



# 中华人民共和国国家标准

GB/T××.××—××××

---

氧化镍、烧结镍化学分析方法 镍、钴、铜、铁、  
锌、锰含量测定 电解重量法和电感耦合等离子  
体原子发射光谱法

Determination of Ni、Co、Cu、Fe、Zn、Mn content in Nickel oxide  
and Nickel sinter by electrolytic gravimetric method and  
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric  
method

(审定)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

---

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布



## 前 言

本标准为首次发布

本标准由全国有色金属标准化技术委员会提出

本标准由中国有色金属工业协会归口

本标准起草单位：山西太钢不锈钢股份有限公司

本标准参加起草单位：北京矿冶研究总院，广州有色金属研究院，金川集团股份有限公司，天津市茂联科技有限公司，钢研纳克检测技术有限公司

本标准主要起草人：



# 氧化镍、烧结镍化学分析方法 镍、钴、铜、铁、锌、锰含量测定

## 电解重量法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

**警告**——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

### 1 范围

本标准规定了用电解重量法测定氧化镍、烧结镍中镍含量，用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜、钴、铁、锌、锰含量的测定方法。

本方法适用于氧化镍、烧结镍和部分还原氧化镍中镍、铜、钴、铁、锌、锰含量的分析。各元素测定范围见表1。

表1 各元素测定范围

元素	测定范围（质量分数）/%
Ni	74~96
Co	0.02~1.50
Cu	0.005~0.20
Fe	0.02~1.50
Zn	0.002~0.3
Mn	0.008~1.50

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义（GB/T 6379.1-2004,ISO 5725-1:1994,IDT）

GB/T6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法（GB/T 6379.2-2004,ISO 5725-2:1994,IDT）

### 3 方法提要

试样经硝酸和高氯酸分解后，在氨性介质中，用恒电流电解。电解终止后，铂阴极用水和无水乙醇洗涤、干燥、冷却后称重。铂阴极上的钴、铜、铁、锌、锰等杂质元素，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定修正，电解液和过滤残渣中的残余镍、钴、铜、铁、锌、锰量，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定给予补正。最后，求得试样中镍的总量，同时得出钴、铜、铁、锌、锰含量。

### 4 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

#### 4.1 焦硫酸钾（固体）

4.2 盐酸( $\rho$ 1.19g/mL)

4.3 硝酸( $\rho$ 1.42g/mL)

4.4 硝酸(1+1)

4.5 高氯酸 ( $\rho$ 1.67g/mL)

4.6 过氧化氢 (30%)

4.7 氨水 ( $\rho$ 0.90 g/mL)

4.8 柠檬酸铵溶液 (500g/L)

4.9 氩气, >99.99%

4.10 钴标准储存溶液

称取 1.0000g 金属钴 (含量大于 99.9%), 倒入一个 600mL 的烧杯, 然后加入 40mL 硝酸 (4.3), 加热使其完全溶解, 煮沸排出氮气氧化物, 冷却后倒入一个装有 160mL 硝酸 (4.3) 的 1000mL 的容量瓶。用水稀释至刻度, 混匀。此溶液为 1mL 含钴 1000 $\mu$ g。

4.11 铜标准储存溶液

称 1.0000g 金属铜 (含量大于 99.9%), 放入一个 300 mL 烧杯中, 加入 30 mL 硝酸 (4.3), 低温加热使之分解。等溶液冷却至室温后, 移入 1000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液为 1mL 含铜 1000 $\mu$ g。

4.12 铁标准储存溶液

称取金属铁 (含量 99.95%以上) 1.0000g, 加 30mL 盐酸 (1+1) 微热溶解后, 转至 1000mL 容量瓶中, 以水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含 Fe 1000 $\mu$ g。

4.13 锌标准储存溶液

称取金属锌 (含量 99.9%以上) 1.0000g, 加 30mL 盐酸 (1+1) 缓慢加热溶解, 转至 1000mL 容量瓶中, 以水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含 Zn 1000 $\mu$ g。

4.14 锰标准储存溶液

称 1.0000g 金属锰 (含量大于 99.9%), 放入一个带有玻璃盖 (300 mL) 烧杯中, 加入 30 mL 硝酸 (4.3), 小心加热使之分解, 待溶液冷却至室温后, 移入 1000 mL 的容量瓶中, 用水清洗烧杯并倒入容量瓶中, 加水至容量瓶的刻度线, 混匀, 此溶液为 1mL 含锰 1000 $\mu$ g。

4.15 镍标准储存溶液

称取 1.0000g 金属镍, 置于 400mL 烧杯中, 加入 100mL (1+1) 硝酸, 低温溶解完全后, 蒸至小体积, 冷却。加入 100mL 水, 加热至盐类溶解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 1mg 镍。

4.16 铜标准溶液, 10 $\mu$ g/mL

移取 10.00mL 铜标准溶液 (4.11) 一个 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液为 1mL 含铜 10 $\mu$ g。

4.17 混合标准溶液

分别移取 10.00mL 钴标准溶液 (4.10)、铜标准溶液 (4.11)、铁标准溶液 (4.12)、锌标准溶液 (4.13) 一个 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液为 1mL 含钴、铜、铁和锌各 10 $\mu$ g。

## 5 仪器

5.1 分析天平, 能够精确地称至 0.0001g。

5.2 电解仪, 备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压表的电解器。

5.3 铂阴极和铂阳极

5.3.1 铂阴极: 网状圆筒形, 孔径 0.036mm, 铂丝直径 0.20~0.25mm, 见图 1。

5.3.2 铂阳极: 螺旋型, 直径约 10.0mm, 高度约 40mm, 铂丝直径 1.3mm, 见图 2。

5.4 铂坩埚, 20mL, 带盖。

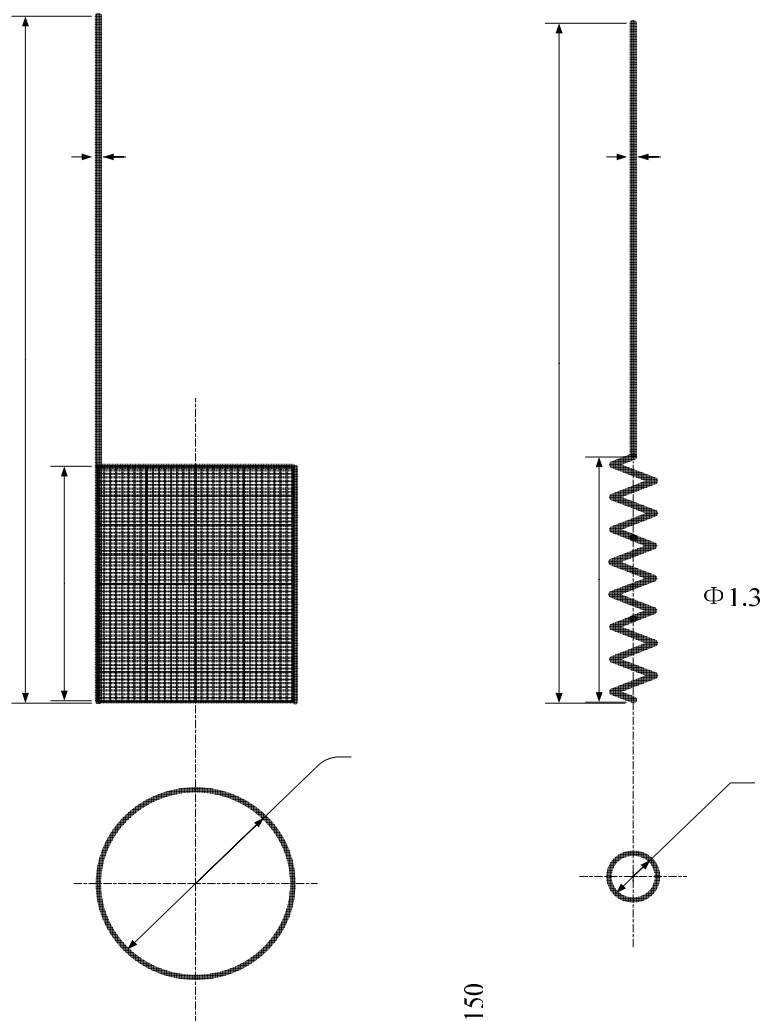


图1 铂阴极

图2 铂阳极

### 5.5 电感耦合等离子体发射光谱仪

可以使用任何型号的 ICP 光谱分析仪，在测定之前，按照制造商的说明进行初始设定，并按标准进行性能试验。

#### 5.5.1 分辨率

对所使用的分析谱线，计算光谱带宽，该带宽必须小于0.03nm。

#### 5.5.2 短期稳定性

测量待测元素的校准曲线的最大浓度校准溶液的发射谱线强度10次，其标准偏差不超过光强度平均值的1.0%。

#### 5.5.3 背景等效浓度和检出限

背景等效浓度（BEC）和检出限（DL）不超过表2要求。

表2 列出建议的分析谱线。这些谱线不受基体元素明显干扰，但是在采用之前，应仔细评价光谱干扰、背景的大小，如果有干扰应进行校正。

表2 建议的分析谱线和仪器性能

元素	分析线波长nm	DL $\mu\text{g/mL}$	BEC $\mu\text{g/mL}$
Co	238.892	0.022	1.0
Cu	324.754	0.003	0.20

Fe	259.940	0.012	0.10
Zn	206.191	0.020	0.50
Mn	257.610	0.002	0.10
Ni	341.486	0.020	0.40

## 6 制样及样品

6.1 按照国标GB/T 4010的规定进行取制样，制样方式通常为磨粉，试样粒度应 $\leq 150\mu\text{m}$ 。

6.2 试样于105~110℃干燥并冷却至室温，在干燥器中保存。

## 7 分析步骤

### 7.1 试料

称1.0g试样（6.2），精确到0.0001g，置于400mL烧杯中。

### 7.2 空白试样

随同试料做空白试验。

### 7.3 试液的制备

#### 7.3.1 分析试液的制备

在称有试料（7.1）的烧杯中加入40mL稀硝酸（4.4），加盖表面皿，低温溶解。待试料基本溶解，或反应停止后，加入10mL高氯酸（4.5），加热至冒高氯酸烟，回流15~20min。回流结束后，溶液体积蒸至湿盐状，取下冷却。用水冲洗表面皿和杯壁，加入100mL水，煮沸至盐类溶解，取下冷却。

#### 7.3.2 过滤和熔融残渣

溶液用中速滤纸过滤于500mL高型烧杯中，用水洗沉淀3~5次，滤液备用。将沉淀及滤纸置于铂坩埚（5.4）中灰化，在1000℃马弗炉中灼烧20min，取出冷却。加入1.5g焦硫酸钾（4.1），盖上铂金盖，在750℃马弗炉中熔融，约10min后取出。

7.3.3 将铂坩埚（7.3.2）外壁用水洗净后，置于加有7mL盐酸（4.2），50mL水的500mL烧杯中，溶解熔块。用水洗净并取出铂盖、铂坩埚。此溶液为浸取液。

7.3.4 将滤液（7.3.2）中加入10mL柠檬酸铵溶液（4.8），煮沸至溶液清亮后取下。此时，溶液体积应控制在350mL左右。稍冷，即用氨水（4.7）调溶液酸度至PH9.5，再过量加入3~5mL氨水，放入磁力搅拌棒。

7.3.5 将清洗干净的铂阴极（5.3.1）放入105℃的烘箱中烘干，取出放入干燥器中冷却至室温，称至恒重。

7.3.6 将铂阴极（7.3.5）和铂阳极（5.3.2）固定在双联电解仪的电极接线柱上。

7.3.7 将调好酸度的滤液（7.3.4）置于双联电解仪的电热器上，将已固定的铂阴极和铂阳极浸没于液体中，加盖半表面皿，开启电源。打开磁力搅拌器开关，使磁力搅拌棒均匀转动。接通电流，调节电流为2安培，开始电解。

7.3.8 在2A电流下电解1h后，调节电流为4A，继续电解30min后，用少量水冲洗半表面皿和烧杯内壁，再电解30min。

7.3.9 电解完毕后，关掉磁力搅拌器开关，不关闭电流，提起电极，使之离开液面，用水冲洗铂阴极两次，再用乙醇冲洗铂阴极相同次数。关闭电流，取下铂阴极和铂阳极。保留电解后溶液。

7.3.10 将铂阴极（7.3.9）放入105℃的烘箱中烘干5~10min，取出，放入干燥器中冷却至室温，称至恒重。

7.3.11 将称重后的铂阴极放入加有40mL硝酸（4.4）的250mL高型烧杯中，加水浸没铂阴极，煮沸，其间加入5mL过氧化氢（4.6），至电解的镍沉淀全部溶解和过氧化氢分解完全，取下烧杯。取出铂阴极并用水冲洗。将溶液冷却，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀待测。



7.3.12 将电解后溶液（7.3.9）与浸取液（7.3.3）合并，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀待测。

#### 7.4 测量：

##### 7.4.1 电解沉积物中铜、钴、铁、锌、锰杂质元素的测量

##### 7.4.1.1 电解沉积物中杂质元素校准曲线的绘制

取 5 个 400mL 烧杯，分别称取 0.90g 纯金属镍，加入 20mL 硝酸（4.2），加热溶清后，分别转移至 5 个 500mL 容量瓶中，按表 3 中各元素浓度分别加入标准溶液，然后稀释至刻度，混匀。

表3 电解沉积物中杂质元素校准曲线的溶液浓度

标准系列	加入钴标准溶液（4.10）的体积/mL	加入铜标准溶液（4.16）的体积/mL	加入铁标准溶液（4.12）的体积/mL	加入锌标准溶液（4.13）的体积/mL	加入锰标准溶液（4.14）的体积/mL	标准系列中溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）				
						Co	Cu	Fe	Zn	Mn
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00	2	0.04	2	2	2
3	5.00	5.00	5.00	3.00	3.00	10	0.1	10	6	6
4	10.00	10.00	10.00	5.00	5.00	20	0.2	20	10	10
5	15.00	20.00	15.00	10.00	10.00	30	0.4	30	20	20

由低到高测定校准曲线溶液中钴、铜、锰、锌、铁的发射光强度，以浓度为横坐标，光谱强度为纵坐标，分别绘制 Co, Cu, Zn, Fe, Mn 的校准曲线。

##### 7.4.1.2 测定：

用电感耦合等离子体光谱仪测定电解沉积物溶液（7.3.11）中杂质元素钴、铜、锰、锌、铁的含量。

##### 7.4.1.3 计算：

按下式计算出钴、铜、锰、锌、铁各待测元素的含量，以质量分数表示：

$$w_1 \% = \frac{(c_1 - c_{\text{空白}_1}) \times V_1}{m \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式（1）中： $c_1$ ——沉积在铂阴极中各元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$c_{\text{空白}_1}$ ——随同试料的空白溶液中各元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V_1$ ——阴极浸取液的总体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——试料量，单位为克（g）。

##### 7.4.2 合并液（7.3.12）中残余镍和钴、铜、锰、锌、铁的测定

##### 7.4.2.1 合并液校准曲线的绘制

取 5 个 400mL 的烧杯，分别称取 1.5g 焦硫酸钾（4.8），加 7mL 盐酸，50mL 水，加热溶解焦硫酸钾，冷却后移入 5 个 500mL 容量瓶中，并加入 10mL 氨水（4.8），按表 4 各元素浓度分别加入标准溶液，然后稀释至刻度，混匀。

表4 合并液中各元素校准曲线的溶液浓度

标准系列	加入镍标准溶液（4.15）的体积/mL	加入锰标准溶液（4.14）的体积/mL	加入混合标准溶液（4.17）的体积/mL	标准系列中溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）					
				Ni	Mn	Cu	Fe	Co	Zn
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

2	1.00	1.00	2.00	2	2	0.04	0.04	0.04	0.04
3	5.00	3.00	5.00	10	6	0.1	0.1	0.1	0.1
4	10.00	5.00	10.00	20	10	0.2	0.2	0.2	0.2
5	15.00	7.00	20.00	30	14	0.4	0.4	0.4	0.4

由低到高测定校准曲线溶液中镍、钴、铜、锰、锌、铁的发射光强度，以浓度为横坐标，光谱强度为纵坐标，分别绘制 Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mn 的校准曲线。

7.4.2.2 用电感耦合等离子体光谱仪测定合并液（7.3.12）中残余镍及杂质元素钴、铜、锰、锌、铁的浓度。

7.4.2.3 计算

$$w_2 \% = \frac{(c_2 - c_{\text{空白2}}) \times V_2}{m \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式（2）中： $c_2$ ——合并液中各元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$C_{\text{空白2}}$ ——随同空白溶液中各元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V_2$ ——合并液的总体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——试料量，单位为克（g）。

## 8 结果计算

### 8.1 镍含量结果计算

$$Ni\% = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 + Ni_2\% - Cu_1\% - Co_1\% - Zn_1\% - Fe_1\% - Mn_1\% \dots\dots\dots (3)$$

式（3）中： $m_1$ ——电解前的铂阴极重量，单位为克（g）；

$m_2$ ——电解后的铂阴极重量，单位为克（g）；

$m$ ——试料量，单位为克（g）。

### 8.2 试样中杂质元素钴、铜、锰、锌、铁含量的计算

$$w\% = w_1\% + w_2\% \dots\dots\dots (4)$$

## 9 精密度

### 9.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的含量范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）的情况不超过5%，各元素重复性限（ $r$ ）见表5。

表5 重复性限（ $r$ ）

元素	含量范围 $m$ (%)	重复性 $r$
Ni	76.62~94.68	0.19
Co	0.476~1.23	0.020

Cu	0.0055~0.11	$\log r = 0.6432 \log m - 1.5709$
Fe	0.276~1.01	0.016
Zn	0.0020~0.19	$\log r = 0.4522 \log m - 1.6642$
Mn	0.0089~1.35	$r = 0.013m + 0.0009$

## 9.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的含量范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，各元素再现性限（R）见表6。

表6 再现性限（R）

元素	含量范围 m (%)	再现性 R
Ni	76.62~94.68	0.58
Co	0.476~1.23	0.080
Cu	0.0055~0.11	$\log R = 0.8764 \log m - 0.6905$
Fe	0.276~1.01	0.043
Zn	0.0020~0.19	$\log R = 0.5291 \log m - 1.3377$
Mn	0.0089~1.35	$\log R = 0.5853 \log m - 0.8992$

## 10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 实验室的名称和地址
- b) 试验报告的签发日期
- c) 本标准的标准号
- d) 识别试样必要的细节
- e) 分析结果
- f) 结果的编号

g) 在测定过程中注意到的任何特性和本标准中没有规定的可能对试样和认证标准物质的结果产生影响的任何操作。

附录A  
(资料性附录)  
测定仪器性能的操作

制定利用电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)分析的标准方法,应由工作组负责根据实验室间试验结果确定仪器规范的值。

A. 1背景等效浓度的检测限

制备3份溶液,含待测物浓度分别为:0浓度水平,10倍检测限,1000倍检测限,这些溶液含有与待测样品相似浓度的酸、基体元素。

喷入1000倍检测限溶液,在溶液进入等离子体后等待10s,以保证稳定雾化。对待测元素设定操作和仪器条件。

仔细将选择的波长定位于最高峰处,选择适当的光电倍增管(如果不是自动选择),以保证测到的光强度为4位有效数字。设定积分时间为3s。

A.1.1确定检测限

喷入空白溶液约10s,以预设积分时间测定10次。

喷入10倍检测限溶液约10s,以预设积分时间测定10次。

由空白试液和10倍检测限溶液得到的强度读数,计算平均值 $\bar{X}_1$ 、 $\bar{X}_b$ 和空白溶液的标准差 $S_b$ 。

按式(A.1)计算10倍检测限溶液溶液的净平均强度( $\bar{X}_{n1}$ ):

$$\bar{X}_{n1} = \bar{X}_1 - \bar{X}_b \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

按式(A.2)计算检测元素的检测限(DL):

$$DL = 3S_b \times \frac{\rho_1}{\bar{X}_{n1}} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:  $\rho_1$ -----10倍检测限溶液溶液的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )。

由于重复次数有限,按这种方式计算出的检测限误差范围较宽。

A.1.2背景等效浓度(BEC):

$$BEC = \frac{\bar{X}_b}{\bar{X}_{n1}} \times \rho_1 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

A.1.3短期稳定性和长期稳定性:

较短时间内测量待测元素的校准曲线的最浓溶液的发射线绝对或相对光强度10次,其相对标准偏差不得超过1.0%。4小时内测量待测元素的校准曲线的最浓溶液的发射线绝对或相对光强度16次,每隔15min测定一次,其相对标准偏差不得超过1.5%。