

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.017

电感耦合等离子原子发射法测定镀锡板中钝化锆

周桂海*, 王德智, 胡宏卫

(上海梅山钢铁股份有限公司技术中心, 江苏 南京 210039)

摘要: 钝化锆是镀锡板产品关键指标之一。对镀锡板中钝化锆剥离、仪器参数优化、校准曲线制备研究, 建立电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)测定镀锡板中钝化锆。选择波长为 343.823 nm 谱线为锆分析线, 锆光谱强度与锆质量含量呈线性关系, 线性回归方程为 $y=4432.12x-21.09$ 。应用该方法检测镀锡板中钝化锆, 检测结果相对标准偏差为 3.4%~9.0%, 加标回收实验回收率为 96.3%~103.3%。该方法与光度法比对, 检测结果无显著性差异, 完全满足镀锡板生产钝化锆指标监控要求。

关键词: 电感耦合等离子发射光谱法; 镀锡板; 钝化锆

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

Determination of Passivated Zirconium of Tin Plate by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ZHOU Guihai*, WANG Dezhi, HU Hongwei

(Technology Center, Shanghai Meishan Iron and Steel Co. Ltd., Nanjing 210039, China)

Abstract: Passivated zirconium is one of the key indexes of tinplate products. Passivated zirconium stripping, instrument parameters, calibration curve preparation were studied. Determination of passivated zirconium of tin plate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. The wavelength of 343.823 nm was selected as analytical line for zirconium. Linear relationship between values of spectral intensity of zirconium and content of zirconium was obtained by the linear regression equation of $y=4432.12x-21.09$. The proposed method was applied to the determination of passivated zirconium in actual sample. The relative standard deviation was 3.4% to 9.0%, and the recovery was between 96.3%–103.3%. Compared with photometry method, there was no significant difference. The method meets the monitoring requirements of passivated zirconium of tin plating plate production.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; tin plate; passivated zirconium

镀锡板(俗称马口铁)在日常生活中应用十分广泛,是一种表面镀一薄层金属锡的钢板,在生产过程中为了改善镀锡产品表面涂漆性能和抗变色性,往往在镀锡后再进行钝化处理^[1]。目前,镀锡板最常见的钝化处理方法是铬酸盐阴极钝化,但铬酸盐中所含六价铬毒性很大,对人类健康和生态环境带来

较大威胁^[2-4]。2003 年,随着欧盟 RoHS 指令的出台,对有害物质使用和排放有着严格要求,高耐蚀性环保型无铬钝化工艺在各国研究并逐步实施^[5]。其中,锆酸盐钝化技术研究较为成熟,目前梅山钢铁已开始锆酸盐钝化镀锡板生产,并取得较好效果。但为了保证镀锡板钝化处理效果,必须对镀锡板中钝

收稿日期: 2022-04-10

修回日期: 2022-05-03

作者简介: 周桂海(1979—),男,硕士,高级工程师, email: 1736414942@qq.com

化铅量检测监控。

铅是一种高熔点金属,具有较强耐腐蚀性,常在高温高压下作耐蚀性材料使用^[6-7]。铅元素检测方法有重量法^[8-9]、EDTA络合滴定法^[10-11]、分光光度法^[12-14]、电感耦合等离子发射光谱法^[15-17]、X射线荧光光谱法等^[18-21]。其中重量法、EDTA络合滴定法、分光光度法虽为经典分析方法,但这类分析方法样品前处理复杂、操作繁琐、干扰严重、自动化程度差,很难满足现代化钢铁企业高效生产检测需求。电感耦合等离子发射光谱法、X射线荧光光谱法作为现代分析方法,具有操作简便,检出限低,准确度高等优点,但目前还未在镀锡板铅钝化膜检测应用。本文着重讨论镀锡板中钝化铅剥离、仪器参数优化、校准曲线制备等影响因素,建立电感耦合等离子原子发射光谱法测定镀锡板中钝化铅,该方法具有很强的实用性,操作简便、检出限低、准确度高,满足镀锡生产钝化工艺质量控制要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器

iCAP7400 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo·Fisher 公司)

1.2 主要化学试剂

硫酸溶液(10%)和高纯氩气(99.999%)。

铅标准溶液(1000 mg/L):北京钢铁研究总院,用时需要逐级稀释所需浓度。

去离子水为实验室一级用水。

1.3 仪器主要工作条件

CID86 检测器,中阶梯光栅+石英棱镜二维交叉色散系统,等离子气流速 $12\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,射频功率 1200 W ,雾化气流速 $0.70\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流速 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,积分时间 5 s ,观察高度 16 mm ,铅检测波长 343.823 nm 。

1.4 实验方法

1.4.1 样品制备

将待测镀锡板样品制备成边长为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 大小正方形,并用耐酸涂料将非检测面封住。

1.4.2 样品处理

用移液管取 50.0 mL 硫酸溶液(10%)置于 400 mL 烧杯中,用电炉上加热煮沸硫酸溶液后,将样品放入稀硫酸溶液中,并保持微沸 90 s 后,立刻取出镀锡板样品,用去离子水清洗样品表面,将清洗液

与剥离液合并,转移到 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀,制得待测溶液。

1.4.3 校准曲线制备

采用吸量管分别吸取 1.00 、 3.00 、 6.00 、 8.00 、 10.00 mL 铅标准溶液($2.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)置于 100 mL 容量瓶中,准确加入 50.0 mL 稀硫酸溶液(10%),用去离子水稀释到刻度,摇匀。在波长 343.823 nm 处测定校准曲线溶液中铅光谱强度,以铅质量浓度为横坐标,铅的光谱强度为纵坐标,绘制铅校准曲线,计算线性回归方程。

1.4.4 检测与计算

采用电感耦合等离子发射光谱仪在波长 343.823 nm 处测定待测溶液中铅光谱强度,按照公式(1),计算镀锡板中钝化铅。

$$w = \frac{\rho \times V \times 10^{-3}}{S} \quad (1)$$

式(1)中 w :镀锡板中钝化铅量,单位 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$; ρ :测得待测溶液中铅质量浓度,单位 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; V :样品处理液定容体积,单位 mL ; S :镀锡板样品表面积,单位 m^2 。

2 结果与讨论

2.1 剥离酸浓度

选择体积浓度分别为 5%、8%、10%、12%、16%、20% 硫酸溶液对镀锡板中钝化铅进行剥离实验。实验结果表明,当体积浓度为 5% 硫酸对镀锡板中钝化铅剥离速度慢且剥离不易完全;当体积浓度达到 16% 及以上硫酸溶液对镀锡板中钝化铅剥离速度较快,不易控制,同时较高浓度硫酸溶液不利铅光谱检测。本次实验选择体积浓度为 10% 硫酸溶液用于镀锡板中钝化铅剥离。

2.2 剥离时间

选择了镀锡量为 $1.1\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 镀锡板,采用体积浓度为 10% 硫酸溶液分别进行 0 到 200 s 剥离实验。对剥离后溶液采用电感耦合等离子发射光谱仪测定溶液中铅、锡、铁含量,实验结果见图 1。实验结果可知,当剥离时间到 80 s 后可将钝化铅剥离完全,当剥离时间达 140 s 时,已剥离到镀锡板铁基。为了保证镀锡板中钝化铅剥离完全,且不剥离到钢铁基板避免基板中铅元素影响检测结果,选择剥离时间为 90 s 。

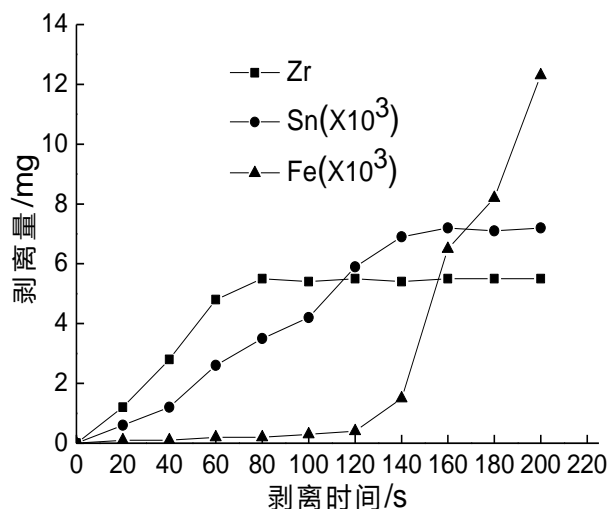


图 1 剥离时间的影响

Fig.1 Effect of divestment time

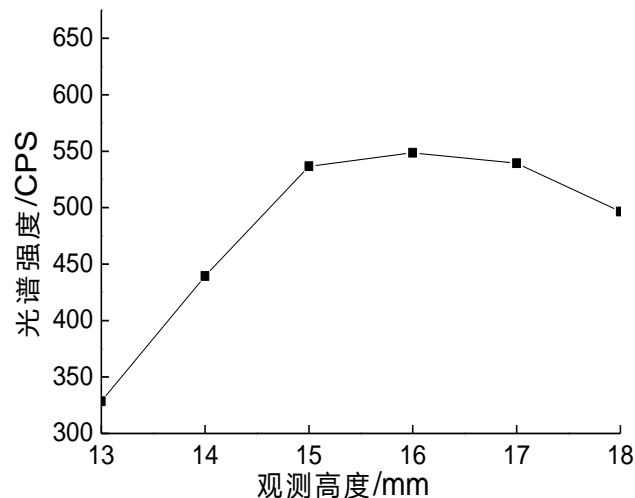


图 2 观测高度的影响

Fig. 2 Effect of observation height

2.3 分析谱线选择

电感耦合等离子发射光谱仪具有较强的激发能力,分析谱线选择既要有着较高的灵敏度,同时有较少其它元素谱线干扰。对于锆分析来说,常选用波长有 339.198 nm、343.823 nm 和 349.621 nm。波长在 339.198 nm 和 349.621 nm 处,均有铁干扰。而波长在 343.823 nm 处,灵敏度最高,同时样品中锡、铁对锆谱线均无干扰,本次实验锆检测波长为 343.823 nm。

2.4 高功率选择

高功率直接影响锆检测光谱强度,实验选择了 950~1350 W 功率范围,观测锆的光谱强度变化。实验结果显示,当仪器高功率增加时,锆光谱强度随之增加,当高功率达 1250 W 时,锆背景辐射明显增强,此时锆的信号与背景比开始变差,不利于微量锆的检测,选择 1200 W 高功率条件下测定锆。

2.5 观测高度

实验炬管为垂直放置,采用侧向采光观测方式。实验选择 13~17 mm 高度范围内检测溶液中锆元素光谱强度,检测结果见图 2。由图 2 可知,当观测高度在 15~17 mm 范围内,锆的光谱强度相对稳定,且有较高光谱强度,本次实验选择观测高度为 16 mm。

2.6 酸效应

采用电感耦合等离子发射光谱仪检测时,待测

溶液酸的种类和浓度对待测元素光谱强度较大影响。由于本次实验选用硫酸溶液作为剥离酸,硫酸溶液黏度大、雾化效率仅在 5%~6%,为减少酸效应对检测结果影响,实验选择了 50.0 mL 移液管准确加入硫酸溶液,这样尽可能保证校准曲线和样品溶液中硫酸量一致,具有一致的雾化效率,从而降低酸效应对锆的检测结果影响。

2.7 锡对锆检测干扰

在样品处理过程中,不可避免会有少量锡溶解到溶液中。根据剥离液中锡量范围,考察 0.00~100 mg·L⁻¹ 锡对待测溶液中锆(浓度为 0.15 mg·L⁻¹)检测结果影响。实验结果表明,当锡含量达到 100 mg·L⁻¹ 时,溶液中锡对锆检测基本无影响,故镀锡板剥离溶液中锡对锆的检测无干扰。

2.8 线性范围与检出限

根据镀锡板中钝化锆含量控制范围,配置一系列锆浓度的标准溶液,按照 1.3 实验条件测定锆光谱强度,对锆光谱强度及相应锆质量浓度进行线性回归计算,实验表明,锆质量浓度在 0.020~0.20 mg·L⁻¹ 范围内,其锆光谱强度与锆质量浓度呈现良好线性关系,线性回归方程为: $y=4432.12x-21.09$

相关系数 r 为 0.9999。计算出检出限(3S/N)为 0.01 mg·L⁻¹。

2.8 精密实验

采用实验方法对 6 组镀锡板样品中钝化锆进行

测定,结果见表1所示。由表1可知,采用本文方法测定镀锡板中钝化锆,检测结果相对标准偏差(RSD, $n=11$)为3.4%~9.0%,相对标准偏差小于10%,满足电镀锡生产对钝化锆指标监测要求。

表1 精密度实验结果($n=11$)

Tab.1 Results of precision test

样品编号	平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	RSD/ %
1#	1.12	7.6
2#	2.38	5.6
3#	2.24	3.4
4#	1.53	8.2
5#	1.89	9.0
6#	2.03	4.8

2.9 加标回收实验

按照实验方法,分别在1#、2#镀锡板样品,剥离镀锡板中钝化锆后,在剥离液中加入锆标准溶液进行加标回收实验,结果见表2所示。由实验结果可知,采用本文方法测定镀锡板样品加标回收率在96.3%~103.3%之间,回收率高,满足镀锡板生产钝化锆指标检测监控要求。

表2 加标回收实验结果

Tab.2 Results of recovery experiment

试样编号	测得值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	加入量/ μg	回收量/ μg	回收率/ %
1#	1.12	1.0	1.02	102.0
		2.0	1.98	99.0
		3.0	2.89	96.3
		5.0	5.12	102.4
2#	2.38	2.0	1.97	98.5
		4.0	3.93	98.3
		6.0	6.18	103.0
		8.0	8.26	103.3
		10.0	9.87	98.7

2.10 比对实验

分别采用本文电感耦合等离子发射光谱法和二甲酚橙光度法检测镀锡板中钝化锆含量,结果见表3所示。由分析结果可知,两方法检测数据偏差均小于 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$,具有很好一致性,无显著性差异。

3 样品检测

目前暂无镀锡板中钝化锆标准样品,根据镀锡

表3 两种检测方法的实验结果

Tab.3 Experimental results of two detection methods

样品编号	ICP-AES/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	光度法/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	偏差/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)
7#	1.26	1.22	0.04
8#	2.48	2.43	0.05
9#	2.40	2.32	0.08
10#	3.45	3.49	0.04
11#	2.01	1.95	0.06
12#	2.17	2.10	0.07

板中钝化锆含量,配置不同钝化锆含量的镀锡板合成样品,按照实验方法对合成镀锡板样品钝化锆测定,结果见表4所示。由分析结果可知,采用本文方法测定镀锡板合成样品中钝化锆含量,相对误差在1.40%~2.56%范围内,满足测试要求。

表4 镀锡板合成样品中钝化锆测定结果

Tab.4 Determination results of passivated Zr in synthetic samples of tin plates

样品编号	理论值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	测得值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	相对误差/%
13#	1.56	1.60	+2.56
14#	3.56	3.51	-1.40
15#	2.26	2.31	+2.21
16#	4.12	4.20	+1.94

4 结语

建立了电感耦合等离子发射光谱法测定镀锡板中钝化锆含量的方法,具有操作简便、自动化程度高、分析时间短等优点。建立的钝化锆分析方法检测数据精密好,加标回收率高,比对实验无显著性差异,能满足电镀锡生产对钝化锆指标监控检测要求。

参考文献

- [1] 周其良. 镀锡板指南[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [2] 翟运飞, 李宁, 郑振, 等. 镀锡钢板钝化工艺的展望[J]. 电镀与环保, 2010, 30(5): 1-4.
- [3] 曾林, 李宁, 黎德育. 电镀锡薄钢板氧化膜和钝化膜的分析检测方法[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(11): 41-45.
- [4] Xie L, Chen H X, Xie Y X. Influence of reflow processing conditions on the uniformity of the chromium passivation film on tinplate[J]. Baosteel Technical Research, 2014, 8(2): 41-45.
- [5] 郭瑞光, 耿志良. 无铬转化膜技术研究的几点建议[J].

- 电镀与涂饰, 2008, 27(5): 38-40.
- [6] 祝闻, 易爱华, 廖忠森, 等. 铝合金表面钛/锆/钒复合转化膜的自愈性研究[J]. 材料保护, 2021, 54(8): 21-27.
- [7] 徐花兰, 郭瑞光, 唐长斌. 镀锌钢表面氟锆酸盐/十二烷基三甲基溴化铵转化膜制备与耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2020, 53(12): 49-54, 71.
- [8] 晏文慧, 刘秋. 连铸用锆质定径水口的氧化锆分析方法[J]. 耐火材料, 1995, 29(2): 104-107, 116.
- [9] 中华人民共和国工业和信息化部. YS/T 574.1-2009 电真空用锆粉化学分析方法 重量法测定总锆及活性锆量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [10] 周琴, 李勇, 廖兵, 等. 耐碱玻璃纤维原料用锆英砂中二氧化锆(钎)含量测定方法的探讨[J]. 玻璃纤维, 2014(5): 18-21.
- [11] 郝萍, 穆蕊娟, 姚培洪, 等. EDTA 络合滴定法测定茂金属配合物中锆含量[J]. 广州化工, 2014, 42(15): 172-174.
- [12] 王春燕, 张俊敏. 偶氮胂Ⅲ光度法测定硅酸盐中锆含量[J]. 广州化工, 2008, 35(11): 117-120.
- [13] 于秀兰, 张嘉月. 5-(4-安替吡啉偶氮)水杨醛分光光度法测定锆(Zr)[J]. 湿法冶金, 2016, 35(6): 528-530.
- [14] 李慧芝, 寿崇奇, 巍琴. 强碱性阴离子树脂分离富集光度法测定锆和钎的研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 519-520, 516.
- [15] 刘洁, 房书梅, 张建忠, 等. ICP-AES 法测定铜合金中的 Co、Cr、Zr 元素含量[J]. 河北冶金, 2011(11): 62-63.
- [16] 杨丽荣, 于媛君, 亢德华, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢中铌钨钼[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 51-55.
- [17] 张立锋, 张翼明, 周凯红. 电感耦合等离子体质谱法测定钹铁硼中铝、钴、铜、镓、锆、铽、钛、铌[J]. 冶金分析, 2011, 31(3): 50-54.
- [18] 冯秀芳. X-射线荧光光谱法分析锆刚玉耐火材料中 Na_2O 和 ZrO_2 条件探索[J]. 玻璃与搪瓷, 2012, 40(2): 30-32, 36.
- [19] 梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等. X 射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 291-296.
- [20] 王川, 李小莉, 李国会, 等. X 射线荧光光谱法测定陶瓷、色料和釉等物料中主量及微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(3): 52-56.
- [21] 张瑜, 刘伟. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定含碳锆铝耐火材料中氧化锆、氧化钎和氧化铝[J]. 冶金分析, 2020, 40(4): 65-69.