

盐浴复合热处理氰酸根顺序注射研究和测定

武新^{1,2}, 李光林^{1*}, 温志渝³

1. 西南大学工程技术学院, 重庆 400715
2. 重庆电子工程职业学院, 重庆 401331
3. 重庆大学微系统研究中心, 重庆 400044

摘要 一种新的金属表面改性(quench-polish-quench, QPQ)盐浴复合热处理技术能大幅度提高金属表面的耐磨性和抗蚀性。氮化盐中氰酸根离子(CNO⁻)的含量是QPQ工艺质量控制的重要参数。研究采用分光光度和顺序注射法对氰酸根离子(CNO⁻)含量进行定量分析。研究了将CNO⁻离子通过高温高压定量转化成铵根离子(NH₄⁺),再依据水杨酸分光光度法,通过对NH₄⁺的测定,间接实现氰酸根离子含量的检测,选取697 nm为定量分析谱线,实验结果表明检测的线性范围0.02~0.6 mg·kg⁻¹,最低检出限为0.018 mg·kg⁻¹,基于顺序注射法实现QPQ工艺中CNO⁻含量全自动原位检测。测量均值相对误差和相对标准方差分别为1.31%和0.92%,测定结果满足要求,精确度高和重复性好,优于传统化学滴定法,为盐浴复合热处理技术中氮化盐氰酸根的全自动原位测定仪器开发提供了理论和技术支持。

关键词 分光光度法; 顺序注射; 氰酸根; 原位检测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)06-1824-05

引言

金属表面改性(quench-polish-quench, QPQ)盐浴复合热处理技术^[1]是一种新的金属表面强化改性技术。金属在两种不同性质的高温熔融盐浴中作复合处理,以使多种元素同时渗入金属表面,形成氧化膜、化合物层、扩散层组成的复合渗层,以使金属表面得到强化改性,同时又可以大幅度提高金属表面的耐磨性、抗蚀性。氮化盐成分含量是影响该工艺质量的关键技术控制参数。氮化盐主要成分为:氰酸盐、氰化盐和铁离子,其中,氰酸盐的含量(以氰酸根CNO⁻计)是影响表面化合物深度和表面硬度的主要因素,直接影响工件表面处理质量。因此,对氰酸根CNO⁻的精确检测是QPQ工艺质量控制的重要依据^[2]。

目前,QPQ工艺中对同一批次的氮化盐只取样检测一次氰酸根浓度,采用传统的化学滴定法,先用硫酸将氰酸根转化成氨氮,然后用甲醛定氮法^[3-4]滴定氨氮的浓度,以此推算氰酸根浓度。该检测方法误差大、速度慢、无法进行在线原位检测,且需要具有化学专业知识背景的人进行操作。本工作基于顺序注射^[5-6]和分光光度法^[7]研究氰酸根全自动

定量检测实验装置和方法,对氮化盐样品自动高温高压转化、自动加入显色试剂、自动完成测量,可实现对QPQ工艺氮化盐氰酸根在线原位测定。与传统的滴定测量方法比较,测量结果精度高、速度快,测量过程全自动化,无需人工干预;可实时获取控制氰酸根浓度,有利于提高QPQ工艺的质量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用分光光度和顺序注射法氰酸根CNO⁻的定量检测实验装置如图1所示,由意大利VICI公司的SC系列12位选向阀、国内保定兰格公司的MSP1-C2注射泵、1500 mL烧杯1个、1000 mL烧杯数个、自制30 mL高温高压转化池1个、自制10 mL样品检测池1个、697 nm LED光源、美国Marktech公司的MTD5010W光电二极管和控制采集电路构成。

实验所用试剂:10%稀硫酸、1 mol·L⁻¹的NaOH碱液、显色反应试剂1水杨酸盐和试剂2次氯酸离子;样品采用氰酸钾(KCNO)溶液,分为7个样品浓度,2[#]—4[#],6[#],7[#]为建标样品,1[#]和5[#]为测试样品;8[#]为十堰东风液压公

收稿日期:2017-06-27,修订日期:2017-11-02

基金项目:国家自然科学基金国家重大科研仪器研制项目(61327002)资助

作者简介:武新,1985年生,西南大学工程技术学院博士研究生 e-mail: 359287697@qq.com

*通讯联系人 e-mail: liguanglin@swu.edu.cn

司提供的 QPQ 氰化盐样品，其氰酸根浓度为 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，如表 1 所示。

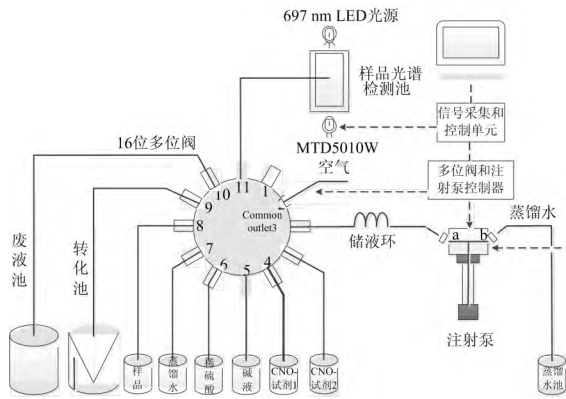


图 1 顺序注射实验装置结构

Fig 1 The structure of sequential injection experiment setup

表 1 不同浓度的氰酸根 CNO^- 样品

Table 1 The CNO^- samples with different concentration

样品编号	浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	样品编号	浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1#	0.1	5#	0.45
2#	0.2	6#	0.5
3#	0.3	7#	0.6
4#	0.4	8#	0.35

1.2 顺序注射采样系统

为了提高检测的准确度，顺序注射采样系统具有以下特征：恒定流速，保证抽样体积的准确性，避免样品溶液、试剂溶液和缓冲溶液在流路中的交叉污染。系统采用一个精确注射泵、一个智能化的 12 位选向阀和采样控制器，如图 1 所示。注射泵主要用于抽取注射样品和试剂溶液，以及冲洗流路管道；能连续、恒定和高精度采样，降低系统误差。12 位选向阀能快速相互切换样品通道、试剂通道、空气通道、废液通道和注射通道，缩短检测时间。12 位多向阀中设置一个空气通道 (2#)，1 个样品池通道 (11#)，1 个转化池通道 (9#)，一个废液池通道 (10#)，一个注射泵通道 (公共通道 CO)，其余通道为样品溶液和试剂溶液通道。

采样系统采用空气隔离法 (如图 2 所示) 精确抽取容量，控制器控制着 12 位多向阀在各个通道之间转换，使用注射泵抽取样品和空气段到储液环，然后通过样品池通道将样品注入到检测样品池中，空气和多余的样品注入进废液池。

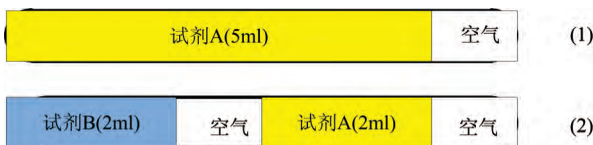


图 2 流路原理示意图

Fig 2 The diagram of flow principle

1.3 实验流程

氰酸根 CNO^- 定量检测采用间接检测方法，先通过化学

方法把氰酸根 CNO^- 转变为铵离子 NH_4^+ [如式 (1) 所示]，再依据标准 GB7481—1987：《水质铵的测定》水杨酸分光光度法，通过对铵离子的测定，检测特征波长为 697 nm，间接实现对氰酸根含量的检测。



氰酸根 CNO^- 浓度测量流程为：

(1) 人工制备样品 QPQ 氰化盐溶液 1 000 mL，于烧杯中；

(2) 在封闭圆锥形转化池里，实现 QPQ 氰化盐溶液样品转化和定容；

① 利用多向阀和注射泵向封闭的 30 mL 圆锥形转化池注入 2.0 mL 的盐溶液 + 2.0 mL 稀硫酸 (浓度为 10%)；

② 水浴加热圆锥形转化池，加热温度 100 °C，时间 5 min；在封闭圆锥形转化池内实现高温高压环境，实现盐样品中氰酸根 CNO^- 转化为铵根 NH_4^+ ；

③ 转化完成后，利用循环水将圆锥形转化池温度冷却至室温；

④ 利用多向阀和注射泵向封闭的圆锥形转化池抽掉 3.6 mL 溶液，剩余 0.4 mL；

⑤ 利用多向阀和注射泵向封闭的圆锥形转化池注入 0.875 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 碱液，调 pH 值至 7~8；

⑥ 利用多向阀和注射泵向封闭的圆锥形转化池注入蒸馏水定容，定容至 25 mL。

(3) 样品显色反应和检测 (在样品检测池-比色皿中)；

① 利用多向阀和注射泵从封闭的圆锥形转化池取出 4 mL 的溶液注入到比色皿中；

② 利用多向阀和注射泵向比色皿注入 1 mL 试剂 1 水杨酸盐；

③ 利用多向阀和注射泵向比色皿注入 1 mL 试剂 2 氯酸离子 2 次；

④ 在水浴恒温 50 °C 的环境下搅拌 3 min，静置 2 min 后进行吸光度检测。

2 结果与讨论

2.1 抽样准确度和重复性

实验方法：以去离子水模拟样品和试剂，由于去离子水常温下的密度 ($0.9998 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 非常接近 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，因此采用电子天平 (精度 0.1 mg) 称量所抽取去离子水的质量验证抽取样品或试剂体积的准确度和重复性。

多次抽取 1 mL 去离子水实验数据如表 2 所示，可以得到各次测量与理论值 (期望值) 的相对误差的绝对值小于 0.5% (包括测量均值的偏差为 -0.08%)，证明该自动采样系统流路具有很高的抽样精度。其次，相对均值的偏差呈现出非常标准的随机性，方差为 0.204%，精密性很高，同时相对标准偏差 RSD 为 0.228%，证明流路系统体积抽取量具有很高的重复性。

2.2 温度准确性

恒定温度是样品显色反应最重要的条件之一，样品检测池采用空气浴恒温方案，使用加热管和帕尔贴 TEC 加热，

PID 控制器参数设置分别为 $P=24$, $I=128$, $D=68$, 恒温目标温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用量程 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、分辨率为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水银温度计每隔 30 s 记录一次样品检测池比色皿内样品溶液的温度数据, 如图 3 所示。由数据可知, 前 150 s 升温速度很快, 采用的是加热管加热; 150 s 后, 加热管停止工作, 使用帕尔贴保证温度恒定, 在 270 s 时温度达到设计要求的 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温度稳定后的准确度 $\leq \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温度波动 $\leq 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 顺序注射采样系统抽取精确度测试数据

Table 2 The test data of sampling by the sequential injection system

数据处理	测量次数					平均值
	1	2	3	4	5	
各次测量值	0.998	1.003	0.999	0.997	0.999	0.999 2
相对期望值误差	-0.2%	0.3%	-0.1%	-0.3%	-0.1%	-0.08%
相对均值误差	-0.12%	0.38%	-0.02%	-0.22%	-0.02%	
精度分析	平均值: 0.999 2; 标准方差: 0.204%; 相对标准偏差 (RSD): 0.228%; 测试结果: $0.999\ 2 \pm 3 \times 0.002\ 04$					

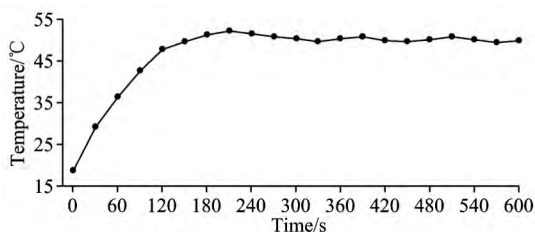


图 3 温度控制实验数据

Fig 3 The experimental data of thermal control

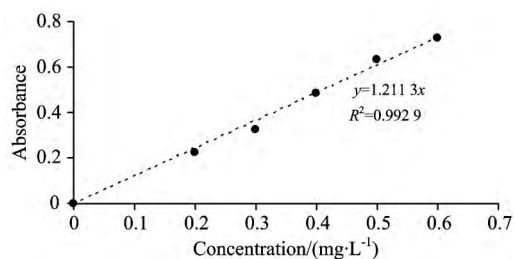
2.3 定量检测精确度和重复性

为降低高温高压转化带来的 CNO^- 定量检测的系统误差, 实验采用 KCNO 标准浓度溶液为建标样品, 测量出 2[#]—4[#], 6[#], 7[#] 样品 697 nm 处的吸光度(如表 3 所示), 基于朗伯比尔定律原理, 最小二乘法^[8]建立线性拟合曲线(如图 4 所示), 计算出样品 CNO^- 浓度。由图 4 可知, 拟合曲线相关性 R^2 为 $0.992\ 9$, 线性度非常好, 满足测试要求。

表 3 建标样品的吸光度

Table 3 The absorbance of sample

样品号	浓度	吸光度	样品号	浓度	吸光度
空白	0	0.070 8	4 [#]	0.4	0.555 0
2 [#]	0.2	0.294 5	6 [#]	0.5	0.702 1
3 [#]	0.3	0.394 3	7 [#]	0.6	0.802 6

图 4 CNO^- 建标拟合曲线Fig 4 The fitted curve of CNO^-

系统分 5 次测试 1[#], 5[#] 和 8[#] 样品, 所测数据如表 4 所示, 均值相对误差分别为 2.2% , 1.24% 和 1.31% , 相对标准方差分别为 0.38% , 0.75% 和 0.92% , 说明测试结果的精确度高和重复性好, 满足测试要求。

表 4 预测样品测试数据

Table 4 The measuring data of concentration of sample

样品	测试次数浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					真实浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	均值相对 误差/%	相对标准 方差/%
	1	2	3	4	5				
1 [#]	0.102	0.107	0.098	0.105	0.099	0.1	0.102 2	2.2	0.38
5 [#]	0.445	0.455	0.46	0.453	0.465	0.45	0.455 6	1.24	0.75
8 [#]	0.335	0.356	0.353	0.345	0.338	0.35	0.345 4	1.31	0.92

2.4 最低检出限

由氰酸根 CNO^- 的拟合曲线可以计算出该实验装置测量氰酸根 CNO^- 离子浓度的最低检出限^[9] LOD(limit of detection), 其公式为

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \times \text{SD}}{\text{Slope}} \quad (2)$$

其中, SD 为样本的标准偏差, Slope 为拟合曲线的斜率。由此计算出氰酸根 CNO^- 离子的最低检出限 LOD 为 $0.018\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.5 对比测试

所设计的氰酸根 CNO^- 离子测定实验装置与传统化学滴定法对比测试氰酸根 CNO^- 离子浓度, 采用 1[#], 5[#] 样品和十堰东风公司提供的 8[#] 样品, 连续测试 5 次, 所测数据如表 5 所示。由数据可知, 本工作设计的顺序注射光度法测试结果优于传统的化学滴定法, 其中顺序注射光度法测试的 8[#] 样品的均值相对误差和相对标准方差分别为 1.31% 和 0.92% , 满足现场测试要求。

表5 1[#], 5[#]和8[#]样品氰酸根浓度对比测量数据(mg·L⁻¹)
Table 5 The comparative measuring data of CNO⁻ of QPQ (mg·L⁻¹)

样品	方法	测量次数					真实值	均值	均值相对误差/%	RSD/%
		1	2	3	4	5				
1 [#]	传统法	0.103	0.092	0.089	0.093	0.087	0.1	0.0928	7.2	0.62
	顺序注射光度法	0.102	0.107	0.098	0.105	0.099	0.1	0.1022	2.2	0.38
5 [#]	传统法	0.44	0.456	0.432	0.443	0.430	0.45	0.4402	2.10	1.04
	顺序注射光度法	0.445	0.455	0.46	0.453	0.465	0.45	0.4556	1.24	0.75
8 [#]	传统法	0.322	0.359	0.365	0.325	0.320	0.35	0.3382	3.37	2.19
	顺序注射光度法	0.335	0.356	0.353	0.345	0.338	0.35	0.3454	1.31	0.92

3 结论

顺序注射和分光光度法,研究了盐浴复合热处理技术QPQ氰酸根CNO⁻离子含量的在线原位测量方法和实验。在高温高压下,将QPQ氮化盐中的CNO⁻离子定量转化为NH₄⁺离子,再采用《水质铵的测定》水杨酸分光光度法测定

NH₄⁺离子含量,进而计算出CNO⁻离子浓度。12位多向阀、注射泵和自制高温高压圆锥形转化池的使用,保证了整个测试过程自动化和精确化。论文所搭建测定CNO⁻离子实验装置对8[#]样品测量的均值相对误差和相对标准方差分别为1.31%和0.92%,测量精度高,重复性好,满足在线原位测试要求,为QPQ工艺的质量提供了强有力的技术保障。

References

- [1] DENG Yong-jiu, ZHOU Xin-miao, QI Biao, et al(邓永玖,周鑫淼,祁标,等). Heat Treatment of Metals(金属热处理), 2015, 40(5): 44.
- [2] CAI Wei, WEI Guo-fang, MENG Fan-na, et al(蔡伟,魏国方,孟凡娜,等). Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报), 2013, 34(1): 153.
- [3] XU Wei, NIE Si-ping, LI Jun, et al(徐伟,聂四平,李军,等). Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)(理化检验(化学分册)), 2015, 51(1): 31.
- [4] TAN Yong-sheng, CHEN Yi-chao, GAO Feng(谭永生,陈益超,高峰). China's Manganese Industry(中国锰业), 2013, (4): 51.
- [5] Zhan Shuyue, Wang Xiaoping, Luo Zhaofeng, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 153: 427.
- [6] Lin Kunning, Ma Jian, Yuan Dongxing, et al. Talanta, 2017, 167: 166.
- [7] DENG Xiao-yan, LI Jia-yu, TAN Ke-jun(邓小燕,李佳渝,谭克俊). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2014, (4): 542.
- [8] CAO Hui, LI Yao-jiang, ZHOU Yan, et al(曹晖,李耀江,周延,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2014, 34(11): 3066.
- [9] XIANG Lei, ZHENG Mei-jie, WANG Xiong-ke, et al(向垒,郑美洁,王雄科,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2014, (10): 1459.

Study and Determination the Concentration of CNO-Ion of the QPQ with the Sequential Injection Spectrophotometric Method

WU Xin^{1, 2}, LI Guang-lin^{1*}, WEN Zhi-yu³

1. College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

2. Chongqing College of Electronic Engineering, Chongqing 401331, China

3. Micro System Research Center, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract Anew technology of metal surface modification-QPQ (Quench-Polish-Quench) Salt bath compound heat treatment technology can improve the abrasability and anticorrosion of metal surface. The CNO-ion plays a very important role in the quality control of QPQ technology. A sequential injection spectrophotometric method is proposed for the determination of CNO-ion. In addition, the indirect detection method of converting CNO-ion into ammonium ion (NH_4^+) in the condition of high temperature and high pressure is studied; a 697 nm line is selected as the characteristic wavelength. The measuring range of this experiment setup is $0.02 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the limit of detection (LOD) is $0.018 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Based on the sequential injection, the setup can completely automatic on-situ test the concentration of CNO-ion in the quench-polish-quench (techniques for heat treatment of salt bath) process. Measure mean relative error and relative standard variance is 1.31%, 0.92% respectively. Compared with the traditional standard measurement method, a high precision and good repeatability result meets the requirements, which provides theoretical and technical support for the development of the fully automatic in-situ measurement instrument for the treatment of the salt bath compound heat treatment technology.

Keywords Spectrophotometric; Sequential injection; CNO^- ; On-situ detection

(Received Jun. 27, 2017; accepted Nov. 2, 2017)

* Corresponding author