

自动电位滴定法测定热镀锌助镀剂中氯化铵的含量

侯静¹, 胡艳舒¹, 包涵¹, 胡优石², 张一驰², 赵学聪², 康莲薇^{1*}

(1. 河北工程大学材料科学与工程学院, 河北邯郸 056000;

2. 河北欧润科学仪器股份有限公司, 河北石家庄 050000)

摘要:建立了自动电位滴定法准确测定热镀锌助镀剂中氯化铵含量的方法,探讨了自动电位滴定法测定热镀锌助镀剂中氯化铵含量的复合掩蔽剂A用量、复合掩蔽剂加入的介质条件和滴定起始pH对滴定突跃的影响。进行了相应的方法学验证。结果显示,对于氯化铵含量为10 g/L的助镀剂在体系介质pH为5~6时加入复合掩蔽剂A溶液15 mL、体积比为1:1的甲醛水溶液5 mL,用0.1 mol/L氢氧化钠溶液自动电位滴定仪滴定。方法学验证显示,线性回归方程为 $y=0.9349x-0.04325$, $r^2=1$,氯化铵在5~40 g/L范围内与氢氧化钠消耗量呈良好的线性关系;重复测定6次,样品加标回收率范围在100.1%~100.8%,表明该方法的准确度高。不同人员和仪器7次测定消耗0.1 mol/L氢氧化钠的RSD值($n=7$)为0.28%,氯化铵含量的RSD值($n=7$)为1.28%,实验结果符合国家标准要求($RSD<5%$),测定结果没有显著性差异($t=1.329, P>0.05$)。

关键词:热镀锌;助镀剂;复合掩蔽剂;自动电位滴定仪

中图分类号:O652.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0247-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.045

Determination of ammonium chloride in plating aid of hot-dip galvanizing by automatic potentiometric titration method

HOU Jing¹, HU Yan-shu¹, BAO Han¹, HU You-shi², ZHANG Yi-chi²,
ZHAO Xue-cong², KANG Lian-wei^{1*}

(1. School of Materials Sciences and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056000, China;

2. Hebei Ourun Scientific Instrument Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: An automatic potentiometric titration method is developed to determine the concentration of ammonium chloride in plating aid for hot dip galvanizing. The study also examines the impact of various factors, such as the dosage of compound masking agent A, the medium conditions for adding compound masking agent, and the initial pH of titration, on the titration jump. Furthermore, a comprehensive validation of the methodology is conducted. Experimental findings indicate that a solution containing 15 mL of composite masking agent A and 5 mL of 1:1 formaldehyde solution are added into the plating aid that contains 10 g·L⁻¹ of ammonium chloride at a pH of 5-6. The solution is then titrated using a 0.1 mol·L⁻¹ sodium hydroxide solution and an automatic potentiometer. Methodological validation demonstrates that the linear regression equation is $y=0.9349x-0.04325$, with an r^2 value of 1, indicating a strong linear relationship between sodium hydroxide consumption and ammonium chloride concentration in the range of 5 g·L⁻¹ to 40 g·L⁻¹. The method is repeated six times, and the recovery rate of spiked samples ranges from 100.1% to 100.8%, indicating a high accuracy. RSD value ($n=7$) is 0.28% for the consumption of 0.1 mol·L⁻¹ sodium hydroxide by various personnel and instruments over seven trials. Similarly, RSD value ($n=7$) for the content of ammonium chloride is found to be 1.28%. Experimental findings accord with China's national standard requirement of $RSD<5%$, and statistical analysis reveal no significant difference in determination results ($t=1.329, P>0.05$).

Key words: hot-dip galvanizing; plating aid; composite masking agent; automatic potentiometric titrator

热浸镀锌是长期以来在钢铁镀锌中应用最为广泛的一种工艺^[1]。镀层因具有较好的耐腐蚀性、厚度及表面形态可控制、工艺简单、成本较低等优点,已成为钢铁防腐的有效方法^[2]。要获得较好的热浸镀锌层,制件的前处理非常重要。主要工艺流程

包括预镀件-碱洗脱脂-水洗-酸洗除锈-水洗-溶剂助镀-烘干-热浸镀锌-冷却-后处理等工序。其中溶剂助镀工序是热镀锌工艺中的重要环节,起着举足轻重的作用,是指将碱洗酸洗之后的镀件浸入助镀液中,在镀件表面得到一层均匀的助镀盐膜的过

收稿日期:2023-11-21;修回日期:2024-07-19

基金项目:邯郸市科学技术研究与发展计划项目(2211201070);河北省农业科技成果转化项目(V1648191675428)

作者简介:侯静(1988-),女,硕士,实验师,研究方向为水质分析及检测方法开发,1157415568@qq.com;康莲薇(1965-),女,硕士,教授,研究方向为水质分析及检测方法开发,通讯联系人,kanglianwei@126.com。

程。这层盐膜能够清除镀件表面氧化物并保护镀件表面在浸镀之前不被氧化;同时活化镀件表面,提高锌液对镀件的润湿能力,从而提高镀层对工件的附着力^[2]。常用的助镀剂主要成分为氯化锌和氯化铵按一定比例组成的混合溶液,称为铵锌助镀剂。助镀剂的使用已有上百年的历史,因此关于助镀剂的浓度、使用温度、pH 控制的研究报道已硕果累累^[3-6]。例如助镀剂浓度应该控制在 200~400 g/L 最为适宜,铵锌配比建议采用 1.2~1.6,或高或低都会影响最终镀件的质量。但是目前国内镀锌行业对助镀剂中铵锌助镀剂浓度及铵锌配比还是仅仅依靠检测经验判断,其中对于铵锌助镀剂中氯化铵浓度的监测仍然依靠国标方法^[7]。此方法只适用于纯氯化铵溶液或干扰因素较少的体系。而铵锌助镀剂是除了氯化铵和氯化锌之外,还会有少量 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和其他杂质金属离子存在的复杂的混合体系,金属离子的存在会干扰氯化铵含量的测定,造成测定结果不准确。同时现有方法耗时长,不能适时反馈助镀槽内浓度变化情况,造成助镀槽内铵锌浓度更新缓慢,直接影响镀锌质量和生产成本。因此建立准确的助镀槽内氯化铵浓度的检测方法迫在眉睫。本方法开发了新的复合掩蔽剂 A,应用自动电位滴定仪,具有精密度良好、准度高和操作方便快捷等特点。

1 实验部分

1.1 仪器试剂

ZDJ-4B 自动电位滴定仪,231-01 pH 玻璃电极,232-01 参比电极,T-818-B-6 温度电极(上海雷磁),电子天平(梅特勒)。

氢氧化钠(天津奥普升化工有限公司)、氯化铵(西陇科学股份有限公司)、氯化锌(上海麦克林生化科技股份有限公司)、复合掩蔽剂 A,试剂均为分析纯。

待测助镀剂样品取自邯郸市正大制管有限公司和邯郸宏达制管集团股份有限公司,编号为 9-1、9-2、12-1、12-2、6。

1.2 实验方法

1.2.1 NaOH 标准溶液配制与标定

参照 GB/T 601—2002^[8]。

1.2.2 标准溶液的配制

按质量比氯化锌:氯化铵 = 1:1.2 的比例配制铵锌标准混合溶液。精确称取氯化铵 25.000 0 g、氯化锌 20.833 3 g 置于 250 mL 容量瓶中并稀释,加

去离子水至刻度作为母液。分别移取母液适量体积配置成氯化铵浓度分别为 5、10、20、40 g/L 的标准混合溶液。

1.2.3 样品测定

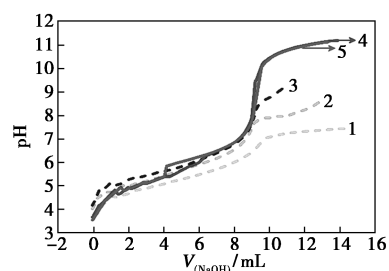
复合掩蔽剂 A:由配位剂 a 和 b 按一定比例混合。

准确移取 10 g/L 的铵锌标准溶液 5 mL,加入适量的甲醛水溶液(体积比为 1:1,下同),适量去离子水,以饱和甘汞电极为参比电极,玻璃电极为指示电极,用 NaOH 标准溶液进行滴定。待体系 pH 变化到一定值时,停止滴定,向体系中加入一定量的复合掩蔽剂 A 溶液,继续滴定,记录体系 pH 的变化,绘制滴定曲线。

2 结果与分析

2.1 复合掩蔽剂 A 加入量

准确移取 10 g/L 的铵锌标准溶液 5 mL,加入适量的甲醛水溶液,使氯化铵能够完全反应,加入不同量的复合掩蔽剂 A 溶液,用 NaOH 标准溶液进行滴定,记录体系 pH 的变化,结果如图 1 所示。



1—0 mL 掩蔽剂 A;2—5 mL 掩蔽剂 A;3—9 mL 掩蔽剂 A;
4—15 mL 掩蔽剂 A;5—17 mL 掩蔽剂 A

图 1 10 g/L 铵锌混标溶液中掩蔽剂 A 不同用量的探讨

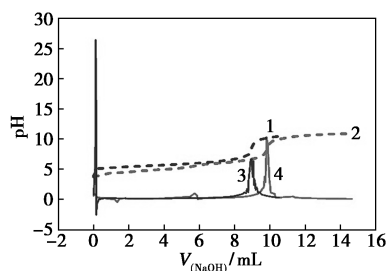
助镀剂是氯化铵和氯化锌及添加剂的混合溶液,镀件在助镀剂中的助镀过程中组分也会溶入助镀剂中,因此待测样品是铵根离子、锌离子、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及其他杂质离子的多组分混合溶液。由图 1 可看出随着滴定剂 NaOH 的加入,体系的 pH 会不断增大,溶液中金属离子开始逐渐发生水解,并且随着氢氧化钠的滴加,金属离子也会不断地络合氢氧根离子,最终造成滴定突跃的延迟甚至没有突跃,滴定终点难以判断,检测结果偏高等现象。随着掩蔽剂 A 加入量的不断增大,铵根离子测定过程的突跃范围随之增大。因为掩蔽剂 A 的加入能够很好地络合 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以消除对铵根离子测定的影响。表现为当掩蔽剂 A 加入量为 15 mL 时,突跃范围至

最大,干扰离子对滴定终点的影响最小。并且再增加掩蔽剂 A 的量,滴定突跃及滴定曲线与 15 mL 用量的结果类似。

2.2 复合掩蔽剂 A 加入体系介质的影响

准确移取 10 g/L 的锌铵标准溶液 5 mL,加入过量的甲醛水溶液,使氯化铵能够完全反应,在不同的滴定阶段加入复合掩蔽剂 A 溶液 15 mL,用 NaOH 标准溶液进行滴定,记录体系 pH 的变化。

由图 2 可知,滴定前加入复合掩蔽剂 A 溶液与在体系达到 pH 为 5~6 时加入复合掩蔽剂 A 溶液存在明显区别。滴定前加入复合掩蔽剂 A 溶液使得滴定突跃提前,且突跃范围变小,滴定突跃不易辨识,易造成滴定结果不准确。当滴定使体系介质 pH 达到 5~6 时再加入复合掩蔽剂 A,滴定突跃范围增大,滴定突跃明显。由此可见复合掩蔽剂 A 在体系介质 pH 5~6 时对体系中杂质离子的络合掩蔽效果最好。



1—先加掩蔽剂 A;2—后加掩蔽剂 A;3—先加掩蔽剂 A 滴定曲线一阶导数;4—后加掩蔽剂 A 滴定曲线一阶导数

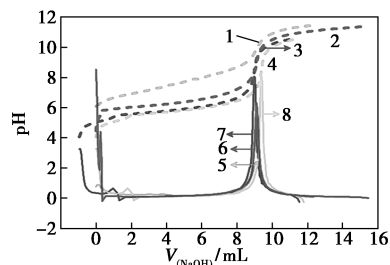
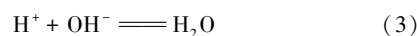
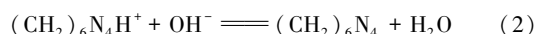
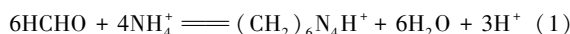
图 2 10 g/L 锌铵混标溶液中掩蔽剂 A 添加介质条件探讨

2.3 滴定起始体系 pH 的影响

准确移取氯化铵浓度为 10 g/L 的铵锌混标溶液 5 mL 置于滴定杯中,加入不同量的甲醛水溶液,然后加水至 30 mL,在 pH 5~6 时加入 15 mL 复合掩蔽剂 A,用 NaOH 标准溶液进行滴定,记录体系 pH 的变化。

由图 3 可以看出,对于测定 10 g/L 铵锌混标溶液,甲醛的用量对滴定体系的滴定起始 pH、滴定突跃范围和滴定终点都有影响。由式(1)可计算出甲醛的理论用量,按过量原则甲醛过量 1 倍 NH_4^+ 确保完全转化为 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ 和 H^+ ,对于测定 10 g/L 铵锌混标溶液应加入甲醛 1.3 mL。当加入甲醛量为 1.3 mL 时滴定体系的起始 pH 为 5.8,由一阶微分可知其突跃范围较小为 0.72~2.41,突跃点 pH 为 9.85,终点误差为 2.9%;当加入甲醛量为 2.5 mL 时滴定体系的起始 pH 为 4.46,突跃范围略微增大为

2.17~6.30,突跃点 pH 为 8.88,终点误差为 2.8%;当加入甲醛量为 5 mL 时滴定体系的起始 pH 为 4.06,突跃范围为 1.36~8.06,达到最大,突跃点 pH 为 8.29,终点消耗 NaOH 体积为 9.360 mL,正好确保氯化铵完全转化,并且加入 10 mL 的甲醛溶液的实验结果与加入 5 mL 甲醛溶液类似,滴定剂体积也没有相应增大。重复测定 3 次显示加入 5 mL 甲醛溶液消耗 NaOH 的体积数有良好的重现性(表 1)。甲醛法测定铵根离子的含量化学方程式如下,铵根离子与甲醛完全反应的摩尔比为 3:2,取本文中选用的 37% 甲醛溶液稀释 2 倍进行实验,根据化学方程式进行计算,当取甲醛水溶液进行反应时,要使 10 g/L 的标准溶液中所有铵根离子全部转化为六亚甲基四铵阳离子和氢离子,需要消耗甲醛水溶液 0.675 mL。再者考虑到单个助镀剂的浓度应该控制在 80~200 g/L 的水平,总浓度控制在 200~400 g/L,实验过程中加入 5 mL 甲醛水溶液完全可以满足助镀剂中氯化铵含量的测定。



1—1.3 mL 甲醛溶液;2—2.5 mL 甲醛溶液;3—5.0 mL 甲醛溶液;4—10.0 mL 甲醛溶液;5—1.3 mL 甲醛溶液滴定曲线一阶导数;6—2.5 mL 甲醛溶液滴定曲线一阶导数;7—5.0 mL 甲醛溶液滴定曲线一阶导数;8—10.0 mL 甲醛溶液滴定曲线一阶导数

图 3 10 g/L 铵锌混标溶液中甲醛水溶液加入量探讨

表 1 10 g/L 锌铵混标溶液中加入 5 mL 甲醛溶液滴定终点消耗 NaOH 体积/mL

甲醛溶液体积	终点消耗 NaOH 体积		
	第一次	第二次	第三次
5	9.360	9.349	9.352

3 分析方法方法学验证

3.1 分析方法的线性

精确移取 1.2.2 配制的氯化铵浓度分别为 5、10、20、40 g/L 的标准混合溶液各 5 mL,采用 1.2.3

方法进行测定,记录消耗体积。以标准氯化铵浓度为横坐标,相应的消耗氢氧化钠的体积为纵坐标,线性拟合并进行回归分析,结果如图 4 所示。

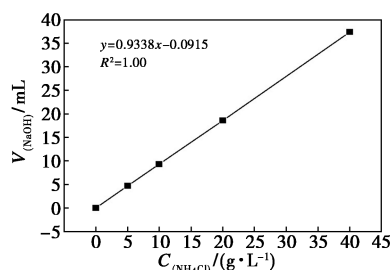


图 4 标准曲线图

由图 4 得线性回归方程为 $y = 0.934 9x - 0.043 25$, $R^2 = 1$ 。由此表明,氯化铵在 5~40 g/L 范围内呈良好的线性关系。

3.2 分析方法的回收率和精密度

采用样品加标实验来验证方法的准确度,精密移取编号为 9-1、9-2、12-1、12-2、6 的稀释样品各 5 mL,取浓度为 5 g/L 氯化铵标准溶液 5 mL 进行加标,按照上述方法处理溶液,采用自动电位滴定仪进行测定,每个样品重复测定 6 次。样品加标实验结果见表 2。由表中可以看出,样品加标回收率范围

表 2 不同批号助镀槽内样品的回收率与精密度

样品编号	9-1	9-2	12-1	12-2	6
1	99.9	102.3	99.8	100.2	99.5
2	101.6	101.4	99.5	100.8	99.6
3	100.9	100.7	99.9	100.4	100.3
4	100.6	100.5	100.2	100.2	101.2
5	101.1	99.8	100.4	99.9	100.2
6	100.4	100.2	99.9	99.7	99.9
平均回收率/%	100.8	100.8	100.0	100.2	100.1
相对误差/%	0.6	0.9	0.3	0.4	0.6
相对标准偏差/%	0.58	0.89	0.31	0.38	0.62

在 100.1%~100.8%,回收率测定结果表明该方法的准确度很高。

采用不同仪器(自动电位滴定仪,型号 ZDJ-4A 和 ZDJ-4B),不同分析人员准确量取 7 份 9-1 样品加标 5 g/L,5 mL,测定 7 次。检测结果表明,7 次测定消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠的 RSD 值($n = 7$)为 0.28%,氯化铵含量的 RSD 值($n = 7$)为 1.28%,实验结果符合国家标准要求($RSD < 5\%$),表明 2 种仪器测定结果没有显著性差异($t = 1.329, P > 0.05$),该检测方法的重现性良好。

4 结论

采用掩蔽剂 A 来消除热浸镀锌助镀剂氯化铵监测过程中 Zn^{2+} 的干扰,为其提供了一条准确、快速的监测方法,更新现有的测定热浸镀锌助镀剂氯化铵含量的方法,很大程度上保证镀锌质量、节省成本。

参考文献

- [1] Atima R, Catherine W, Excellence F. Parameters influencing the hot dip galvanizing processes of sheet metal[J]. Synth Process, 2021, 6(1): 1-9.
- [2] 何月颖,李慧蓉,张海超,等.热浸镀锌助镀剂的研究进展[J].热加工工艺,2024,53(8): 11-15.
- [3] 孔纲,卢锦堂,许乔瑜.热浸镀锌助镀工艺的研究与应用[J].材料保护,2005,38(8): 56-58,72.
- [4] 姚雄婷,孔纲,车淳山,等.热镀锌助镀剂研究现状及进展[J].材料保护,2023,56(1): 121-126,152.
- [5] Henryk K, Jacek M, Jaroslaw K. Development of bath chemical composition for batch hot-dip galvanizing—A review[J]. Mater, 2020, 13: 4168.
- [6] 徐娟,李波,秘雪.钢材热镀锌助镀剂的研究进展[J].化学工程与技术,2016,6(3): 71-77.
- [7] GB/T 2946—2018.氯化铵[S].
- [8] GB/T 601—2002.化学试剂,标准滴定溶液的制备[S].

赢创位于亚洲的蛋氨酸扩产项目顺利完工

赢创位于新加坡的蛋氨酸 MetAMINO®生产基地扩产项目目前已提前顺利完工。经过 2023 年第四季度及 2024 年第二季度的短暂停产,新加坡 MetAMINO®生产基地现已再度满负荷运转,并新增了 4 万 t/a 的产能,使总产能增至 34 万 t/a。

通过一系列工艺提升举措,赢创进一步优化了蛋氨酸生产线,将额外产生的蒸汽用于基地发电。

作为赢创在新加坡裕廊岛的合作伙伴之一,林德集团

设计、建造并运营了一座九兆瓦的碱性电解装置,这也是新加坡迄今安装的最大型号。该装置使赢创可使用绿氢生产蛋氨酸 MetAMINO®,体现了赢创对于可持续发展和减少环境足迹的承诺。

与扩产前相比,赢创在新加坡基地生产的蛋氨酸 MetAMINO®产品的碳足迹减少了 6%(范围 1+范围 2+范围 3)。

(方圆)