



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02808829.8

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1518610A

[22] 申请日 2002.4.9 [21] 申请号 02808829.8

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 9 [33] US [31] 60/282,566

[86] 国际申请 PCT/US2002/011141 2002.4.9

[87] 国际公布 WO2002/081778 英 2002.10.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.24

[71] 申请人 AK 资产公司

地址 美国俄亥俄

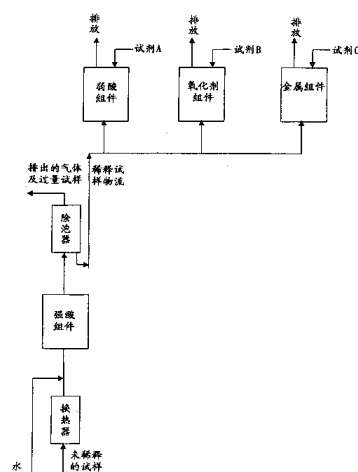
[72] 发明人 R·D·罗德鲍尔 D·M·普莱斯
G·A·布莱恩特[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称 酸洗液酸分析仪

[57] 摘要

本发明涉及对酸洗液溶液中所含的至少两种或多种化学组分进行分析的组件式分析仪系统。所述分析仪组件包括强酸分析组件、弱酸分析组件、氧化剂分析组件和金属离子分析组件。这四种组件可以按任意组合进行应用,包括应用一个以上的同类分析组件。



1. 一种用于确定水溶液中组分浓度的组件式分析仪设备, 所述分析仪设备包括:

a) 溶液稀释装置;

b) 至少两个互连的分析组件, 用于测量并给出所述组分的浓度, 其中所述组件选自强酸组件、弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件以及它们的组合; 以及

c) 连接所述溶液稀释装置和所述至少两个互连的组件的排放装置, 从而将进入设备的试样输送至所述至少两个互连的组件中的每一个。

2. 权利要求 1 的分析仪, 其中强酸组件通过排放装置与选自弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件的至少两个组件串连。

3. 权利要求 2 的分析仪, 其中选自弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件的至少两个组件通过排放装置并行相连, 并且基于流体流动的方向, 弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件位于强酸分析组件之后。

4. 权利要求 3 的分析仪, 其中所要分析的水溶液包括酸洗液。

5. 权利要求 4 的分析仪, 其中强酸组件利用电导率测量强酸的浓度。

6. 权利要求 5 的分析仪, 其中所述强酸选自盐酸、硝酸和硫酸。

7. 权利要求 4 的分析仪, 其中强酸组件通过测量与强酸相关的具体离子的存在而测量强酸的浓度。

8. 权利要求 4 的分析仪, 其中弱酸组件通过应用离子专用电极测量与弱酸相关的阴离子而测量并给出弱酸的浓度。

9. 权利要求 4 的分析仪, 其中弱酸组件通过应用至少一个温度传感器测量弱酸与适当试剂的反应热而测量并给出弱酸的浓度。

10. 权利要求 4 的分析仪, 其中氧化剂组件测量氧化剂的浓度, 所述氧化剂选自过氧化氢、高锰酸钾、氮氧化物及其组合。

11. 权利要求 10 的分析仪, 其中利用至少一个温度传感器测量氧化剂与适当试剂的反应热而测量氧化剂的浓度。

12. 权利要求 10 的分析仪, 其中利用与适当试剂的电导率差的测量而测量氧化剂的浓度。

13. 权利要求 4 的分析仪, 其中金属离子分析组件用光度分析法测量金属离子的浓度。

14. 权利要求 13 的分析仪, 其中使金属离子与配体反应形成用于光度分析检测的金属-配体复合物。

15. 权利要求 14 的分析仪, 其中金属-配体复合物吸收电磁光谱的近紫外、紫外、可见光或近红外区内的光。

16. 权利要求 15 的分析仪, 其中所述金属离子选自铁、铬和镍离子。

17. 权利要求 16 的分析仪, 其中所述配体选自柠檬酸盐、邻-菲咯啉和硫氰酸盐。

18. 权利要求 4 的分析仪, 其中溶液在通过除泡器和分析组件之前首先通过换热器。

19. 权利要求 18 的分析仪, 其中换热器使溶液保持在温度为约 85°F 或更低。

20. 权利要求 19 的分析仪, 其中除泡器串联位于强酸组件之后以及弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件之前。

21. 一种分析酸洗液溶液的方法, 所述方法包括如下步骤:

a) 提供酸洗液溶液, 所述溶液含有强酸、弱酸、氧化剂、金属离子及其组合;

b) 使所述溶液通过换热器从而保持试样溶液的温度为约 85°F 或更低;

c) 用等体积的水稀释所述溶液;

d) 使所述溶液通过强酸组件从而确定强酸的浓度;

e) 使所述溶液通过与组件串联设置的除泡器;

f) 使所述溶液通过至少两个附加的互连的分析组件, 其中所述组

件通过排放装置与所述强酸组件串连，并且相互之间并行连接，所述附加的组件选自弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件以及它们的组合，并且其中所述组件中的每一个均测量并给出单个组分的浓度。

22. 权利要求 21 的方法，其中强酸组件利用电导率测量强酸的浓度。

23. 权利要求 22 的方法，其中弱酸组件通过应用离子专用电极测量与弱酸相关的阴离子而测量弱酸的浓度。

24. 权利要求 23 的方法，其中氧化剂组件包括至少一个温度传感器用于测量氧化剂与适当试剂的反应热。

25. 权利要求 24 的分析仪，其中金属离子分析组件通过使金属离子与配体反应形成用于光度分析检测的金属-配体复合物而通过光度分析法测量金属离子的浓度。

酸洗液酸分析仪

发明领域

本发明涉及分析酸洗液溶液的方法和设备。更具体地，本发明涉及分析在酸洗液溶液中所含的至少两种或多种化学组分的组件式分析仪系统。

背景

酸洗是一种从金属表面化学脱除氧化物和锈皮的方法。在其中进行酸洗的溶液被称为酸洗液。其可以包括强酸、弱酸、氧化剂和/或水。另外，其可以包含溶解的金属和/或盐。

在各种因素中，酸洗速率可能受酸的浓度、温度、金属浸泡时间以及溶解金属的含量等影响。所存在的金属氧化物如铁、铬和镍的氧化物的性质，也会影响酸洗速率。

由于在酸洗操作中的酸可以通过脱除碱性金属和锈皮而被逐渐消耗，因此与水一起加入更多新鲜的酸，同时脱除溶解的金属，从而保持均匀的清洗操作。为了实现这一点，通常监测酸洗罐中酸洗液的组成，并使其保持在相对确定的参数范围内。

本发明提供一种当在前述基础上应用时监测酸洗液组成的设备。

发明概述

本发明涉及一种确定在水溶液中以及具体的酸洗液水溶液中的组分浓度的方法和组件式设备。所述酸洗液的组成可以随钢的类型、处理线的生产率以及对给定处理线来说特定的其它因素而变化。为了适应这种宽范围的变化，本发明的分析仪应用一种组件式概念。测量各种组分的各组件可以在基本上不改变设备硬件的基础上而被结合到现存的平台上，其中所述硬件包括泵的个数、仪表尺寸和电子设备。可能对组件做的改变包括不同的离子专用电极、光源、物理现象如密度的测量、以及不同试剂的应用等，但不局限于此。

所述组件式设备包括一个稀释装置和至少两个用于测量组分浓度的互连的分析组件。所述组件选自强酸组件、弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件及其组合。排放装置将稀释装置和互连装置相连，从而将进入设备的试样输送至每个互连组件。

所述强酸组件通过排放装置顺次与至少两个组件相连，这两个组件选自弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件。弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件通过排放装置相互之间并行相连，并且基于流体流动方向弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件位于强酸分析组件之后。

所述溶液在通过除泡器和分析组件之前，可以首先通过换热器(参见图 1)。通常换热器保持溶液在温度为约 85°F 下或更低。除泡器串联位于强酸组件之后，并位于弱酸组件、氧化剂组件和金属离子组件之前。

附图描述

图 1 为本发明通用酸洗液分析仪的一般性示意图。

图 2 为通用酸洗液分析仪的示意图，给出了对硝酸、氢氟酸、氮氧化物和铁进行检测和定量的具体分析组件。

图 3 为通用酸洗液分析仪的示意图，给出了对硫酸、氢氟酸、过氧化氢和铁进行检测和定量的具体分析组件。

发明的详细描述

本发明的组件式分析仪测量酸洗液的两种或多种组分的浓度，从而两个或多个分析组件会在它们测试周期中的大部分时间同时运行，但在整个分析仪测试周期的时间轴上各组件的测试周期可以在不同时刻开始或结束。这一点通常通过并行运行至少部分组件来实现，而不是串联运行。在一种优选实施方案中，所述分析基本上是同时进行的。这类分析仪的设计的优点在于其节省了时间。通常单个试样可以被分成分开的试样来进行分析。所要分析的酸洗液可以包括强无机酸、弱无机酸、有机酸、溶解的金属离子如铁、铬和镍、以及氧化剂如过氧化氢、高锰酸钾和硝酸及其组合。

可以在本发明中应用的分析仪组件包括强酸分析组件、弱酸分析

组件、氧化剂分析组件、以及溶解的金属离子分析组件。这四种组件可以按两种、三种或四种或更多种的任意组合而应用，包括应用一个以上的同类分析组件。通常设置强酸分析组件使其首先接收试样溶液。在一种优选实施方案中，弱酸分析组件、氧化剂分析组件和溶解的金属离子分析组件从除泡器中抽出 2x 稀释溶液试样(参见图 1)。除泡器使试样中的气泡从室的一端被排除，同时各分析组件从室的另一端抽取脱气后的试样，从而使气泡对各分析的干扰最小。这一点在分析含有过氧化氢的试样时是特别重要的。

所有的组件均通过管段与除泡器物理相连。可以应用排放装置使溶液通过组件式分析仪，在这里应用的排放装置指的是使各组件物理互连从而使同一试样溶液通过分析仪设备中应用的所有组件的方法。这一点可以通过应用互连的管件和蠕动泵实现。

强酸分析组件

当在酸洗液中存在强酸时，所述强酸分析组件包括一个用于检测和测量强酸存在的电导率探针，所述强酸例如盐酸、硫酸和硝酸。电导率测量确定试样传导交流电的能力。所述电导率取决于在试样中所有离子的浓度和比电导。以每种离子为基础，强酸的 H^+ 约为试样中其它离子如 Fe^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的当量电导的 5x 倍。这使电导率成为对强酸浓度的很好的测量。但其它离子的电导率也不能被忽略。在计算强酸浓度之前应该对一些较弱酸的离子如离子化金属盐的离子的贡献进行校正。所述电导率还取决于温度，并且必须被校正至一个参比温度值。随温度的变化大约为每增加 1F 度约增加 0.8% 相对电导率。在进行电导率测量之前通常用水稀释酸洗液溶液(参见图 1)。对本领域的熟练技术人员来说用于将电导率测量值转化为酸浓度的算法是已知的。

当在酸洗液中存在两种强酸时，可以应用两个单独的强酸组件，其中一个组件测量强酸溶液的电导率，而第二个组件可以测量与一种强酸相关的具体离子的存在。例如，一个组件利用电导率测量硫酸和盐酸浓度的总和，而第二个组件利用氯离子专用电极测量盐酸浓度的

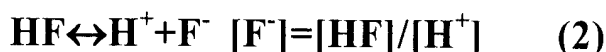
存在。对由这些组件所得到的值进行处理可以确定每种酸的浓度。

弱酸分析组件

当在酸洗液中存在弱酸时，弱酸分析组件通过两种方法中的一种来检测和测量弱酸的浓度。当 2x 稀释试样与等流量的硼酸试剂(1)混合时，反应热方法测量温度升高。这项技术对其中氢氟酸的浓度为约 10 g/l 或更高的酸洗液中的氢氟酸来说是专用的，这是因为酸洗液并不含有大浓度的与硼酸反应的其它物质。但在某些情况下，所观察到的温度升高需要针对由进一步稀释 2x 稀释试样所引起的稀释热的影响进行校正，并且所述温度升高还需要针对“空白水”进行校正，即用水作试样时所观察到的温度升高。



对于氢氟酸浓度低于约 10 g/l 的情况来说，氟离子专用离子电极法是优选的。在这种方法中，试样的总稀释量为约 56x。这种分析对氢氟酸来说是极其专用的，但受总的质子强度(H^+ 活性)(2)影响。所述电极实际上测量游离氟离子的活性。因此在计算氢氟酸浓度之前，必须测量强酸浓度，并对氟离子电势测量值进行适当的校正。



氧化剂分析组件

当在酸洗液中存在氧化剂时，氧化剂分析组件包含至少一个温度传感器用于测量氧化剂与适当试剂的反应热，从而检测和测量溶液中存在的氧化剂的浓度。在典型的分析中，当测量过氧化氢的反应热时，对于氧化剂分析组件来说，试样的总稀释量为约 8.75x。另外，氧化剂分析组件也可以通过氧化还原电势或与适当试剂的电导率差的测量而检测和测量氧化剂的浓度，其中所述适当试剂包括铁离子，但不局限于此。氧化剂的例子包括过氧化氢、高锰酸钾、氮氧化物及其组合，

但不局限于此。

金属离子分析组件

当在酸洗液中存在溶解的金属离子时，金属离子分析组件包括用于光度分析检测和测量酸洗液中存在的金属离子浓度的光度分析池。在典型的分析中，对金属离子组件来说，试样的总稀释量为约 29x。对于光度分析检测来说，通过使金属离子与合适的配体反应而检测金属离子。所述金属离子的例子包括铁、镍和铬，但不局限于此。所得到的金属配体复合物可以吸收电磁光谱的紫外、近紫外、可见光或近红外区的光。合适的配体包括柠檬酸盐、邻-菲咯啉和硫氰酸盐，但不局限于此。另外，金属离子分析组件可以测量试样密度。只要已经针对试样中的酸的影响对密度进行了校正，即可以由密度计算出金属离子的浓度。另外，在向试样中加入合适的试剂后，也可以由电导率差的测量值确定金属离子的浓度。

讨论

为了进行特定的感兴趣的测量，根据酸洗液中的组分，可以更换本发明的分析仪的组件。例如利用与亚铁离子的反应热而测量过氧化氢浓度的温度感应组件可以用测量氯离子浓度的离子专用电极组件来代替。另外，针对每种组分的测量所述组件可以应用最简单的化学。相反，如果试样顺序通过几个组件，则在先组件中所引入的试剂可能干扰在后组件中所进行的测量。并行分析设计防止了在分析前对试样的交差污染。

在本发明的设备中，为了保持试样溶液的温度为约 85°F 或更低，使含有至少一种组分的试样通过换热器。然后可以用水稀释试样。用水对试样进行的最初稀释为约 2x 倍稀释。测量该稀释试样的电导率。因为电导率是一种物理性质的测量，2x 稀释试样物流的化学特性并不会由于电导率测量而改变。当针对单个强酸浓度对试样进行测试时，相对于强酸分析组件，其它剩余的分析组件按顺序进行分析(例如参见图 1)。

当试样已经通过强酸分析组件后，稀释试样基本上被同时输送至两个或多个测试组件中。除了应用 2x 稀释试样的电导率组件以及应用

未稀释试样的氮氧化物组件外，所有其它组件均由除泡器中抽取试样物流进行分析。

所有组件均与计算机相连，所述计算机进行必要的计算并给出分析结果。

标定：

应该针对标准溶液定期进行标定。这些标定测试可以包括电导率、温差变化、专用离子电极响应以及光度分析响应。

实施例

实施例 1: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

使酸洗液试样通过换热器并冷却至约 75°F。然后用等体积的水稀释试样。使试样通过强酸组件，在其中测量电导率和温度。用温度和氢氟酸的相互作用对电导率的值进行校正。然后用校正后的值计算硫酸浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过氢氟酸(弱酸)组件。在该组件中，使试样与硼酸试剂混合。分别测量入口试样的温度(T1)和硼酸试剂的温度(T2)。还测量所形成的混合物的温度(T3)。如果试样和试剂物流的流量相等，则 HF 浓度的计算为如下形式：

$$\text{HF 浓度} = \text{经验系数} \times [\text{T3} - (1/2 \times \text{T1}) - (1/2 \times \text{T2}) - \text{空白水}]$$

另外，HF 测量组件可以包括离子专用电极。在该组件内，进一步用附加的水稀释试样。测量氟的电势，并且在已经针对 H_2SO_4 浓度的影响对氟的电势进行校正后，由氟的电势计算 HF 浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过过氧化氢组件。在该组件中，使试样与亚铁离子试剂混合。分别测量入口试样的温度(T1)和亚铁离子试剂的温度(T2)。还测量所形成的混合物的温度(T3)。试样物流的流量为约 8 ml/min，试剂物流的流量为约 27 ml/min。 H_2O_2 浓度的计算为如下形式：

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 浓度} = \text{经验系数} \times [\text{T3} - (8/35 \times \text{T1}) - (27/35 \times \text{T2}) - \text{空白水}]$$

基本上同时使部分稀释试样通过铁(三价铁和/或二价铁离子)组件。在该组件中，使试样与还含有硼酸和 H_2O_2 的柠檬酸缓冲试剂混合。

应用光度分析法测量黄色的铁-柠檬酸盐复合物的光吸收。测量复合物的光吸收。测量水的光吸收。然后由试样复合物吸收与水吸收的比计算铁的浓度。

实施例 2: $\text{HCl}/\text{HF}/\text{Fe}^{2+}$

使酸洗液试样通过换热器并冷却至约 75°F。然后用等体积的水稀释试样。

使试样通过强酸组件,在其中测量电导率和温度。针对温度和氢氟酸与亚铁离子的相互作用对电导率的值进行校正。然后由校正后的值计算盐酸的浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过氢氟酸(弱酸)组件。在该组件中,使试样与硼酸试剂混合。分别测量入口试样的温度(T1)和硼酸试剂的温度(T2)。还测量所形成的混合物的温度(T3)。如果试样和试剂物流的流量相等,则 HF 浓度的计算为如下形式:

$$\text{HF 浓度} = \text{经验系数} \times [\text{T3} - (1/2 \times \text{T1}) - (1/2 \times \text{T2}) - \text{空白水}]$$

另外, HF 测量组件可以包括离子专用电极。在该组件中,进一步用附加的水稀释试样。测量氟的电势,并且在已经针对 HCl 浓度的影响对氟的电势进行校正后,由氟的电势计算 HF 浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过铁(三价铁和/或二价铁离子)组件。在该组件中,使试样与还含有硼酸和 H_2O_2 的柠檬酸缓冲试剂混合。应用光度分析法测量黄色的铁-柠檬酸盐复合物的光吸收。测量复合物的光吸收。测量水的光吸收。然后由试样复合物吸收与水吸收的比计算铁的浓度。

实施例 3: $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{氮氧化物}/\text{Fe}^{+3}$

使酸洗液试样通过换热器并冷却至约 75°F。

使部分未稀释的试样通过 N_xO_y 组件。在该组件中,使试样与氨基磺酸试剂混合。分别测量入口试样的温度(T1)和氨基磺酸试剂的温度(T2)。还测量混合物的温度(T3)。试样物流的流量为约 27 ml/min, 试剂物流的流量为约 8 ml/min。 N_xO_y 浓度的计算为如下形式:

$$\text{N}_x\text{O}_y \text{ 浓度} = \text{经验系数} \times [\text{T3} - (27/35 \times \text{T1}) - (8/35 \times \text{T2}) - \text{空白水}]$$

然后用等体积的水稀释试样。基本上同时使试样通过强酸组件，在其中测量电导率和温度。针对温度和氢氟酸的相互作用对电导率的值进行校正。然后由校正后的值计算硝酸的浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过氢氟酸组件。在该组件中，使试样与硼酸试剂混合。分别测量入口试样的温度(T1)和硼酸试剂的温度(T2)。还测量所形成的混合物的温度(T3)。如果试样和试剂物流的流量相等，则 HF 浓度的计算为如下形式：

$$\text{HF 浓度} = \text{经验系数} \times [\text{T3} - (1/2 \times \text{T1}) - (1/2 \times \text{T2}) - \text{空白水}]$$

另外，HF 测量组件可以包括离子专用电极。在该组件中，进一步用附加的水稀释试样。测量氟的电势，并且在已经针对 HNO_3 浓度的影响对氟的电势进行校正后，由氟的电势计算 HF 浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过铁(三价铁和/或二价铁离子)组件。在该组件中，使试样与还含有硼酸和 H_2O_2 的柠檬酸缓冲试剂混合。应用光度分析法测量黄色的铁-柠檬酸盐复合物的光吸收。测量复合物的光吸收。测量水的光吸收。然后由试样复合物吸收与水吸收的比计算铁的浓度。

实施例 4: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{Fe}^{2+}$

使酸洗液试样通过换热器并冷却至约 75°F。然后用等体积的水稀释试样。

使试样通过强酸组件，在其中测量电导率和温度。针对温度和盐酸与亚铁离子的相互作用对电导率的值进行校正。然后由校正后的值计算硫酸的浓度。

盐酸测量组件包括离子专用电极。在该组件中，进一步用水稀释试样。测量氯的电势，并且由氯的电势计算 HCl 浓度。

基本上同时使部分稀释试样通过铁(三价铁和/或二价铁离子)组件。在该组件中，使试样与还含有硼酸和 H_2O_2 的柠檬酸缓冲试剂混合。应用光度分析法测量黄色的铁-柠檬酸盐复合物的光吸收。测量复合物的光吸收。测量水的光吸收。然后由试样复合物吸收与水吸收的比计算铁的浓度。

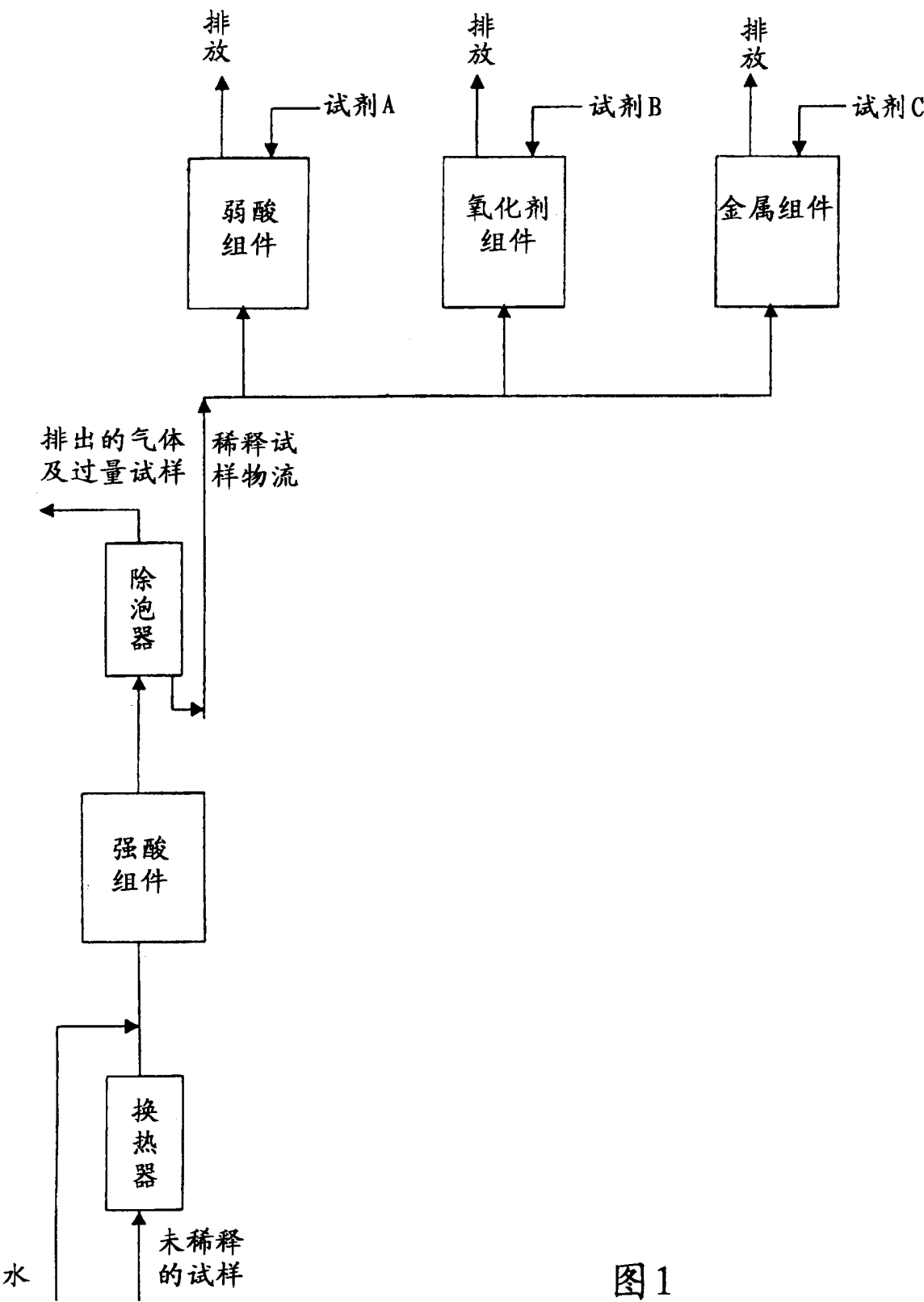


图1

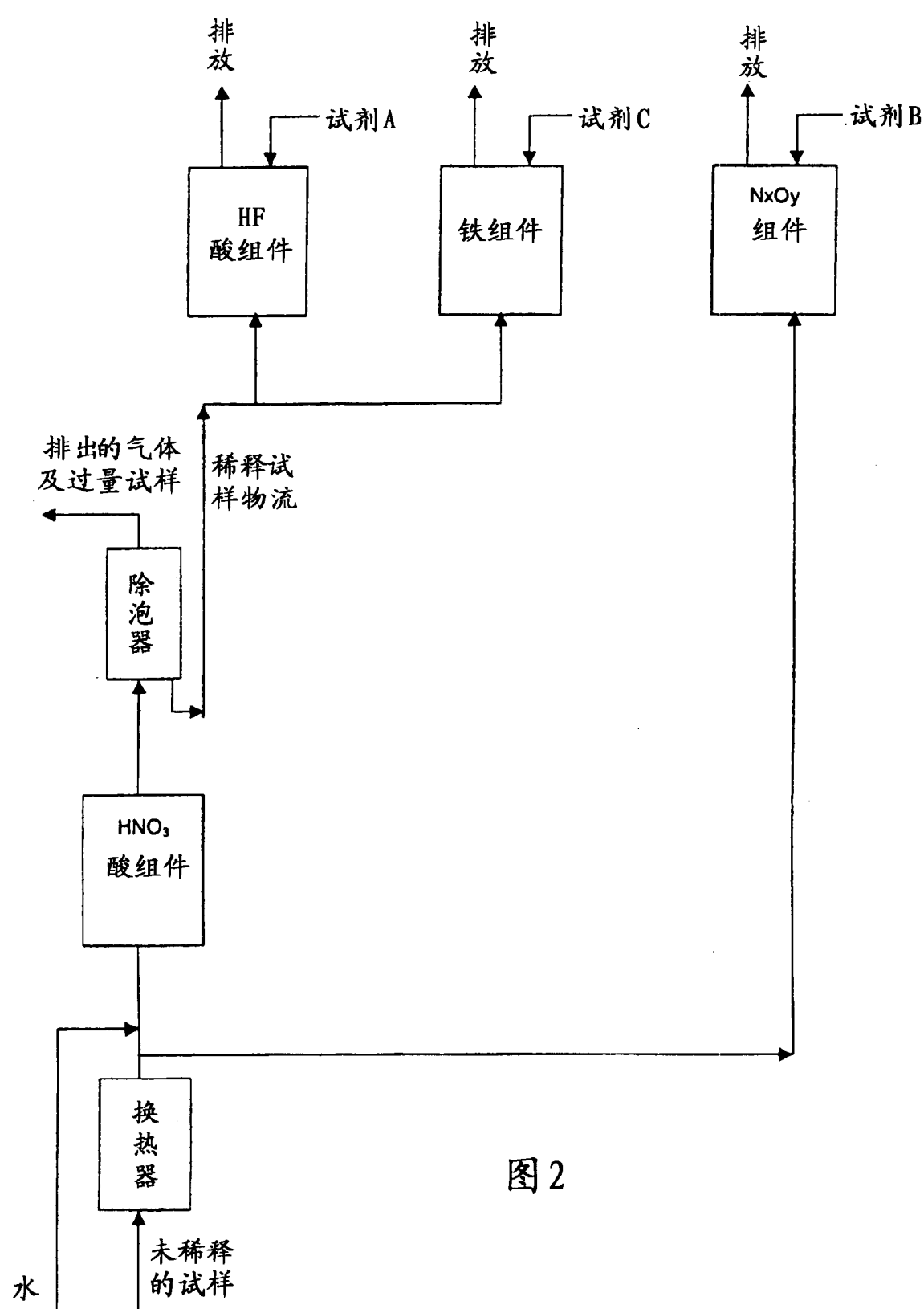


图 2

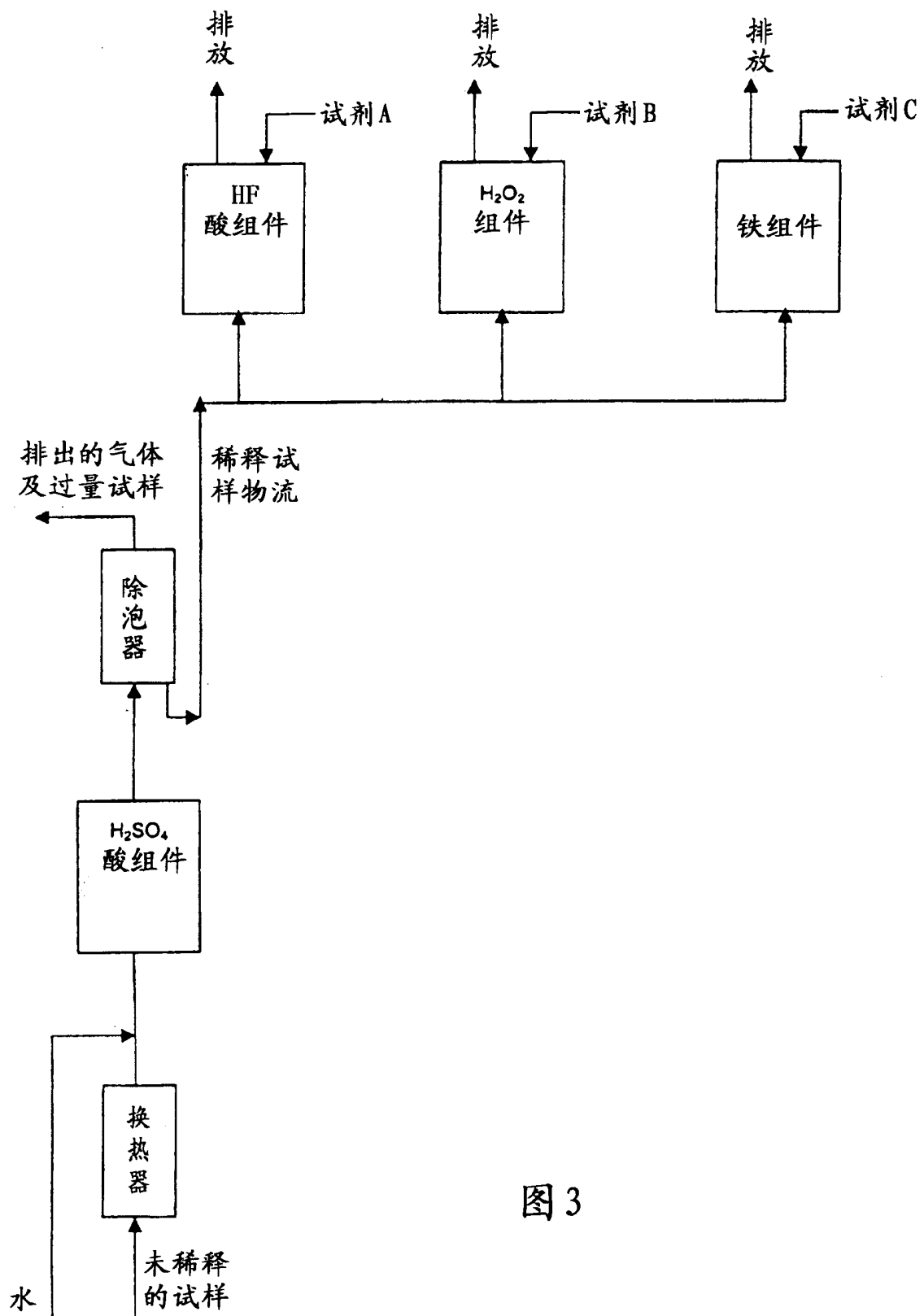


图3