探究制药环境中硝酸型与柠檬酸型钝化剂的适用性

李娟华[1]，祝　闻[2]，刘子灿[1]
（1. 广东凯盟钝化防锈技术有限公司，广东 东莞　523000；
2. 东莞理工学院材料科学与工程学院，广东 东莞　523808）

[摘　要]为探究单一硝酸型(HG-1)、单一柠檬酸型(HG-2)、硝酸复合型(HG-3)、柠檬酸复合型(HG-4)钝化所形成的钝化膜在常规制药环境中的适用性，采用20%NaCl溶液浸泡法和120 ℃高温浸泡法，研究不同钝化处理在含Cl^-环境中常温及高温条件下的耐蚀情况。结果表明：在含Cl^-及120 ℃高温条件下，复合型钝化的腐蚀面积比单一型钝化小，且硝酸复合型比柠檬酸复合型小。通过电化学分析得出腐蚀电流密度为：HG-1为8.51×10^{-7} A/cm^2，HG-2为8.91×10^{-7} A/cm^2，HG-3为7.24×10^{-7}A/cm^2，HG-4为7.59×10^{-7} A/cm^2；根据缓蚀率公式计算发现，HG-3钝化后的缓蚀率为64.51%，较HG-1缓蚀率提高6.23%；HG-4缓蚀率为62.79%，较HG-2缓蚀率提高6.47%。通过扫描电镜(SEM)和XPS分析可知：硝酸复合型和柠檬酸复合型所形成的钝化膜致密覆盖并填充了表面缺陷，阻隔了304不锈钢与外界腐蚀介质接触，减少了孔缝形成的浓差电池产生的局部腐蚀，从而提高了耐蚀性。采用核黄素荧光检测方法，对比不同类型钝化处理后的表面洁净度，在紫外线检测灯照射下，表面均无荧光亮点，符合洁净度要求。因此，对于制药环境中医疗制药设备的钝化防护，特别是存在Cl^-、高温等腐蚀因素时，硝酸复合型钝化剂的耐蚀性最强，其次是柠檬酸复合型。

[关键词]钝化；硝酸；柠檬酸；耐蚀性；制药环境
[中图分类号] TG172　　[文献标识码] A　　doi：10.26935/j.issn.2097-5317.2026.0015
[文章编号] 2097-5317(2026)03-0020-09

Investigation on the Applicability of Nitric Acid Type and Citric Acid Type Passivators in Pharmaceutical Environments

LI Juanhua[1], ZHU Wen[2], LIU Zican[1]
(1. Guangdong Kaimeng Passivation and Rust Prevention Technology Co., Ltd., Dongguan 523000, China;
2. School of Materials Science and Engineering Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: In order to explore the applicability of passivation films formed by single nitric acid type (HG-1), single citric acid type (HG-2), nitric acid composite type (HG-3) and citric acid composite type (HG-4) in conventional pharmaceutical envi-

收稿日期：2026-04-29
Received：2026-04-29
通信作者：刘子灿(1980-)，高级工程师，研究领域：金属腐蚀与防护，E-mail：103481224@qq.com
Corresponding Author：LIU Zican (1980-), Senior Engineer, Research Focus: Corrosion and Protection of Metal, E-mail: 103481224@qq.com

ronment, the corrosion resistance of different passivation treatments at room temperature and high temperature in Cl^--containing environment was studied by 20% NaCl solution immersion method and 120 ℃ high temperature immersion method. The results showed that under the conditions of Cl^--containing and 120 ℃ high temperature, the corrosion area of composite passivation was smaller than that of single passivation, and the corrosion area of nitric acid composite passivation was smaller than that of citric acid composite passivation. The corrosion current densities analyzed by electrochemistry were: HG-1 was 8.51×10^{-7} A/cm^2, HG-2 was 8.91×10^{-7} A/cm^2, HG-3 was 7.24×10^{-7} A/cm^2, and HG-4 was 7.59×10^{-7} A/cm^2. According to the corrosion inhibition rate formula, it was found that the corrosion inhibition rate of HG-3 after passivation ws 64.51%, which was 6.23% higher than that of HG-1; the corrosion inhibition rate of HG-4 was 62.79%, which was 6.47% higher than that of HG-2. Through scanning electron microscopy (SEM) and XPS analysis, it was found that the passivation films formed by nitric acid composite and citric acid composite densely covered and filled the surface defects, blocked 304 stainless steel from contacting with external corrosive media, reduced local corrosion caused by concentration cells formed by pores and gaps, and thus improved corrosion resistance. The surface cleanliness of different types of passivation treatments was compared by riboflavin fluorescence detection. Under the irradiation of ultraviolet detection lamp, there were no fluorescent bright spots on the surface, which met the cleanliness requirements. Therefore, for the passivation protection of medical and pharmaceutical equipment in the pharmaceutical environment, especially in the presence of corrosion factors such as Cl^- and high temperature, the nitric acid composite passivator has the strongest corrosion resistance, followed by the citric acid composite passivator.

Key words: passivation; nitric acid; citric acid; corrosion resistance; pharmaceutical environment

0 前 言

在医疗制药行业与化工技术不断发展的时代背景下,我国化工制药工艺及其技术也得到了较大幅度的提升与优化,但依旧存在制药设备落后、原材料处理不合格、制药生产环境差等一系列问题[1,2]。医疗制药行业作为民生领域的重点,随着科技的发展迎来了前所未有的机遇与挑战,药品质量也成为人们关注的焦点[3,4]。

影响药品质量的因素来源于多个方面:一是制药生产过程中的环境变化以及微生物污染[5];二是技术壁垒问题,部分高端设备依赖进口,国内自主研发能力较弱,核心零件国产化率低[6];三是材料耐蚀性能问题,若未能选用符合要求的 304、316L 不锈钢,可能会发生材质迁移,导致生产过程中产生药品安全问题[7]。长期接触酸碱液和高湿环境的设备,若未定时清洁或表面处理不当,会导致设备腐蚀,不仅会损坏设备,还会污染药品,引发安全问题[8,9]。医疗制药设备在制药过程中起着重要作用,是影响药品质量和安全性的关键[10,11],对医疗制药设备(如制药不锈钢管道等)进行钝化防护,可增强其接触外界介质时的耐蚀性,确保制药生产环境的安全性[12]。因此,探索硝酸型、柠檬酸型及对应复合型钝化剂对不锈钢的耐 Cl^-腐蚀、耐高温腐蚀等耐蚀性能,可为不锈钢医疗制药设备的钝化剂类型选取提供依据。

本工作主要探究硝酸型、柠檬酸型及对应复合型钝化剂对 304 医疗管道钝化后的耐蚀效果,通过耐 Cl^-测试、120 ℃耐蚀稳定性测试、电化学测试、扫描电镜测试、XPS 测试及核黄素清洁度测试,分析硝酸型钝化剂和柠檬酸型钝化剂在医疗制药设备中的适用性。

1 实 验

1.1 实验材料

待处理件为 304 不锈钢医疗管道,将其切割成长 3.00 cm、外直径 3.70 cm、内直径 3.34 cm 的试样若干件;选取长 2.50 cm、宽 2.50 cm、厚度 3.00 cm 的若干 304 不锈钢样片进行模拟测试。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪 器

ZY-150K40 可程式恒温恒湿试验箱、365 nm 紫外线检测灯(X10 魔铁手电)、DHG-9055A 鼓风干燥箱、数显 HH-6 恒温水浴锅、H1605-BT 显微镜、CHI 750f 电化学工作站、ThermoFisher ApreoC 扫描电子显微镜、Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪。

1.2.2 试 剂

除油剂 S300(广东凯盟钝化防锈技术有限公司)、碱性除锈剂 KM0210(广东凯盟钝化防锈技术有限公司)、ASTM A967 国际标准中的 5%柠檬酸钝化剂和 20%硝酸钝化剂、硝酸型钝化剂 ID3000-1(广东凯盟钝化防锈技术有限公司)、柠檬酸复合型钝化剂 KM0615(广东凯盟钝化防锈技术有限公司)、20% NaCl 溶液。

硝酸复合型钝化剂在单一 20%硝酸中添加了 2.5% GA-2、1% AE-1 及 0.25% BTA 等有机缓蚀剂;柠檬酸复合型钝化剂在单一 5%柠檬酸中添加了2.75% HJ、0.5% MBT 等无机缓蚀剂。这些缓蚀剂中的 C、N、O、P、S 能优先吸附在金属活性位点,与金属表面形成配位键,形成一层致密、吸附牢固的化学吸附膜,能致密覆盖或填充金属表面,提高耐蚀性。

1.3 实验处理工艺

将 304 不锈钢医疗管道分为 5 组,每组 3 个样件,分别采用相同的前处理清洗工艺及钝化处理条件。

预处理:采用除油剂 S300 对 304 医疗管道样件进行除油,室温(20~30 ℃)下浸泡 10 min,取出样件后用流动清水清洗干净,烘干后用 32 号达因笔确认试样表面洁净。

使用 HH-6 数显恒温水浴锅将碱性除锈剂 KM0210 加热至 60 ℃后,将样件放置于 KM0210 中,浸泡 15 min 进行除锈处理,过水清洗干净后烘干,在 H1605-B 显微镜下观察样件表面,确保样件表面完全干净、无锈迹。

按照表 1 配制钝化剂,使用条件为 50~60 ℃、浸泡 20 min,对上述 5 组样件进行钝化处理;钝化结束后用流水和纯水将样件清洗干净,然后在 DHG-9055A 鼓风干燥箱中 85~90 ℃烘干 15 min。

表 1 SUS304 医疗管道钝化剂配方

Table 1 Passivator formula of SUS304 medical pipes

序号	所用钝化剂	pH 值
HG-0	空白组(不做钝化处理)	-
HG-1	20%硝酸	<1
HG-2	5%柠檬酸	<1
HG-3	ID3000-1	<1
HG-4	KM0615	<1

1.4 测试表征

1.4.1 耐 Cl^-及抗高温稳定实验

制药过程中无法避免存在微量 Cl^-[5],因此制药不锈钢管道通常需要进行钝化处理,在表面形成致密的钝化膜,以提高耐 Cl^-腐蚀能力。已知耐 Cl^-测试可分为 NaCl 溶液浸泡测试和中性盐雾测试等方法,本工作将 HG-0~HG-4 处理后的样件浸泡在 20%NaCl 溶液中,然后分别放置于 20~30 ℃的室内及 120 ℃工况的可程式恒温恒湿试验箱中持续观察,探究不同钝化处理的 304 医疗管道的耐 Cl^-腐蚀能力。

1.4.2 电化学测试

采用 CHI 750f 型电化学工作站,以传统三电极测试方法对 304 不锈钢样片进行 3 次极化曲线测试。工作电极为未钝化和钝化后的 304 不锈钢,试样面积为 1 cm^2,辅助电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,电化学检测实验溶液为 20%NaCl 溶液。测试时,辅助电极的弧度尽量与工作电极平行,使电流密度分布均匀,减小测试误差。为减小测试样片表面已形成的氧化膜和钝化膜对测试结果的影响,将连接工作电极的金属基体裸露出来,以保证电流顺畅流通,并用 1200CW 砂纸打磨;电化学测试前,将 304 不锈钢与 20%NaCl 溶液反应 30 min。极化曲线测试的开路电位为-0.17 V,电位扫描速率为 10 mV/s。得到极化曲线后,使用 Origin 软件分析得到自腐蚀电位和腐蚀电流密度,同时根据缓蚀率公式:$\eta = (1 - J_{corr,i}/J_{corr,0}) \times 100\%$计算缓蚀率,进而得出钝化膜的缓蚀效果。

1.4.3 扫描电子显微镜观察

选取长、宽均为 1.50 cm、厚为 0.35 cm 的 304 样片,用磨砂纸均匀打磨样片表面大部分较深的划痕,再进行酸洗预处理,去除打磨形成的划痕,使样片表面腐蚀均匀,便于钝化处理后观察 SEM 形貌。

用导电胶带粘贴固定样片后,采用 50k 及 100k 放大倍数,上机观察微观形貌。

1.4.4 X 射线光电子能谱分析

在真空条件下,将片状样品贴于样品盘上,放入 Thermo Scientific K-Alpha XPS 仪器的样品室;当样品室压力小于 5.0×10^{-7} mbar 时,将样品送入分析室。在 Al Kα 射线($h\nu$=1 486.60 eV)激发光源、光斑大小为 400 μm 条件下,进行全谱扫描(通能为 150.00 eV,步长 1.00 eV),高效获取元素组成信息及特征峰;为避免峰变宽和重叠峰,采用窄谱扫描(通能为 30.00 eV,步长 0.10 eV),精确获取峰能量和高质量峰形,得出定性定量分析数据及 XPS 成像图片。

1.4.5 核黄素检测

核黄素检测是用于评估制药设备表面清洁度的检测方法,当核黄素吸附在制药设备表面时,利用其荧光特性检测分布情况,判断表面是否有核黄素残

留,进而反映表面清洁程度[13,14]。

按照 0.2 g/L 的浓度避光配制核黄素溶液,将 304 不锈钢样片完全浸泡于核黄素溶液中 15 min,使核黄素与样片可能存在的污染物充分结合。用纯水清洗掉未结合的核黄素和其他杂质后,进行干燥处理。采用波长为 365 nm 的紫外线检测灯,照射样件表面观察是否有荧光出现;若有荧光出现,说明表面有核黄素残留,存在清洁不彻底的情况。

2 结果与讨论

2.1 不同配方下的耐 Cl^- 性能对比以及 120 ℃抗高温耐蚀对比

2.1.1 不同配方下常温的耐 Cl^- 性能

图 1a~1e 为 304 医疗管道经不同配方钝化后,持续在 20%NaCl 溶液中浸泡 360 h 后的外观形貌。



(a) HG-0 (b) HG-1 (c) HG-2 (d) HG-3 (e) HG-4

图 1 不同配方下样品的耐 Cl^- 360 h 测试对比

Fig. 1 Comparison of samples after 360 h Cl^- resistance tests under different formulations

表 2 为不同配方下浸泡于 20%NaCl 溶液中不同测试时间时的实验现象。

表 2 304 医疗管道浸泡 20%NaCl 溶液的实验现象

Table 2 Experimental phenomena of 304 medical pipes immersed in 20% NaCl solution

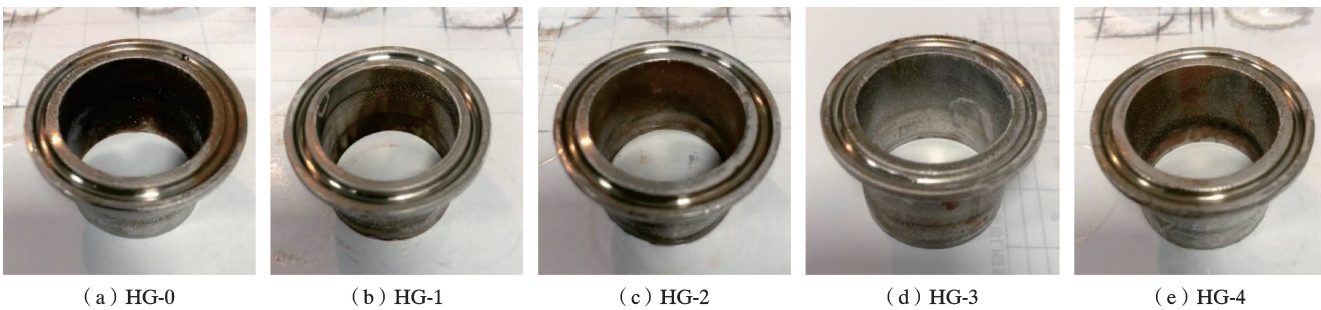
测试时间/h	HG-0	HG-1	HG-2	HG-3	HG-4
50	1 级	0 级	0 级	0 级	0 级
100	2 级	0 级	0 级	0 级	0 级
160	3 级	1 级	2 级	0 级	0 级
200	4 级	2 级	3 级	0 级	0 级
260	4 级	3 级	4 级	0 级	1 级
360	4 级	4 级	4 级	1 级	2 级

注:0 级无腐蚀;1 级腐蚀面积≤1%;2 级腐蚀面积≤5%;3 级腐蚀面积≤15%;4 级腐蚀面积≤25%(采用 GB/T 6461-2002 国标)

3 次平行实验结果显示,HG-0在 53 h 出现腐蚀,HG-1 在 164 h 出现腐蚀现象,HG-2 在 160 h 出现腐蚀,HG-4 在 261 h 出现腐蚀现象,HG-3 在 364 h 观察到腐蚀现象。由表 2 可知 HG-0~HG-4 的具体腐蚀情况。

2.1.2 120 ℃抗高温耐蚀对比

将经不同类型钝化剂处理后的 304 医疗管道样件浸泡于 20%NaCl 溶液中,在 120 ℃高温封闭环境中测试 15 h,观察其腐蚀情况,分析不同类型钝化膜在 120 ℃高温环境中的耐 Cl^- 腐蚀性能。由图 2a~2e 可知,3 组平行样在 15 h 后均发生腐蚀,可见浸泡在 20%NaCl 溶液中时,升高温度会加速 SUS304 不锈钢的腐蚀。由表 3 实验现象可知,腐蚀程度由轻到重为:HG-3<HG-4<HG-1<HG-2<HG-0。



(a) HG-0 (b) HG-1 (c) HG-2 (d) HG-3 (e) HG-4

图 2 不同配方下的样品在 120 ℃浸泡 NaCl 溶液 15 h 的对比

Fig. 2 Comparison of samples after 15 h immersion in NaCl solution at 120 ℃ under different formulations

表 3　304 医疗管道在 120 ℃浸泡 20%NaCl 溶液 15 h 的实验现象

Table 3　Experimental phenomena of 304 medical pipes immersed in 20% NaCl solution for 15 h at 120 ℃

序号	实验现象
HG-0	4 级腐蚀
HG-1	3 级腐蚀
HG-2	3 级腐蚀
HG-3	2 级腐蚀
HG-4	3 级腐蚀

注：0 级无腐蚀；1 级腐蚀面积≤1%；2 级腐蚀面积≤5%；3 级腐蚀面积≤15%；4 级腐蚀面积≤25%（采用 GB/T 6461-2002 国标）

2.1.3 常温和 120 ℃下在 20%NaCl 溶液中浸泡的耐蚀性总结

由表 2 和表 3 数据可知：常温浸泡和 120 ℃浸泡于 20%NaCl 溶液中时，耐蚀时间由长到短均为：HG-3>HG-4>HG-1>HG-2>HG-0。可见，无论常温还是 120 ℃浸泡，耐蚀效果最好的是硝酸复合型钝化剂 HG-3，其次是柠檬酸复合型钝化剂 HG-4。

2.2　电化学测试

电化学测试中，极化曲线电位越正、腐蚀电流密度越小，其耐蚀性能越好。将 304 医疗管道浸泡在 20%NaCl 溶液中 30 min，与 NaCl 溶液充分反应后，测试开路电位为 -0.17 V，扫描电位速率为 10 mV/s。图 3为动电位极化曲线图，表 4 为通过拟合极化曲线得到的电化学参数。由表 4 可知，各试样的腐蚀电流密度分别为：HG-0为 2.04×10^{-6} A/cm^2，HG-1 为 8.51×10^{-7} A/cm^2，HG-2 为 8.91×10^{-7} A/cm^2，HG-3 为 7.24×10^{-7} A/cm^2，HG-4 为 7.59×10^{-7} A/cm^2，其中 HG-3 的腐蚀电流密度最小，其次是 HG-4。同时根据缓蚀率公式：$\eta=(1-J_{corr,i}/J_{corr,0})\times100\%$，计算得出 HG-0～HG-4 的缓蚀率，其中 HG-3 钝化后的缓蚀率为 64.51%，HG-4 缓蚀率为 62.79%（如表 4），均优于 HG-1～HG-2 的缓蚀效果。综上数据可知，HG-3 形成的钝化膜缓蚀效果最好，其次是 HG-4。

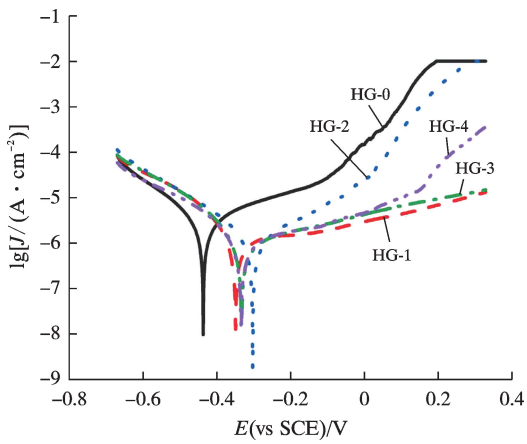


图 3　不同钝化处理后 SUS304 在 20%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 3　Polarization curves of SUS304 in 20% NaCl solution after different passivation treatments

表 4　SUS304 医疗管道电化学测试结果

Table 4　Electrochemical test results of SUS304 medical pipes

序号	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A·cm^{-2})	缓蚀率/%
HG-0	−0.44	2.04×10^{-6}	-
HG-1	−0.30	8.51×10^{-7}	58.28
HG-2	−0.30	8.91×10^{-7}	56.32
HG-3	−0.33	7.24×10^{-7}	64.51
HG-4	−0.33	7.59×10^{-7}	62.79

2.3　SEM 测试

使用场发射扫描电子显微镜对不同钝化处理后的 304 不锈钢样片表面形貌进行分析，结果见图 4。由图 4 可知，经前处理后，样片表面有细微且呈平行规则的划痕，这是打磨、酸洗后产生的。样片经酸洗后，表面会出现鼓泡、凹坑、孔缝等缺陷，缺陷处会形成封闭环境，导致金属间物质移动受阻，形成浓差电池，进而产生局部腐蚀[15,16]。

由图 4a 可知，未钝化样片表面存在明显的鼓泡、孔缝等缺陷；而经钝化后的试样（图 4b～4e）中，鼓泡、孔缝现象明显减少甚至消失。如图 4a～4e 所示，304 不锈钢经酸洗后，表面会形成带有杂质和缺陷的氧化层；钝化处理后，钝化剂会清洗、溶解掉杂质和氧化层，露出基体，基体与钝化剂发生氧化还原反应，形成一层致密的钝化膜，覆盖并填充表面缺陷，阻隔 304 不锈钢与外界腐蚀介质接触，减少孔缝形成的浓差电池产生的局部腐蚀，从而提高 304 不锈钢的耐蚀性。经 HG-3 钝化处理后的表面，未观察到划痕、鼓泡及孔缝，说明表面形成了一层氧化膜和吸附膜，覆盖并填充了缺陷；经 HG-4 处理后，表面有明显的薄膜层，薄膜层上有均匀分布的氧化物颗粒，但不影响其耐蚀性；HG-1 和 HG-2 存在少量鼓泡和划痕，且 HG-1 的划痕比 HG-2 少，说明 HG-1 形成的钝化膜更致密。由图 4a～4e 可知，HG-3 的钝化膜最致密，其次是HG-4，可见复合型钝化膜比单一钝化膜更致密，耐蚀性更好。

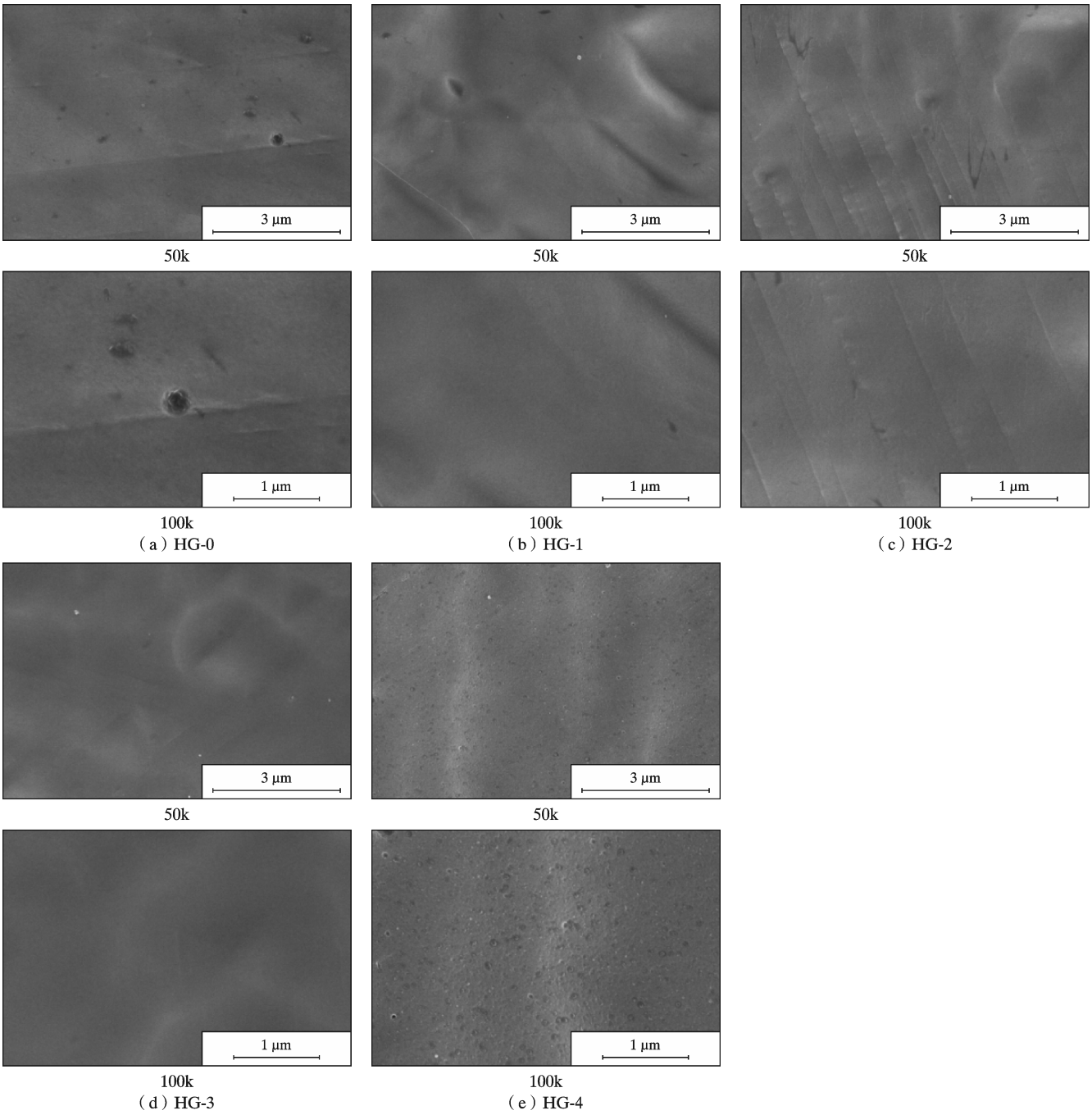


图 4　不同配方下试样的 50k 及 100k 表面 SEM 形貌图

Fig. 4　SEM 50k and 100k morphologies under different formulations

2.4　XPS 测试

对 304 不锈钢在不同配方下形成的钝化膜进行 XPS 测试分析,结果如图 5 所示。由 XPS 谱可知,304 不锈钢形成的钝化膜中主要含有 Cr、Fe、O、C 等元素;通过对谱峰进行窄扫描,确定 Cr、Fe、O、C 的化学态。由图可知,氧元素峰值对应的结合能为 531.02~531.18 eV,与 O^{2-} 对应的结合能范围基本一致,说明钝化膜表层中氧元素主要以金属氧化物形式存在;钝化膜中 Cr2p 谱峰对应的结合能为 576.40~578.30 eV,说明 Cr 元素以氧化物形式存在;Fe 元素谱峰对应的结合能为(710.00±0.10)eV,Fe2p 对应的结合能为 710.71 eV,因此铁元素多数以氧化物形式存在;XPS 谱中检测到 C1s,说明钝化剂中存在有机组分或表面存在污染。

Cr、Fe 的氧化物均为钝化膜的主要成分。由表 5 可知,Cr2p 含量由多到少排序为:HG-3 > HG-4 > HG-1 > HG-2 > HG-0,Cr2p 含量越高,膜的致密性和耐蚀性通常越好。

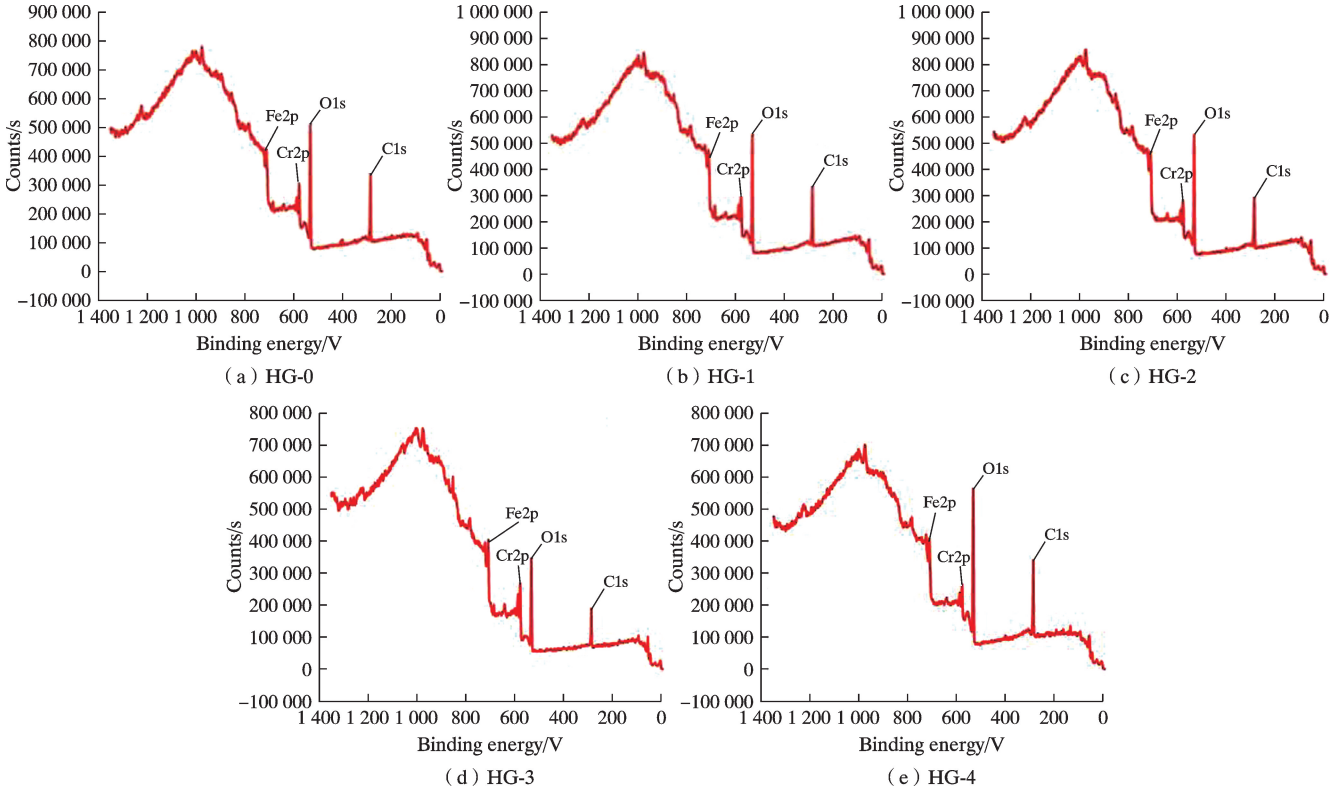


图 5　不同配方下的 304 样片表面 XPS 谱图

Fig. 5　XPS spectra of 304 sample surfaces under different formulations

表 5　XPS 测试的原子分数　%

Table 5　The atomic percentage of XPS tests　%

Element	HG-0	HG-1	HG-2	HG-3	HG-4
O1S	41.52	39.91	41.33	39.69	41.74
Cr2P	5.96	6.28	6.26	11.18	7.90
Fe2P	8.06	11.36	12.84	11.46	9.92
C1S	44.16	42.45	39.87	37.68	44.44

HG-0 在酸洗过程中，与酸液中的氧化剂反应生成少量 Cr、Fe 氧化膜，形成一层疏松多孔的钝化膜；HG-1 为单一硝酸钝化剂，样片与硝酸发生氧化反应生成一层致密的 Cr、Fe 氧化膜；HG-2 为单一柠檬酸钝化剂，在金属表面形成一层配位氧化膜；而 HG-3 和 HG-4 均为复合钝化剂（硝酸复合型和柠檬酸复合型），除在钝化膜内层形成氧化膜外，外层还由 C1s 等有机组分形成化学吸附膜。硝酸复合型钝化剂是在单一 20%硝酸中添加了 GA-2、AE-1 及 BTA 等缓蚀剂，柠檬酸复合型钝化剂是在单一 5%柠檬酸中添加了 HJ、MBT 等缓蚀剂。这些缓蚀剂中的 C、N、O、P、S 能优先吸附在金属活性位点，减少 304 基体溶解，并与金属表面形成配位键，在氧化膜基础上再形成一层致密、吸附牢固的化学吸附膜，能致密覆盖或填充金属表面，提高耐蚀性。

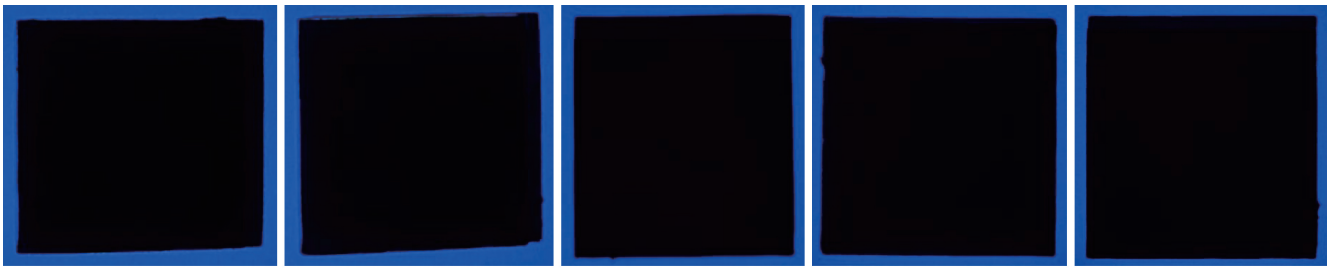
在硝酸溶液中，其强得电子能力使不锈钢/硝酸体系具有更高的腐蚀电位，即硝酸的强氧化性对钝化膜生长的促进作用大于高 H^+ 浓度对钝化膜的溶解作用[17]，可形成更厚、更致密的钝化膜。因此，在测试的钝化剂中，HG-3 形成的钝化膜最致密、最厚，其次是 HG-4 形成的氧化-物理多层钝化膜，优于 HG-1 形成的单一氧化膜，HG-1 形成的氧化膜比 HG-2 更致密。

2.5　不同配方下的核黄素分布对比

为模拟医疗行业中不锈钢管道的清洁度测试，在环境温度 24.7 ℃、相对湿度 52.4%条件下，使用 365 nm 紫外线检测灯对样片表面进行核黄素荧光测试。由图 6a~6e 可知，在紫外线检测灯照射下，5 组方案表面均无荧光亮点，即 HG-0~HG-4 5 组钝化处理后不影响样片表面的清洁度；因此，表 1 中硝酸型、柠檬酸型等钝化剂对 SUS304 管道处理后，不会改变其表面清洁度。

3　结　论

（1）对经不同表面处理的 304 不锈钢进行 20%



(a) HG-0 (b) HG-1 (c) HG-2 (d) HG-3 (e) HG-4

图 6 不同配方下的核黄素分布对比

Fig. 6 Comparison of riboflavin distribution under different formulations

NaCl 浸泡法测试发现,在常温与 120 ℃ 条件下,抗 Cl^- 腐蚀能力为:HG-3>HG-1、HG-4>HG-2,复合型钝化剂的耐蚀性优于单一型钝化剂。

(2)经预处理和预处理+钝化的 304 样片,在紫外线检测灯照射下,表面均无荧光亮点,说明钝化处理对表面洁净度无影响;对经不同表面处理的 304 不锈钢进行电化学分析,得出腐蚀电流密度为:HG-1 为 8.51×10^{-7} A/cm^2,HG-2 为 8.91×10^{-7} A/cm^2,HG-3 为 7.24×10^{-7} A/cm^2,HG-4 为 7.59×10^{-7} A/cm^2;根据缓蚀率公式计算发现,HG-3 钝化后的缓蚀率为 64.51%,较 HG-1 缓蚀率提高 6.23%;HG-4 缓蚀率为 62.79%,较 HG-2 缓蚀率提高 6.47%。观察 SEM 形貌图,对比 HG-3 与 HG-1 钝化处理后的微观结构,发现 HG-3 表面无缺陷、均一平整,无缝隙腐蚀;对比 HG-4 与 HG-2,发现 HG-4 表面有一层吸附膜,填充了工件原有的孔缝等缺陷,较 HG-2 缝隙缺陷更少;结合电化学分析数据可知,HG-4 的表面吸附层能够改善单一柠檬酸型钝化剂的钝化效果,使不锈钢表面具备更优异的耐蚀性。由 XPS 数据结果可知,HG-3 和 HG-4这两款复合型钝化剂能在金属表面形成氧化-物理多层钝化膜,单一钝化剂只能形成单一氧化膜,因此钝化处理后耐蚀性最好的是 HG-3,其次是 HG-4,与 SEM 形貌分析结果一致。

(3)综上所述,复合型钝化剂的耐蚀性优于单一型钝化剂,更适合用于制药环境中的不锈钢钝化处理。

[参 考 文 献]

[1] 金维宏, 金宇浩. 探究医疗制药设备中的计算机图像处理与识别技术[J]. 中国医药工业杂志, 2023, 54(8): 1278.
JIN W H, JIN Y H. Exploring Computer Image Processing and Recognition Technologies in Medical and Pharmaceutical Equipment[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2023, 54(8): 1278.

[2] 罗文涛, 王晋东, 龚明珠. 化工技术在制药设备及工艺中的运用分析[J]. 花炮科技与市场, 2020(1): 89.
LUO W T, WANG J D, GONG M Z. Analysis of the Application of Chemical Engineering Technology in Pharmaceutical Equipment and Processes[J]. Fireworks Technology and Market, 2020(1): 89.

[3] 章留留, 陈佳业, 金 亮. 化工制药工艺现状及优化措施[J]. 化学工程与装备, 2023(4): 62-63.
ZHANG L L, CHEN J Y, JIN L. Current Situation and Optimization Measures of Chemical and Pharmaceutical Processes[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2023(4): 62-63.

[4] 包 玲, 宋 琳, 梁天月. 制药设备及流程中化工技术的应用[J]. 化工管理, 2021(32): 9-10.
BAO L, SONG L, LIANG T Y. Application of Chemical Technology in Pharmaceutical Equipment and Process[J]. Chemical Engineering Management, 2021(32): 9-10.

[5] 尚志民. 化工制药工艺中存在的问题及优化措施[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(11): 220-222.
SHANG Z M. Problems and Optimization Measures in Chemical and Pharmaceutical Processes[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2023, 49(11): 220-222.

[6] 刘晓丹. 生物化学制药概述及技术研究进展[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(1): 190-193.
LIU X D. Overview of Biochemical Pharmaceuticals and Research on Technology Progress[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2022, 48(1): 190-193.

[7] 马 鑫. 食品药品接触材料中迁移物的非靶向筛查及风险评估[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
MA X. Non Targeted Screening and Risk Assessment of Migrants in Food and Drug Contact Materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[8] 李 磊. 医院医疗设备的清洗保养对设备故障率的影响研究[J]. 清洗世界, 2025, 41(8): 196-198.
LI L. Research on the Impact of Cleaning and Maintenance of Hospital Medical Equipment on Equipment Failure Rate [J]. Cleaning World, 2025, 41(8): 196-198.

[9] 尹 科, 杨 芳, 戴姗姗, 等. 精细化理念应用于量化医院医疗设备维修保养管理的研究[J]. 中国医学装备, 2021, 18(11): 159-162.
YIN K, YANG F, DAI S S, et al. Practical research on the application of delicacy concept in the maintenance management of medical equipment [J]. China Medical Equipment, 2021, 18(11): 159-162.

[10] 刘子贤. 化工技术在制药设备及流程中的实践[J]. 化工管理, 2021(15): 96-97.
LIU Z X. Practice of Chemical Technology in Pharmaceutical Equipment and Process [J]. Chemical Engineering Management, 2021(15): 96-97.

[11] 王若谷. 生物制药设备和分离纯化技术[J]. 当代化工研究, 2021(10): 39-40.
WANG R G. Bio-pharmaceutical Equipment and Separation and Purification Technology [J]. Modern Chemical Research, 2021(10): 39-40.

[12] 刘生巧. 化工技术在制药设备及流程中的应用研究[J]. 现代盐化工, 2024, 51(1): 31-33.
LIU S Q. Research on the Application of Chemical Technology in Pharmaceutical Equipment and Processes [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2024, 51(1): 31-33.

[13] 刘 浩. 新建原液生产车间不锈钢管罐系统清洁验证研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
LIU H. Study on cleaning verification of stainless steel tube & tank system in new Drug Substance workshop[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.

[14] 于 跃, 白剑红, 倪志伟, 等. 食品行业中维生素 B_2 的检测研究进展[J]. 中外食品工业, 2024(11): 55-57.
YU Y, BAI J H, NI Z W, et al. Research Progress on the Detection of Vitamin B_2 in the Food Industry [J]. Global Food Industry, 2024(11): 55-57.

[15] 李慧心, 李大朋, 王毛毛, 等. 316L 不锈钢在南海环境中的缝隙腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(1): 98-103.
LI H X, LI D P, WANG M M, et al. Crevice Corrosion of 316L Stainless Steel in Coastal Waters of South China Sea [J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(1): 98-103.

[16] 谢海霞, 王 祥, 许可桢. 不锈钢在氯离子环境下的点蚀机理及防护措施[J]. 冶金设备管理与维修, 2026, 44(2): 27-29.
XIE H X, WANG X, XU K Z. Pitting Corrosion Mechanism of Stainless Steel in Chloride Ion Environment and Protection Measures[J]. Metallurgical Equipment and Maintenance, 2026, 44(2): 27-29.

[17] 张春雨. 硝酸钝化对 ZG06Cr13Ni4Mo 低碳马氏体不锈钢耐蚀性能的影响[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
ZHANG C Y. The Effect of Nitric Passivation on Corrosion Resistance of ZG06Cr13Ni4Mo Low-carbon Martensitic Stainless Steel [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.

[编校:陈 鸣]