



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106092925 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201610381724.4

G01N 21/33(2006.01)

(22)申请日 2016.06.01

G01N 5/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106092925 A

(56)对比文件

CN 101836312 A, 2010.09.15,

CN 1064969 A, 1992.09.30,

(43)申请公布日 2016.11.09

CN 201892664 U, 2011.07.06,

(73)专利权人 淄博火炬能源有限责任公司

CN 205594015 U, 2016.09.21,

地址 255056 山东省淄博市张店区淄博第九号信箱

陶建中等.用紫外分光光度法测定光亮镀镍液中的硝酸根.《材料保护》.2003,第36卷(第12期),第1-2页.

(72)发明人 徐加民 陈龙霞 于杰 吴涛

战祥连 丁广波

佚名.如何处理电镀液中的有机物杂质.《材料保护》.2015,第48卷(第8期),第52页.

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司

37212

审查员 徐博彬

代理人 耿霞

(51)Int.Cl.

G01N 21/31(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法

(57)摘要

本发明属于电池生产技术领域,具体涉及一种氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法。除去电沉积铅溶液中的铅离子,然后中和使电沉积铅溶液呈中性,采用紫外可见光分光光度法测定硝酸根离子含量;吸取样品电沉积铅溶液置于烧杯中,在不断搅拌下加入单宁酸溶液,放置,过滤,用水洗涤至中性,在烘箱中烘至恒重,称量沉淀的重量,计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量。本发明能准确测定氟硼酸盐电沉积铅溶液中硝酸根杂质的含量与骨胶的含量,解决了氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶含量检测误差较大的问题,可用于指导氟硼酸盐电沉积铅工艺的维护,提高电沉积液的稳定性,节约生产成本,降低环境污染。

1. 一种氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法,其特征在于步骤如下:

(1) 除去电沉积铅溶液中的铅离子,然后中和使电沉积铅溶液呈中性,采用紫外可见分光光度法测定硝酸根离子含量;

(2) 吸取样品电沉积铅溶液20mL置于烧杯中,在不断搅拌下加入50g/L的单宁酸溶液20mL,放置,用预先铺有滤纸并已烘干至恒重的古氏坩埚过滤,用水洗涤至中性,在烘箱中烘至恒重,称量沉淀的重量 y , y 的单位为g;

(3) 骨胶含量计算公式:

$$\text{骨胶含量} = 13.801 \times y - 0.135 \quad \text{①}$$

$$\text{骨胶含量} = 14.551 \times y - 0.185 \quad \text{②}$$

$$\text{骨胶含量} = 15.473 \times y - 0.234 \quad \text{③}$$

计算公式仅适用20mL试液中加50g/L的单宁酸20mL这一条件,若变更此条件时不能使用该公式;

当硝酸根离子浓度 $\leq 0.04\text{mol/L}$ 时,可采用公式①计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;当 $0.04\text{mol/L} < \text{硝酸根离子浓度} \leq 0.06\text{mol/L}$ 时,可采用公式②计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;当 $0.06\text{mol/L} < \text{硝酸根离子浓度} \leq 0.08\text{mol/L}$ 时,可采用公式③计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;骨胶含量的单位为g/L。

2. 根据权利要求1所述的氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法,其特征在于步骤(2)中所述的放置时间为15min。

3. 根据权利要求1所述的氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法,其特征在于步骤(2)中所述的烘箱温度为 $105-110^{\circ}\text{C}$ 。

氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池生产技术领域,具体涉及一种氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法。

背景技术

[0002] 氟硼酸盐电沉积铅液中的少量骨胶是细化铅沉积层结晶、防止铅沉积层漏镀及产生树枝状结晶所必需的添加剂。在电沉积过程中,骨胶中的有机大分子在阴极表面吸附,增加铅沉积的超电势,使结晶细致,提高沉积液的分散能力。常用的骨胶含量检测原理是:通过单宁酸与骨胶蛋白质的絮凝作用,经过滤和烘干,称量凝聚出的重量,以此计算电沉积液中骨胶的有效含量。

[0003] 在实际生产中,电沉积前处理工序带入到电沉积液的杂质会影响骨胶含量的检测和电沉积的质量,其中电沉积液中存在的硝酸根杂质离子对于骨胶含量检测和电沉积质量的影响最为显著。

[0004] 在电沉积过程中带入的硝酸根离子在阴极表面发生吸附,在阴极表面硝酸根与骨胶中的有机大分子竞争吸附,当溶液中硝酸根离子的含量过高时,在阴极表面出现大量硝酸根离子吸附的部位,铅离子的沉积受到阻碍,导致漏沉积现象,影响产品质量。在骨胶含量的检测过程中,沉积液中硝酸根杂质的加入破坏了蛋白质与单宁酸的絮凝作用导致沉淀重量的减少,测试所得骨胶含量降低,硝酸根的加入破坏了骨胶的精确测定,影响电沉积液的维护使用。

[0005] 因此如何有效测定电沉积液中的硝酸根杂质离子与骨胶的有效含量,对于提高电沉积质量和电沉积液的稳定性有重要影响。国内对于氟硼酸盐沉积铅液的研究较少,关于其添加剂骨胶与杂质离子硝酸根的研究更少,绝大多数的沉积铅生产厂家都是根据生产经验,增加添加剂与其它组分的含量,进行电沉积液的维护,当沉积液不可维护时电沉积液废弃,造成严重的环境污染与经济浪费。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法,科学合理、简单易行,能准确测定氟硼酸盐电沉积铅溶液中硝酸根杂质的含量与骨胶的含量。

[0007] 本发明所述的氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法,步骤如下:

[0008] (1) 除去电沉积铅溶液中的铅离子,然后中和使电沉积铅溶液呈中性,采用紫外可见分光光度法测定硝酸根离子含量;

[0009] (2) 吸取样品电沉积铅溶液20mL置于烧杯中,在不断搅拌下加入50g/L的单宁酸溶液20mL,放置,用预先铺有滤纸并已烘干至恒重的古氏坩埚过滤,用水洗涤至中性,在烘箱中烘至恒重,称量沉淀的重量y;

[0010] (3) 骨胶计算公式:

[0011] 骨胶 = $13.801 \times y - 0.135$ ①

[0012] 骨胶 = $14.551 \times y - 0.185$ ②

[0013] 骨胶 = $15.473 \times y - 0.234$ ③

[0014] 当硝酸根离子浓度 $\leq 0.04 \text{ mol/L}$ 时,可采用公式①计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;当 $0.04 \text{ mol/L} < \text{硝酸根离子浓度} \leq 0.06 \text{ mol/L}$ 时,可采用公式②计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;当 $0.06 \text{ mol/L} < \text{硝酸根离子浓度} \leq 0.08 \text{ mol/L}$ 时,可采用公式③计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量。

[0015] 步骤(2)中所述的放置时间为15min。

[0016] 步骤(2)中所述的烘箱温度为105-110℃。

[0017] 本发明排除氟硼酸盐电沉积铅溶液中其它离子对于硝酸根离子测定的影响,根据硝酸根含量与骨胶有效含量的对应关系公式,可准确测定电沉积液中骨胶的有效含量,在不同的硝酸根含量范围内,对应的骨胶计算公式不同。

[0018] 本发明所述的氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶有效含量的测定方法,具体步骤如下:

[0019] 1 氟硼酸盐电沉积铅溶液中铅离子去除和中和方法

[0020] 1.1 方法摘要

[0021] 电沉积液中的铅离子和氢离子严重影响硝酸根离子的检测结果,需要除去铅离子并使电沉积液呈中性。

[0022] 1.2 试剂及仪器

[0023] 石蕊试剂,标准0.1N氢氧化钠溶液,0.1N标准硫酸溶液,10N标准氢氧化钠溶液,10N标准硫酸溶液。

[0024] 1.3 铅离子和氢离子去除步骤

[0025] 1) 铅离子的去除

[0026] 用移液管取10mL的氟硼酸盐电沉积铅样品溶液,用0.1N标准硫酸溶液进行滴定,至溶液不再产生沉淀为止,记录使用0.1N标准硫酸溶液的体积L。

[0027] 取1L的电沉积铅样品溶液,边搅拌边缓慢加入L的10N标准硫酸溶液,使它们充分反应使铅离子完全沉淀,用滤纸过滤沉淀得到去除铅离子后的电沉积液,测定其体积V1。

[0028] 2) 样品溶液的中和

[0029] 用移液管取10mL去除铅离子后的电沉积液,滴3-5滴石蕊试剂,用0.1N标准氢氧化钠溶液进行滴定,至溶液由无色刚刚变为红色时停止,记录使用0.1N标准氢氧化钠溶液的体积M。

[0030] 取1L除铅后的电沉积液,边搅拌边缓慢加入M的10N标准氢氧化钠溶液,使它们充分反应,测定反应后样品溶液的体积V2。

[0031] 2 硝酸根离子含量的测定

[0032] 采用紫外可见分光光度法测定硝酸根离子。

[0033] 2.1 方法摘要

[0034] 硝酸根的测定可采用紫外-可见分光光度法,一般选择在220nm处测定硝酸根离子的浓度。参照《水质硝酸盐氮的测紫外分光光度法(试行)(HJ_T 346—2007)》进行。

[0035] 2.2 试剂及仪器

[0036] Tu-1901双光束紫外可见分光光度计(900-190nm),UVWin5紫外软件v5.0.5,容量

瓶,比色皿,移液管。

[0037] 2.3 硝酸根离子含量的检测步骤

[0038] 1) 硝酸根标准液的制备

[0039] 以去除铅离子和中和处理后的不含有硝酸根离子的电沉积液为溶剂,配制含硝酸根离子浓度为0.02mol/L、0.04mol/L、0.06mol/L、0.08mol/L、0.10mol/L的标准电沉积溶液,测试其在不同浓度下的光谱曲线。硝酸根离子在该溶液中的最大吸收峰在202.5nm处,根据比尔定律,得到202.5nm处吸光度Y(Abs)与硝酸根离子浓度X(mol/L)的相对应的公式为 $Y=9.345 \times X - 0.0017$ (相似度 $R=0.9998$)。

[0040] 2) 样品电沉积液中硝酸根离子含量的检测

[0041] 取去除铅离子和中和处理后的电沉积液试样,用光程长10mm石英比色皿在202.5nm处进行吸光度的测定。如超过量程,可对电沉积液试样进行稀释N倍,然后测定样品电沉积液的吸光度Y。

[0042] 2.4 计算

[0043] 样品电沉积液中的硝酸根离子的含量计算公式:

$$[0044] \quad X = (Y + 0.0017) \times N \times V1 \times V2 / 9.345 \quad 2-1$$

[0045] 式中:X—样品电沉积液中的硝酸根离子的含量(mol/L);

[0046] Y—样品电沉积液在202.5nm吸收峰处的吸光度值(Abs);

[0047] N—电沉积液试样稀释倍数;

[0048] V1—1L的样品电沉积溶液去除铅离子后的体积(L);

[0049] V2—1L的去除铅离子后电沉积溶液中和处理后的体积(L)。

[0050] 3 骨胶的测定方法

[0051] 3.1 方法摘要

[0052] 试样中骨胶蛋白质与单宁酸作用而凝聚,经过滤烘干,称量凝聚出的重量并计算骨胶的含量。

[0053] 3.2 试剂及仪器

[0054] 单宁酸,古氏坩埚,烘箱,烧杯,滤纸。

[0055] 3.3 测定步骤

[0056] 吸取样品电沉积液20mL置于100mL烧杯中,在不断搅拌下加入单宁酸溶液20mL,放置15min,用预先铺有滤纸并已烘干至恒重的古氏坩埚过滤,用水洗涤至中性,在105-110℃的烘箱中烘至恒重,称量沉淀的重量y。

[0057] 3.4 计算

[0058] 骨胶计算公式:

$$[0059] \quad \text{骨胶 (g/L)} = 13.801 \times y - 0.135 \quad \text{①}$$

$$[0060] \quad \text{骨胶 (g/L)} = 14.551 \times y - 0.185 \quad \text{②}$$

$$[0061] \quad \text{骨胶 (g/L)} = 15.473 \times y - 0.234 \quad \text{③}$$

[0062] y—沉淀的重量(g);

[0063] (1)当硝酸根离子浓度 $\leq 0.04\text{mol/L}$ 时,可采用公式①计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;当 $0.04\text{mol/L} < \text{硝酸根离子浓度} \leq 0.06\text{mol/L}$ 时,可采用公式②计算样品电沉积铅溶液中骨胶的含量;当 $0.06\text{mol/L} < \text{硝酸根离子浓度} \leq 0.08\text{mol/L}$ 时,可采用公式③计算

样品电沉积铅溶液中骨胶的含量。

[0064] (2) 计算公式仅适用20mL试液中加50g/L的单宁酸20mL这一条件,若变更此条件时不能使用该公式。

[0065] (3) 当温度低时沉淀量较细,易穿透滤纸层,故温度低于10℃时,应稍加热使其凝聚。

[0066] 本发明与现有技术相比,具有如下有益效果:

[0067] 本发明能准确测定氟硼酸盐电沉积铅溶液中硝酸根杂质的含量与骨胶的含量,解决了氟硼酸盐电沉积铅溶液中骨胶含量检测误差较大的问题,可用于指导氟硼酸盐电沉积铅工艺的维护,提高电沉积液的稳定性,节约生产成本,降低环境污染。

具体实施方式

[0068] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0069] 实施例1

[0070] 以铜板栅电沉积铅车间1#工位样品溶液说明

[0071] 取铜板栅电沉积铅车间1#工位样品溶液,按照本发明中1.3条的规定方法去除铅离子并中和处理,同时测得去除铅离子后的电沉积液体积V1为1.10L,中和处理后的电沉积液体积V2为1.24L。取去除铅离子和中和处理后的电沉积液试样,按照本发明中2.3条的规定方法用光程长10mm石英比色皿在202.5nm处进行吸光度的测定,样品电沉积液的吸光度Y为0.019,根据公式2-1计算得到样品电沉积液中的硝酸根离子的含量X为0.003mol/L。取铜板栅电沉积铅车间1#工位样品溶液20mL,按照本发明中3.3条的规定方法得样品溶液的y值为0.089g。

[0072] 该样品溶液的具体测试数据见表1。

[0073] 表1样品溶液检测结果

[0074]

检测项目	V1 (L)	V2 (L)	N	Y (Abs)	X (mol/L)	Y (g)
检测数据	1.10	1.24	1	0.019	0.003	0.089

[0075] 根据表1的检测数据,硝酸根离子的含量为0.003mol/L,符合公式①的使用条件,骨胶含量的检验结果对比见表2。

[0076] 表2骨胶含量检测结果对比

[0077]

项目	原检测方法	本发明检测方法	实际数值
骨胶含量 (g/L)	0.935	1.093	1.20

[0078] 采用本发明检测方法所得结果更接近实际数值。

[0079] 实施例2

[0080] 以铜板栅电沉积铅车间9#工位样品溶液说明

[0081] 取铜板栅电沉积铅车间9#工位样品溶液,按照本发明中1.3条的规定方法去除铅离子并中和处理,同时测得去除铅离子后的电沉积液体积V1为1.15L,中和处理后的电沉积液体积V2为1.22L。取去除铅离子和中和处理后的电沉积液试样,按照本发明中2.3条的规定方法用光程长10mm石英比色皿在202.5nm处进行吸光度的测定,样品电沉积液的吸光度Y

为0.005,根据公式2-1计算得到样品电沉积液中的硝酸根离子的含量X为0.001mol/L。取铜板栅电沉积铅车间9#工位样品溶液20mL,按照本发明中3.3条的规定方法得样品溶液的y值为0.147g。

[0082] 该样品溶液的具体测试数据见表3。

[0083] 表3样品溶液检测结果

[0084]

检测项目	V1 (L)	V2 (L)	N	Y (Abs)	X (mol/L)	Y (g)
检测数据	1.15	1.22	1	0.005	0.001	0.147

[0085] 根据表3的检测数据,硝酸根离子的含量为0.001mol/L,符合公式①的使用条件,骨胶含量的检验结果对比见表4。

[0086] 表4骨胶含量检测结果对比

[0087]

项目	原检测方法	本发明检测方法	实际数值
骨胶含量(g/L)	1.648	1.894	2.00

[0088] 采用本发明检测方法所得结果更接近实际数值。

[0089] 实施例3

[0090] 以铜板栅电沉积铅车间废弃样品溶液说明

[0091] 取铜板栅电沉积铅车间废弃样品溶液,按照本发明中1.3条的规定方法去除铅离子并中和处理,同时测得去除铅离子后的电沉积液体积V1为1.17L,中和处理后的电沉积液体积V2为1.27L。取去除铅离子和中和处理后的电沉积液试样,按照本发明中2.3条的规定方法用光程长10mm石英比色皿在202.5nm处进行吸光度的测定,样品电沉积液的吸光度Y为0.156,根据公式2-1计算得到样品电沉积液中的硝酸根离子的含量X为0.025mol/L。取铜板栅电沉积铅车间废弃样品溶液20mL,按照本发明中3.3条的规定方法得样品溶液的y值为0.244g。

[0092] 该样品溶液的具体测试数据见表5。

[0093] 表5样品溶液检测结果

[0094]

检测项目	V1	V2	N	Y	X	y
检测数据	1.17	1.27	1	0.156	0.025	0.244

[0095] 根据表5的检测数据,硝酸根离子的含量为0.025mol/L,符合公式①的使用条件,骨胶含量的检验结果对比见表6。

[0096] 表6骨胶含量检测结果对比

[0097]

项目	原检测方法	本发明检测方法
骨胶含量(g/L)	2.841	3.232

[0098] 铜板栅电沉积铅溶液中骨胶的工艺含量在(1.0-3.0)g/L之间,采用本发明检测方法所得废弃样品溶液中骨胶的含量更为准确。