

三价铬彩锌钝化液的成分分析

喻凌寒^{①a, b, c} 宋之光^b 苏流坤^a 吴庆晖^a 方军^a

^a(中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测技术重点实验室 广州市先烈中路 100 号大院 510070)

^b(中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州市 510640)

^c(中国科学院研究生院 北京市 100039)

摘 要 对一种三价铬彩锌钝化液的成分进行了分析, 建立了离子色谱法测定钝化液中的阴离子, ICP-MS 测定钝化液中的阳离子。方法简便, 测量结果准确, 可靠。

关键词 三价铬钝化, 镀锌, 电感耦合等离子体-质谱, 离子色谱。

中图分类号: TQ 153.6; O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)05-0791-04

1 前言

镀锌是电镀行业中的一个品种, 广泛用于钢铁的防腐。由于镀锌层在空气中, 尤其是潮湿环境中易被腐蚀和形成灰暗物, 因此钢板镀锌后都必须要进行钝化处理。镀锌后进行钝化处理不仅可以提高零部件表面的耐蚀性能及使用寿命, 改进涂层与基体金属的结合力, 而且还能增加零部件表面的装饰性。

目前国内的金属表面处理工业进行钝化处理时, 一般常采用高浓度或中浓度的铬酸盐溶液进行镀锌层的钝化, 来提高镀层的耐蚀性能。但铬酸盐极毒, 会产生六价铬污染对环境和人们的身体健康造成严重伤害。三价铬毒性低, 在许多方面有着类似于六价铬的特性, 受到了广泛的关注, 三价铬钝化将成为最有可能被接受的替代品, 最新的三价铬钝化性能已经达到甚至超过传统六价铬钝化工艺性能, 赋予零部件表面绚丽多彩的外观, 满足各行业对产品耐蚀性和外观美观性要求的不断提高, 各种色彩的钝化膜如蓝白色、军绿色、黑色等赢得了用户的青睐^[1-4]。

然而三价铬镀铬工艺操作条件比六价铬镀铬工艺要求严格得多, 为维护生产的稳定, 除严格执行工艺操作条件外, 对镀液的成分进行分析也十分必要。为给调整镀液提供参数支持, 以便更好地指导生产, 在参照工艺说明书的基础上, 我们确定了三价铬镀液的分析方法。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

pHS-3C pH 计(上海雷磁仪器厂)。

Agilent 7500c 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent Technologies Co. Ltd.)。

标准溶液: 安捷伦混合环境标液(货号: 5183-4688), 仪器调谐液: 安捷伦公司 10ng/mL Li Y、Ca、Ti 和 Co 调谐液(货号 5184-3566)。

① 联系人, 电话: (020) 87681384(办); 手机: (0) 13580418417; E-mail: yulinhan@tom.com

作者简介: 喻凌寒(1976—), 男, 湖南省岳阳市人, 工程师, 主要从事食品中成分分析和色谱分析研究。

收稿日期: 2007-04-16; 接受日期: 2007-05-20

DX-600 型离子色谱仪及分析系统, 包括注射器、分离器、分离柱、检测器(均为美国 Dionex 公司)。配备等梯度泵、化学抑制型电导检测器、Dionex Peaknet 6.0 色谱工作站、流路为全 PEEK 惰性材料、自动连续再生水抑制装置 SRS-ULTRA-4mm。

F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的标准储备液均为 1000 mg/L, 由国家标准物质中心提供。使用时, 用水稀释至所需浓度。

所用试剂均为优级纯, 实验用水为二次去离子水。淋洗液和标准溶液均由不含待测阴离子的去离子水配制。

2.2 ICP-MS 条件

雾化器: Agilent Babington 雾化器; 雾化室: 石英双通道, Piltier 半导体控温于 $2 \pm 0.1^\circ C$; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 射频功率 1260 W, 冷却气流速: 15 L/min; 载气流速 1.16 L/min; 采样深度: 5.9 mm; 采样锥孔直径: 1.0 mm; 截取锥孔直径: 0.4 mm; 采样锥、截取锥材料: Ni; 蠕动泵转速 0.1 r/s; 积分时间: 0.3 s; 重复次数: 3 次。

2.3 离子色谱条件

分离柱为阴离子分离柱 Dionex AS14S (4 mm $\times$ 250 mm) 及相应的保护柱 IonPac AG14 (4 mm $\times$ 50 mm)。淋洗液经 0.45 μm 滤膜过滤后使用。淋洗液为 3.5 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L $NaHCO_3$ 的混合溶液; 淋洗液流量为 1.2 mL/min; 样品进样体积为 25 μL ; 检测器为 ED50 电导检测器; 柱温为 $30^\circ C$ 。

2.4 供试液制备

准确移液枪吸取 250 μL 电镀液于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释定容。再将该液稀释 100 倍作为供试液。取清液, 用 0.45 μm 过滤器过滤, 进样分析。

2.5 实验分析

目前生产中应用最多的三价铬彩锌钝化工艺是: CrO_3 4—6 g/L、 H_2SO_4 ($d = 1.84$) 0.3—0.8 mL/L、 HNO_3 ($d = 1.42$) 3—4 mL/L、pH 1—1.3、温度 15— $35^\circ C$ 、溶液中 5—10 s、空气中 5—10 s。

配方中的铬酐是钝化膜的直接成膜物质; 硫酸是形成彩色印化膜的必要成分, 因 SO_4^{2-} 产生的静电场可以将 Zn^{2+} 从氧化膜中抽出来, 形成可溶性硫酸盐, 从而促进了成膜反应, 同时增强了钝化膜与基体的结合性能; 硝酸主要起化学抛光作用, 使镀锌层平整光亮; pH 值对成膜影响最大, pH < 0.8 时膜的溶解速度大于膜的生成速度; pH $\approx$ 1 时, 膜的溶解速度可忽略不计; pH > 2 时成膜速度很慢; pH 达到 3 时, 则不能形成彩色钝化膜。

用雷磁 pH S-3C pH 计测得三价铬彩锌钝化液的 pH 值为 1.2。

电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 将 ICP 的高温电离特性与 MS 的灵敏、快速扫描优点相结合, 形成了一种新型的多元素和同位素分析方法。该方法几乎可分析地球上所有元素, 且具有灵敏度高、分析速度快等优点。ICP-MS 仪器的工作参数中直接影响测定的因素很多, 在每次测定前引入含 10 ng/mL Li、Y、Ce、Ti 和 Co 的调谐溶液, 通过改变离子透镜电压、采样深度、炬管位置等参数, 对仪器进行最佳化调谐。将样品管插入过滤后的供试液中, 得 MS 扫描图, 见图 1。由图可知三价铬彩锌钝化液中主要含 Na、S、Cl、Cr、Co、Ni、Zn。然后通过外标法准确测定这些离子的浓度分别为 Na: 4.0 mg/mL、S: 0.23 mg/mL、Cl: 0.35 mg/mL、Cr: 2.97 mg/mL、Ni: 0.28 mg/mL、Zn: 0.026 mg/mL、Co: 0.35 mg/mL。

虽然 ICP-MS 能检测溶液中的 S、Cl 等元素, 但它不能反映这些元素存在的形态, 因此本文采

用 IC(离子色谱)测定了三价铬彩锌钝化液中的阴离子^[5]。将 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的各种浓度的混合标准注入 IC, 根据标准溶液各离子的浓度和相应的峰面积绘制校准曲线。将 25 μL 供试液注入 IC, 通过外标法求解, 混合标准及样品的离子色谱图见图 2。最终结果为 Cl^- 为 0.32 mg/mL, NO_3^- 为 5.33 mg/mL, SO_4^{2-} 为 0.24 mg/mL。

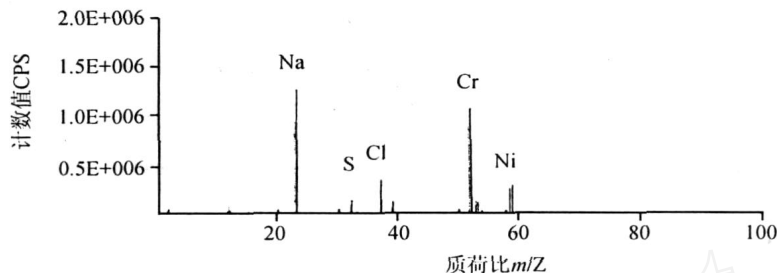


图 1 三价铬彩锌钝化液的 ICP-MS 扫描质谱图

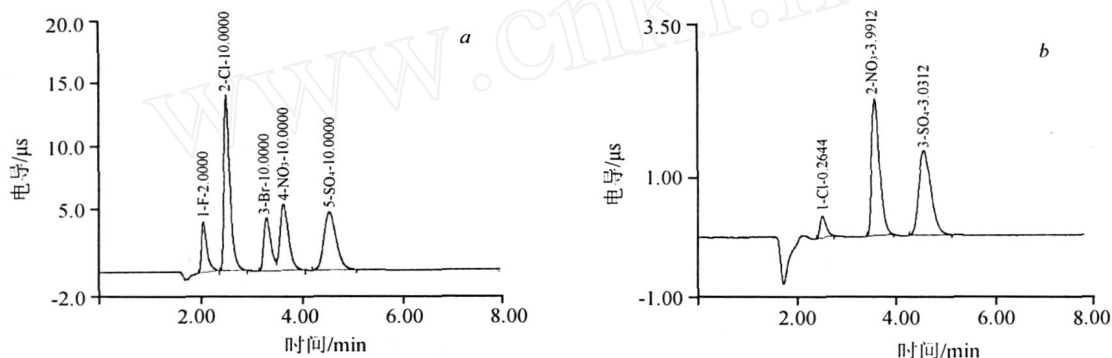


图 2 三价铬彩锌钝化液的离子色谱图

a——混合离子的标准离子色谱图; b——实际样品离子色谱图。

可见, ICP-MS 所得到的 Cl^- 、 S 的结果与离子色谱的结果基本相一致。通过以上对三价铬彩锌钝化液的成分剖析, 针对 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cr 、 Co 、 Ni 和 Zn 建立了严格的质控管理, 保障了彩锌产品的生产和质量的稳定。

3 结论

本文采用离子色谱法快速有效地分离准确测定了三价铬彩锌钝化液中的无机阴离子 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。方法操作简单, 仅需对样品进行简单的稀释操作即可进行分析, 选择性好, 分析速度快, 测定结果准确、可靠。本方法是分析三价铬彩锌钝化液的较好方法, 满足了生产上监控的需要, 对于彩锌产品生产的质量具有指导意义, 具有很好的实用价值。

参考文献

- [1] 程生 锌合金铬酸盐处理[J]. 电镀与环保, 1999, 19(3): 24—26
- [2] 李建贤 镀锌超低铬彩钝工艺实践[J]. 电镀与精饰, 1993, 15(3): 36—37.
- [3] 卢燕平, 梅淑文 锌镀层彩色低铬钝化[J]. 材料保护, 1995, 28(5): 15—16
- [4] 王双学 低铬酸彩色钝化液的快速调整[J]. 电镀与精饰, 1998, 20(2): 38—39
- [5] 牟世芬, 刘克纳 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000 24—26

Determination of Components for Chromium (III) Colored Passivation Solution of Zinc-Plated Layer

YU Ling-Han^{a, b, c} SONG Zhi-Guang^b SU Liu-Kun^a WU Qin-Hui^a FANG Jun^a

^a(Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals,

China National Guangzhou Analytical Center, Guangzhou 510070, P. R. China)

^b(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China)

^c(Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, P. R. China)

Abstract The methods were established for the quantitative detection of chemical components in chromium (III) colored passivation solution by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and ion chromatography (IC). The methods are simple and specific, and the results are accurate and reproducible.

Key words Three-Valence Chromium Colored Passivation, Zinc-Plated, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Ion Chromatography.

欢迎订阅

欢迎投稿

欢迎刊登广告

《分析测试学报》

国内刊号: CN 44-1318/TH

国际标准刊号: ISSN 1004-4957

国际刊名化代码 CODEN: FCXES

邮发代号: 46-104

国外代号: BM 6013

广告经营许可证: 粤 010029

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物, 中文核心期刊。刊登电子显微学、质谱学、光谱学、色谱学、波谱学及电化学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果, 介绍新仪器装置及在医药、化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、大专院校、医学、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

本刊入选美国化学文摘千种表, 俄罗斯《文摘杂志》、《日本科技文献速报》、英国皇家化学学会《分析文摘》(AA)、《质谱公报》(MBS)等。本刊为中文核心期刊, 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊), “中国科技期刊精品数据库”收录期刊, 《中国科学引文数据库》来源期刊, 《中国科技期刊数据库》来源期刊, 《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊, 《中国期刊网》全文收录期刊等。

本刊自 2008 年起变更为月刊, 国内外公开发行。大 16 开, 单价: 12.00 元/册, 全年 144 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部(邮编: 510070, 电话: (020) 87684776 或 37656606, Email: fxcxb@china.com, 写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期)。

《分析测试学报》编辑部