

# 胎圈钢丝镀层成分检测方法探讨

梁 艳, 吕 青, 陶爱梅, 汤建忠

(江苏兴达帘线股份有限公司, 江苏 兴化 225721)

**摘要:**胎圈钢丝镀层成分检测常用分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和X射线荧光光谱法。介绍3种检测方法的原理、检测流程、优缺点对比,并对不同方法进行差异性分析。结果表明,3种检测方法精度均有保证,方法之间不存在显著性差异。

**关键词:**胎圈钢丝;镀层;检测方法

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>9 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2018)04-0247-04

镀锡青铜胎圈钢丝因其良好的力学性能、工艺性能和粘合性能被广泛应用于子午线轮胎的金属骨架材料,而锡青铜镀层成分是影响其与橡胶粘合力的重要因素之一,被许多轮胎企业定为重要检测指标。原用标准YB/T 135—1998《镀铜钢丝镀层重量及其组分试验方法》中介绍了胎圈钢丝检测镀层的质量法和分光光度法,近年来还有很多采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法<sup>[1]</sup>,但是这些方法都需要先把镀层自钢丝褪镀后,分析褪镀后溶液中的质量来计算镀层成分,这些湿法检测在操作过程中步骤繁琐、使用试剂多、分析周期长,不能快速及时检测并反馈数据。而新颁布的GB/T 14450—2016《胎圈用钢丝》中表6增加了X射线荧光光谱法(附录B),并明示了具体的检测方法。

本工作对分光光度法、ICP法和X射线荧光光谱法的检测原理、检测流程和优缺点进行对比,并进行差异性分析。

## 1 胎圈钢丝镀层成分检测方法及其原理

### 1.1 分光光度法

**原理:**胎圈钢丝镀层用氨水和过氧化氢自钢丝上褪镀下来,在稀硫酸介质中,锡与苯基荧光酮、聚乙二醇辛基苯基醚形成三元配合物,用分光光度计于波长510 nm处测定锡吸光度。在pH值为8.5~9.3范围内,铜与双环己酮草酰二脘(BCO)

生成蓝色络合物,于波长600 nm处测定铜吸光度,用柠檬酸掩蔽铁、锡等。分别测量镀层中铜、锡元素的吸光度,采用标准曲线法,计算出铜、锡含量及镀层质量。

(1)样品制备:取适量钢丝准确称重(精确至0.1 mg),记为 $m_1$ ,放置适当容器内,加入20 mL氨水,然后逐滴加入过氧化氢1 mL,在不断摇动下浸褪待铜层完全溶解,用水冲洗3次,将褪镀下的溶液转入250 mL烧杯中,盖上表面皿,加热至溶液混浊<sup>[2]</sup>,冷却至室温。加入硫酸(体积比为1:1)2 mL,硝酸10滴,盖上表面皿,加热发烟,冷却后转移至100 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,此溶液为母液。

(2)工作曲线绘制:分别移取1 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锡标准溶液4 mL、铜标准溶液20 mL于1 000 mL容量瓶内,用0.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸稀释至刻度,摇匀待用。取此锡、铜标准溶液各0,1,2,3,4和5 mL于100 mL容量瓶中,分别与样品做同样处理,于510和600 nm处测锡和铜的吸光度,以含量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

(3)样品测量。(a)锡含量的测定:移取母液25 mL于100 mL容量瓶中,依次加入6 mL硫酸(5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、4 mL抗坏血酸(2  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、2 mL酒石酸溶液(100  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、2 mL草酸溶液(1.3  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、4 mL聚乙二醇辛基苯基醚溶液(质量分数为0.04)、4 mL苯基荧光酮溶液(0.3  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),以水稀释定容至刻度,摇匀。同时做空白参比,于510 nm处测定其吸光度,从工作曲线上查出相应的锡含量。(b)铜含量的测定:移取母液2 mL于100 mL容量瓶中,依

**作者简介:**梁艳(1980—),女,江苏兴化人,江苏兴达帘线股份有限公司工程师,主要从事实验室管理工作。

次加入2 mL柠檬酸(质量分数为0.25),5 mL氨水(体积比为1:1),20 mL BCO(质量分数为0.000 05),以蒸馏水稀释,定容至刻度,摇匀。放置10 min,同时做空白参比,于600 nm处测定吸光度,从工作曲线上查得铜含量。

计算结果如下:镀层中Sn(%)=锡质量/(锡质量+铜质量)×100%;镀层质量( $W, g \cdot kg^{-1}$ )=(锡质量+铜质量)/试样褪镀前质量。

## 1.2 ICP法

原理:当氩气通过等离子体火炬时,经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原子碰撞,形成原子、离子、电子的粒子混合气体,即等离子体。试样溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶,由载气带入等离子内,在高温和惰性氩气气氛中蒸发、原子化、激发和电离<sup>[3]</sup>。被测元素的原子或离子被激发时,电子在原子内不同能级跃迁,当由高能态向低能态跃迁时产生特征辐射,通过确定这种特征辐射的波长及其相对强度,可对元素进行定性或定量分析<sup>[3]</sup>。用硝酸从胎圈钢丝上褪下镀层,用ICP法同时测定溶液中的铜、锡的发射强度,采用标准曲线法,计算出铜、锡含量及镀层质量。

(1) 样品制备:取适量钢丝准确称重(精确至0.1 mg),记为 $m_1$ ,置于50 mL烧杯中,加15 mL硝酸(质量分数为0.65),不断摇动待铜层完全溶解,将溶液倒入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

(2) 工作曲线绘制:1 000  $\mu g \cdot mL^{-1}$ 铜标准溶液分别移取0,2,4,6和8 mL于100 mL容量瓶内待用;1 000  $\mu g \cdot mL^{-1}$ 锡标准溶液移取5 mL,于100 mL容量瓶内,用质量分数为0.05的硝酸定容至刻度,摇匀,吸取此溶液0,1,2,3和4 mL加入待用铜标准溶液的容量瓶中,加质量分数为0.05的硝酸

15 mL,用水定容至刻度,摇匀。在ICP上按仪器工作条件测定标准溶液,以铜、锡的浓度为横坐标,发射强度为纵坐标绘制工作曲线,计算相关因数,如果相关因数小于0.999则需要重新进行校正。

(3) 样品测量:将已制备好的样品,放在进样器中,按仪器工作条件测定发射强度,从标准曲线上查得铜、锡含量。

计算结果同分光光度法。

## 1.3 X射线荧光光谱法(干法)

原理:元素的原子受到高能辐射激发而引起内层电子的跃迁,同时发射出具有一定特征波长的X射线,根据测得谱线的波长和强度进行元素定性和定量分析<sup>[4]</sup>。由X射线管发射出的X射线(称为激发X射线或一次X射线)照射到试料,试料中的元素被激发而产生特征辐射(称为荧光X射线或二次X射线)<sup>[4]</sup>。衍射光束在与入射光束成 $2\theta$ 角的方向射出,并由位于该方向的探测器所接受,根据测得谱线的波长识别元素,而元素某一特定谱线的强度又与该元素在试料中的含量有关,从而可根据谱线强度求得其含量<sup>[4]</sup>。将胎圈钢丝剪成小段,整齐排列放入测试样品杯内,放入X射线荧光光谱仪中进行测试。通过测量试样中铜、锡元素特征X射线的强度,采用适当的方法进行校准与校正,检测出铜、锡量,计算出镀层成分。

(1) 样品制备:取一段胎圈钢丝(尽可能笔直)<sup>[5]</sup>,将胎圈钢丝剪成长约32 mm的小段,将剪短的钢丝整齐排列在粘有双面胶的膜板上,钢丝间不能有空隙,不可以交叉,直至膜板全部排满钢丝,称钢丝质量为 $m_1$ 。使用和样品一样的系列标准钢丝<sup>[5]</sup>,所取标样含量包含所测试样品的最低浓度和最高浓度,这些标准钢丝镀层结果已使用ICP法测试过。样品制备如图1所示。

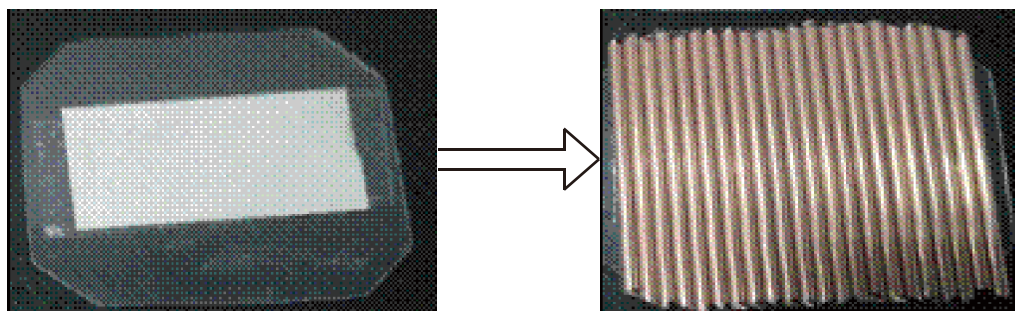


图1 样品制备示意

(2) 工作曲线绘制: 在应用程序中创建新方法, 选择样品的类型, 添加元素或化合物, 选择浓度最高的标样在优化条件中进行测量, 仪器自动给出适合的电压、电流、滤光片、介质、测量时间。在应用程序中输入标样名称和已知标样含量数据, 开始测量标样, 解谱及线性回归计算, 并在计算函数窗口添加计算公式, 建立锡青铜镀层的工作曲线。

(3) 样品测量: 按标准制备待测试样, 将已制备好的样品钢丝面朝下放入测试样品杯中, 盖上盖子, 选择已建立的工作曲线, 输入样品名称与钢丝质量, 选择位置号, 点击测量。测量结束后, 应用软件自动给出铜、锡含量及镀层质量结果。

2 胎圈钢丝镀层检测方法差异对比分析

为分析3种方法是否存在差异, 选用同一根胎圈钢丝采用不同方法分别检测进行对比, 检测结果见表1。

表1 3种方法对比数据统计

| 样品<br>序号 | ICP法                           |          | 荧光法 <sup>1)</sup>              |          | 分光光度法                          |          |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
|          | 镀层质量/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | Sn/<br>% | 镀层质量/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | Sn/<br>% | 镀层质量/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | Sn/<br>% |
| 1        | 0.419                          | 1.70     | 0.433                          | 1.69     | 0.418                          | 1.65     |
| 2        | 0.433                          | 1.75     | 0.431                          | 1.76     | 0.416                          | 1.68     |
| 3        | 0.429                          | 1.69     | 0.414                          | 1.74     | 0.415                          | 1.79     |
| 4        | 0.428                          | 1.74     | 0.418                          | 1.72     | 0.427                          | 1.66     |
| 5        | 0.429                          | 1.70     | 0.422                          | 1.67     | 0.423                          | 1.67     |
| 6        | 0.417                          | 1.76     | 0.422                          | 1.68     | 0.433                          | 1.72     |

注: 1) 荧光法为X射线荧光光谱法简称。

为具体分析3种方法检测镀层质量和锡含量是否存在方法显著差异, 分别进行差异分析-F检验、t检验, 结果见表2和3。

通过对比数据进行F检验、t检验差异性分析, 结果表明3种检测方法精度均有保证, 方法之间不存在显著性差异。

3 不同检测方法优缺点对比

对3种检测方法的实用性进行比较, 结果见表4。3种方法都各自存在优缺点。

表2 用3种方法进行镀层质量检测差异分析

| 项 目                   | ICP法                            | 荧光法                | 分光光度法 | 荧光法                             | ICP法                            | 分光光度法                |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 平均值                   | 0.426                           | 0.423              | 0.422 | 0.423                           | 0.426                           | 0.422                |
| 标准偏差                  | 0.006                           | 0.008              | 0.007 | 0.008                           | 0.006                           | 0.007                |
| F检验                   |                                 | 1.42               |       | 0.87                            |                                 | 0.81                 |
| 置信度95%时F <sub>表</sub> |                                 | 5.05               |       | 5.05                            |                                 | 5.05                 |
| F检验结果                 | F <sub>计算</sub> <F <sub>表</sub> | ICP法与荧光法无<br>明显性差异 |       | F <sub>计算</sub> <F <sub>表</sub> | F <sub>计算</sub> <F <sub>表</sub> | 分光光度法与荧光<br>法无明显性差异  |
| 合并标准偏差                |                                 | 0.006 5            |       | 0.006 7                         |                                 | 0.006 4              |
| t检验                   |                                 | 1.22               |       | 0.53                            |                                 | 1.79                 |
| 置信度95%时t <sub>表</sub> |                                 | 2.23               |       | 2.23                            |                                 | 2.23                 |
| t检验结果                 | t <sub>计算</sub> <t <sub>表</sub> | ICP法与荧光法无<br>显著性差异 |       | t <sub>计算</sub> <t <sub>表</sub> | t <sub>计算</sub> <t <sub>表</sub> | 分光光度法与ICP法<br>无显著性差异 |

表3 用3种方法进行Sn检测差异分析

| 项 目                   | ICP法                            | 荧光法                | 分光光度法 | 荧光法                             | ICP法                            | 分光光度法                |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 平均值                   | 1.723                           | 1.710              | 1.695 | 1.710                           | 1.723                           | 1.695                |
| 标准偏差                  | 0.030                           | 0.036              | 0.052 | 0.036                           | 0.030                           | 0.052                |
| F检验                   |                                 | 1.41               |       | 2.15                            |                                 | 0.33                 |
| 置信度95%时F <sub>表</sub> |                                 | 5.05               |       | 5.05                            |                                 | 5.05                 |
| F检验结果                 | F <sub>计算</sub> <F <sub>表</sub> | ICP法与荧光法无<br>明显性差异 |       | F <sub>计算</sub> <F <sub>表</sub> | F <sub>计算</sub> <F <sub>表</sub> | 分光光度法与荧光<br>法无明显性差异  |
| 合并标准偏差                |                                 | 0.030 9            |       | 0.041 7                         |                                 | 0.041 5              |
| t检验                   |                                 | 1.29               |       | 1.08                            |                                 | 2.05                 |
| 置信度95%时t <sub>表</sub> |                                 | 2.23               |       | 2.23                            |                                 | 2.23                 |
| t检验结果                 | t <sub>计算</sub> <t <sub>表</sub> | ICP法与荧光法无<br>显著性差异 |       | t <sub>计算</sub> <t <sub>表</sub> | t <sub>计算</sub> <t <sub>表</sub> | 分光光度法与ICP法<br>无显著性差异 |

表4 3种检测方法优缺点比较

| 项 目   | 分光光度法                                                                                     | ICP法                                              | X射线荧光光谱法                                      |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 制样    | 镀层褪镀后经酸化发烟,定容待测                                                                           | 镀层褪镀后,定容待测                                        | 将剪短的钢丝排列膜板上,待测                                |
| 工作曲线  | 铜、锡曲线分别绘制,每批样品<br>检测前绘制                                                                   | 铜、锡曲线同时绘制,每批样品<br>检测前绘制                           | 铜、锡曲线同时绘制,应用程序建立后,<br>可重复使用,必须使用相似标样校准        |
| 消耗辅材  | 锡/铜标准溶液、氨水、双氧水、硫酸、硝酸、<br>抗坏血酸、酒石酸、草酸、聚乙二醇辛基苯<br>基醚、无水乙醇、苯基荧光酮、锡铜标准、<br>铜标准液、柠檬酸、二环己酮草酰双脒等 | 硝酸、铜/锡标准溶液、高纯氩气等                                  | 样品膜板,双面胶                                      |
| 自动化程度 | 手动比色分别测定出铜、锡吸光度,通过计<br>算得到镀层质量                                                            | 置于仪器自动进样器上,同时检测出铜<br>和锌的含量,通过计算得到镀层质<br>量,适用于批量样品 | 置于仪器样品盘上,同时检测出铜和锡<br>的含量,自动计算得出结果,适用于<br>批量样品 |
| 检测成本  | 仪器经济,但人工耗时高、消耗试剂多                                                                         | 仪器一次投入成本高,消耗氩气,仪器<br>检测成本高                        | 仪器一次投入成本高                                     |
| 过程影响  | 显色剂放置受时间、温度影响发生变化                                                                         | 仪器发生漂移                                            | —                                             |
| 检测效率  | 较低                                                                                        | 中                                                 | 高                                             |

分光光度法在操作过程中步骤繁琐、使用试剂种类多、分析周期长、部分试剂保存期限短,但其设备简单,检测成本经济,企业易于接受。

ICP法具有灵敏度较高、检出限低、精密度高、线性范围宽、基体干扰少等<sup>[1]</sup>优点,但由于对仪器要求更高,检测费用更加昂贵,同时因仪器开机过程较长,不适用于单一样品检测,可集中批量检测。

X射线荧光光谱法在标准曲线建立后能重复使用,检测过程中无需使用任何化学试剂,消耗耗材少,从制备样品至检测分析时间短,能快速及时检测并反馈数据,适合工厂日常检测。

4 结 论

(1) 目前胎圈钢丝镀层检测主要采用方法有分光光度法、ICP法和X射线荧光光谱法,通过对比

数据进行F检验、t检验差异性分析,结果表明3种检测方法的精度均有保证,方法之间不存在显著性差异。

(2) 不同方法检测胎圈钢丝镀层在操作过程、检测效率、检测成本上各有其优缺点,企业可根据实际情况选择适合的检测方法进行镀层成分分析。

参考文献:

[1] 曹瑞. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定胎圈钢丝镀层中Sn的含量[J]. 金属制品, 2011 (2): 72-76.  
[2] YB/T 135—1998, 镀铜钢丝镀层重量及其组分试验方法[S].  
[3] GB/T 23942—2009, 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则[S].  
[4] GB/T 16597—1996, 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则[S].  
[5] GB/T 14550—2016, 胎圈用钢丝[S].

收稿日期: 2017-10-30

佳通轮胎赢得美国沃尔玛制造奖

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2018年2月5日报道:

佳通轮胎(美国)公司因其强烈承诺生产美国品牌轮胎而获得沃尔玛商业公司的美国制造奖。

佳通位于南卡罗莱纳州切斯特郡的新工厂已经开始为美国市场生产轿车和轻型载重轮胎。预计该工厂将雇用1 700人。

佳通轮胎被世界上最大的零售商认可,并在数千家沃尔玛供应商面前荣获2017年度大奖。该奖项在2018年1月31日举行的沃尔玛供应商成长

论坛上被授予佳通。

佳通轮胎集团的总部位于新加坡,自1951年以来一直从事轮胎业务。佳通拥有8个制造厂,生产范围广泛的轮胎产品,在全球超过130个国家和地区服务于主要汽车制造商、汽车服务网点、轮胎经销商和消费者。佳通轮胎(美国)公司位于加利福尼亚州Rancho Cucamonga,是在北美地区从事销售、营销和分销的公司。其在美国和加拿大通过国内零售商、独立零售商和分销商等营销和出售的品牌包括GT子午线轮胎、Primewell和Dextero轮胎,产品适用于高性能车辆、轿车、SUV、轻型载重汽车和中型载重汽车。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)