

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.04.009

## 超高效液相色谱法测定甲基磺酸电镀锡液中硫酸根

周桂海, 王德智

(上海梅山钢铁股份有限公司技术中心, 江苏 南京 210039)

**摘要:** 采用亚乙基桥杂化颗粒色谱柱, 柱温设定 45 °C, 以乙腈和水(体积比 80:20)为流动相, 流速为 0.3 mL/min, 并与蒸发光散射检测器联用, 建立超高效液相色谱法(UPLC)测定甲基磺酸(MSA)电镀锡液中硫酸根含量。实验对样品前处理、色谱分离条件和检测器检测参数进行了优化。方法应用到实际样品检测, 相对标准偏差为 0.74%~1.3%, 检出限为 15.2 mg/L, 加标回收实验回收率为 99.0%~101.1%。该方法与硫酸根钡重量法比对, 检测结果无显著性差异, 应用到电镀锡液合成样品测定, 测定值与理论值相符。

**关键词:** 超高效液相色谱法; 电镀锡液; 硫酸根

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

## Determination of $\text{SO}_4^{2-}$ in MSA Tin Electroplate Solution by UPLC

ZHOU Guihai, WANG Dezhi

(Technology center, Shanghai Meishan Iron and steel Co., Ltd., Nanjing 210039, China)

**Abstract:** A determination method of  $\text{SO}_4^{2-}$  in methyl sulfonic acid (MSA) tin electroplate solution was established by ultra-performance liquid chromatography (UPLC) combined with BEH amide chromatographic column and evaporative light-scattering detector (ELSD) method. The column temperature was 45 °C and the mobile phase was acetonitrile and water (volume ratio of 80:20). The sample pretreatment, chromatographic separation condition and detector detection parameters were optimized. The proposed method was applied to the determination of  $\text{SO}_4^{2-}$  in actual sample. The relative standard deviation was 0.74%~1.3%, and the recoveries were between 99.0%~101.0%. Compared with barium sulfate gravimetric method, there was no significant difference. The synthetic sample was determined by the method. The results were consistent with the theoretical values.

**Keywords:** UPLC; tin electroplating solution;  $\text{SO}_4^{2-}$

随着环保要求越来越高,传统电镀锡工艺已逐步被新型环保的甲基磺酸(MSA)电镀锡工艺取代。甲基磺酸镀锡具有毒性低、导电性好、运行速度快等优点<sup>[1]</sup>,已在梅钢、沙钢、首钢等大型钢厂成功应用。电镀锡液是镀锡工艺最重要介质,镀液成分波动会影响镀锡产品稳定生产及镀锡板表面质量,因此需对镀液中的组分进行快速的检测监控。其中硫酸根含量是电镀锡液的重要指标之一,硫酸根含量一般

需控制在 2~4 g/L 范围,过高或过低均会直接影响到电镀锡生产过程中锡泥量及锡泥尺寸,因此检测监控电镀锡液中硫酸根含量对电镀锡稳定生产意义十分重要。

硫酸根检测方法有硫酸钡重量法<sup>[2-3]</sup>、比浊光度法<sup>[4-5]</sup>、离子色谱法<sup>[6-7]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[8-9]</sup>等,但传统硫酸钡重量法、比浊光度法虽然检测准确较高,但操作繁琐,自动化程度差,很难满足

收稿日期: 2019-08-28

修回日期: 2019-10-24

作者简介: 周桂海(1979—),男,本科,高级工程师,从事冶金分析测试技术研究工作, E-mail: zhouguihai@baosteel.com

现代化钢铁企业高效生产检测要求。离子色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法,虽然操作简便,但由于甲基磺酸电镀锡液组成体系复杂,很难快速准确将镀液中硫酸根分离并检测。本文利用超高效液相色谱具有小颗粒填料、低系统体积等优点并利用蒸发光散射检测器特点,提出了超高效液相色谱-蒸发光散射法测定甲基磺酸电镀锡液中硫酸根含量,具有操作简便,检测数据准确度高,自动化程度高等优点,满足镀锡生产对电镀锡液中硫酸根检测监控要求。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

色谱仪选用美国 Waters 公司生产的 Waters ACQUITY UPLC 超高效液相色谱,并配有蒸发光散射检测器;离心机为上海安亭科学仪器厂的飞鸽 TDL-5-A 型离心机。

### 1.2 实验试剂与标准溶液

使用 1000 mg/L 硫酸根标准溶液(国家标准物质认证中心),使用时准确稀释 100 倍;分析纯氨水;色谱纯乙腈(Fisher 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品处理

准确移取 5.00 mL 甲基磺酸电镀锡液样品置于 50 mL 容量瓶中,加 20 mL 去离子水稀释后,用氨水(1+1)调节溶液到 pH 5.5-6.5,去离子水稀释到刻度,摇匀。取部分液体置于离心分离管内,设定转速 2000 r/min,离心分离 15 min 后,将离心分离管取出,取上层清液色谱分析。

#### 1.3.2 色谱分析条件

亚乙基桥杂化颗粒 BEH Amide 色谱柱(美国 Waters 公司):规格为 3.0×150 mm、1.7 μm;柱温 45 °C;流动相为乙腈溶液和水(体积比 80:20),流速 0.3 mL/min;强洗溶液为 20% 乙腈+80% 水溶液;弱洗溶液为 10% 乙腈+90% 水溶液;蒸发管温度 55 °C;氮气流速 3.0 L/min;增益 80;样品进样量 5 μL。

#### 1.3.3 硫酸根标准溶液色谱峰

按照 1.3.2 色谱分析条件分析硫酸根标准溶液(10 mg/L),色谱峰见图 1。由图 1 可知,硫酸根保留时间为 6.2 min。

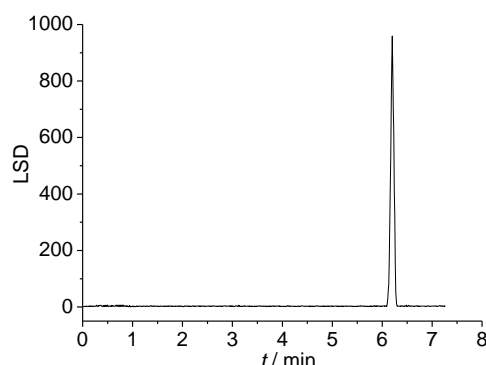


图1 硫酸根标准溶液的色谱图

Fig.1 Chromatogram of  $\text{SO}_4^{2-}$  standard solution

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理

甲基磺酸电镀锡液具有较强酸性,且有大量锡离子,若直接色谱分离不仅效果较差,同时大量锡离子易水解,可能堵塞色谱柱和沉积在检测器蒸发管壁上,严重缩短色谱柱和检测器使用寿命。二价锡和四价锡氢氧化物均为难溶物质,可通过调节溶液 pH 值去除锡离子。 $\text{Sn}(\text{OH})_2$  溶度积常数  $K_{\text{sp}}=1.4 \times 10^{-28}$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  溶度积常数  $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-56}$ ,“沉淀完全”的标准浓度为  $10^{-5}$  mol/L,计算得出  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  和  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  完全沉淀溶液的 pH 值分别为 2.6 和 1.25。同时考虑色谱柱最佳使用条件,电镀液样品用氨水(1+1)调节到 pH 5.5-6.5,即可保证溶液中锡离子沉淀完全,又得到较好的色谱分离效果。

### 2.2 色谱柱选择

选择合适色谱柱是电镀液组分高效分离关键。实验选择 HSS C18 和 BEH Amide 色谱柱对电镀锡液分离,结果见图 2 所示。由图可知,采用 HSS C18 色谱柱,电镀锡液中组分间分离效果较差,其中硫酸根未达到基本分离要求。而采用 BEH Amide 色谱柱,共出现 6 个色谱峰,电镀锡液组分达到基本分离要求,其中硫酸根也达到完全分离要求。因此本实验选用型号为 BEH Amide 色谱柱。

### 2.3 色谱柱柱温

柱温是影响色谱分离效果重要因素。本次实验了柱温分别为 25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C、50 °C、55 °C、60 °C 对分离效果的影响,实验结果见表 1 所示。由表 1 可知,当柱温在 25 °C~35 °C 时,由于传质速率较低,分析时间拉长,峰型也较差。当柱

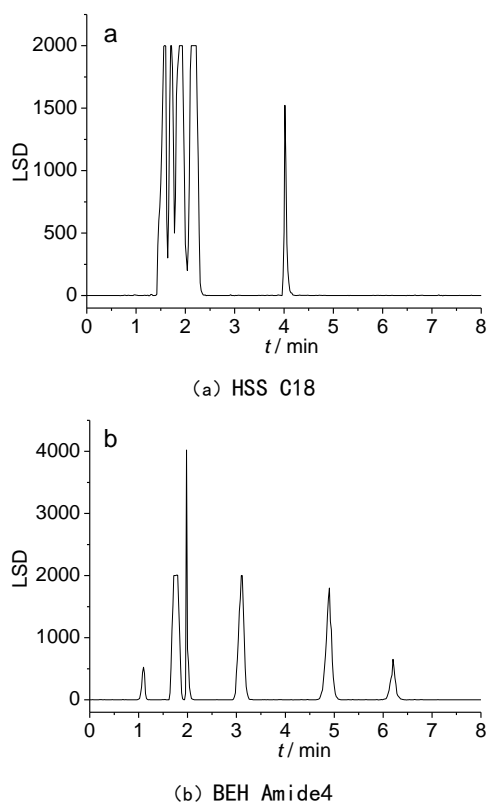


图 2 电镀溶液两种色谱柱的色谱图

Fig 2 Chromatograms of two chromatographic columns for electroplating solution

温在 50℃~60℃时,出峰变快,分析时间缩短,半峰宽变窄,峰高变高,但分离度减小,组分间分离效果不理想,同时发现有杂峰现象,可能由于电镀液组分分解导致。柱温在 40℃~45℃时,电镀液出峰时间适中且组分分离效果理想,色谱峰峰型较好,本实验选择柱温为 45℃。

## 2.4 蒸发管温度

蒸发管温度是对分离后目标组分准确检测的关

表 1 色谱柱柱温实验结果

Table 1 Column temperature experiment results

序号	柱温/℃	分析时间/min	色谱峰型
1	25	14.5	峰型差
2	30	13.5	峰型差
3	35	9.0	峰型差
4	40	7.0	峰型好
5	45	6.5	峰型好
6	50	6.2	分离差
7	55	5.8	分离差
8	60	5.5	分离差

键参数。本次实验了蒸发管温度分别为 30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃对目标组分检测的影响,实验结果见表 2。由表 2 可知,当蒸发管温度低于 50℃时,检测基线不稳定,噪音相对较大;当温度高于 65℃时,电镀液部分组分无法检测,这是由于电镀锡液某些组分沸点较低引起。兼顾到电镀锡液中其它组分检测,本次实验确定蒸发管温度为 55℃。

表 2 蒸发管温度实验结果

Table 2 Evaporation tube temperature test results

序号	蒸发管温度/℃	基线波动范围	色谱峰型
1	30	-25.6~24.9	正常
2	35	-20.3~18.6	正常
3	40	-13.5~15.3	正常
4	45	-8.5~6.8	正常
5	50	-4.3~3.5	正常
6	55	-4.0~3.2	正常
7	60	-4.1~3.3	正常
8	65	-3.5~3.4	异常
9	70	-3.9~3.2	异常

## 2.5 线性范围与检出限

根据电镀锡液中硫酸根含量控制范围,配制一系列硫酸根浓度的标准溶液,按照 1.3.2 实验条件测定硫酸根色谱峰面积,结果见表 3 所示。对峰面积  $Y$  的对数及相应硫酸根浓度  $X$  的对数进行线性回归计算,结果表明,硫酸根质量浓度在 100.00~1000.00 mg/L 范围内,其硫酸根峰面积对数与硫酸根浓度对数呈现良好线性关系,线性回归方程为:

$$\lg Y = 5.59 \times \lg X + 1.08$$

线性相关系数  $r$  为 0.9997,计算检出限(3S/N)为 15.2 mg/L。

表 3 不同硫酸根浓度测定的色谱峰面积

Table 3 Chromatographic peak areas determined by different sulfate concentrations

序号	硫酸根浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	峰面积
1	100.00	$1.820 \times 10^{12}$
2	200.00	$8.766 \times 10^{13}$
3	300.00	$8.455 \times 10^{14}$
4	500.00	$1.470 \times 10^{16}$
5	700.00	$9.661 \times 10^{16}$
6	900.00	$3.968 \times 10^{17}$
7	1000.00	$7.082 \times 10^{17}$

## 2.6 精密度实验

采用实验方法对6组甲基磺酸电镀锡液样品中硫酸根进行测定,实验结果见表4所示。由实验结果可知,采用本文方法测定电镀锡液样品中硫酸根含量,相对标准偏差在0.74%~1.73%范围内,相对标准偏差RSD小于3%,满足电镀锡生产对电镀液组分检测监控要求。

表4 精密度实验结果

Table 4 Precision test results

样品号	测得值/(g·L <sup>-1</sup> )	相对标准偏差RSD/%
1#	2.15	1.3
2#	2.48	1.2
3#	3.58	0.84
4#	4.08	1.2
5#	3.89	0.74
6#	2.78	0.89

## 2.7 加标回收实验

按照实验方法,分别在1#和2#电镀锡液样品中加入硫酸根标准溶液进行加标回收实验,结果见表5所示。由实验结果可知,采用本文方法测定电镀

表5 加标回收实验结果

Table 5 Result of spike recovery experiment

样品号	测得值/(g·L <sup>-1</sup> )	加标量/g	回收量/g	回收率/%
1#	2.15	1.00	1.01	101.0
		1.50	1.49	99.3
		2.00	2.02	101.0
		3.00	3.01	100.3
2#	2.48	1.00	0.99	99.0
		2.00	2.01	100.5
		3.00	3.02	100.7
		5.00	4.98	99.6

锡液样品加标回收率在99.3%~101.0%之间,回收率较高,满足电镀锡液组分检测监控要求。

## 2.8 比对实验

分别采用超高效液相色谱法和硫酸钡重量法检测甲基磺酸电镀锡液中硫酸根含量,结果见表6。按照 $F$ -检验法和 $t$ -检验法计算 $F$ 和 $t$ 值,结果为 $F_{8,8}=3.44$ 、 $t_{0.05,16}=2.12$ ,均小于规定值,说明两种分析方法之间无显著性差异。

表6 两种检测方法的实验结果

Table 6 Experimental results of two detection methods

样品号	超高效液相色谱法		重量法		$F$	$t$
	平均值/(g·L <sup>-1</sup> )	标准偏差/(g·L <sup>-1</sup> )	平均值/(g·L <sup>-1</sup> )	标准偏差/(g·L <sup>-1</sup> )		
7#	2.19	0.048	2.16	0.055	1.40	1.22
8#	3.82	0.061	3.88	0.069	1.28	1.95
9#	3.05	0.053	3.00	0.058	1.20	1.89
10#	2.35	0.068	2.41	0.071	1.09	1.82

## 3 样品分析

目前暂无电镀锡液标准样品,根据甲基磺酸电镀锡液组成,配制不同硫酸根含量的电镀液合成样品。按照实验方法对合成电镀锡液样品测定,结果见表7。由分析结果可知,采用本文方法测定合成电镀锡液样品中硫酸根含量,相对误差在-1.00%~+1.00%范围内,测得值与理论值吻合。

## 4 结论

(1)建立了超高效液相色谱法测定甲基磺酸电镀锡液中硫酸根含量的方法,具有前处理简便快速、

表7 电镀锡液合成样品中硫酸根测定结果

Table 43 Determination results of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in synthetic samples of tin plating bath

样品号	理论值/(g·L <sup>-1</sup> )	测得值/(g·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
11#	1.00	1.01	+1.00
12#	2.00	1.98	-1.00
13#	3.00	2.99	-0.30
14#	4.00	4.02	+0.50
15#	5.00	5.02	+0.40

分离效果好,分析时间短等优点。

(2)建立的硫酸根分析方法检测数据精密度好,

加标回收、对比实验均能满足电镀锡生产对电镀液中硫酸根监控检测要求,同时该方法可应用到电镀洗液中其它组分的检测。

### 参考文献

- [1] 孙学亮,黄勇军,梅华兴,等. 镀锡板生产中电镀工艺发展综述[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(7):409-411.  
Sun X L, Huang Y J, Mei H X, et al. Review on development of electroplating for production of tinplate [J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(7):409-411 (in Chinese).
- [2] 冉光芬,马海洲. 硫酸根分析技术及应用现状[J]. 盐湖研究,2009,17(4):58-62.  
Ran G F, Ma H Z. Sulfate analysis methods and its application status [J]. Journal of Salt Lake Research, 2009, 17(4):58-62 (in Chinese).
- [3] 营虎虎,乌永兵,刘艳梅,等. 浅谈硫酸根离子的两种检测方法[J]. 内蒙古石油化工,2014,40(20):47-49.  
Ying H H, Wu Y B, Liu Y M, et al. Talking lightly about two kinds of method for detection of sulfate ion [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2014, 40(20): 47-49 (in Chinese).
- [4] 傅娇艳,丁振华,吴彦彪,等. 硫酸钡分光光度比浊法测定高硫环境样品[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2007, 46(6):880-883.  
Fu J Y, Ding Z H, Wu Y M, et al. Determination of high-sulfur content environmental samples by spectroscopic barium turbidity method [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2007, 46(6):880-883 (in Chinese).
- [5] 张传慧,于明华,马钦元,等. 分光光度法测定柠檬酸发酵成品中硫酸盐与氯离子的研究[J]. 中国酿造,2011,2: 167-168.  
Zhang C H, Yu M H, Ma Q Y, et al. Determination of sulphate and chloride ion in citric acid products by spectrophotometry [J]. China Brewing, 2011, 2:167-168 (in Chinese).
- [6] 王冬梅,仇占文,张夕虎,等. 离子色谱法检测石油醚中硫酸根离子[J]. 现代预防医学, 2010, 37(17):3316-3317.  
Wang D M, Qiu Z W, Zhang X H, et al. Determination of sulfate in petroleum ether by ion chromatography [J]. Modern Preventive Medicine, 2010, 37(17): 3316-3317 (in Chinese).
- [7] 王旭梅,王世平,李光宇. 离子色谱法测定城市生活垃圾渗沥水阴离子[J]. 哈尔滨工业大学报,2009,41(11): 250-252.  
Wang X M, Wang S P, Li G Y. Determination of anions in leaching solution of municipal solid wastes by using ion chromatography [J]. Journal of Harbing Institute of Technology, 2009, 41(11):250-252 (in Chinese).
- [8] 陈奎. 电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定地表水和地下水中硫酸根[J]. 冶金分析,2016.36(9):73-76.  
Chen K. Indirect determination of sulfate in surface water and groundwater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016.36(9):73-76 (in Chinese).
- [9] 王力君,石华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定天然矿泉水中的硫酸根[J]. 中国无机分析化学,2014,4(4):16-17.  
Wang L J, Shi H. Direct determination of sulfate in natural mineral water by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(4): 16-17 (in Chinese).