氧化亚镍化学分析方法

铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

编制说明

金川集团有限公司

甘肃精普检测科技有限公司

2019年11月

氧化亚镍化学分析方法

铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

编制说明

1. **工作简况**

1.任务来源

2018年7月份全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江哈尔滨举行，会议对《氧化亚镍化学分析方法》、《铜冶炼烟尘化学分析方法》、《镍钴铝三元素复合氢氧化物化学化学分析方法》等国家、行业标准进行了任务落实。根据2018年7月全国有色金属标准化技术委员会有色标委【2018】41号文关于印发7月26日黑龙江哈尔滨重金属项目任务，关于《氧化亚镍化学分析方法》行业标准项目制修订工作任务落实会会议纪要函的通知：由金川集团有限公司、甘肃精普检测科技有限公司负责起草，本标准方法参与验证单位如下：西北有色金属研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司、广东邦普循环科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司，湖南邦普循环科技有限公司负责起草。计划采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对氧化亚镍中的铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫进行测定。本标准技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。项目计划编号为工信厅科[2018]31号2018-0552T-YS。

2.主要工作过程

接到标准制订任务后，金川集团股份有限公司成立了标准起草小组，制订了标准项目推进计划。首先，查阅了国内有关氧化亚镍中杂质元素测定的资料，然后起草小组对有关资料对比，设计了方法草案：试样采用盐酸溶解，在盐酸介质中，按仪器优化后的工作条件及推荐的分析谱线，采用工作曲线法，利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫。并按期进行试验，与验证单位积极沟通，按期提交了初审稿。

2019年07月23日至07月25日，全国有色金属标准化技术委员会在大理召开预审会。预审会形成以下意见及建议，起草方均采纳，并做了补充实验：

（1）验证单位未验证镍干扰试验。针对此意见，起草单位给验证单位寄送了高纯镍片，验证此项工作，验证结果与起草单位一致；

（2）氧化亚镍中的硫是否有二价存在，采用盐酸溶解样品硫是否有损失。针对此意见，起草单位分别试验了在4#样品加盐酸溶解前加入双氧水和硝酸，并用碳硫仪测定4#样品进行比对试验。试验和比对结果显示，补加双氧水和硝酸后的硫含量与只加盐酸溶解后测定硫结果一致，碳硫仪与ICP测定硫结果一致，原溶样方法准确可靠。

（3）精密度实验数据未完全覆盖测定范围。针对此意见，起草单位增加了两个合成样（以NiO-1#样品进行合成，即在称完样品后直接在相应烧杯中加入适量混合标液)，进行精密度补充实验。

起草方对预审稿进行了修订，形成了送审稿。

**二、标准编制原则**

1.编制原则

1.1以满足国内各牌号氧化亚镍的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。

1.2 以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

1.3 完全按照GB/T1.1-2009的要求编写。

2.遵守标准

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1-2009 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写

GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度

三、标准主要内容的确定依据

本标准是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

1.测定范围的确定

本标准适用于氧化亚镍中铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫含量的测定，测定范围参考产品标准YS/T 277-2016 氧化亚镍含量范围，并在此基础上，结合日常检测样品的实际情况，对产品标准各元素范围作了拓展，最终确定出本标准各元素的测定范围数值，见表1。

表1 测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元 素 | 测 定 范 围，/% |
| Cu | 0.001～0.2 |
| Fe | 0.001～0.2 |
| Zn | 0.001～0.2 |
| Ca | 0.005～0.5 |
| Mg | 0.005～0.5 |
| Na | 0.005～0.5 |
| Co | 0.001～0.2 |
| Cd | 0.0005～0.01 |
| Mn | 0.0005～0.005 |
| S | 0.01～0.5 |

2. 溶样酸的选择

在分别考察了不同盐酸用量下，样品溶解情况，最终确定出了采用10mL盐酸（1+1）溶解样品比较适宜。经过第一验证单位长沙矿冶院试验，结果一致。

3.仪器的测量条件

选择已配的混合标准溶液，进行了RF功率、雾化气流量的优化试验。对微量元素应选择高功率，提高元素的灵敏度，钠的分析一般选择低功率；曝光积分时间在5s～20s范围内，各分析元素的强度变化不明显；雾化气流量减少，各元素强度普遍增加，但过低后，稳定性变差。在综合考虑灵敏度和稳定性最佳匹配时，推荐了仪器测量条件。

4.谱线的选择

氧化亚镍试样中镍为基体元素，因此选择受基体干扰少各元素的灵敏线作为各元素的分析线，最后选定谱线，经过第一验证单位长沙矿冶院试验，结果与起草单位一致。

5.基体干扰的影响

氧化亚镍中基体干扰主要为镍干扰，实验比较了采用含基体和不含基体标准溶液做标准曲线后的检测结果，结果显示无明显差异，镍基体对检测结果无影响，故采用不含基体的标准溶液。经过第一验证单位长沙矿冶院试验，结果与起草单位一致。

6.方法的检出限及检测下限

用样品空白溶液测定10次，其结果的3倍标准偏差所对应的浓度值即为检出限。其10倍标准偏差所对应的浓度值即为检测下限，该方法满足测定范围要求，经过一验单位长沙矿冶院试验，与起草单位结论一致。

7.精密度试验

8家实验室对6个试验样品，按样品处理方法连续测定11次。按照GBT 6379.2-2004 《测量方法与结果的准确度 第2部分》，对方法精密度数据进行统计和取舍，计算出本方法的重复性限和再现性限，结果见表2和表3。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* Cu /% | 0.0032 | 0.021 | 0.097 | 0.20 |
| 重复性限(r)/% | 0.0002 | 0.001 | 0.002 | 0.01 |
| *w* Fe /% | 0.0010 | 0.0055 | 0.025 | 0.19 |
| 重复性限(r)/% | 0.0001 | 0.0002 | 0.001 | 0.01 |
| *w* Zn /% | 0.0021 | 0.0080 | 0.19 | / |
| 重复性限(r)/% | 0.0001 | 0.0003 | 0.01 | / |
| *w* Ca /% | 0.0063 | 0.018 | 0.30 | / |
| 重复性限(r)/% | 0.0002 | 0.001 | 0.01 | / |
| *w* Mg /% | 0.0066 | 0.11 | 0.48 | / |
| 重复性限(r)/% | 0.0002 | 0.01 | 0.01 | / |
| *w* Na /% | 0.0049 | 0.019 | 0.18 | 0.47 |
| 重复性限(r)/% | 0.0004 | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| *w* Co  /% | 0.0019 | 0.03 | 0.10 | 0.19 |
| 重复性限(r)/% | 0.0001 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| *w* Cd /% | 0.00080 | 0.0035 | 0.010 |  |
| 重复性限(r)/% | 0.00003 | 0.0001 | 0.001 | / |
| *w* Mn /% | 0.00062 | 0.0016 | 0.0051 | / |
| 重复性限(r)/% | 0.00004 | 0.0001 | 0.0003 | / |
| *w* S  /% | 0.015 | 0.031 | 0.11 | 0.48 |
| 重复性限(r)/% | 0.001 | 0.001 | 0.01 | 0.01 |

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* Cu /% | 0.0032 | 0.021 | 0.097 | 0.20 |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0004 | 0.001 | 0.003 | 0.01 |
| *w* Fe /% | 0.0010 | 0.0055 | 0.025 | 0.19 |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0001 | 0.0006 | 0.001 | 0.01 |
| *w* Zn /% | 0.0021 | 0.0080 | 0.19 | / |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0004 | 0.0007 | 0.01 | / |
| *w* Ca /% | 0.0063 | 0.018 | 0.30 | / |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0004 | 0.003 | 0.02 | / |
| *w* Mg /% | 0.0066 | 0.11 | 0.48 | / |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0004 | 0.01 | 0.02 | / |
| *w* Na /% | 0.0049 | 0.019 | 0.18 | 0.47 |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0007 | 0.004 | 0.04 | 0.02 |
| *w* Co  /% | 0.0019 | 0.03 | 0.10 | 0.19 |
| 再现性限*(R)/%* | 0.0003 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| *w* Cd /% | 0.00080 | 0.0035 | 0.010 | / |
| 再现性限*(R)/%* | 0.00009 | 0.0002 | 0.001 | / |
| *w* Mn /% | 0.00062 | 0.0016 | 0.0051 | / |
| 再现性限*(R)/%* | 0.00018 | 0.0005 | 0.0004 | / |
| *w* S  /% | 0.015 | 0.031 | 0.11 | 0.48 |
| 再现性限*(R)/%* | 0.004 | 0.002 | 0.01 | 0.03 |

8.样品加标回收试验

对3#、4#样品进行测定加标回收率，加标量与试样中含量接近，NiO-3的加标回收率为95 %~104 %，NiO-4的加标回收率在96 %~105 %，经一验单位长沙矿冶院试验，与起草单位结果一致。

9.验证单位所反馈的问题建议及评价

（1）长沙长沙矿冶研究院有限责任公司

氧化亚镍样品用10 mL盐酸（1+1）低温溶解，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铜、铁、锌等杂质含量，杂质含量结果稳定、准确。

（2）西安汉唐分析检测有限公司

本法具有较好的精密度和准确度，能够满足氧化镍产品中铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫含量的测定要求，因此推荐为行业标准分析方法。

（3）广东邦普循环科技有限公司

氧化亚镍样品用10 mL盐酸（1+1）低温溶解，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铜、铁、锌等杂质含量，各杂质含量结果稳定、精密度高，同意推荐为有色金属行业标准。

（4）江西铜业股份有限公司

在试料的处理环节，试样分解时加入10mL盐酸（1+1），加入的酸量太小，建议将酸的加入量改为20mL盐酸（1+1）。（遇到难溶样品溶解时间较长，造成酸度不够，影响测定结果。

对于该建议，在试样溶解条件试验表明，加入10mL盐酸（1+1）可完全溶解试样，该建议不采纳。

（5）深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

建议1：外延太多，建议缩窄测定范围。该建议已采纳，测定范围已缩窄。

建议2：钠标准溶液配制应该在塑料器皿中。方法中标准溶液配制混匀后，立即移入干燥塑料瓶中，因此，该建议不采纳。

氧化亚镍样品用10 mL盐酸（1+1）低温溶解，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铜、铁、锌等杂质含量，杂质含量结果稳定、准确。

（6）清远佳致新材料研究院有限公司

氧化亚镍样品用盐酸溶解，在盐酸介质中，按仪器优化后的工作条件及推荐的分析谱线，采用工作曲线法，利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定要分析的元素。该方法平行试验结果基本一致、精密度较好，同意推荐为行业标准分析方法。

**四、标准水平分析**

目前国内外没有氧化亚镍中杂质元素分析的标准方法。现有的氧化亚镍产品标准有：《HG/T 4502-2013工业氧化亚镍》，该标准中规定需检测的杂质元素有9种：铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、锰、硫，该标准规定了杂质元素的测定方法为原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法及高频感应炉燃烧红外吸收法；《YS/T 277-2016 氧化亚镍》该标准中规定需检测元素有9种：铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、硫，该标准规定除硫采用高频感应炉燃烧红外吸收法检测外，其它元素均采用原子吸收光谱法测定。上述两个标准给出的杂质元素分析方法在日常操作中存在些问题，原子吸收光谱法在测定过程中为消除测定时的干扰，需在试液中加入氯化锶或氯化钾，操作较繁琐、速度较慢。

本标准制定的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化亚镍中的10个杂志元素能够完全满足氧化亚镍的检测需求。与会代表一致认为：《氧化亚镍化学分析方法 铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。经过资料检索，国际标准和国外国家或组织均没有相同标准和规范。本标准是首次制定，填补了国际、国内氧化亚镍中10中杂质元素同时测定标准的空白。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

**五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的，本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

无

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十一、其他应予说明的事项**

本标准在制定过程中，调研了国内多家生产企业、贸易公司和检测机构，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了国内先进水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为氧化亚镍中铜、铁、锌、钙、镁、钠、钴、镉、锰、硫含量的测定提供依据，有利于企业提高氧化亚镍生产工艺指导，控制氧化亚镍产品质量和提升对有价元素的的综合回收利用。

**十二、预期效果**

该标准的发布和实施，将为生产企业、第三方检测机构、科研院所等机构提供了检测方法和依据，推动了科技的进步，为社会的和谐发展提供了保障。

十三、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果

1.提高了产品质量

质量是企业在市场竞争中得以生存和发展的基础保证，因此质量的好坏在很大程度上影响着企业的经济效益，而产品质量的好坏需要一个标准来衡量，使其在满足相关法规标准和顾客需求的前提下，也能够最大程度降低产品的成本，而标准化的实施使得这些问题迎刃而解。

2.消除对外贸易技术壁垒

自从我国加入WTO后，对外贸易已经成为影响我国经济发展的重要组成部分，然而长期以来，由于我国出口的产品经常遭受国外技术壁垒，也就是增加产品的技术标准等指标来限制我国产品出口，造成巨大的经济损失，因此，加强标准化工作，能够提高我们出口产品的竞争力，从而达到增加贸易额的目的。