

火焰原子吸收光谱法测定废旧 二次电池中钴的含量

罗海霞^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘要 建立了火焰原子吸收光谱(FAAS)法测定废旧二次电池中钴的方法。确定了最佳溶样方法和仪器测定的最佳条件,在选定的操作条件下,钴的检出限 $0.015 \mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差为 $0.98\% \sim 1.9\%$, 加标回收率为 $98.0\% \sim 105\%$ 。用来测定废旧二次电池中的钴,操作简单、快速、灵敏度高,结果令人满意。

关键词 火焰原子吸收光谱法; 废旧二次电池; 钴

中图分类号: O657.31; TH744.12 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2018)05-0048-03

Determination of Cobalt in Waste Secondary Battery by Flame Atomic Absorption Spectrometer

LUO Haixia^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Technical Co. Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Lab of Mineral Resource Evaluation & Analysis, Beijing 102628, China)

Abstract The flame atomic absorption spectrometer was adopted for the determination of cobalt in waste secondary battery. The best analysis conditions were selected by experiments. In given conditions, the detection limit of cobalt was $0.015 \mu\text{g/mL}$, the relative standard deviation was $0.98\% \sim 1.9\%$, the recovery rate of the method was $98.0\% \sim 105\%$. This method was used to analyze waste secondary battery samples was simple, rapid and high sensitivity with satisfactory results.

Keywords flame atomic absorption spectrometer; waste secondary battery; cobalt

前言

随着经济的发展和人民生活水平的提高,铁镍、铬镍、氢镍、锂离子电池的生产和使用也逐年增加。

随之产生大量的电池极片切削、边角料以及报废的旧电池。钴是废旧二次电池重要的有价金属元素之一,现废旧电池中钴回收利用的文献报道比较多,如乔秀丽等^[1]采用酸浸法从废旧锂离子电池中回收

收稿日期: 2018-05-28 **修回日期**: 2018-07-15

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2016YFF0102500)

作者简介: 罗海霞,女,工程师,主要从事地矿及冶金样品的无机元素的分析检测研究。E-mail: haixia0813@126.com

本文引用格式: 罗海霞. 火焰原子吸收光谱法测定废旧二次电池中钴的含量[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 48-50.
LUO Haixia. Determination of Cobalt in Waste Secondary Battery by Flame Atomic Absorption Spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 48-50.

金属钴;申勇峰^[2]从废旧锂离子电池中回收钴等。而废旧电池中金属元素的测定报道较少。李焕春等^[3]用萃取比色法测定镉镍电池正极物质中钴含量,曹文忠等^[4]采用标准加入-ICP-AES 法同时测定废旧电池中的铁、镉、铬、铅、锡和铜 6 种元素;冉广芬等^[5]用容量法测定锂离子电池正极材料中锰、钴的含量。而原子吸收光谱法测定废旧二次电池中钴的方法目前还没有报道。本文采用原子吸收光谱法测定废旧二次电池中的钴量,操作简单,快速,准确度高。本实验通过加标回收和实际样品的测定,结果令人满意,表明该方法满足废旧二次电池中钴的日常检测。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Savant AA 型原子吸收光谱仪(澳大利亚 GBC 公司),附钴空心阴极灯。
盐酸、硝酸和高氯酸均为优级纯。实验用水为超纯水(电阻率大于 18.2 MΩ·cm)。
钴标准储备溶液(1 000 μg/mL):购于国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院,并用此标准储备溶

液配制钴标准溶液(50 μg/mL)。

1.2 实验方法

准确称取 0.200 0 g 样品于 250 mL 玻璃烧杯中,加入 15 mL 盐酸,5 mL 硝酸、5 mL 高氯酸,盖上表面皿,在中低温电热板上加热溶解,待样品完全溶解后,继续加热至冒高氯酸浓烟(如有黑色残渣,可补加 3 mL 硝酸,重复冒烟),蒸至湿盐状,取下,冷却。加入 25 mL 盐酸,温热溶解盐类,取下冷却移入 250 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。分取 10 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中,补加 5 mL 盐酸后,用水稀释至刻度,混匀。按照同样方法制备样品空白溶液。在选定的仪器工作条件与标准溶液同时测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

对实验所用的原子吸收光谱仪的几个重要参数进行了正交实验。主要考察了元素波长、灯电流、狭缝宽带、燃烧器高度、乙炔流量的影响,兼顾仪器的灵敏度和稳定性,本实验选择仪器的工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器测量参数
Table 1 Instrument operation parameters

波长/nm	燃烧头高度/mm	灯电流/mA	狭缝宽度/nm	乙炔流量/(L·min ⁻¹)
240.7	6.0	4.0	0.2	1.2

2.2 盐酸浓度的选择

实验比较了 2%~15%的盐酸体积分数对钴测定的影响,结果表明,酸浓度太低,有些金属离子可能会水解;酸浓度过大,对仪器腐蚀较大,故实验选择 5%的盐酸测定溶液的介质。

2.3 基体干扰

对废旧二次电池料中钴的测定可能存在干扰的元素进行了干扰实验,实验结果表明,对于 0.50 μg/mL 和 2.50 μg/mL 的钴,镍(70 μg/mL)、锰(50 μg/mL)、铝(25 μg/mL)、铁(15 μg/mL)、锂(10 μg/mL)、铜(20 μg/mL)不干扰钴的测定。

2.4 标准曲线的线性范围和检出限

钴的含量在 0.00~2.50 μg/mL 范围内线性关系良好,工作曲线的线性方程式为: $y=0.095\ 9x-0.001\ 9$;相关系数 $R^2=0.999\ 9$ 。选取空白试液,连续测定 11 次吸光度,以其 3 倍的标准偏差除以工作曲线的斜率求得溶液中钴的检出限为 0.015 μg/mL。

2.5 测定方式的选择

在 100 mL 容量瓶中加入不同量的基体元素及钴标准溶液,配制成钴浓度为 0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50 μg/mL 的溶液,采用氘灯扣除背景方式和不扣背景的方式分别对样品溶液进行了测定,相同的溶液在两种测定方式下测定的结果见表 2。

表 2 不同测定方式的测定结果
Table 2 Comparison of different method

	results / (μg·mL ⁻¹)				
浓度	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
扣除背景	0.502	0.998	1.502	2.002	2.503
不扣背景	0.498	0.992	1.504	1.983	2.491

结果表明,选择氘灯扣背景的吸光度值和不扣背景的吸光度值基本一致,故本实验选择不扣除背景的方式进行测定。

2.6 加标回收和精密度实验

在 1[#]、2[#]、3[#] 样品中加入适量的钴,按实验方

法制备三组样品,在已优化的仪器工作条件下进行测定。结果见表 3。

表 3 加标回收率和精密度
Table 3 Recoveries and precision (n=11)

样品编号	加入钴量/ μg	测得钴量/ μg	回收率/ %	相对标准偏差 RSD/%
1#	0	2 827		0.98
	1 500	4 304	98.5	1.4
	2 500	5 420	104	1.4
2#	0	5 190		0.86
	2 500	7 750	102	1.3
	4 500	9 915	105	1.3
3#	0	7 398		1.0
	3 000	10 512	104	1.1
	7 000	14 258	98.0	1.9

由表 3 可以看出,加标回收在 98.0%~105%,表明方法准确度可靠,能满足测定要求。

2.7 FAAS 与 ICP-OES 法测定结果的对照

按实验方法处理试样,分别采用 FAAS 和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法进行测定,测定结果如表 4 所示。

表 4 实验结果比对
Table 4 Comparison of experimental results

样品编号	FAAS 测定结果/%	ICP-OES 测定结果/%
1#	1.13	1.10
2#	2.08	2.04
3#	3.70	3.68

由表 4 可以看出,ICP-OES 法和 FAAS 法测定钴的结果基本一致,同时结合加标回收实验,证明 FAAS 法测定废旧二次电池样品中钴的含量准确度较高。

3 结论

采用盐酸、硝酸和高氯酸溶解废旧二次电池样品,溶样方法简单易行。方法加标回收率 98.0%~105%,RSD 小于 2%,结果准确度高,精密度好,且相对于 ICP-OES 法,所使用仪器价格便宜,运行成本更低。

参考文献

[1] 乔秀丽,田军,马松艳,等. 采用酸浸法从废旧锂离子电池中回收金属钴[J]. 哈尔滨理工大学学报(*Journal of Harbin University of Science and Technology*),2011,16(4):106-109.

[2] 申勇峰. 从废锂离子电池中回收钴[J]. 有色金属(*Nonferrous Metals*),2002,54(4):69-70.

[3] 李焕春,王民贤. 镉镍电池正极物质中钴含量的测定[J]. 电源技术(*Chinese Journal of Power Sources*),2001,25(4):289-290.

[4] 曹文忠,夏拥军,张慧. 标准加入法 ICP-AES 同时测定废旧电池中的 6 种元素[J]. 光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*),2012,29(5):3014-3016.

[5] 冉广芬,周园,马培华,等. 锂离子电池正极材料中锰、钴含量测定[J]. 盐湖研究(*Journal of Salt Lake Research*),2005(13):11-15.