

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 5 月 21 日 (21.05.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/070478 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 31/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/087665
- (22) 国际申请日: 2013 年 11 月 22 日 (22.11.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310576348.0 2013 年 11 月 15 日 (15.11.2013) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 徐蕊 (XU, Rui); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 (MING & YUE INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国广东省深圳市南山区登良路 21 号南油第二工业区 206 栋 6 层 611 室 (恒裕中心 B 座), Guangdong 518054 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD FOR MIXED ACID SOLUTION

(54) 发明名称: 一种混酸溶液的电位滴定方法

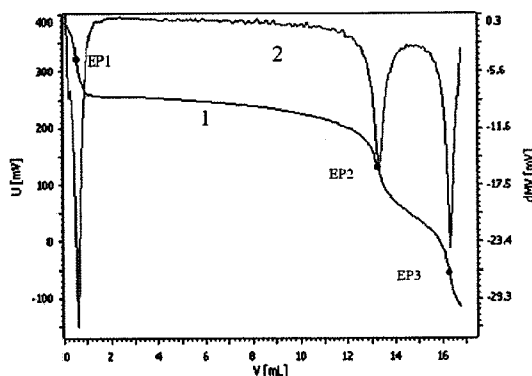


图 1 / Fig.1

(57) Abstract: Provided is a potentiometric titration method for a mixed acid solution. The method comprises the following steps: step one: formulating a strong base-alcohol solution with a concentration of 0.1-0.2 mol/L, and calibrating the actual concentration of the strong base-alcohol solution using a standard reagent in an autotitrator; step two: adding a first solvent and a second solvent to the mixed acid solution and stirring same to form a mixed system, and titrating to find out three equivalent points of acid concentrations in the mixed system by using the strong base-alcohol solution in the autotitrator, wherein the volumetric ratio of the first solvent to the second solvent is 8-16 : 1, with the first solvent being ethanol and the second solvent being ethylenediamine or butylamine; and step three: calculating the content of each acid in the mixed acid solution by using the equivalent points of acid concentrations obtained in step two, according to the mass conservation principle. The method can quickly and accurately test the concentration of each acid in the mixed acid solution.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2015/070478 A1



一种混酸溶液的电位滴定法，包括如下步骤：步骤一：配制浓度为 0.1-0.2mol/L 的强碱-醇溶液，利用基准试剂在自动滴定仪中标定出强碱-醇溶液的实际浓度；步骤二：在混酸溶液中加入第一溶剂及第二溶剂，搅拌均匀形成混合体系，利用强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出混合体系中三个酸浓度等当点，其中第一溶剂与第二溶剂的体积比为 8-16：1，第一溶剂为乙醇，第二溶剂为乙二胺或丁胺；步骤三：根据质量守恒原理，利用步骤二获得的酸浓度等当点计算混酸溶液中各酸的含量。本方法可快速准确地测试混酸中各酸浓度。

一种混酸溶液的电位滴定方法

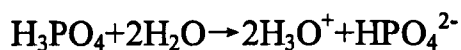
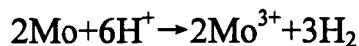
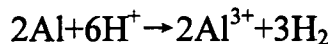
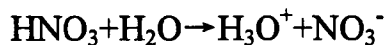
技术领域

本发明涉及蚀刻过程中混合溶液的处理方法，尤其是对混酸溶液中各组分含量的测定方法。

背景技术

湿刻是 TFT 制造过程中用酸性腐蚀液对金属膜层进行图形化，进而形成栅极 (Gate Mol Al)、源、漏极 (Source -Drain Cr) 像素 (ITO) 电极的核心工艺。其中，铝和钼常作为导电材料来形成栅极，其湿刻液可使用多种不同的酸，但最普及的是利用混酸 (磷酸、硝酸和冰醋酸) 对其进行溶解和氧化还原过程，从而实现栅极膜层的图形化。

铝蚀刻液混酸的组成大概为磷酸 (70~72%)、硝酸 (1.8%~2.0%)、冰醋酸 (9.5%~10.5%)，各酸和铝、钼反应的原理如下所示：



其中，硝酸扮演提供 H_3O^+ 的角色，与氧化铝钼进行蚀刻；而磷酸是提供磷酸根，与氧化的金属形成络合物从而溶解；冰醋酸可附着于反应物表面，可降低刻蚀液黏度以提高浸润性和调整蚀刻速率。反应中对硝酸和冰醋酸浓度控制的好坏，对于蚀刻速率的调整和蚀刻形状的形成具有重大的意义。

而根据酸碱质子理论，酸或碱在某种溶液中表现出的酸或碱的强度，不仅与酸碱本身的性质有关，也与溶剂的性质有关。在水溶液中，各个组分之间电离常数 (pKa 值) 的差别应达到 5 左右才能通过滴定

分别测定。例如硝酸、磷酸和醋酸的形成的混酸溶液中，硝酸的 pK_a 值为 -1.32，磷酸一级电离的 pK_{a1} 值为 1.96，在水溶液中会产生拉平效应无法分别滴定，醋酸的 pK_a 值为 4.73，磷酸的二级电离 pK_{a2} 值为 7.12，也无法在水溶液中分别滴定。而在合适的非水溶剂中，通常 pK_a 差值在 2 到 3 就足够了，因此，需要选择合适的非水溶剂才能将以上混酸分别滴定出来。

采用电位滴定法通过测量滴定过程中电位突跃变化来确定滴定终点，其灵敏度和准确度高，并可实现自动化和连续测定，因此用途十分广泛。但是现有的电位滴定混酸方法大多以两步法为主，配合以适当的非水溶剂体系来实现：第一步，以四丁基溴化铵的乙醇溶液为滴定剂，无水乙醇作为溶剂，或者以 KOH 的异丙醇溶液为滴定剂，甲醇作为溶剂，滴定混酸中硝酸含量；第二步，以 NaOH 水溶液作为滴定剂，饱和氯化钠溶液作为溶剂，滴定混酸中的磷酸和醋酸。滴定过程产生两个终点，第一个终点为硝酸和磷酸的第一个氢离子，第二个终点为磷酸的第二个氢离子和醋酸，通过自动计算得到三种酸的含量。这些方法都是通过两步滴定和计算来实现，滴定过程操作繁琐费时，且用到多种滴定剂和溶剂体系，增加了滴定结果的不确定度，从而降低滴定结果的准确度和重复性。

发明内容

为解决上述问题，本发明提供一种新的混酸溶液的电位滴定方法，其包括如下步骤：

步骤一：配制浓度为 0.1~0.2mol/L 的强碱-醇溶液，利用基准试剂在自动电位滴定仪中标定出所述强碱-醇溶液的实际浓度；

步骤二：在所述混酸溶液即硝酸、磷酸、醋酸混合液中，加入第一溶剂及第二溶剂，搅拌均匀形成混合体系，利用步骤一标定后的强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述混合体系中三个酸浓度等当点；其中，

所述第一溶剂与所述第二溶剂的体积比为 8~16: 1；所述第一溶剂为乙醇，所述第二溶剂为乙二胺或丁胺；

步骤三：根据质量守恒原理，利用步骤二获得的酸浓度等当点计算所述混酸溶液中各酸的含量。

进一步地，所述步骤二中还包括：利用步骤一标定后的强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述第一溶剂及第二溶剂混合后的背景酸浓度等当点；用于消除背景酸度对所述醋酸含量计算的影响。

进一步地，所述第一溶剂、第二溶剂总体积与所述混酸溶液的质量比为 200~400ml：1g。

进一步地，所述强碱为分析纯的氢氧化钾或氢氧化钠；所述强碱-醇溶液中溶剂为乙醇或乙二醇。

进一步地，所述基准试剂为苯甲酸或邻苯二甲酸氢钾。

有益效果：

本发明引入两种溶剂共同构成滴定介质。其中，乙二胺或丁胺这类碱性溶剂，使得混酸的滴定反应在碱性环境下进行，使滴定终点突跃更加明显，减少电极终点识别时间，提高测试时效；另一方面，提高了乙醇作为中性溶剂的加入量，可以降低滴定反应环境的粘度系数，使酸碱离子在混合体系中传递和反应速率加快，有助于提高反应时效。本发明可快速准确地测试混酸中硝酸、磷酸和醋酸各酸浓度，同时，可大大节约测试时间，提高测试的效率及可重复性。对于调整蚀刻速率和形成良好的栅极形状具有重大的意义，可在 TFT 行业中大力推广。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 在碱性环境下混酸的电位滴定曲线图。

图 2 为本发明实施例 1 对照实验的混酸电位滴定曲线图。

具体实施方式

利用非水滴定的方法，可以进行原来在水相中无法进行的酸碱滴定，从而扩大滴定范围。非水介质中酸碱滴定，主要以质子理论的酸碱概念为基础，溶剂对酸碱的强度影响很大。

本发明采用强碱的醇溶液为滴定剂，一种两性溶剂和一种碱性溶剂组成的混合溶剂作为滴定介质，采用一步法来准确滴定混酸中各单酸浓度。其中：

强碱（如KOH、NaOH）的溶剂可以采用乙醇或乙二醇。溶剂的选择原则是价廉易得，强碱在其中的溶解性好，并且和滴定所用的溶剂能充分互溶。

而两性溶剂，即本实施例定义的第一溶剂为乙醇；碱性溶剂，即本实施例定义的第一溶剂为乙二胺或丁胺。两种溶剂共同构成滴定介质，该滴定介质的用量要根据样品量来决定，而且两者之间的比例要符合一定的条件。

实施例1

本实施例的具体操作步骤如下：

步骤一：配制浓度为 0.1~0.2mol/L 的强碱-乙二醇溶液，利用基准试剂在自动电位滴定仪中标定出所述强碱-乙二醇溶液的实际浓度。

本实施例采用分析纯KOH，配制KOH-乙二醇溶液，即：用电子天平准确称取65.9g的KOH（分析纯，浓度 $\geq 85\%$ ），加入适量的乙二醇（分析纯）溶解，配置成浓度约1mol/L的KOH-乙二醇溶液，静置沉降15天。取静置后的KOH-乙二醇溶液上层清液适量，用适量乙二醇稀释成标定前的低浓度的溶液（以接近最佳浓度为0.1mol/L为佳），真空抽滤，得到标定前的KOH-乙二醇溶液。

本实施例采用基准试剂苯甲酸标定上述 KOH-乙二醇溶液（本领域技术人员可知，基准试剂还可以为邻苯二甲酸氢钾），即：将苯甲酸放入 105 °C 的烘箱中烘干至恒重，然后置于干燥器中冷却至少 1 小时备用。精密称取处理好的苯甲酸（精确到 0.1mg）到在自动电位滴定仪滴定杯中，加入适量无水乙醇（以浸没到电极）为准，室温下搅拌至完全溶解。然后以上述标定前的 KOH-乙二醇溶液在自动电位滴定仪中滴定至出现第一个滴定终点。平行测试 3 次，取平均值，具体标定结果如下表 1 所示：

表 1 KOH-乙二醇溶液的标定结果

标定次数	m/g	V _{EP} /mL	U _{EP} /mV	C/mol/L
1	0.18191	13.3838	-108.5	0.1113
2	0.19943	14.6462	-112.8	0.1115
3	0.18441	13.5552	-109.6	0.1114
RSD/%				0.07
备注：V _{EP} 代表达到标定等当点时所消耗的 KOH-乙二醇溶液的体积，U _{EP} 代表达到标定等当点时的电位值；C 代表 KOH-乙二醇标准溶液的物质的量浓度。				

根据表 1 可知，本实施例的 KOH-乙二醇标准溶液实际浓度为 0.1114 mol/L。

步骤二：在本实施例所述混酸溶液，是采用已确定浓度的硝酸、磷酸、醋酸配制。其中，取 70.76wt% 的硝酸 4.0843g、85.69wt% 的磷酸 124.5017g、99.99wt% 的醋酸 14.9896g，加水搅拌后获得 150.0950g 的混酸溶液。

取所述混酸溶液 0.2g，往其中加入第一溶剂乙醇 V₁=35.5ml、第二溶剂乙二胺 V₂=4.5ml 搅拌均匀，形成混合体系。此时，混酸溶液与第一溶剂、第二溶剂体积和的质量体积比为 1g: 200mL。再利用上述 KOH-乙二醇标准溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述混合体系中三个酸浓度等当点（EP），先后出现的三个等当点 EP1、EP2、EP3 分别可对应获得硝酸、磷酸和醋酸的浓度，平行实验三次，取平均值。

另外，由于第一溶剂乙醇具有一定酸度，会干扰混酸中弱酸（醋酸）的滴定，使实际测试结果偏高，因此较佳的实施方式是先测定第一溶剂和第二溶剂所组成的滴定介质自身酸度，进而以消除背景酸度对所述醋酸含量计算的影响，即采用空白滴定的方法。具体为：利用步骤一标定后的 KOH-乙二醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述滴定介质的背景酸浓度等当点（blank），即可对应获得背景酸浓度数据。

步骤三：根据质量守恒原理，利用步骤二获得的各种数据，以及结合以下公式计算所述混酸溶液中各酸的质量百分比。

$$m_{\text{HNO}_3}\% = V_{\text{EP1}} \times C \times M_{\text{HNO}_3} / m$$

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4}\% = (V_{\text{EP2}} - V_{\text{EP1}}) \times C \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / m$$

$$m_{\text{HAc}}\% = (V_{\text{EP3}} - V_{\text{EP2}} - V_{\text{blank}}) \times C \times M_{\text{HAc}} / m$$

其中，各符号代表的意义如下：

C —KOH-乙二醇溶液的浓度，单位：mol/L。

V_{EP1} —到达第一个酸（硝酸）浓度等当点时所消耗的KOH-乙二醇溶液的体积，单位：L；

V_{EP2} —到达第二个酸浓度等当点（磷酸）时所消耗的KOH-乙二醇溶液的体积，单位：L；

V_{EP3} —到达第三个酸（醋酸）浓度等当点时所消耗的KOH-乙二醇溶液的体积，单位：L；

V_{blank} —到达背景酸（乙醇）浓度等当点时滴定介质所消耗的KOH-乙二醇溶液的体积，单位：L；

m —测试所称取的混酸的质量，单位：g；

M —各酸的摩尔质量。

根据步骤二获得的实验数据如下表 2、表 3 所示：

表 2 各体系浓度等当点所消耗标准溶液的体积 V 及其电位 U 测试结果

	m/g	V_{EP1} /mL	U_{EP1} /mV	V_{EP2} /mL	U_{EP2} /mV	V_{EP3} /mL	U_{EP3} /mV	V_{blank} /mL	U_{blank} /mV
1	0.1956	0.5452	321.7	13.2441	130.8	16.2578	-54.3	0.1061	-49.8
2	0.2006	0.5671	332.7	13.6572	129.5	16.7338	-50.8	0.1028	-48.5
3	0.2090	0.5857	330.6	14.2193	130.3	17.4419	-51.4	0.1087	-50.3

表 3 各酸浓度测试结果

	$m_{\text{HNO}_3}\%$	$m_{\text{H}_3\text{PO}_4}\%$	$m_{\text{HAc}}\%$
配制浓度	1.93	71.12	9.98
实测浓度 1	1.96	70.88	9.94
实测浓度 2	1.98	71.24	9.91
实测浓度 3	1.97	71.22	9.96
均值	1.97	71.12	9.93

误差%	2.07	-0.01	-0.45
RSD /%	0.41	0.23	0.21

将表 2 和表 3 数据转换为图 1 所示，曲线 1 滴定曲线，曲线 2 是对曲线 1 数据的求导 (d)，可辅助准确找出曲线 1 上的三个滴定突变点（即滴定等当点）EP1、EP2、EP3。从图 1 可知，曲线 1 清晰可见三个滴定突变过程，曲线 2 中也清晰指示出曲线 1 上三个滴定等当点 EP1、EP2、EP3。在非突变点的滴定过程中，曲线 2 相对平滑、稳定，只在滴定等当点出突然越变，清晰指示出在曲线 1 上对应的突变电位数值。

由表2、表3和图1可知：第一，本实施例所采用的混酸滴定方法一步操作可标定出混酸中各酸浓度。且每组实验中，酸浓度的相对标准方差RSD不超过1%，说明本实施例获得的实验数据是可信的、稳定可行的。第二，经过滴定测出的硝酸、磷酸、醋酸实际浓度与已标定原始浓度相比，误差不超过±3%，说明本实施例的标定方法准确、可靠。

对照实验：

对照实验的设置是为了说明，滴定介质为中性的环境下对混酸溶液中各酸浓度的标定以及标定时间的影响。其中，第一溶剂选用乙醇，第二溶剂选用丙二醇。

参照实施例1步骤一的方法配制、标定并获得实际浓度为0.1108 mol/L的KOH-乙醇溶液。

取实施例1步骤二中所述混酸溶液0.2g，往其中加入第一溶剂乙醇20ml、第二溶剂1,2-丙二醇20ml搅拌均匀（使得乙醇与1,2-丙二醇的体积为1：1，混酸溶液与滴定介质的质量体积比为1g：200mL），形成混合体系，利用上述KOH-乙醇标准溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述混合体系中三个酸浓度等当点，先后出现的三个等当点EP1、EP2、EP3分别可对应获得硝酸、磷酸和醋酸的浓度，平行实验三次，取平均值。如此获得实验数据如下表4和表5所示，同时记录滴定所需时间。

表4 各体系浓度等当点所消耗标准溶液的体积V、电位U及标定时间测试结果

	m/g	V _{EP1} /mL	U _{EP1} /mV	V _{EP2} /mL	U _{EP2} /mV	V _{EP3} /mL	U _{EP3} /mV	对照实验标定时间/s	实施例1标定时间/s
1	0.2051	0.5752	312.6	13.9304	113.2	17.1107	-47.8	1063	824
2	0.2076	0.5882	302.4	14.0842	114.7	17.2818	-17.6	1071	956
3	0.2013	0.5619	319.0	13.6013	120.6	16.7093	-45.8	1035	966

表5 各酸浓度测试结果

	m HNO ₃ %	m H ₃ PO ₄ %	m HAc%
配置浓度	1.93	71.12	9.98
实测浓度1	1.96	70.70	10.31
实测浓度2	1.98	70.59	10.24
实测浓度3	1.95	70.33	10.26
均值	1.96	70.54	10.27
误差/%	1.64	-0.82	2.91
RSD/%	0.60	0.22	0.27

将表4和表5数据转换为图2所示，分析滴定突变点。图2中的曲线1可见三个滴定突变过程，曲线2中也能反应出曲线1上三个滴定等当点EP1、EP2、EP3。但是，在非突变点的滴定过程中，曲线2呈现锯齿状，不利于滴定等当点的准确判断。

由表4、表5和图2可知：第一，虽然中性环境下所采用的混酸滴定方法的RSD不超过1%，但醋酸实际浓度与配制理论浓度相比，误差将近达到3%，说明未扣除溶剂背景条件下降会使醋酸实测浓度有偏大现象。第二，从图2和图1的对比图可见，图1的曲线2比图2的曲线2相对平滑，说明在碱性环境有利于滴点终点的准确判断。同时，碱性环境下平均测试1个样品的实效比中性环境下提高约140s左右，使滴定终点突跃更加明显，电极终点识别时间减少，有效提高测试时效。

实施例2

本实施例中，取实施例1配制的所述混酸溶液0.2g，往其中加入第一溶剂乙醇 $V_1=75.3\text{ml}$ 、第二溶剂乙二胺 $V_2=4.7\text{ml}$ 搅拌均匀，（使得混酸溶液与与第一溶剂、第二溶剂体积和的质量体积比为1g: 400mL）形成混合体系。参照实施例1所示步骤，利用实施例1中标定的KOH-乙二醇标准溶液标定混酸溶液中各种酸含量，获得的实验数据如下表6和表7所示：

表6 各体系浓度等当点所消耗标准溶液的体积V及其电位U的测试结果

	m/g	V_{EP1} /mL	U_{EP1} /mV	V_{EP2} /mL	U_{EP2} /mV	V_{EP3} /mL	U_{EP3} /mV	V_{blank} /mL	U_{blank} /mV
1	0.1993	0.5502	329.6	13.5346	129.8	16.6953	-53.9	0.2072	-51.2
2	0.1966	0.5470	330.6	13.3494	128.9	16.4744	-51.2	0.2054	-49.5
3	0.2058	0.5804	328	13.9701	132.9	17.2264	-51.9	0.2107	-52.7

表7 各酸浓度测试结果

	$m_{HNO_3}\%$	$m_{H_3PO_4}\%$	$m_{HAc}\%$
配置浓度	1.93	71.12	9.98
实测浓度1	1.94	71.13	9.91
实测浓度2	1.95	71.09	9.93
实测浓度3	1.98	71.03	9.89
均值	1.96	71.08	9.91
误差/%	1.37	-0.05	-0.73
RSD /%	0.88	0.06	0.14

实施例3

本实施例中，第二溶剂采用丁胺，取实施例1配制的所述混酸溶液0.2g，往其中加入第一溶剂乙醇 $V_1=75.3\text{ml}$ 、第二溶剂丁胺 $V_2=4.7\text{ml}$ 搅拌均匀，（使得乙醇与丁胺的体积为16: 1，混酸溶液与滴定介质的质量体积比为1g: 400mL）形成混合体系。参照实施例1所示步骤，利用实施例1中标定的KOH-乙二醇标准溶液标定混酸溶液中各种酸含量，获得的实验数据如下表8和表9所示：

表8 各体系浓度等当点所消耗标准溶液的体积V及其电位U的测

试结果

	m/g	V _{EP1} /mL	U _{EP1} /mV	V _{EP2} /mL	U _{EP2} /mV	V _{EP3} /mL	U _{EP3} /mV	V _{blank} /mL	U _{blank} /mV
1	0.2040	0.5711	325.1	13.8395	130	17.0527	-50	0.1948	-54.1
2	0.2100	0.5918	322.8	14.2945	124.6	17.5918	-53.1	0.2012	-52.9
3	0.1929	0.5486	321	13.0962	124.7	16.1593	-51.1	0.1995	-53.4

表9 各酸浓度测试结果

	m HNO ₃ %	m H ₃ PO ₄ %	m HAc%
配置浓度	1.93	71.12	9.98
实测浓度1	1.97	71.02	9.89
实测浓度2	1.98	71.25	9.86
实测浓度3	2.00	71.01	9.92
均值	1.98	71.10	9.89
误差/%	2.58	-0.03	-0.90
RSD/%	0.64	0.16	0.27

实施例4

本实施例中，第二溶剂采用丁胺，取实施例1配制的所述混酸溶液0.2mg，往其中加入第一溶剂乙醇V₁=35.5ml、第二溶剂丁胺V₂=4.5ml搅拌均匀，（使得乙醇与丁胺的体积为8：1，混酸溶液与滴定介质的质量体积比为1g：200mL）形成混合体系。参照实施例1所示步骤，利用实施例1中标定的KOH-乙二醇标准溶液标定混酸溶液中各种酸含量，获得的实验数据如下表10和表11所示：

表10 各体系浓度等当点所消耗标准溶液的体积V、电位U及标定时间测试结果

	m/g	V _{EP1} /mL	U _{EP1} /mV	V _{EP2} /mL	U _{EP2} /mV	V _{EP3} /mL	U _{EP3} /mV	V _{blank} /mL	U _{blank} /mV
1	0.1988	0.5609	319	13.4734	123.1	16.5336	-55.4	0.1084	-49.7
2	0.2085	0.5816	320.2	14.1465	125.2	17.3664	-55.3	0.1191	-53.2
3	0.1946	0.5501	315.7	13.1826	110.7	16.1971	-72.2	0.1205	-51.8

表11 各酸浓度测试结果

	m HNO ₃ %	m H ₃ PO ₄ %	m HAc%
--	----------------------	------------------------------------	--------

配置浓度	1.93	71.12	9.98
实测浓度1	1.98	70.89	9.92
实测浓度2	1.96	71.03	9.94
实测浓度3	1.98	70.87	9.94
均值	1.97	70.93	9.93
误差/%	2.27	-0.26	-0.45
RSD/%	0.58	0.10	0.09

从实施例 1~实施例 4 均可获知,本发明所提供的混酸滴定方法,一步操作可标定出混酸中各酸浓度,尤其适用于目前普遍的铝刻蚀液的混酸成分的测定。且每组实验中,酸浓度的相对标准方差 RSD 不超过 1%,说明该方法获得的实验数据是可信的、稳定可行的。经过滴定测出的硝酸、磷酸、醋酸实际浓度与已标定原始浓度相比,误差不超过 $\pm 3\%$,说明本发明方法准确、可靠。

权利要求书

1、一种混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤一：配制浓度为 0.1~0.2mol/L 的强碱-醇溶液，利用基准试剂在自动电位滴定仪中标定出所述强碱-醇溶液的实际浓度；

步骤二：在所述混酸溶液即硝酸、磷酸、醋酸混合液中，加入第一溶剂及第二溶剂，搅拌均匀形成混合体系，利用步骤一标定后的强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述混合体系中三个酸浓度等当点；其中，

所述第一溶剂与所述第二溶剂的体积比为 8~16：1；所述第一溶剂为乙醇，所述第二溶剂为乙二胺或丁胺；

步骤三：根据质量守恒原理，利用步骤二获得的酸浓度等当点计算所述混酸溶液中各酸的含量。

2、根据权利要求1所述混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，所述步骤二中还包括：利用步骤一标定后的强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述第一溶剂及第二溶剂混合后的背景酸浓度等当点；用于消除背景酸度对所述醋酸含量计算的影响。

3、根据权利要求1所述混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，所述第一溶剂、第二溶剂总体积与所述混酸溶液的质量比为 200~400ml：1g。

4、根据权利要求1所述混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，所述强碱为分析纯的氢氧化钾或氢氧化钠；所述强碱-醇溶液中溶剂为乙醇或乙二醇。

5、根据权利要求1所述混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，所述基准试剂为苯甲酸或邻苯二甲酸氢钾。

6、一种混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤一：配制浓度为 0.1~0.2mol/L 的强碱-醇溶液，利用基准试剂在自动电位滴定仪中标定出所述强碱-醇溶液的实际浓度；

步骤二：在所述混酸溶液即硝酸、磷酸、醋酸混合液中，加入第一溶剂及第二溶剂，搅拌均匀形成混合体系，利用步骤一标定后的强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述混合体系中三个酸浓度等当点；然后再利用步骤一标定后的强碱-醇溶液在自动电位滴定仪中滴定出所述第一溶剂及第二溶剂混合后的背景酸浓度等当点；用于消除背景酸度对所述醋酸含量计算的影响；

其中，所述第一溶剂与所述第二溶剂的体积比为 8~16: 1；所述第一溶剂为乙醇，所述第二溶剂为乙二胺或丁胺；所述第一溶剂、第二溶剂总体积与所述混酸溶液的质量比为 200~400ml: 1g；

步骤三：根据质量守恒原理，利用步骤二获得的酸浓度等当点计算所述混酸溶液中各酸的含量。

7、 根据权利要求6所述混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，所述强碱为分析纯的氢氧化钾或氢氧化钠；所述强碱-醇溶液中溶剂为乙醇或乙二醇。

8、 根据权利要求6所述混酸溶液的电位滴定方法，其特征在于，所述基准试剂为苯甲酸或邻苯二甲酸氢钾。

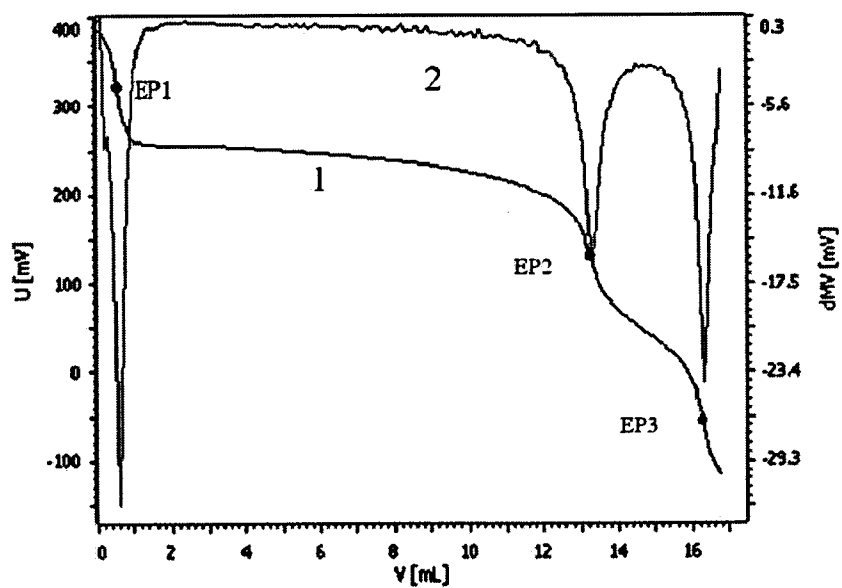


图 1

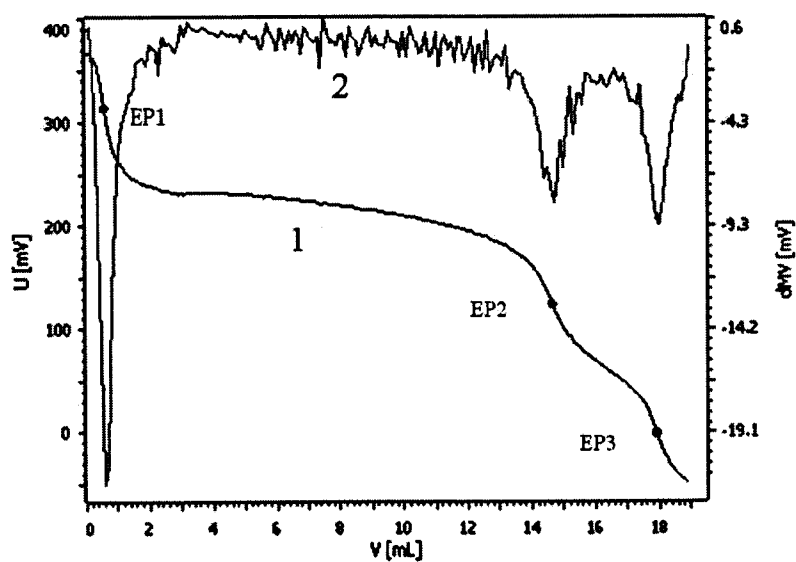


图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 31/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 31, G01N 27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI&CNABS&CNTXT: mixed acid, nitric acid, phosphoric acid, acetic acid, etch, titration, nonaqueous, ethylenediamine, ethyl-amine

DWPI&SIPOABS&USTXT&ISI: mixed acid, acid mixture, nitric acid, phosphoric acid, acetic acid, etching, titration, nonaqueous, non-aq, non-water, ethylenediamine, ethyl-amine, butyl amine, butylamine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102778532 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 14 November 2012 (14.11.2012), abstract, description, pages 2-4, and figures 2 and 3	1-8
Y	RAN, Shunshan et al., "Application of Acid-base Proton Theory in Nonaqueous Titration", JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, no. 3, 31 December 1980 (31.12.1980), pages 62-71	1-8
A	CN 102534621 A (SHANGHAI ZHENGFA TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 04 July 2012 (04.07.2012), the whole document	1-8
A	CN 102981523 A (HANGZHOU GREEN CHEMICAL COMPANY LIMITED), 20 March 2013 (20.03.2013), the whole document	1-8
A	JP 6-66783 A (ANATSUKU KK), 11 March 1994 (11.03.1994), the whole document	1-8
A	KR 20060080088 A (LG ELECTRONICS INC.), 07 July 2006 (07.07.2006), the whole document	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 August 2014 (13.08.2014)	Date of mailing of the international search report 29 August 2014 (29.08.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SHI, Jianping Telephone No.: (86-10) 62085675

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087665

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 100816657 B1 (TECHNO SEMICHEM CO., LTD.), 26 March 2008 (26.03.2008), the whole document	1-8
A	CHEN, Qi, "Potentiometric Titration Analysis of Mixed Acid (Nitric Acid, Phosphoric Acid And Glacial Acetic Acid)", ZHEJIANG CHEMICAL INDUSTRY, vol. 39, no. 1, 31 December 2008 (31.12.2008), pages 28-25	1-8

International application No.
PCT/CN2013/087665

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类		
G01N 31/16(2006.01) i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
G01N31, G01N27		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNKI&CNABS&CNTXT:混酸, 硝酸, 磷酸, 乙酸, 醋酸, 蚀刻, 滴定, 非水, 乙二胺, 丁胺 DWPI&SIPOABS&USTXT&ISI: mixed acid, acid mixture, nitric acid, phosphoric acid, acetic acid, etching, titration, nonaqueous, non-aq, non-water, ethylenediamine, ethyl-amine, butyl amine, butylamine		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102778532 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 摘要、说明书第2-4页、图2, 3	1-8
Y	冉顺善 等. “酸碱质子理论在非水滴定中的应用” 河北工业大学学报, 第3期, 1980年 12月 31日 (1980 - 12 - 31), 第62-71页	1-8
A	CN 102534621 A (上海正帆科技有限公司 等) 2012年 7月 04日 (2012 - 07 - 04) 全文	1-8
A	CN 102981523 A (杭州格林达化学有限公司) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 全文	1-8
A	JP 6-66783 A (ANATSUKU KK) 1994年 3月 11日 (1994 - 03 - 11) 全文	1-8
A	KR 20060080088 A (LG ELECTRONICS INC) 2006年 7月 07日 (2006 - 07 - 07) 全文	1-8
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 8月 13日		2014年 8月 29日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		石剑平
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085675

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	KR 100816657 B1 (TECHNO SEMICHEM CO LTD) 2008年 3月 26日 (2008 - 03 - 26) 全文	1-8
A	陈旗. “混酸（硝酸、磷酸、冰醋酸）的电位滴定分析” 浙江化工, 第第39卷卷, 第第1期期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), 第28-25页	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/087665

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102778532	A	2012年 11月 14日	WO	2014023045	A1	2014年 2月 13日
CN	102534621	A	2012年 7月 04日	CN	102534621	B	2013年 11月 13日
CN	102981523	A	2013年 3月 20日	无			
JP	6-66783	A	1994年 3月 11日	无			
KR	20060080088	A	2006年 7月 07日	无			
KR	100816657	B1	2008年 3月 26日	无			