

# 镉镍电池正极浸渍液中钴含量的分析

薛光荣

( 上海空间电源研究所 上海 200233 )

**文 摘** 简述了运用 AIR - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 原子吸收光谱法进行镉镍电池正极浸渍液中钴含量的测试,分析了钴最佳测定条件以及呈良好线性范围的浓度,同时对样品消化处理条件、干扰因素进行了综合考虑。实验表明,该方法具有很好的灵敏度、重现性,干扰小、方法简单、操作容易掌握等特点。对样品钴含量的测定,相对标准偏差均小于 1.0 % ( $n=6$ ),标准加入回收率均在 97.0 % ~ 102.0 % ( $n=5$ ) 范围内,达到了实验室分析质量控制的要求,完全适用于镉镍电池正极浸渍液中钴含量的控制分析和样品系统分析。

**关键词** 镉镍电池正极浸渍液, AIR - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 原子吸收光谱法, 钴

## Analysing of Cobalt Content in Ni-CD Battery Anode Impregnating Solution

Xue Guangrong

( Shanghai Institute of Space Power Source Shanghai 200233 )

**Abstract** Cobalt content in Ni-Cd battery anode impregnating solution is analyzed using AIR-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> atomic absorption spectrometry. The best measurement condition and concentration scope with good linearity, sample digestion processing condition and disturbance factors are presented, and considered systematically. Experimental results show that this method is characterized by good sensitivity, good repeat, less interference and easy to operate. It is indicated by the measurement of sample cobalt content that relative standard deviation is less than 1.0 % ( $n=6$ ) and recovery ratio is within 97.0 % to 102.0 % ( $n=5$ ). This has reached the requirement of laboratory analysis quality control.

**Key words** Ni-Cd battery anode impregnating solution, AIR-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> atomic absorption spectrometry, Cobalt

### 1 引言

在航天卫星空间电源系统镉镍电池的研制过程中,镉镍电池正极浸渍液钴含量的分析测试尤为重要。最近几年,有关的国内外文献均没有报道<sup>[1,2]</sup>。以往多采用比色法、电位滴定法进行,但操作繁杂,分析要求较为严格,易带来分析误差。

本文运用 AIR - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 原子吸收光谱法 (ABS) 对镉镍电池正极浸渍液中钴含量进行分析,并对测试条件、干扰因素以及灵敏度的提高进行了综合考虑;

该法具有很好的精确度、准确度和灵敏度,且分析速度快、容易掌握,完全适用于含有较多共同被测离子镉镍电池正极浸渍液生产现场控制分析和样品系统分析。

### 2 实验

#### 2.1 仪器

仪器为日本岛津公司制造 (Shimadzu) 的 AA — 670 型原子吸收光谱仪;钴空心阴极灯;乙炔气体。仪器工作参数及测试条件见表 1。

收稿日期:2000 - 10 - 11;修回日期:2002 - 07 - 05

薛光荣,1954 年出生,高级工程师,主要从事理化分析工作

表 1 仪器工作参数及测试条件

Tab. 1 Working parameters and test conditions

元素	元素谱线 / nm	光谱通带 / nm	灯电流 / mA	燃气流量 $qV/L \cdot \text{min}^{-1}$	吸收高度 h/ mm	测试范围 $/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测试方式 BGC
Gd	240.7	0.6	8	2.2	8	5~100	自动扣除背景

## 2.2 试剂

(1) 钴标准溶液 ( $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ ): 准确称取  $0.100 \text{ g}$  高纯钴 ( $99.99\%$ ) 置于  $250 \text{ mL}$  烧杯中, 盖上表面皿; 加  $30 \text{ mL}$  硝酸 ( $6 \text{ mol}/\text{L}$ ), 缓慢加热溶解。继续加热, 去除氮氧化物, 冷却到常温后移入  $1 \text{ L}$  容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标准线。

(2) 氧化镧溶液 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $40 \text{ g}/\text{L}$ ): 准确称取  $40.0 \text{ g}$   $\text{La}_2\text{O}_3$  放入  $50 \text{ mL}$  水中, 慢慢加入  $25 \text{ mL}$  硝酸 ( $6 \text{ mol}/\text{L}$ ) 使其溶解, 加水稀释至  $1 \text{ L}$ 。

(3) 硝酸 (优级纯):  $2 \text{ mol}/\text{L}$ 。

(4) 实验用去离子水。

## 2.3 测定方法

运用 AIR -  $\text{C}_2\text{H}_2$  原子吸收光谱法对溶液中钴含量进行分析。准确称取  $2.0 \text{ mL}$ 、 $4.0 \text{ mL}$ 、 $6.0 \text{ mL}$ 、 $8.0 \text{ mL}$ 、 $10.0 \text{ mL}$ 、 $12.0 \text{ mL}$  钴标准溶液分别置于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中。并分别加入  $10 \text{ mL}$   $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $3 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$ , 然后用去离子水稀释至刻度, 混匀。此时钴溶液浓度分别  $2.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $4.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $6.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $8.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $12.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。在符合原子吸收光谱仪器工作参数以及测试条件下对钴进行吸光度测试, 见表 2。

表 2 吸光度测试结果

Tab. 2 Test results of light absorbing ratio

浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	吸光度
2.0	0.008
4.0	0.016
6.0	0.024
8.0	0.032
10.0	0.040
12.0	0.048

## 2.4 试样制备

准确移取密度为  $1.63 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.66 \text{ g}/\text{cm}^3$  ( $75 \sim 80$  之间时取样为最佳) 镉镍电池正极浸渍液样品  $5 \text{ mL}$ , 置放于  $250 \text{ mL}$  容量瓶中 (预先在容量瓶中放入  $100 \text{ mL}$  去离子水), 混匀; 加入  $10 \text{ mL}$   $\text{La}_2\text{O}_3$ , 然后用去离子水稀释至刻度; 取此溶液  $5 \text{ mL}$ , 置于  $250 \text{ mL}$  容量瓶中, 加入  $3 \text{ mL}$   $\text{La}_2\text{O}_3$ , 混匀, 待测。如被测浓度高于测试范围上限, 则分液后用  $\text{HNO}_3$  稀释, 并补足  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 空白试验

(1) 空白试验测试值一天做两个, 连续做五天, 经过空白试验值测试, 符合实验室原子吸收光谱分析仪器测定空白试验值的原则<sup>[3,4]</sup>。

(2) 在制备样品溶液时, 同时做两份空白, 空白值数据平行, 空白值过高应查寻原因。

### 3.2 测试结果

测试结果与回收率试验表明, 各测试值的相对标准偏差均小于  $1.0\%$  ( $n=6$ ), 标准加入回收率均在  $97\% \sim 102\%$  ( $n=5$ ) 范围内, 见表 3、表 4。

用实验数据统计方法, 对钴含量的分析结果进行精确度和准确度的评价, 更显示出测试数据准确, 能满足航天卫星空间电源系统镉镍电池研制工作的技术需求。

应用具有可比性的实验方法, 对同一样品进行分析, 将所得到的测试结果作相互比较后, 根据其符合程度来估计测试的准确度, 这种比较实验方法是分析质量控制方法的一种有效途径。本法用钴电位滴定法测试结果和原子吸收光谱法测试结果作比较, 见表 5。

表3 钴含量的测试结果

Tab. 3 Test results of cobalt content

编号	测试值						平均值 $\bar{x}$	标准偏差	相对标准偏差
	/ $\mu\text{g mL}^{-1}$						/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	SD	RSD/ %
1	1.31	1.33	1.32	1.31	1.32	1.33	1.32	0.0098	0.68
2	2.56	2.58	2.57	2.58	2.57	2.56	2.57	0.0089	0.35
3	3.98	3.99	3.97	3.98	3.98	3.97	3.97	0.0180	0.46
4	5.21	5.19	5.23	5.22	5.19	5.24	5.21	0.0210	0.40

表4 钴的回收率的试验结果

Tab. 4 Test results of cobalt recovery rate

Co 含量	加入量	测试值/ $\mu\text{g mL}^{-1}$						平均值 $\bar{x}$	回收率
/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	/ $\mu\text{g mL}^{-1}$							/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	/ %
1.32	2	3.29	3.28	3.28	3.27	3.31	3.29	98.56	
2.57	3	5.51	5.52	5.52	5.54	5.53	5.53	98.70	
3.97	4	7.89	7.90	7.91	7.92	7.90	7.90	98.25	
5.21	5	10.12	10.17	10.16	10.17	10.14	10.15	98.80	

表5 钴含量电位滴定法与原子吸收光谱法测试结果比较

Tab. 5 Test result comparison of electric potential and atom absorption spectrum methods

样品标准值	$\mu\text{g/mL}$						
	电位滴定法			原子吸收光谱法			
4.00	4.9	5.2	4.7	4.01	4.02	4.01	
8.00	9.2	9.5	8.9	8.02	8.02	8.01	

从以上的测试数据,可以证明用原子吸收光谱法可以很好地控制样品质量,其验证了测量样品的准确性与可靠性。

### 3.3 选择合适的共振线

用 AIR - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 原子吸收光谱法分析钴含量时,它虽然有很多共振线,但是只有少数几条共振线适用于分析<sup>[5]</sup>。对具有高浓度基体的样品(镉镍电池正极浸渍液),最好选用波长在 240.7 nm,该波长其特征浓度是 0.5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  · 1%。根据镉镍电池正极浸渍液中钴含量的精度,则完全能够满足分析与测试的要求,而且没有更多的电离干扰与化学干扰。

### 3.4 选择合适的燃烧器高度

进一步研究发现,在测试样品时燃烧器的高度不同,干扰的情况也不同。在 AIR - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 中若测量燃烧器高度选择在 8 mm 时,则完全能克服铁、磷等元素对钴的干扰<sup>[6]</sup>;但是测量高度过高或过低时,灵

敏度就会起很大变化(见表 6),特别对于镉镍电池正极浸渍液中钴含量的测试尤为突出。

表6 钴的燃烧器高度与吸光度

Tab. 6 Test results of combuster height and light absorbing ratio

燃烧器高度 $h/\text{mm}$	吸光度
4	0.027
5	0.029
6	0.033
7	0.036
8	0.038
9	0.037
10	0.035
11	0.032

### 3.5 选择合适的光谱通带

用原子吸收光谱法分析时,如果使用光谱通带过大,会导致灵敏度下降,分析曲线的非线性程度增加。在分析与测试镉镍电池正极浸渍液钴含量时,元素谱线波长为 240.7 nm 时,会受到分析曲线和信噪比影响,当随着光谱通带的减少,钴的灵敏度会明显上升,这时分析曲线的线性也有所改善。实验表明:钴的光谱通带大于 0.6 nm 时灵敏度会显著下降,同样小于 0.6 nm 时,灵敏度提高了,但标准工作

宇航材料工艺 2002 年 第 5 期

曲线的线性会慢慢向上弯曲,影响分析结果;因此分析与测试钴含量时选择 0.6 nm 光谱通带是最佳值,见图 1。

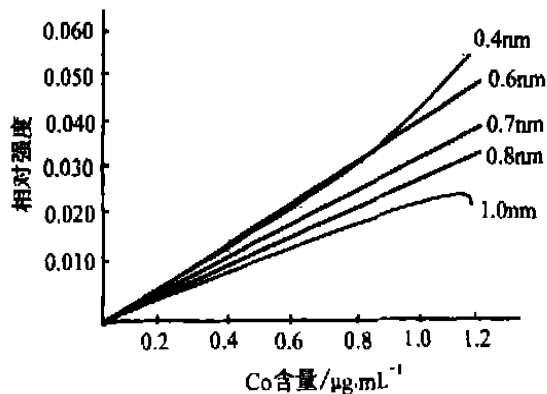


图 1 在不同光谱通带中测试得到的钴工作曲线

Fig. 1 Cobalt content curve under different spectrum band

### 3.6 选择合适的灯电流

实验证实灯电流的大小对光源辐射强度、共振线的轮廓、空心阴极灯的使用寿命都有很大的影响。电流过低虽然灵敏度有所提高,但信噪比稳定性较差;电流过高虽然可提高测试的稳定性,但灵敏度较低;因此必须选择合适的灯电流,不但要考虑到灵敏度,又要保证测试的稳定性,为此钴的最佳灯电流选择为 8 mA,见表 7。

表 7 钴的灯电流与吸光度

Tab.7 Test results of lamp current of cobalt and light absorbing ratio

灯电流 / mA	吸光度
6	0.011
7	0.018
8	0.021
9	0.020
10	0.015
11	0.013
12	0.012

### 3.7 酸度对测试影响

在分析测试镉镍电池正极浸渍液钴含量时,试验了几种常用的酸,结果见图 2。从几种酸的吸光度曲线比较,还是硝酸较为平稳,但是硝酸浓度也不能太高,太高后会影响到吸光度,并且样品分解率提高较小。而其它三种酸随着浓度增加,吸光度也会明

显下降,硫酸和高氯酸均产生干扰,即使加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  也不能消除。因此,在分析测试镉镍电池正极浸渍液钴含量时,选用硝酸较为理想。同时酸度对测试及干扰情况均有不同程度的影响,随着酸度的增高,吸光度略有下降; $\text{HNO}_3$  酸度为 2 mol/L 左右,对减弱 Si、K、Cd 等干扰有效<sup>[7]</sup>。为了便于测试,样品溶液和标准系列均选用 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  较为合适。

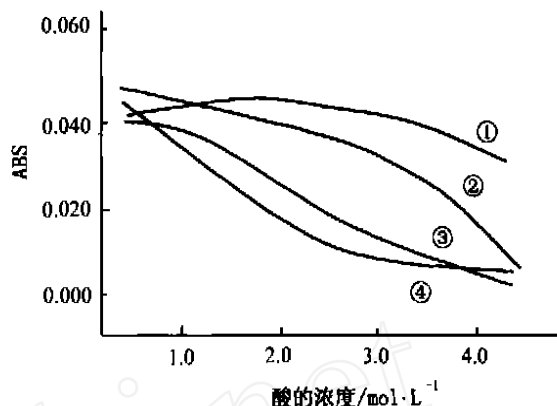


图 2 酸对钴溶液的影响

Fig. 2 Influence of acid on cobalt solution

$\text{HNO}_3$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_4$ 。

### 3.8 共存离子干扰对测试的影响

试验表明,当试样在 100 mL 中含 30  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铁时,测试误差小于  $\pm 1\%$ 。共存离子允许量: $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  为 120  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{B}^{3+}$  为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,共存离子允许量不影响镉镍电池正极浸渍液钴含量的测试。在用 AIR -  $\text{C}_2\text{H}_2$  原子吸收光谱法测试钴含量时,硅酸盐的影响可用钼酸铵来消除或用偏钒酸铵来避免,而且这两种添加剂对测试钴的灵敏度没有影响,可以获得可靠的分析结果。

### 3.9 消除化学干扰、光谱干扰

在 AIR -  $\text{C}_2\text{H}_2$  原子吸收光谱法进行镉镍电池正极浸渍液中钴含量的分析中,会出现许多难于控制的各种化学干扰、光谱干扰,当吸收体积中浓度明显增加时,在样品和标准溶液中加入一定量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  (作为电离缓冲剂来抑制电离作用)以后,可以消除各种化学干扰、光谱干扰。从而抑制和稳定了分析元素的电离作用,在测定中能有理想的准确度和精确度。

## 4 结论

综上所述,运用 AIR -  $\text{C}_2\text{H}_2$  原子吸收光谱法对

镉镍电池正极浸渍液中钴含量进行分析,是一种非常有效的分析方法。该方法具有灵敏度高,干扰小,选择性和重现性好;相对标准偏差均小于 1.0% ( $n=6$ ),标准加入回收率均在 97%~102% ( $n=5$ ) 范围内,精确度与准确度能满足镉镍电池产品研制工作的要求;同时操作简单、易掌握的特点,完全达到了实验室的仪器分析质量与质量控制要求。

#### 参考文献

- 1 Anon J. 原子吸收光谱的新近出版物. Anal. At. Spectrum, 1997;12(12):543~555
- 2 赵辉. 原子吸收光谱分析简解. 周口师专学报, 1997;

14(3):13~16

- 3 Cramer J M. Atomic absorption spectrometry. New York: scientific publishing Company, 1982: 243~249
- 4 Pearl C. Quantitative chemical Analysis. New York: Scientific publishing Company, 1969: 321~339
- 5 邱德仁. 原子光谱分析. 上海: 复旦大学出版社, 2002:277~284
- 6 冯秀文等. 用于原子吸收光谱仪的高灵敏度燃烧器. 光谱学与光谱分析, 1998; 18(6):731~733
- 7 邓天龙. 微量钴镉极谱连续测定. 分析化学, 1998;26(11):1403

(编辑 任涛)

(上接第 55 页)

由结构式可知,在水溶液中它能电离成多个酸根离子,电离后的负离子及分子中的氮原子可以和许多金属离子生成稳定的络合物起到缓蚀作用。

循环冷却水中常含有多种金属杂质,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  与 EDIMP 复合搭配使用,防止了单独使用前时某些金属有腐蚀作用,产生了良好的协同效应。

#### 4 结论

(1) 静置水样中,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  浓度为  $9.7 \times 10^{-4}$  mol/L 与 EDIMP 浓度为  $18.36 \times 10^{-4}$  mol/L 时,协同作用缓蚀率最佳,并且是在同样条件下单独使用  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  时的 2.45 倍。

(2) 动循环中,同样的比例浓度,缓蚀率受流速影响很大,当流速为 0.15 m/s 时,有利于复合搭配后缓蚀剂向金属表面扩散,提高缓蚀剂的作用,减少用量。

#### 参考文献

- 1 梁成洁. 金属腐蚀学导论. 机械工业出版社, 1995: 157~161
- 2 陈匡民. 火时中. 化工机械材料腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 1990:169
- 3 张天胜. 缓蚀剂. 北京: 化学工业出版社, 2001:143~145

(编辑 马晓艳)