

原子吸收光谱法连续测定镉镍 电池电镀液中锌铜铁

深圳普分科技公司, 联系人: 肖生 13802278793

摘要 用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法进行航空气间卫星电源系统镉镍电池电镀液中锌铜铁连续测定。该方法具有很好的灵敏度,选择性和重现性好,干扰少等优点。连续测定样品的相对标准偏差小于1.0%($n=10$)。标准加入回收率均在97.00%~103.00%($n=5$)范围内。方法的精密度和准确度完全适用于航空气间卫星电源系统镉镍电池电镀液中锌铜铁的生产控制分析和样品系统分析。

关键词 锌 铜 铁 原子吸收光谱法 镉镍电池电镀液 连续测定

1 前言

在航空气间卫星电源系统镉镍电池的研制生产过程中,镉镍电池电镀液中锌铜铁成份含量多少,能直接影响镉镍电池生产的电池性能和电池质量。因此必须尽快研制出一种最快速、精密度又好、灵敏度又高、锌铜铁成份含量的测定方法。以前,在进行镉镍电池电镀液锌铜铁成份含量的分析中,大多数的文献报道均采用化学分析中的滴定法和分光光度法进行。而这类方法操作复杂,分析要求极为严格,稍有不慎就会带来测定误差。为此,作者提出并运用了空气-乙炔火焰原子吸收法连续测定镉镍电池电镀液中锌铜铁成份含量。实验结果表明:此方法具有操作简便、时间快速、灵敏度高、重现性好、易掌握等特点。样品的预处理也极为方便,并能消除在分析测定时带来的各种离子对测定锌铜铁成份含量的干扰,能非常正确的得到镉镍电池电镀液中锌铜铁成份含量。能满足航空气间卫星电源系统镉镍电池研制生产工作的需求,结果令人满意。

2 实验方法

2.1 仪器与工作条件

a 实验时可采用如下仪器和气体: 深圳普分科技有限公司PF200型原子吸收光谱仪;锌空心阴极灯;铜空心阴极灯;铁空心阴极灯;气体为空气(Air)-乙炔(C_2H_2)。

b 锌工作条件: 分析线:213.8(λ/nm);灯电流4(I/mA);狭缝0.3($\Delta\lambda/nm$);燃烧器高度6(h/mm);燃气流量1.9(L/min);测定范围1.0~30.0($\mu g \cdot ml^{-1}$);自动扣除背景(BGC)。铜工作条件:分析线:324.7(λ/nm);灯电流3(I/mA);狭缝0.4($\Delta\lambda/nm$);燃烧器高度6(h/mm);燃气流量1.9(L/min);测定范围0.1~20.0($\mu g \cdot ml^{-1}$);自动扣除背景(BGC)。铁工作条件:分析线:248.3(λ/nm);灯电流5(I/mA);狭缝0.4($\Delta\lambda/nm$);燃烧器高度6(h/mm);燃气流量2.0(L/min);测定范围0.1~20.0($\mu g \cdot ml^{-1}$);自动扣除背景(BGC)。

2.2 主要试剂

实验室中采用如下试剂:

a 锌铜铁标准溶液配制: 按常规方法分别配制锌铜铁标准溶液1.00 $mg \cdot ml^{-1}$ (1% HNO_3)

介质,使用时稀释)。

b 硝酸溶液 1% HNO_3 : 氯化铯(3.0%);配制标准样品用光谱纯;试剂用分析纯。

2.3 绘制标准工作曲线

a 分别移取($1.00\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 锌标准溶液; $1.00\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 铜标准溶液; $1.00\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 铁标准溶液)标准溶液置于一系列 100ml 容量瓶中,分别加入 1% HNO_3 10.0ml, 3.0% 氯化铯 5ml;然后用蒸馏水稀释至刻度。此时以水作参比,分别测定锌铜铁的吸收值,并绘制标准曲线(如被测元素浓度高于连续测定范围上限,则分液后用 1% HNO_3 稀释)。通过标准曲线求出试样中的含锌量、含铜量、含铁量。锌铜铁的标准溶液与吸收值如表 1 所示

表 1 锌铜铁的标准溶液与吸收值

标准溶液曲线号	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
锌铜铁标准溶液($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
锌吸收值(A B S)	0.011	0.022	0.033	0.044	0.055	0.067
铜吸收值(A B S)	0.009	0.018	0.027	0.036	0.045	0.054
铁吸收值(A B S)	0.014	0.028	0.042	0.056	0.071	0.085

2.4 分析方法

a 样品溶液的制备 准确量取镉镍电池电镀液样品 10ml 置于 100ml 容量瓶,加 1% HNO_3 10.0ml 和 3.0% 氯化铯 5ml,用水稀释至刻度,待测。

b 提高精密度与准确度 为要提高精密度与准确度,在制作样品溶液同时要带两份空白。

3 测定结果与讨论

3.1 测定条件的选择

锌是最经常性采用空气-乙炔原子吸收光谱测定的金属元素之一。在测定锌含量时可以用空气-乙炔火焰法进行。当谱线在 $213.8(\lambda/\text{nm})$ 时,狭缝宽度在 $0.3(\Delta\lambda/\text{nm})$ 其特征浓度为 $0.010\text{mg}/\text{L}\cdot 1\%$,检出极限约为 $0.001\text{mg}/\text{L}$ 。在测定铜时也可以用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法进行,为此谱线在 $324.7(\lambda/\text{nm})$ 时最为适宜,其特征浓度为 $0.025\text{mg}/\text{L}\cdot 1\%$,检出极限约为 $0.001\text{mg}/\text{L}$ 。当空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定铁,谱线在 $248.3(\lambda/\text{nm})$ 时的特征浓度为 $0.040\text{mg}/\text{L}\cdot 1\%$,检出限约为 $0.005\text{mg}/\text{L}$ 。

3.2 灯电流的选择

各种实验证实:灯电流的大小对光源辐射强度、共振线的轮廓、空心阴极灯的寿命,都有较大的影响,电流过低,虽然灵敏度有所提高,但信噪比低,稳定性较差。电流过高,虽然可以提高测定的稳定性,但灵敏度降低。因此在选择合适灯电流的同时,不但要考虑到灵敏度,也要保证测定的稳定性,为此最佳选择范围锌在 $4(\text{I}/\text{mA})$;铜在 $3(\text{I}/\text{mA})$;铁在 $5(\text{I}/\text{mA})$ 。见表 2 所示

表 2 灯电流与吸光度

灯电流(I/mA)数	2	3	4	5	6	7	8	9
锌吸收值(ABS 值)	0.073	0.092	0.093	0.089	0.086	0.081		
铜吸收值(ABS 值)	0.048	0.049	0.048	0.046	0.043	0.040	0.037	
铁吸收值(ABS 值)	0.021	0.023	0.025	0.026	0.024	0.021	0.019	0.016

3.3 燃烧器高度的选择

实验所得结果表明: 固定其它仪器参数, 仅仅改变燃烧器高度, 测定锌铜铁含量的吸收值, 这时调节燃烧器高度放在 6(h/mm)位置时, 锌铜铁含量的吸收值较为稳定。燃烧器高度太高时, 锌铜铁含量的吸收值会快速降低, 这样直接影响了测定锌铜铁含量的灵敏度。见表 3 所示

表 3 火焰燃烧器高度与吸光度

火焰燃烧器高度(h/mm)	4	5	6	7	8	9	10
锌吸收值(ABS 值)	0.113	0.115	0.116	0.113	0.112	0.108	
铜吸收值(ABS 值)	0.201	0.212	0.215	0.213	0.211	0.208	
铁吸收值(ABS 值)	0.069	0.073	0.075	0.074	0.073	0.070	0.066

3.4 狭缝宽度的选择;

狭缝宽度对测定锌铜铁的含量十分重要, 从原理上来说, 使用的狭缝宽度小于分开其他发射线与光谱源所需的宽度, 并没有任何好处。这时使用较大的狭缝宽度虽然不会损失原子吸收的灵敏度, 但在原子吸收中狭缝过大会导致灵敏度下降, 分析曲线的非线性程度增加^[1]。对电镀液锌铜铁成份而言, 谱线分析曲线和信噪比会随着狭缝宽度适当的减小而使灵敏度明显上升, 这时分析曲线的线性会有明显的改善。有利于提高分析精度与准确度。为此选择最佳狭缝宽度为: 锌 0.3($\Delta\lambda/\text{nm}$); 铜 0.4($\Delta\lambda/\text{nm}$); 铁 0.4($\Delta\lambda/\text{nm}$)。

3.5 共存离子干扰的影响

按试验方法进行, 试样在 100ml 体积中, 共存离子允许量为(以 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 计): Pb^{++} 、 Mn^{++} 、 Sb^{++} 、 Co^{++} 、 Cr^{+++} 、 Si^{++++} (100)、 Na^{++} 、 B^{+++} (150)不影响电镀液锌铜铁含量的测定。实验发现硝酸钾和硝酸铝能够提高锌含量的信号, 而硝酸镁、硝酸铁、氯化钙能导致锌含量信号的降低。盐酸、氯化钾和硅酸盐也降低锌含量的信号^[2], 尤其是氯化镁更为严重。同时还发现锶、柠檬酸和酒石酸同样抑制铁的信号, 其影响随着燃烧器高度的增加而减少, 加入磷酸或氧化钠可消除这种干扰。

3.6 提高灵敏度方法

在试样溶液中加入适量的与水互溶的有机试剂(乙醇等), 可改变溶液的性质, 降低溶液的粘度和表面张力, 吸收量也增加^[3]并使火焰具有较高的温度, 可提高灵敏度 2~3 倍, 特别对锌铁的测定。为了提高精密度和准确度, 主要靠仪器的性能稳定, 同时也要严格控制连续测定条件^[4]。

3.7 实验结果

a 回收率实验结果表明: 采用本方法分析镉镍电池电镀液锌铜铁含量, 其回收率均能保持在 97.00%~102.00% 范围之内, 实验结果见表 4、表 5、表 6 所示

表 4 锌回收率实验结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

试样号	试样含锌量	加入量	测得锌含量					平均值 (\bar{x})	回收率 (%)
			一	二	三	四	五		
1#	3.70	2.0	5.65	5.66	5.67	5.66	5.68	5.66	98.5
	3.70	3.0	6.65	6.67	6.62	6.65	6.67	6.66	99.0
	3.70	5.0	8.64	8.65	8.65	8.66	8.65	8.65	98.5
2#	1.84	4.0	5.75	5.76	5.76	5.76	5.78	5.76	98.0
	3.61	4.0	7.52	7.53	7.53	7.54	7.53	7.53	98.0

表5 铜回收率实验结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

试样号	试样含铜量	加入量	测得铜含量					平均值 (\bar{x})	回收率 (%)
			一	二	三	四	五		
1#	3.10	2.0	5.01	5.03	5.02	5.04	5.03	5.03	98.5
	3.10	3.0	6.03	6.04	6.03	6.05	6.06	6.04	99.0
	3.10	5.0	8.01	8.00	8.02	8.03	8.03	8.02	98.9
2#	1.82	4.0	5.75	5.76	5.76	5.78	5.77	5.76	99.0
	3.64	4.0	7.49	7.48	7.47	7.48	7.50	7.48	98.2

表6 铁回收率实验结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

试样号	试样含铁量	加入量	测得铁含量					平均值 (\bar{x})	回收率 (%)
			一	二	三	四	五		
1#	1.36	1.0	2.31	2.32	2.31	2.32	2.32	2.32	98.1
	1.36	1.5	2.81	2.82	2.81	2.81	2.81	2.81	98.8
	1.36	2.0	3.26	3.27	3.27	3.27	3.28	3.27	97.3
2#	1.36	2.5	3.81	3.80	3.82	3.81	3.83	3.81	98.8
	2.72	2.5	5.19	5.20	5.21	5.21	5.22	5.21	99.7

b 标准偏差与相对标准偏差 用数理统计方法,对锌铜铁含量进行精密度和准确度的评价。实验结果表明:锌铜铁含量精密度良好、准确度也高。在这种情况下,连续测定的速度也比经典的化学分析方法快的多,容易的多,其相对标准偏差不超过1.0%,见表7、表8、表9所示

表7 锌标准偏差与相对标准偏差 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

序号	锌的连续测定值										平均值 (\bar{x})	标准偏差 (SD)	相对标准偏差 (RSD)%
	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十			
1	1.82	1.83	1.82	1.84	1.85	1.83	1.84	1.85	1.84	1.83	1.84	0.011	0.59
2	3.60	3.61	3.60	3.61	3.62	3.62	3.61	3.62	3.61	3.59	3.61	0.010	0.28
3	5.39	5.38	5.37	5.39	5.36	5.38	5.39	5.37	5.36	5.38	5.38	0.012	0.23

表8 铜标准偏差与相对标准偏差 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

序号	铜的连续测定值										平均值 (\bar{x})	标准偏差 (SD)	相对标准偏差 (RSD)%
	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十			
1	1.82	1.83	1.82	1.84	1.85	1.83	1.84	1.85	1.84	1.85	1.84	0.012	0.63
2	3.60	3.61	3.60	3.61	3.62	3.62	3.61	3.62	3.62	3.60	3.61	0.0088	0.24
3	7.28	7.27	7.28	7.26	7.27	7.27	7.26	7.26	7.26	7.26	7.27	0.0079	0.22

表9 铁标准偏差与相对标准偏差 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

序号	铁的连续测定值										平均值 (\bar{x})	标准 偏差 (SD)	相对标 准偏差 (RSD)%
	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十			
1	1.35	1.36	1.36	1.36	1.37	1.36	1.37	1.38	1.38	1.37	1.37	0.011	0.79
2	2.70	2.71	2.72	2.71	2.73	2.72	2.73	2.73	2.71	2.71	2.72	0.011	0.39
3	5.43	5.42	5.42	5.41	5.42	5.43	5.42	5.42	5.43	5.43	5.42	0.067	0.12

在分析与测试中,方法的精密度和准确度均能满足航空间卫星电源系统镉镍电池的研制工作的要求。

4 结论

用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法连续测定镉镍电池电镀液锌铜铁成份的含量,其准确度与精密度均能满足航空间卫星电源系统镉镍电池研制工作的要求。方法具有灵敏度高、重现性好、容易掌握、分析周期短、干扰少等优点。

参考文献

- [1] P EARLC. QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS. SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY. 1969:275
- [2] 酒井馨. 环境分析のための机械分析. 日本, 日本环境连续测定分析协会 1976:156
- [3] CRAMER J M. ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY. 1982:187
- [4] B 威尔茨. 原子吸收光谱法. 北京, 北京地质出版社 1985:391