

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.018

## 紫外分光光度法测定电镀锡板表面涂油量

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:** 涂油量是电镀锡板产品关键指标之一。通过对有机萃取剂、吸收波长、校准曲线等研究,建立了紫外光度法测定电镀锡板表面涂油量检测方法。选择正庚烷作为有机萃取剂,吸收波长为 270 nm,油质量浓度在 10.00~100.00 mg/L 范围内,吸光度与涂油质量呈线性关系,线性回归方程为  $y=121.710x+0.965$ 。应用该方法检测电镀锡板表面涂油量,检测结果相对标准偏差为 -2.81%~2.57%,加标回收实验回收率为 97.2%~103.2%。该方法与重量法比对,检测结果无显著性差异,完全满足电镀锡板表面涂油量指标监控要求。

**关键词:** 紫外光度法; 镀锡板; 涂油量; 测量

中图分类号: O0657.31

文献标识码: A

## Determination of surface oil on electrolytic tinplate by ultraviolet photometry

Zhou Guihai\*, Wang Dezhi

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

**Abstract:** Surface oil is one of the key indexes of electrolytic tinplate products. Determination of surface oil content on electrolytic tinplate by ultraviolet photometry was established based on the study of organic extraction agent, absorption wavelength and calibration curve. N-heptane was selected as the organic solvent, and the wavelength of 270 nm was selected as absorption wavelength. The oil mass concentration was in the range of 10.00 to 100.00 mg/L. Linear relationship between values of the absorbance and the coated oil quality was obtained as shown by the linear regression equation of  $y=121.710x+0.965$ . The proposed method was applied to the determination of surface oil in actual sample. The relative standard deviation was -2.81% to 2.57%, and the recovery was between 97.2% and 103.2%. Compared with gravimetric analysis, there was no significant difference. The method meets the monitoring requirements of surface oil on electrolytic tinplate production.

**Keywords:** ultraviolet photometry; tin plate; oil content; determination

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<sup>[1]</sup>。在镀锡板生产过程中为防止产品表面镀锡层氧化,同时也为保证产品在使用过程中具有良好的涂装性能,出厂时表面往往会涂有一层极薄的、均匀的油膜<sup>[3-5]</sup>。该油膜有一定的厚度要求,太薄会影响防护性能,太

厚则影响后续涂料的附着力、致密性及酸腐蚀影响等<sup>[6-9]</sup>。因此,在工业生产中必须通过检测产品表面涂油量严格控制。

涂油量检测方法有萃取-重量法<sup>[10-12]</sup>、亲水天平法<sup>[13]</sup>、椭圆偏振法<sup>[14-17]</sup>和红外光谱法<sup>[18-22]</sup>。其中萃取-重量法,国家标准 GB/T 28291—2012《电镀锡铜板

收稿日期: 2023-09-10

修回日期: 2023-10-08

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

表面涂油量试验方法》阐述了用三氯甲烷将镀锡板表面涂油量萃取后称量油重,计算出镀锡板表面涂油量。该方法操作步骤较繁琐、检测周期长、准确度较差;同时还使用三氯甲烷,严重影响检测人员人体健康。亲水天平法、椭圆偏振法虽然操作较为简单、检测效率高,但需要专门的分析设备分析,且价格较高。红外光谱法是相对法,在一定的波长下,涂油量与官能团的吸光度呈线性的关系,测得样品含油量。该方法使用到有毒试剂四氯化碳作为有机萃取剂,严重影响检测人员身体健康。本文着重讨论有机萃取剂、吸收波长、校准曲线制备等影响因素,建立紫外分光光度法,测定镀锡板表面涂油量检测方法,该方法具有很强的实用性,操作简便、准确度高,未涉及到有毒试剂,能满足镀锡生产涂油量工艺控制要求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

Lambda45 紫外可见分光光度计(美国 Thermo-Fisher 公司)

### 1.2 主要化学试剂

正庚烷:用实验室一级水作参比,正庚烷在 240 nm~330 nm 处吸光度应小于 0.15,否则应使用硅胶除去芳香烃。

油标准溶液(1000.00 mg/L)配置:准确称取 1.0000 g 涂油置于 1000 mL 容量瓶中,用正庚烷溶解并稀释到刻度,摇匀,密封备用。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品制备

将待测镀锡板样品制备成边长为 500 mm×500 mm 正方形。

#### 1.3.2 校准曲线制备

用吸量管分别吸取 1.00、3.00、6.00、8.00、10.00 mL 油标准溶液(1000.00 mg/L)置于 100 mL 容量瓶中,用正庚烷稀释到刻度,摇匀。分取部分试液注入到 10 mm 石英比色皿中,采用紫外分光光度计,设定吸收波长 270 nm,测得吸光度。以油质量浓度为横坐标为,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,计算线性回归方程。

#### 1.3.3 样品处理

用沾有正庚烷的脱脂棉将钢板表面油全部擦洗到 200 mL 烧杯中,加 50 mL 正庚烷超声 3 min,快速

滤纸过滤到 100 mL 容量瓶中,用正庚烷清洗脱脂棉 5~6 次,滤液用正庚烷稀释到刻度,摇匀。取部分试液注入到 10 mm 石英比色皿中,进行测量。

### 1.4 检测与计算

处理后溶液用紫外可见分光光度计在 270 nm 吸收波长条件下测定吸光度,按照公式(1)计算镀锡板表面涂油量。

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

式中:  $w$  为镀锡板表面涂油量,  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;  $\rho$  为待测溶液中油的浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $V$  为处理后溶液定容体积,  $\text{mL}$ ;  $S$  为镀锡板样品表面积,  $\text{m}^2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机溶剂选择

实验选用了常用有机溶剂正庚烷、石油醚、四氯化碳作为有机萃取剂进行考察,分别在吸收波长 190 nm~340 nm 范围进行吸收曲线扫描,所得吸光度曲线见图 1。实验结果表明,正庚烷在较宽范围内(250 nm~340 nm)吸光度小于 0.05,对涂油吸收度基本无干扰;同时该有机试剂无毒性,可以作为该方法的理想有机萃取剂,因此本实验有机溶剂选择正庚烷。

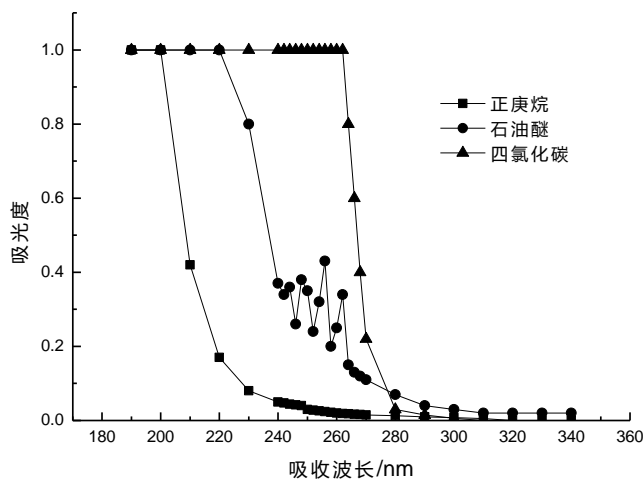


图1 有机溶剂吸收曲线

Fig.1 The absorption curves of the organic extractants

### 2.2 吸收波长

紫外分光光度法中吸收波长选择既要有着较高的灵敏度,同时还要求干扰少。为了确定测定涂油的吸收波长,选用了正庚烷有机溶剂和油溶液(100.00 mg/L),在 190 nm~340 nm 范围进行吸光度

曲线扫描,结果见图2。实验结果表明,油溶液(100.00 mg/L)在260 nm~280 nm之间有着较强的吸收,且较为平坦,而正庚烷有机溶剂在此段吸收较小(吸光度小于0.05),不影响涂油的测量,因此本实验选择270 nm为吸收波长。

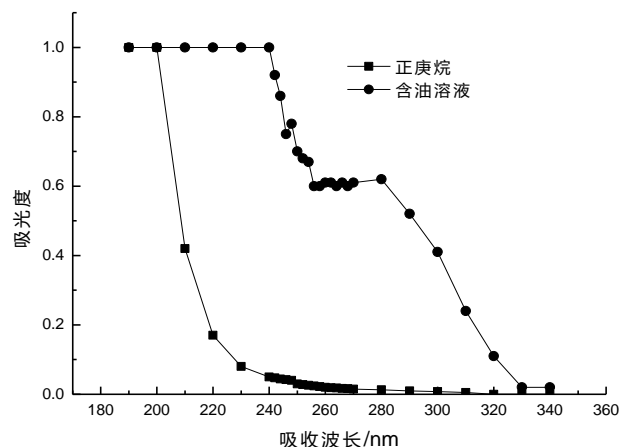


图2 正庚烷和油/正庚烷溶液吸收曲线

Fig.2 The absorption curves of N-heptane and oil/N-heptane solution

## 2.3 线性范围与检出限

根据镀锡板表面涂油量含量控制范围,配置一系列含油浓度的标准溶液,按照1.3实验条件测定油溶液吸光度,对油溶液吸光度及相应含油质量浓度进行线性回归计算。实验结果表明,含油浓度在10.00~100.00 mg/L范围内,溶液吸光度与含油质量浓度呈现良好线性关系,所得线性回归方程为: $y=121.710x+0.965$ ,相关系数 $r$ 为0.9998。

在相同实验条件下,连续测定11次空白溶液,其测定结果的3倍标准偏差所对应的质量浓度即为方法检出限,计算所得检出限为2 mg/L,按照10倍检出限计算镀锡板涂油量(8 mg/m<sup>2</sup>),作为检测最低量。

## 2.4 精密实验

采用实验方法对6组镀锡板样品表面涂油量 $C$ 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表面涂油量,检测结果相对标准偏差(RSD,  $n=11$ )为2.4%~6.0%,相对标准偏差小于10%,满足电镀锡生产对涂油量指标监测要求。

## 2.5 加标回收实验

按照实验方法分别在1#和3#镀锡板样品萃取表面涂油后,在萃取的油溶液中加入一定量油的标

表1 精密度实验结果

Tab.1 Results of precision test

样品编号	$C_{\text{平均值}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	RSD/%
1#	18.12	5.6
2#	26.38	6.0
3#	102.24	3.4
4#	101.53	3.8
5#	15.89	3.5
6#	25.03	2.4

准溶液(1000.0 mg/L)进行加标回收实验,结果见表2所示。由实验结果可知,采用本文方法测定电镀锡板样品加标回收率均在97.2%~103.2%之间,回收率高,能够满足电镀锡板涂油量指标检测监控要求。

表2 加标回收实验结果

Tab.2 Results of recovery experiment

试样编号	$C_{\text{测得值}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	加入量/ mg	回收量/ mg	回收率/%
1#	18.12	2.00	1.97	98.5
		4.00	4.12	103.0
		6.00	6.12	102.0
		8.00	7.89	98.6
3#	102.24	10.00	10.32	103.2
		20.00	20.25	101.3
		30.00	29.15	97.2
		40.00	41.08	102.7
		50.00	49.55	99.1

## 2.6 比对实验

采用本文紫外分光光度法、重量法分别检测电镀锡板表面涂油量,结果见表3。分析结果可知,2种方法检测数据偏差均小于3 mg/m<sup>2</sup>,具有很好一致性,无显著性差异。

表3 2种检测方法的实验结果

Tab.3 Experimental results of two detection methods

样品编号	$C_{\text{紫外法}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	$C_{\text{重量法}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	偏差/ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )
7#	18.41	17.22	1.19
8#	32.22	31.33	0.89
9#	112.35	114.62	2.27
10#	43.48	42.62	0.86
11#	22.11	21.22	0.89
12#	32.19	33.52	1.33

3 样品检测

目前暂无镀锡板表面涂油量标准样品,根据镀锡板中涂油量范围,配置不同涂油量的镀锡板合成样品。按照实验方法对合成镀锡板样品表面涂油量测定,结果见表4。由分析结果可知,采用本文方法测定镀锡板合成样品表面涂油量,相对误差在-2.81%~2.57%范围内,满足测试要求。

表 4 镀锡板表面涂油量测定结果

Tab.4 Determination results of oil coatings on of plates

样品编号	$C_{理论值}/(mg \cdot m^{-2})$	$C_{测得值}/(mg \cdot m^{-2})$	相对误差/%
13#	13.25	13.59	2.57
14#	32.36	33.25	-2.81
15#	42.36	42.93	1.35
16#	63.56	64.09	0.83

4 结语

建立了紫外光度法测定镀锡板表面涂油量检测方法,具有操作简便,分析时间短,未涉及有毒试剂等优点。该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涂油量指标监控检测要求。

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] Melvin C, Jewell E, Vooy A. Surface and adhesion characteristics of current and next generation steel packaging materials[J]. Journal of Packaging Technology and Research, 2018, 2(2): 93-103.

[3] 李蕾, 周星. 镀锡板表面涂油量测定方法研究[J]. 化学分析计量, 2007, 16(1): 41-43.

[4] 兰剑, 李建中. DOS 油对镀锡板表面涂饰性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 21: 1491-1494.

[5] 顾云飞, 毕筱曼, 邵忠财, 等. 表面残油量对二次冷轧镀锡板耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2014(4): 44-46.

[6] Tapan K. Rout, Kinshuk Roy. Di-octyl sebacic acid in epoxy paint leads to blistering in a drum and barrel manufacturing plant[J]. Materials Performance, 2006, 45 (4): 26-30.

[7] Lakshmana R, Bhagavathi G P, Chaudhari S K. Mechanical and corrosion behavior of plain low carbon dual-phase

steels[J]. Materials & Design, 2011, 32(1): 433-440.

[8] Zhong Q D, Rohwerder M, Zhang Z. Study of lubricants and their effect on the anti-corrosion performance as temporarily protective oil coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185(2/3): 234-239.

[9] 郑昊青, 郑之旺, 左军, 等. 不同涂油量对汽车钢 DC06 电化学腐蚀行为影响规律研究[J]. 钢铁钎钛, 2022(7): 157-162.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 28291-2012《电镀锡铜板表面涂油量试验方法》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[11] 白玉辉, 王强, 王凤囡. 影响重量法测定工业废水石油类准确性的几个因素[J]. 环境保护科学. 2001(4): 23-24.

[12] 蒋锋, 牛淑暄. 低沸点溶剂重量法测定浮选渣的油含量[J]. 南炼科技. 2000, 7(1): 44-45, 24.

[13] 黄晓斌, 汤浩波, 武红卫. 采用椭圆偏振仪测定镀锡板表面油膜厚度的设计研究[J]. 世界钢铁. 2012(5): 67-71.

[14] 李勇, 李刚, 曹小荣, 等. 基于椭圆偏振法的薄膜厚度测量[J]. 安阳工学院学报. 2016, 15(4): 6-8.

[15] 陈篮, 周岩. 膜厚度测量的椭圆偏振法原理分析[J]. 大学物理实验. 1999(3), 10-13.

[16] 马逊, 刘祖明, 陈庭金, 等. 椭圆偏振仪测量薄膜厚度和折射率[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2005, 25(4): 24-27.

[17] 孙顺明, 张良莹, 姚熹. 椭圆技术的原理及其在功能薄膜表征中的应用[J]. 压电与声光. 1998(3): 66-70.

[18] Tskhadaya N, Medvedev V, Dorfman M. 红外光谱法检测油田采出水含油量[J]. 国外油田工程, 1997(7): 29-30.

[19] Qiu H, Luo G. A simple and rapid method for determination of petroleum oils in sewage sludge samples with ultrasonic solvent ex-traction by infrared spectrophotometry under optimized analytical conditions[J]. Analytical Methods, 2012, 4(11): 3891-3896.

[20] 朱建国, 王雅静, 尹知沁, 等. 基于近红外光谱法快速鉴别转基因油研究[J]. 光学仪器, 2020, 42(8): 61-66.

[21] 周爱华. 基于近红外光谱的生活污水油脂定量检测技术[J]. 化工设计通讯. 2020(3): 247-248.

[22] 王海舟, 王苏颖. 钢板表面涂油量的紫外光谱法测定[J]. 冶金分析与测试. 1985(1): 8-10.