

电解脱锡-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定镀锡板镀层中铅

何志明, 吴益青, 贺 萍

(上海梅山钢铁股份有限公司, 江苏南京 210039)

摘要:在盐酸介质中,以甘汞电极为参比电极,铂金丝为辅助电极,试样为工作电极进行电解脱锡。观察电压与时间的电解曲线变化,确定了镀锡层剥离的电流密度为 5 mA/cm^2 ;通过溶液浓缩试验,确定溶液的加热温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浓缩时间为 45 min ;选择 $\text{Pb } 220.353 \text{ nm}$ 作为分析线,基体匹配法绘制校准曲线可消除基体效应的影响,测定脱锡溶液中铁量并扣除铁对铅的干扰量,最终通过计算得到镀层中铅量,从而建立了电解脱锡-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定镀锡板镀层中铅的方法。在 50 mL 盐酸溶液中,铅的质量在 $2.50 \sim 15.0 \mu\text{g}$ 范围内与发射强度呈线性,相关系数 $r=0.9993$ 。方法中铅的检出限为 $0.24 \mu\text{g/g}$ 。方法用于测定镀锡板镀层中铅,结果的相对标准偏差($n=6$)小于 3.0% ;加标回收率为 $97\% \sim 104\%$ 。

关键词:镀锡板;镀层;铅;电解;电感耦合等离子体原子发射光谱法

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2016)05-0039-05

镀锡板主要应用于食品、饮料、工业等包装行业,也可用于非包装行业的电脑、电视机等电器及五金行业^[1]。目前,世界各地对各类用途镀锡板产品中铅含量制定了限度,如欧盟食品包装产品标准(BS EN 10333—2005 包装用钢 与人和动物消费用食品 产品或饮料接触的扁钢制品 镀锡钢(马口铁))中铅的限制为小于 $100 \mu\text{g/g}$ 。而部分国产镀锡板也用于食品包装,因此在生产过程中必须对镀锡板镀层中铅含量进行控制。

微量和痕量铅测定方法,主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[2-4],原子吸收光谱法(AAS)^[5-7],电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[8-10]等。电感耦合等离子体质谱法的耐盐量较差,一般用于环境、生物、石油等中痕量金属元素的检测;火焰原子吸收光谱法由于锡基干扰大,不能直接测定痕量铅,而需要分离锡元素,所以检测周期长。

电感耦合等离子体原子发射光谱法具有检出限低、灵敏度高、精密度好、耐盐量高、动态线性范围宽等特点,而且一般不需分离干扰元素,常用于冶金产品中微量和常量元素的分析。针对镀锡板镀层中铅

量非常低的特点,通过电解方法,将镀锡板上的镀锡层剥离到盐酸溶液中,直接加热浓缩富集,用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定溶液中铅,从而计算出镀层中铅含量。本方法锡不干扰铅的测定,但要扣除铁对铅的干扰量,检测周期(按6个试样面计算,每个试样剥离约 350 cm^2)大约为 7 h ,能满足镀锡板产品镀层中痕量铅的检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

CHI1140B 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司);ICAP 6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo 公司)。

ICP-AES 工作条件:RF 功率为 1150 W ;辅助气流量为 0.5 L/min ;冲洗、分析泵速均为 50 r/min ;泵稳定时间为 5 s ;积分时间为 15 s 。

1.2 试剂

铅标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): $1000 \mu\text{g/mL}$;铅标准工作溶液: $2.5 \mu\text{g/mL}$,由铅标准储备溶液逐级稀释而成;油漆(PPG 2004-827/A,苏州 PPG 包装涂料有限公司);铁标准储备溶液:

收稿日期:2015-10-08

作者简介:何志明(1964—),男,高级工程师,从事冶金产品、原料检测和研究工作;E-mail:jsnjhzm@163.com

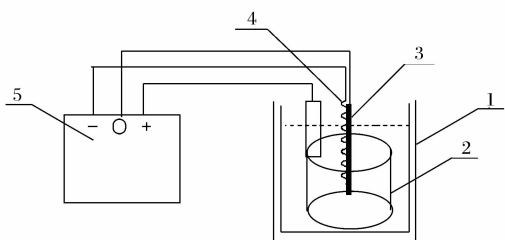
0.10 g/L,称取 0.100 0 g 纯铁(天津科密欧试剂公司, $w(\text{Fe})=99.99\%$)于 200 mL 石英烧杯中,加入 15 mL(1+1)硝酸,加热溶解完全,转移到 1 000 mL 石英容量瓶中,定容,摇匀;盐酸(MOS级): ρ 约 1.19 g/cm³;硝酸(MOS级): ρ 约 1.42 g/mL;盐酸: 2 mol/L。

实验用水为二级去离子水。

1.3 实验方法

(1)样板的制备。来样剪切为 160 mm×280 mm 规格,使用涂料棒将油漆(PPG 2004-827/A)均匀地涂覆在样板非检测表面上,静置 3 min 后,在 203 °C 烘烤 10 min。待烘烤后的样板自然冷却后,将封闭后的样板用裁纸刀准确裁剪为 50 mm×145 mm 待检试样。然后再修剪成 50 mm×140 mm,仅边部留取一小条不要剪断,用作与电化学仪电极连接,用塑料圆筒将样品卷成圆筒状,形状比 100 mL 烧杯稍小,能插入 100 mL 烧杯即可。

(2)电解脱锡:在电解池(100 mL 烧杯)中插入试样,加入 100 mL 2 mol/mL 盐酸,连接好电极,采用计时电位法,电流密度为 5 mA/cm²,以甘汞电极为参比电极,缠绕在甘汞电极上的铂金丝为辅助电极,试样为工作电极进行电解脱锡。以电压与时间的电解曲线第 2 个电位突跃点出现作为脱锡结束时间。视铅含量不同,一般电解 3~7 片样(50 mm×140 mm)作为一个测量溶液,脱锡装置见图 1。



1—100 mL 烧杯;2—卷成圆桶状的试样;3—甘汞参比电极;
4—铂金电极;5—电化学仪。

图 1 电化学仪脱锡装置

Fig. 1 Electrochemical device for removing tin device

(3)铅含量测定:将溶液置于电热板 500 °C 加热浓缩至体积约 20 mL,取下冷却至室温,转移至 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,待测。随同试样做试剂空白。

1.4 铅标准溶液系列的配制

取 5 个 50 mL 容量瓶,各加入 20 mL 2 mol/L 盐酸,依次加入 0、1.00、2.00、4.00、6.00 mL 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铅标准工作溶液,定容,摇匀。此标准溶液

系列中铅的质量分别为 0、2.5、5.0、10.0、15.0 μg 。

注:由于每组样脱锡面积是变化的,测定试样溶液时,直接从曲线中计算出试液中铅质量(μg),再根据镀层质量计算镀层中铅含量。

2 结果与讨论

2.1 电流密度的选择

设置电流密度分别为 3、5、7 mA/cm²,其他条件不变,按照实验方法 1.3 考察了电流密度对锡层剥离程度的影响。从电压与时间的电解曲线变化来看,在电流密度为 5 mA/cm²时,第 2 次电压突跃变化更明显,易于识别和控制。因此本方法选择电解脱锡时的电流密度为 5 mA/cm²。

2.2 加热温度和浓缩时间的选择

将电解脱锡后的溶液转移到 400 mL 玻璃烧杯中,置于电炉上加热浓缩。试验考察了不同加热温度对溶液浓缩时间的影响。试验温度为 200、300、400、500、550 °C,150 mL 溶液浓缩至约 20 mL 耗时分别约为 150、120、90、45、30 min;炉温越高,浓缩时间越短;但是炉温高至 550 °C 时,溶液会有爆沸现象。本方法选择加热温度为 500 °C,浓缩时间约为 45 min。

2.3 玻璃烧杯中铅的影响

由于镀锡板镀层中铅含量非常低,需选择无铅或铅含量很低的器皿进行脱锡溶液的浓缩。聚四氟乙烯烧杯是一种耐酸碱、无铅的烧杯,但其熔点低,200 °C 加热时已变形,且会放出有毒物质,因此以玻璃烧杯进行脱锡溶液的加热浓缩试验。

试验选择了 1#、2#、3# 共 3 个玻璃烧杯(不同制造商),分别加入 100 mL 2 mol/mL 盐酸,将溶液置于 500 °C 电热板上加热浓缩至体积约 20 mL,以下按实验方法 1.3 操作,测定溶液中铅量分别为 0.057、0.400、4.93 μg 。因此本方法选择铅空白值最低的 1# 玻璃烧杯作为加热浓缩溶液的烧杯,并随同试样做空白试验。

2.4 分析谱线的选择

电解脱锡溶液中主要成分是盐酸、铁离子及锡离子。铅在电感耦合等离子体光源中谱线有一些干扰,通过比较铅的不同谱线,选择强度较大、峰型好、干扰小和稳定性好的谱线 Pb 220.353 nm 作为分析线,未见有锡干扰。

2.5 铁对铅的干扰及测定

2.5.1 铁对铅的干扰试验

在电解脱锡过程中,镀锡板中部分铁也会溶解

进入溶液。为了考察不同铁量对铅测定结果的影响, 于 4 个 50 mL 容量瓶中, 各加入 20 mL 2 mol/L 盐酸, 依次加入 0、1.00、2.00、4.00 mL 0.1 g/L 铁标准储备溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。利用铅校准曲线(1.4), 在波长 Pb 220.353 nm 处, 测定上述铁标液中铁对铅的干扰量, 分别为 0、0.062、0.101、0.218 μg 。然后以铁量为横坐标, 铁对铅的干扰量为纵坐标, 绘制校准曲线。在 50 mL 盐酸溶液中, 铁的质量在 0.10~0.40 mg 范围内与铁对铅的干扰量呈线性, 线性回归方程为 $m_{\text{pb}} = 0.00140 + 0.536 m_{\text{Fe}}$, 相关系数 $r = 0.998$ 。结果表明, 铁量对铅量的测定是有一定干扰的, 因此在铅量测定结果中应该扣除铁对铅的干扰量。

2.5.2 电解脱锡溶液中铁量测定

铁校准曲线的制作: 利用 2.5.1 中铁标准溶液系列, 在 Fe 238.02 nm 分析线下, 用 ICP-AES 测定溶液中铁的发射强度, 以铁的质量为横坐标, 其发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线。在 50 mL 盐酸溶液中, 铁的质量在 0.10~0.40 mg 范围内与其发射强度呈线性, 线性回归方程为 $I_{\text{Fe}} = 324866 m_{\text{Fe}} + 3047$, 相关系数 $r = 0.999$ 。在相同测定条件下, 以

此校准曲线测定脱锡溶液中铁量。

2.5.3 铁对铅的干扰量计算

利用 2.5.1 铁对铅的干扰量校准曲线, 计算脱锡溶液中铁对铅的干扰量。

2.6 镀层中铅含量计算

按式(1)计算镀锡板镀层中铅量。

$$C = \frac{m - m_0 - m_1}{S \times M} \times 10^4 \quad (1)$$

式中: C 为镀层中铅量, $\mu\text{g/g}$; m 为脱锡溶液中测定的铅量, μg ; m_0 为空白溶液中的铅量, μg ; m_1 为脱锡溶液中铁对铅的干扰量, μg ; S 为试样表面积, cm^2 ; M 为镀锡量(由 X 射线荧光光谱法或库仑电量法测定), g/m^2 。

2.7 校准曲线和检出限

在试验选定的条件下, 按 1.4 操作, 测定铅标准溶液系列中铅的发射强度。以铅的质量为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线。校准曲线的线性范围、线性回归方程和相关系数见表 1。在同样条件下对标准溶液系列中的空白溶液连续测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算方法中铅的检出限(镀锡量为 5.6 g/m^2 , 电解脱锡面积为 350 cm^2), 结果亦见表 1。

表 1 铅元素的线性范围、线性方程、相关系数和检出限

Table 1 Linear range, linear equation and correlation coefficient of lead and detection limit

元素 Element	线性范围 Linear range/ μg	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ $(\mu\text{g/g})$
Pb	2.50~15.0	$I = 112m + 6.4$	0.9993	0.24

2.8 精密度试验

选择一块 $500 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 镀锡板, 裁剪成 6 块 $160 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$, 每块再按实验方法 1.3 裁剪成 $50 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 试样 5 片, 按实验方法 1.3 以

及铁对铅干扰试验操作, 测定每 5 片一组的铅量和铁量, 扣除铁对铅的干扰量, 计算校准后铅量(μg), 再根据式(1)计算镀层中铅量($\mu\text{g/g}$), 结果见表 2 (镀锡量为 2.8 g/m^2 , 电解脱锡面积为 350 cm^2)。

表 2 精密度试验 ($n=6$)

Table 2 Precision test

样品编号 No.	铁测定值 Found of Fe/mg	铁对铅干扰量 Interference of Fe to Pb/ μg	铅测定值 Found of Pb/ μg	校正后铅量 Mass of Pb after correction/ μg	镀层中铅量 Content of Pb in coating / $(\mu\text{g/g})$	镀层中铅量平均值 Average of Pb content in coating / $(\mu\text{g/g})$	相对标准偏差 RSD/%
1	0.165	0.102	5.76	5.66	57.7	56.4	2.6
2	0.171	0.106	5.83	5.72	58.4		
3	0.157	0.097	5.67	5.57	56.9		
4	0.153	0.095	5.46	5.37	54.7		
5	0.162	0.100	5.51	5.41	55.2		
6	0.149	0.092	5.57	5.48	55.9		

2.9 回收率试验

选择一块 $500 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ 镀锡板, 裁剪成 8 块 $160 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$, 每块再按实验方法 1.3 裁

剪成 $50 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 试样 5 片, 按实验方法操作, 取其中 2 组(每 5 片一组)先测定出铅量(本底值), 取其平均值为 $47.2 \mu\text{g/g}$ 。其余 6 块按相同操作,

在其脱锡溶液中加入不同铅量,测定溶液中总铅量,计算回收率,结果见表3(镀锡量为 2.8 g/m^2 ,电解脱锡面积为 350 cm^2)。

表3 回收率试验

Table 3 Recovery test

样品编号 Sample No.	本底值 Background value/ $(\mu\text{g/g})$	加入量 Added/ $(\mu\text{g/g})$	测得总量 Total found/ $(\mu\text{g/g})$	回收率 Recovery/%
1		15.3	63.2	104
2	47.2	51.0	96.9	97
3		91.8	139	99
4		141	194	102

参考文献:

[1] 柳长福. 镀锡板在食品饮料包装材料中的竞争优势[J]. 钢铁研究, 2007, 35(4): 48-50.
LIU Chang-fu. The competition advantage of tinplate using as packaging materials for food and drink[J]. Research on Iron and Steel, 2007, 35(4): 48-50.

[2] 曹国洲, 朱晓艳, 朱丽辉, 等. 铜基材料镀锡层中铅的测定[J]. 现代冶金, 2009, 37(3): 33-35.
CAO Guo-zhou, ZHU Xiao-yan, ZHU Li-hui, et al. Determination of lead in tin deposit on copper substrate [J]. Modern Metallurgy, 2009, 37(3): 33-35.

[3] 朱晓艳, 曹国洲, 黄振华, 等. 金属表面镍镀层中铅和镉含量的测定[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(7): 35-37.
ZHU Xiao-yan, CAO Guo-zhou, HUANG Zhen-hua, et al. Determination of lead and cadmium in the nickel coating on metal surface [J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(7): 35-37.

[4] 聂玲清, 纪红玲. 电感耦合等离子体质谱法测定镀锌钢板中痕量铬和铅[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(8): 629-631.
NIE Ling-qing, JI Hong-ling. Determination of trace amounts of lead and chromium in zinc-plated steel by ICP-MS with high resolution[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2007, 43(8): 629-631.

[5] 陆军, 张艳. 火焰原子吸收光谱法测定镀锌板镀层中镉. 冶金分析, 2007, 27(10): 75-76.

LU Jun, ZHANG Yan. Determination of cadmium in the coating of the zinc-coated steel sheets by flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(10): 75-76.

[6] 张光华. 火焰原子吸收光谱法测定铜原尾矿中的铅[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(2): 39-42.
ZHANG Guang-hua. Determination of lead in copper original and tailings by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(2): 39-42.

[7] 樊翠梅. 镀层中含铅量测试方法的研究[J]. 产业与科技论坛, 2011, 10(5): 75-76.
FAN Cui-mei. Study on test method of lead content in coating [J]. Industrial & Science Tribune, 2011, 10(5): 75-76.

[8] 夏扬, 邹美娟. ICP-AES法测定镀锌板中镀层的铅和镉 [J]. 安徽冶金科技职业学院学报, 2007, 17(1): 9-10.
XIA Yang, ZOU Mei-juan. Determination of Pb and Cd in the coating of the zinc-coated steel sheets by ICP-AES [J]. Journal of Anhui Vocational College of Metallurgy and Technology, 2007, 17(1): 9-10.

[9] 白石花, 莫平英, 陈吉祥. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌铝合金中锡铅铁 [J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 77-80.
BAI Shi-hua, MO Ping-ying, CHEN Ji-xiang. Determination of tin, lead and iron in zinc-aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 77-80.

[10] 张士涛, 章连香, 冯先进. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定直接法氧化锌中铝、铜、铅、铁、镉、锰 [J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 45-48.
ZHANG Shi-tao, ZHANG Lian-xiang, FENG Xian-jin. Determination of aluminum, copper, lead, iron, cadmium, manganese in zinc oxide produced by direct process by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(4): 45-48.

Determination of lead in tin plating layer by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after electrolytic detinning

HE Zhi-ming, WU Yi-qing, HE Ping

(Shanghai Meishan Iron & Steel Co., Ltd., Nanjing 210039, China)

Abstract: The electrolytic detinning was performed in hydrochloric acid medium using calomel electrode as reference electrode, platinum wire as auxiliary electrode and sample as working electrode. The change of electrolytic curve between voltage and time was observed. The electric current density for stripping of tin plating layer was 5 mA/cm^2 . The heating temperature of $500 \text{ }^\circ\text{C}$ and concentration time of 45 min were obtained by solution concentration experiments. Pb 220.353 nm was selected as the analytical line. The influence of matrix effect could be eliminated by preparing the calibration curve using matrix matching method. The content of iron in detinning solution was determined, and the interference amount of iron on lead was deducted. Finally, the content of lead in plating layer was obtained by calculation. Consequently, the determination method of lead in tin plating layer by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) after electrolytic detinning was established. In 50 mL hydrochloric acid solution, the mass of lead in range of 2.50-15.0 μg was linear to the emission intensity with correlation coefficient of 0.9993. The detection limit of lead in this method was 0.24 $\mu\text{g/g}$. The proposed method was applied to the determination of lead in tin plating layer. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were less than 3.0%, and the recoveries of standard addition were between 97% and 104%.

Key words: tin plate; plating layer; lead; electrolysis; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2016 (第十届)中国科学仪器发展年会在京召开

2016年4月22日,中国科学仪器行业的“达沃斯论坛”——2016(第十届)中国科学仪器发展年会(ACCSI 2016)在北京京仪大酒店召开,800余位相关政府部门领导、业内专家、仪器企业高管、检测机构负责人、媒体记者等出席会议。

据悉,本届年会由中国仪器仪表行业协会、中国仪器仪表学会、中国仪器仪表学会分析仪器分会、仪器信息网(www.instrument.com.cn)联合主办,首都科技条件平台、我要测(www.woyaoce.cn)、仪品汇(www.yiph.cn)协办,并得到了中国化学会、中国检验检疫科学研究院、《化学试剂》等多家单位的支持。

ACCSI2016分为上午的大会报告加高峰论坛和下午分会场两大环节,上午4个高质量的大会报告和关注国家新政及行业热点的高峰论坛环节,以及下午的6个以资本运作、研发成果转化、实验室危险品管理、生命科学技术进展和仪器买卖双方供需见面会多个角度,为参会专家、企业家、用户提供了更全面、更便利的交流沟通平台。

ACCSI2016年度仪器风云榜颁奖盛典由年会当晚举办,年会主办方现场颁布了“2015科学仪器优秀新产品奖”、“2015科学仪器行业绿色仪器奖”、“2015科学仪器行业最具影响力厂商”、“2015科学仪器行业年度人物”、第三届“科学仪器研发特别贡献奖”、“2015科学仪器行业最具成长潜力企业”等多项大奖。

媒体联系人:杜芳

Tel:010-51654077-8055

Fax:010-82051730

E-mail:dufang@instrument.com.cn

新闻通稿电子版下载

邮箱:accsi2015@163.com;密码:accsi51654077