

# 定量加酸 - 非线性拟合法快速测定中性脱脂剂浓度

李绍文\*, 张砚博, 刘一凡

(中铝洛阳铜加工有限公司, 洛阳 471039)

**摘要: 目的** 建立定量加酸 - 非线性拟合测定中性脱脂剂浓度的快速检测方法, 解决滴定法和重量法在准确度和检测效率上不足的问题。**方法** 采用脱脂剂原液配制成不同浓度的工作曲线溶液, 在其中加入定量的酸后测定其 pH 值, 将测得的 pH 值与脱脂剂浓度采用非线性拟合得出关系函数, 进而利用该函数计算得到现场脱脂液中的脱脂剂浓度。对酸的加入量、曲线拟合方式和拟合阶数进行探索并得出最佳试验条件。**结果** 将该方法用于中性脱脂剂浓度的快速测定, 测定结果相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 为 0.85%~1.17%, 回收率在 98.52%~103.34% 之间。**结论** 本研究提出的新方法准确可靠、简便快速, 克服了传统滴定法和重量法方法的不足, 可以有效指导中性脱脂剂的应用, 进而提高金属材料的表面质量。

**关键词:** 脱脂剂; 中性; 浓度; 非线性拟合; 快速测定

## Quantitative acid addition nonlinear fitting method for rapid determination of neutral degreaser concentration

LI Shao-Wen\*, ZHANG Yan-Bo, LIU Yi-Fan

(Chinalco Luoyang Copper Co., Ltd., Luoyang 471039, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid method for the determination of neutral degreaser concentration by quantitative acid addition and nonlinear fitting, and to solve the problem of titration method and weighing method lack of accuracy and detection efficiency. **Methods** Prepare the working curve solutions of different concentrations by using the degreaser original solution, and measure the pH value after adding a quantitative amount of acid. The relationship function between the pH value and the concentration of degreaser is obtained by non-linear fitting, and then the concentration in the production sites degreasing solution is calculated by the function. Explore the amount of acid added, curve fitting method, and fitting order, and determine the optimal experimental conditions. **Results** The method was applied to the rapid determination of neutral degreaser concentration, with a relative standard deviation (RSD) of 0.85% to 1.17% and a recovery rate between 98.52% to 103.34%. **Conclusion** The new method proposed in this study is accurate, reliable, simple and rapid. And overcomes the shortcomings of traditional titration and gravimetric methods, it can effectively guide the application of neutral degreaser and improve the surface quality of metal materials.

**KEY WORDS:** degreaser; neutral; concentration; nonlinear fitting; rapid determination

\* 通信作者: 李绍文, 工程师, 化学分析室主任, 研究方向: 金属材料及其工艺介质、矿冶产品化学分析。E-mail: lsw1019@qq.com

\*Corresponding author: LI Shao-Wen, Engineer, Director of Chemical Analysis Laboratory, Chinalco Luoyang Copper Co., Ltd., Luoyang 471039, China. E-mail: lsw1019@qq.com

## 0 引言

在一些高要求的金属材料脱脂工艺中,为去除表面油污,同时避免酸性或碱性环境引起的金属表面腐蚀,通常采用适当浓度的中性脱脂剂进行清洗<sup>[1]</sup>。这类脱脂剂由多种表面活性剂,渗透剂和缓蚀剂复合而成,pH值在7~8左右,目前广泛应用于高精度铜及铜合金带材生产工艺中<sup>[2]</sup>。脱脂剂在使用过程中有效成分会随生产不断损耗,因此需要向脱脂槽中补充原液以保证脱脂槽内脱脂液浓度在合理的预设范围内,否则会直接影响脱脂效果,影响产品表面质量<sup>[3-4]</sup>。目前常用的脱脂剂浓度检测方法有烘干称重法和滴定法,但这两种方法均有较大的局限性。烘干称重法检测周期较长,且由于脱脂液使用过程中会混有较多的油分、灰分及金属离子等干扰因素,导致检测结果往往偏高,准确度较低。滴定法一般采用盐酸或硫酸标准溶液,滴定消耗脱脂液中的碱性成分,多应用于碱性脱脂剂中。段清国等<sup>[5]</sup>研究了自动电位滴定法测定强碱性金属脱脂剂中氢氧化钠含量的方法,该类脱脂剂pH值在14以上。对于中性脱脂剂,滴定法由于消耗标准溶液的体积较小,检测误差往往较大,同时滴定法还要求操作人员具备一定的素养和操作经验。郭庭驿<sup>[6]</sup>、郭强等<sup>[7]</sup>和魏飞等<sup>[8]</sup>分别公布了一种脱脂剂浓度滴定装置和脱脂剂浓度的在线检测方法,但其基本原理均为滴定法,且需要使用专用设备,成本较高。

在一些生产和实验中,不同变量之间很多时候并不存在线性关系,而是以非线性的关系呈现出来,此时非线性拟合成为一种重要的数据处理分析方法<sup>[9]</sup>。艾自胜等<sup>[10]</sup>、汤在祥等<sup>[11]</sup>分别研究了使用Excel进行非线性拟合的方法及其应用。非线性拟合技术在一些检测方法中也得到了应用,孙兰君等<sup>[12]</sup>研究了采用拉曼光谱非线性数学模型定量分析乙醇溶液浓度的检测方法;王燕<sup>[13]</sup>研究了离子选择电极非线性拟合测定水中氟离子含量方法;张颖等<sup>[14]</sup>利用非线性拟合显著提高了原子吸收光谱标准曲线拟合的准确度。

本文在前人研究的基础上建立了一种快速准确的检测方法,利用中性脱脂剂能消耗酸的特性,在试液中定量加入酸后测定pH值,将pH值与脱脂剂浓度采用非线性多项式拟合得出两者的关系函数,进而利用该关系函数计算得到现场脱脂液中的脱脂剂浓度。本工作对该方法的酸加入量、工作曲线拟合条件及干扰情况进行了分析,对方法的精密度和正确度进行了评价。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

盐酸溶液,0.10 mol/L;脱脂剂原液(NC-500型,大连光达清洁剂有限公司);pH计(雷磁PHS-3E型,上海精密科学仪器有限公司),精度0.01,带自动温度校正功能;可调式移液

枪(TopPette型,大龙兴创实验仪器(北京)股份公司),量程1000 μL和5000 μL。

### 1.2 试验步骤

#### 1.2.1 工作曲线的制作

分别吸取0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00,3.50,4.00 mL脱脂剂原液于8个100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此工作曲线溶液的浓度(体积分数)分别为0.50%,1.00%,1.50%,2.00%,2.50%,3.00%,3.50%,4.00%。在上述8个容量瓶中各加入0.10 mol/L盐酸溶液3.00 mL,混匀后分别测定其pH值(见表1)。以pH值为横坐标,浓度为纵坐标,用Excel进行3阶或4阶多项式拟合,得出工作曲线及两者的关系函数,图1中为3阶拟合曲线。

表1 加酸后工作曲线溶液 pH 值

Table 1 pH value of the working curve solution after adding acid

| 脱脂剂浓度 (%) | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 | 3.00 | 3.50 | 4.00 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 加酸后 pH 值  | 2.75 | 3.04 | 3.59 | 4.25 | 4.79 | 5.08 | 5.36 | 5.56 |

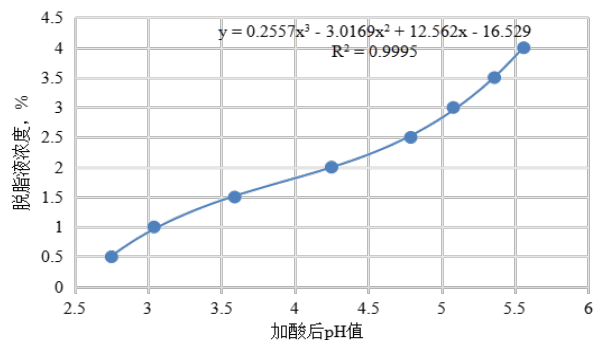


图1 工作曲线

Fig.1 Working curve

#### 1.2.2 样品测定

在生产现场脱脂槽中取脱脂液试样于100 mL容量瓶中至刻度线,用移液枪加入3.00 mL 0.10 mol/L盐酸溶液,混匀后测定其pH值,将测得的pH值代入拟合得出的关系函数中,用Excel或其他计算工具快速计算得到样品中脱脂剂的浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 酸加入量

通过加入过量的酸与脱脂剂中的有效成分反应,测定剩余的酸量可以反映出脱脂液中有效成分含量的高低,即脱脂剂浓度的高低。酸的加入量非常关键,既要保证脱脂液中有有效成分能反应完全,又要控制剩余的酸量在合适的范围内,使工作曲线有足够的精度。本工作通过预设工作曲线中点的方法来确定合适的酸加入量。

在生产过程中,厂家推荐该型号脱脂剂的工作浓度控制在

1.00%~3.00%。因此以浓度为纵轴,中点预设设为 2.00%。随着剩余的酸量的增大, pH 在小于 2.5 后变化缓慢;在脱脂剂浓度较大,剩余的酸量较少时, pH 大于 5.5 后变化缓慢。因此以 pH 为横轴,中点预设设为 pH 为 4。经测试,将 2.00% 的脱脂液 pH 调整为 4 附近,需消耗约 0.30 mmol 的盐酸,因此本方法确定定量加入 0.10 mol/L 的盐酸体积为 3.00 mL。

## 2.2 拟合方式

对欲拟合的参数 pH 值和脱脂剂浓度进行分析,由于 pH 值

为氢离子浓度的负对数,两种变量之间的关系显然是非线性的,因此采用线性拟合是不适用的,应考虑进行非线性拟合。在常用的非线性拟合方法中,多项式拟合具备精度高、模型简单、可以灵活地拟合各种形状的曲线等优点,在化学分析领域已得到了一定的应用<sup>[15]</sup>。通过对表 1 中数据分别进行线性、指数函数、幂函数、对数函数以及多项式拟合(结果见表 2),结果表明二阶以上的多项式拟合具备最佳的相关系数,因此选择采用多项式拟合。

表 2 不同方式的拟合结果

Table 2 Fitting Results of Different Methods

| 拟合方式    | 拟合函数   | 相关系数 $r$ |
|---------|--|----------|
| 线性拟合    | $y = 1.1258x - 2.5938$                         | 0.9862   |
| 指数函数拟合  | $y = 0.1222e^{0.6355x}$                        | 0.9692   |
| 幂函数拟合   | $y = 0.047x^{2.582}$                           | 0.9810   |
| 对数函数拟合  | $y = 4.4628\ln(x) - 4.1289$                    | 0.9738   |
| 二阶多项式拟合 | $y = 0.1866x^2 - 0.4254x + 0.4377$             | 0.9928   |
| 三阶多项式拟合 | $y = 0.2557x^3 - 3.0169x^2 + 12.562x - 16.529$ | 0.9997   |

## 2.3 拟合阶数

在多项式拟合中,拟合阶数对拟合效果的影响是十分显著的。选择合适的拟合阶数,可以使拟合曲线更好地逼近原始数据,但过高的拟合阶数会使函数变得复杂化,容易引起过拟合,曲线在某些区间往往会产生非期望的起伏,曲线的参考性大大降低<sup>[16]</sup>。残差平方和法是检验评价非线性曲线拟合效果的常用

方法<sup>[17-18]</sup>,采用残差平方和法对工作曲线从 3 阶至 6 阶的拟合效果进行评价,工作曲线的残差平方和越小,则拟合效果越好,从而确定最佳的拟合阶数。选取 8 个试样,分别用 3 阶至 6 阶函数进行计算,其中 6#~8# 为预先配置的已知溶液,脱脂剂浓度分别为 3.00%, 3.50%, 4.00%。不同阶数函数的残差平方和及不同阶数拟合的函数计算结果分别见表 3 和表 4。

表 3 不同阶数函数的残差平方和

Table 3 Sum of squared residuals of functions of different orders

| 拟合阶数 | 拟合函数   | 残差平方和 (%) |
|------|--|-----------|
| 3    | $y = 0.2557x^3 - 3.0169x^2 + 12.562x - 16.529$                                     | 0.0053    |
| 4    | $y = -0.0369x^4 + 0.8721x^3 - 6.7989x^2 + 22.655x - 26.404$                        | 0.0050    |
| 5    | $y = 0.024x^5 - 0.5357x^4 + 4.964x^3 - 23.32x^2 + 55.463x - 52.031$                | 0.1279    |
| 6    | $y = -0.0376x^6 + 0.9605x^5 - 10.14x^4 + 56.843x^3 - 178.92x^2 + 301.09x - 211.45$ | 0.0664    |

表 4 不同阶数函数的计算结果

Table 4 Calculation results of functions of different orders

| 样品序号 | 加酸后 pH 值 | 浓度 (%) (3 阶函数) | 浓度 (%) (4 阶函数) | 浓度 (%) (5 阶函数) | 浓度 (%) (6 阶函数) |
|------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1#   | 2.88     | 0.73           | 0.74           | 0.76           | 0.76           |
| 2#   | 3.12     | 1.06           | 1.09           | 1.10           | 1.10           |
| 3#   | 3.48     | 1.43           | 1.44           | 1.45           | 1.44           |
| 4#   | 4.05     | 1.85           | 1.84           | 1.87           | 1.88           |
| 5#   | 4.88     | 2.64           | 2.66           | 2.78           | 2.75           |
| 6#   | 5.09     | 2.97           | 3.00           | 3.13           | 3.10           |
| 7#   | 5.35     | 3.48           | 3.51           | 3.68           | 3.63           |
| 8#   | 5.57     | 4.03           | 4.04           | 4.26           | 4.17           |

表3结果表明, 4阶拟合的残差平方和最小, 拟合效果最佳; 3阶拟合效果与4阶拟合十分接近, 且计算相对更简便; 5阶和6阶拟合的残差平方和要远高于3阶及4阶拟合, 表现出了过拟合的趋势。从表4中不同阶数函数计算结果对比情况可以看出, 当浓度在3.00%以上时, 5阶和6阶函数计算结果有明显的正偏差, 因此根据残差平方和的计算结果选择3阶或4阶多项式拟合是合理的。

#### 2.4 干扰分析

在脱脂液中, 除了脱脂剂以外, 一般还含有润滑油、灰分和金属离子。其中灰分和金属离子含量较低, 消耗盐酸的量可

以忽略不计, 故其干扰情况可不予考虑。润滑油是脱脂液长期工作后从金属表面清洗下来的, 含量可达2%~3%。

为考察润滑油的干扰情况, 将三份预先配制好浓度分别为1.00%, 2.00%, 3.00%的脱脂液移入100 mL容量瓶中, 并稀释至刻度, 再分别加入3 mL润滑油, 充分摇匀。按本文方法测定脱脂剂浓度, 与未加润滑油试样进行比对。表5结果表明, 加入润滑油和未加润滑油样品的检测结果偏差分别为0.01%、-0.01%和-0.02%, 两者之间无显著差异, 脱脂液中的润滑油对检测结果的影响可以忽略。

表5 润滑油加入干扰试验

Table 5 Interference test for lubricating oil addition

| 样品编号 | 理论值 (%) | 未加入润滑油结果 (%) | 加入润滑油结果 (%) |
|------|---------|--------------|-------------|
| 1    | 1.00    | 0.98         | 0.99        |
| 2    | 2.00    | 2.01         | 2.00        |
| 3    | 3.00    | 2.99         | 2.97        |

#### 2.5 重复性试验

在不同时间于生产现场取得中性脱脂液3份, 用本文方法

在重复性的条件下对其浓度测定6次, 其相对标准偏差RSD在0.85%~1.17%之间, 表明本文方法精密密度良好, 测定结果见表6。

表6 重复性试验

Table 6 Repeatability tests

| 样品编号 | 测定结果 (%)                           | 平均值 (%) | 相对标准偏差 (%) |
|------|------------------------------------|---------|------------|
| 1    | 1.56, 1.56, 1.55, 1.56, 1.58, 1.54 | 1.56    | 0.85       |
| 2    | 2.33, 2.32, 2.35, 2.33, 2.34, 2.35 | 2.34    | 0.52       |
| 3    | 1.86, 1.90, 1.88, 1.91, 1.92, 1.88 | 1.89    | 1.17       |

#### 2.6 加标回收试验

取3份已知浓度的脱脂液试样于3个100 mL容量瓶中, 分别加入1.00 mL脱脂剂原液, 按本文方法测定其浓度, 并计

算加标回收率以评价方法的准确度。表7试验结果表明, 加标回收率在98.52%~103.34%之间, 本文方法具有较高的准确度, 能够满足使用要求。

表7 加标回收试验

Table 7 Spiked recovery tests

| 样品编号 | 已知样品浓度 (%) | 原液加入体积 (mL) | 加标后测定浓度 (%) | 回收率 (%) |
|------|------------|-------------|-------------|---------|
| 1    | 1.56       | 1.00        | 2.52        | 98.52   |
| 2    | 2.34       | 1.00        | 3.34        | 103.34  |
| 3    | 1.89       | 1.00        | 2.89        | 102.89  |

### 3 讨论与结论

本文采用定量加酸 - 非线性拟合法测定中性脱脂剂浓度, 确定了最佳的酸加入量和工作曲线拟合条件。经过试验表明, 本文方法精密密度良好, 加标回收率满足要求, 测定结果准确可靠, 可以有效指导生产过程中脱脂液的使用, 提高金属表面脱

脂效率。与重量法、容量法及在线分析方法相比, 本文方法不仅克服了在准确度方面的不足, 同时所用的均为实验室常规通用型仪器设备, 使用成本低、操作简便、易于掌握; 在预先完成工作曲线拟合后, 每个试样的测定在2-3分钟即可完成, 有效缩短浓度调整时间, 提升了工作效率。对于本文方法, 可进一步研究选择带自动温度补偿功能便携式pH计作为检测仪器,

从而有望增加本方法的移动式应用功能,在生产现场随时随地进行检测活动,满足更为实时快速和便携性的需求。

### 参考文献

- [1] 房春媛. 新型高效水基金属清洗剂的研制 [D]. 辽宁师范大学, 2006.
- [2] 钟致政, 王爽懿. NC-500 液体脱脂剂在精密铜带生产中的应用 [C]. 中国有色金属加工装备及中日铜加工技术论坛论文集. 2011, 279-281.
- [3] 万宝伟, 徐成志, 汪妮, 等. 影响铝箔脱脂处理效果的因素研究 [J]. 轻合金加工技术, 2020, 48(08): 32-35.
- [4] 傅乐峰, 寿建平, 王洋, 等. 高效水基金属脱脂剂的研究 [J]. 表面技术, 2001, 30(03): 12-15.
- [5] 段清国, 林涛, 钟国红, 等. 电位滴定法快速测定金属脱脂剂中氢氧化钠含量 [C]. //2016 国产高性能电工钢生产技术与应用研讨会论文集. 2016, 174-178.
- [6] 大连建维材料科技有限公司. 一种用于脱脂剂浓度检测的滴定装置: CN202221130347.4 [P]. 2022-11-29.
- [7] 河钢数字技术股份有限公司, 青岛河钢新材料科技股份有限公司. 一种用于脱脂剂浓度检测的工业在线自动滴定系统和方法: CN202211666059.5 [P]. 2023-05-30.
- [8] 武汉联合必拓科技有限公司. 一种脱脂剂浓度在线检测及控制装置: CN20222279436.1 [P]. 2023-03-24.
- [9] 王方方. 基于 MATLAB 的非线性曲线拟合方法及应用 [J]. 赤峰学院学报 (自然科学版), 2015, 31(14): 3-5.
- [10] 艾自胜, 张长青, 单连成, 等. Excel 在曲线拟合中的应用 [J]. 苏州大学学报 (医学版), 2008, (05): 759-762.
- [11] 汤在祥, 高清松, 徐辰武. 非线性方程的 Excel 拟合及其应用 [J]. 中国农学通报, 2005, (03): 306-310.
- [12] 孙兰君, 张延超, 任秀云, 等. 拉曼光谱定量分析乙醇含量的非线性回归方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(06): 1771-1774.
- [13] 王燕. 离子选择性电极非线性测定水中氟离子的含量 [J]. 化学分析计量, 2003, (03): 19-20.
- [14] 张颖, 黄文耀, 吴梦溪, 等. Origin 软件在原子吸收光谱标准曲线非线性拟合中的应用 [J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(12): 1289-1294.
- [15] 占永革, 黄湘燕, 龚剑. 化学分析中非线性曲线拟合结果的不确定度评定 [J]. 冶金分析, 2011, 31(08): 26-30.
- [16] 汪贤才. 非线性实验数据曲线拟合的实践 [J]. 安徽技术师范学院学报, 2005, 19(02): 22-24.
- [17] 孙立珍, 赵乐乐. 基于 MATLAB 和 1stOpt 的非线性曲线拟合比较 [J]. 现代计算机, 2020, (31): 28-30, 37.
- [18] 刘宇. 涤纶短纤维拉伸性能测试的最佳取样量研究 [J]. 中国纤检, 2022, (09): 75-78.

### 作者简介

李绍文, 工程师, 化学分析室主任, 研究方向: 金属材料及其工艺介质、矿冶产品化学分析。