 3 种被测样品 15 次测定平均值及相对标准偏差值。

表 3 样品精密度 (n=15)		
样品电镀液	SPS 测定平均值/(μg · L <sup>-1</sup> )	RSD/%
A	165.04	2.00
B	100.49	3.88
C	77.99	5.93

3.3 回收率试验

样品 B 中添加 100 μg/LSPS,回收率为 100.49%。

3.4 样品分析

按照 2.4 方法制备标准溶液和样品溶液,采用 2.3 所述色谱条件分析。如图 1 所示为标准溶液(1 000 μg/L)的色谱图。

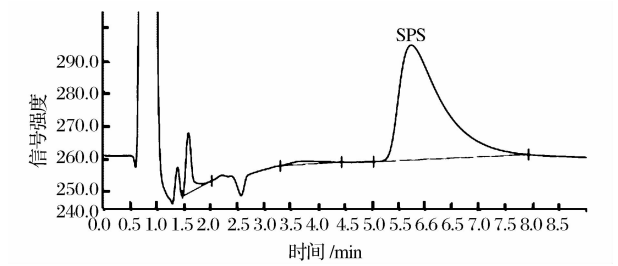


图 1 标准溶液(1 000 μg/L)色谱图

3.5 运行时间

只在第一次使用前,整个体系需要平衡。因此,在第一次分析 SPS 样品前,整个体系应该运行近 36 h,通过 SPS 峰面积常数显示这个体系状况的好坏。检测器用脉冲安培模式,在这种模式下,高能量的阳极交换离子和阴极极化能防止氧化产物对电极的污染,这对于高浓度基质的样品是非常有用的。

4 结语

采用二维离子色谱法可以对电镀铜液中的 SPS 进行很好的分离和检测,方法前处理简单方便,结果重现性好,可用于监测电镀铜液中增亮剂的加入量。

参考文献

[1] Jonathan D R. Determination of sulfonic acid derivatives [J]. Plating and Surface Finishing,1988(5):108-112.  
[2]成晓玲,李期颂,梁焕彬. HPLC 法同时测定酸性镀铜光亮剂中的多种有机添加剂[J]. 色谱,1999,17(6):602-603.