**四氧化三钴化学分析方法**

**硅含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明**

**（审定稿）**

**金川集团股份有限公司**

**甘肃精普检测科技有限公司**

**2021-5-15**

1. **工作简况**
   1. **任务来源**

**1、计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制单位**

根据全国有色金属标准化技术委员会《关于转发2019年第二批有色金属国家、行业、协会标准 制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2019]73号）和全国有色标委会《关于印发﹤铅精矿化学分析方法﹥等11项国家标准和行业标准任务落实会议纪要的通知》的要求，由金川集团股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司负责《四氧化三钴化学分析方法 硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》的编制，广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、广东邦普循环科技有限公司、北矿检测技术有限公司等单位参与编制，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，项目编号：2019-412T-YS，完成期限2021年。

**2、项目编制单位变化情况**

标准主编单位原为：金川集团股份有限公司、兰州金川科技园有限公司、甘肃精普检测科技有限公司，兰州金川科技园有限公司为金川集团股份有限公司的子公司，甘肃精普检测科技有限公司为兰州金川科技园有限公司子公司，层级较多，建议去掉兰州金川科技园有限公司。

* 1. **主要参加单位和工作成员及其所做工作**
     1. **主要参加单位情况**

标准主编单位金川集团股份有限公司为标准的编制提供资金及设备等方面的支持；主编单位甘肃精普检测科技有限公司积极收集微量钾钠测定的相关文献，进行了测定方法的试验，确定测定参数，进行验证样品的准备，进行试验报告、标准文本（预审稿、报批稿）的编写，与参与编制单位就标准相关条款进行沟通、讨论，最终完成标准的编制任务。

广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、广东邦普循环科技有限公司、北矿检测技术有限公司等单位参与测定参数的验证工作，为标准编制提出合理的建议和意见。

福建紫金矿冶测试技术有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北京当升材料科技股份有限公司、贵州省分析测试研究院、兰州海关技术中心等单位参与方法精密度的验证，为方法文本的表述和参数修改提供意见和建议。

* + 1. **主要工作成员所负责的工作情况**

本标准主要起草人及工作职责见表1。

**表1 主要起草人及工作职责**

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
| 张科翠、朱国忠庞燕、郝凤梅、吴雪琳 | 负责试验过程、数据处理和报告编写 |
| 胡胭脂、袁丽丽、 | 验证报告内容，并提出修改意见 |
| 孙海峰、陈雄飞 | 验证报告内容，并提出修改意见 |
| 王玉娇、王文波 | 验证报告内容，并提出修改意见 |
| 谢柏华、高娟亚、冯均利 | 验证报告内容，并提出修改意见 |

* 1. **主要工作过程**
     1. **预研阶段**

2017年6月，针对四氧化三钴各元素化学分析方法进行梳理，其中钾、钠、硅、碳等元素的分析没有相应的标准，实际工作中使用的测定方法没有通过系统的试验，方法的可靠性有待验证，为此，金川集团股份有限公司委托甘肃精普检测科技有限公司进行分析方法的可行性研究，确定主要检测方法思路。

* + 1. **立项阶段**

2019年月 金川集团股份有限公司向国家有色标准化技术委员会提交了《四氧化三钴化学分析方法 钾、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》有色行业标准项目建议书、标准文本草案及立项书等材料，国家有色标准化技术委员会于2018年10月在安徽召开的标准化工作会议上进行立项认证，参会委员同意该项目列为行业标准项目。

2019年 国家标准化技术委员下发《关于转发2019年第二批有色金属国家、行业、协会标准 制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2019]73号），计划号为2019-412T-YS，完成期限2021年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

* + 1. **起草阶段**

2019年11月16日，全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安市召开了有色金属标准工作会议。会议对有色金属行业标准《四氧化三钴化学分析方法硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行了任务落实。2020年1月6日，金川集团股份有限公司接到任务后，通过兰州金川科技园有限公司下发给甘肃精普检测科技有限公司，精普公司组建《四氧化三钴中钾钠硅碳检测方法的建立》试验项目组，暨《四氧化三钴化学分析方法》行业标准编制小组，负责方法试验和标准编制，项目组成员主要由技术人员组成。

2020年10月10日，精普公司标准编制小组完成标准文本（讨论稿）的编写和试验报告（讨论稿）的编写，发至各参与起草单位，完成验证样品的准备工作。同时，将验证样品寄各单位进行验证试验。

2021年3月16日在海南琼海召开了有色行业标准YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》预审会，标准编制单位 参加了预审会。根据与会专家和代表的认真讨论、研究，形成预审定会会议纪要，并在会议上通过专家审议通过；根据预审定会会议纪要，修订了本标准的讨论稿，编制本标准的审定稿。

* + 1. **征求意见阶段**

在标准验证期间，各验证单位对标准文本和试验报告提出很多宝贵的意见，编制小组对各单位意见进行了回复处理，处理情况见意见汇总表。

在项目预审会上，与会专家和代表也对标准文本（讨论稿）和试验报告提出意见和建议，编制小组对意见进行分类处理，处理情况见意见汇总表。

* + 1. **审查阶段**

2020 年 月，在 召开了有色行业标准YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》审定会，根据与会专家和代表的认真讨论、研究，形成审定会会议纪要，并在会议上通过专家审议通过；根据审定会会议纪要，修订了本标准的送审稿，编制本标准的报批稿。

* + 1. **报批阶段**

202 年 标准起草工作组根据审查会议提出的修改建议和意见对标准进行了进一步的修改整理，形成本标准的报批稿，报全国有色标准化技术委员会秘书处。

1. **标准编制原则**

按照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》的要求对本部分进行了编写。

标准符合有色标准YS/T633-2015《四氧化三钴》指标规定的要求，并在指标规定要求下进行了测定范围的扩展，使标准即据符合性又有先进性。

1. **标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**
2. **测定范围的确定**

按照YS/TYS/T633-2015《四氧化三钴》各牌号的指标规定的要求，参考国内主要四氧化三钴厂家生产状况，并对指标的测定范围进行一定的扩展，确定其中硅测定的范围。

1. **测定方法的确定**

查阅大量的文献，硅的测定一般采用硅钼蓝光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等方法，硅钼蓝光度法由于流程长，所用试剂较多，导致检测速度慢，检测空白高，检测时效性和准确性有限。等离子体发射光谱法方法成熟，可实现与别的元素联测，测定方法简便，易于实现快速准确测定，是目前众多四氧化三钴生产企业和下游企业通用的分析方法。

1. **主要试验内容**

进行了仪器条件试验（包括谱线选择、最佳仪器工作参数的选择等），进行了酸度试验、硼酸加入量选择试验、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验等，测定了硅的检出限。采用实际样品进行了加标回收试验、精密度试验等。（具体试验情况见试验报告）

**4、验证情况分析**

本标准文本邀请国内多家试验室进行验证，其中广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、广东邦普循环科技有限公司、北矿检测技术有限公司参与一验，福建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北京当升材料科技股份有限公司等7家单位参与二验。

广东省工业分析测试中心对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、硼酸加入量选择试验、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限为0.053mg/L,加标回收率为96.00%～102.00%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。

广东邦普循环科技有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、硼酸加入量选择试验、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限为0.032mg/L,加标回收率为97.80%～105.85%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

国标（北京）检验认证有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、硼酸加入量选择试验、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限为0.044mg/L,加标回收率为97.18%～104.31%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

北矿检测技术有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、硼酸加入量选择试验、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验、方法检出限、精密度和加标回收试验，情况均与编制单位试验报告结论一致。（具体数据见数据汇总列表）。

参与二验的各单位验证了本方法测定的精密度，部分单位对试验报告和文本草案提出了修改意见（见意见汇总表）。

通过验证，各单位试验结论与编制单位报告内容和文本草案内容基本一致，方法可行，精密度良好。浙江华友钴业股份有限公司5个样品数据都偏高离群，因此进行重现性限和再现性限计算时，没有采用。11个实验室的数据经组内格拉布斯检验无歧离值和离群值；组间数据经格拉布斯检验：北矿检测技术有限公司5点数据单侧检验为歧离值，双离群值检验后正常。

电感耦合等离子体发射光谱法测定-硅数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 |  | 水平 j | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 广东省工业分析检测中心 | 均值 | 0.000741 | 0.006345 | 0.0119 | 0.08163 | 0.3809 |
| s | 0.000071 | 0.000359 | 0.000831 | 0.00143 | 0.00831 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 广东邦普循环科技有限公司 | 均值 | 0.00092 | 0.007927 | 0.01473 | 0.08736 | 0.3872 |
| s | 0.000059 | 0.000431 | 0.000786 | 0.00196 | 0.0110 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 均值 | 0.000775 | 0.00600 | 0.01154 | 0.08268 | 0.3642 |
| s | 0.000077 | 0.000407 | 0.000579 | 0.000979 | 0.0136 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 北矿检测技术有限公司 | 均值 | 0.000758 | 0.006743 | 0.01086 | 0.08186 | 0.4414 |
| s | 0.000031 | 0.000162 | 0.00107 | 0.000900 | 0.00690 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 紫金矿业 | 均值 | 0.000596 | 0.006786 | 0.01066 | 0.08471 | 0.40857 |
| s | 0.000042 | 0.000353 | 0.000830 | 0.004192 | 0.00690 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中金岭南韶关冶炼厂 | 均值 | 0.000761 | 0.007208 | 0.01288 | 0.08383 | 0.38145 |
| s | 0.000023 | 0.000204 | 0.000513 | 0.00179 | 0.00724 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 贵州省分析测试研究院 | 均值 | 0.000714 | 0.006836 | 0.01312 | 0.08338 | 0.37736 |
| s | 0.000042 | 0.000317 | 0.000481 | 0.00176 | 0.00645 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 兰州海关测试中心 | 均值 | 0.000768 | 0.006827 | 0.010545 | 0.084636 | 0.3845 |
| s | 0.000037 | 0.000245 | 0.000522 | 0.002248 | 0.00522 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 当升材料科技有限公司 | 均值 | 0.000507 | 0.006255 | 0.010691 | 0.07951 | 0.3961 |
| s | 0.000057 | 0.000364 | 0.000725 | 0.00204 | 0.00694 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 深圳海关测试中心 | 均值 | 0.000713 | 0.006509 | 0.01364 | 0.08264 | 0.3736 |
| s | 0.000023 | 0.000221 | 0.000924 | 0.00112 | 0.0112 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 浙江华友 | 均值 | 0.00210 | 0.00846 | 0.02029 | 0.1003 | 0.4491 |
| s | 0.000316 | 0.000538 | 0.00269 | 0.00814 | 0.0145 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 甘肃精谱检测 | 均值 | 0.00073 | 0.006554 | 0.01345 | 0.08291 | 0.3745 |
| s | 0.000033 | 0.000211 | 0.000934 | 0.000701 | 0.0144 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |

根据预审会中提出意见,对标准文本按新版要求修改,增加了3.5中熔融设备“马弗炉”，修改3.1中高纯钴为“5N”，调整了文本5.2.1中的描述。将5.5.2和5.5.3基体合并为15g/L,并增加了基体标准溶液10、20µg/mL，扩大线性范围。补充了实验报告中温度氢氟酸对硅溶解影响试验，选择温度60-80℃。

1. **标准中涉及专利问题**

本标准不涉及专利问题。

1. **预期达到的社会效益等情况**
   1. **项目的必要性简述**

四氧化三钴为黑色或灰黑色粉末，稳定性良好，是重要的钴的氧化物，被广泛用于锂离子电池材料及催化剂、氧化剂，也用于制造钴盐、搪瓷颜料等。四氧化三钴是锂离子电池重要的前驱体，其下游产品钴酸锂正极材料和三元材料被列为国家十二五新材料目录。

随着新能源产业的迅猛发展，国内四氧化三钴的产量得到快速提高，电池材料企业对产品质量的要求越来越高，规格日趋多元化。四氧化三钴中硅的含量是四氧化三钴重要指标，不仅反应了四氧化三钴的工艺水平，也对贸易产生重要影响。国内标准中硅的测定采用氧化钴的分析标准-钼蓝光度法，国外产品中也没有查到相应的标准。

由于没有统一的标准规范，生产、使用厂家采用的测定条件的差异，导致测定数据结果的不一致的情况时有发生，生产、使用厂家对标工作繁琐，对四氧化三钴的正常经营活动带来较大的影响。

起草四氧化三钴中硅的分析方法，可以为四氧化三钴生产、贸易、使用提供准确、快速的检测方法，促进四氧化三钴产品质量提升。

* 1. **项目的可行性简述**

采用等离子体发射光谱法测定硅的方法成熟，是目前众多四氧化三钴生产企业和下游企业通用的分析方法，适合作为行业标准来规范测。可实现与别的元素联测，测定方法简便，易于实现快速准确测定。

甘肃精普检测科技有限公司做为金川集团钴产业指定检测机构和具有独立法人资质的第三方检测机构，设备配套先进，拥有场发射扫描电子显微镜、电感耦合等离子体发射光谱仪、辉光放电质谱仪、在四氧化三钴杂质元素检测方面进行了大量的实验工作，积累了丰富的经验，具有很强的技术能力，负责起草有色行业标准YS/T633-2015《四氧化三钴》等行业、国家标准，有起草国家标准、行业标准的能力。

* 1. **标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益**

本标准为《四氧化三钴化学分析方法》系列标准的二部分，电感耦合等离子体发射光谱法测硅。分析方法的选择结合国内使用单位的实际情况来选择优化测定参数，确保测定结果的可靠性和具有良好的精密度。标准适用范围宽，检测下限低，测定范围涵盖YS/T633-2015《四氧化三钴》的质量要求，同时满足各使用单位产品质量不断提升的需要，标准具有良好的先进性。

标准实施后，可减少因检测标准不一致导致的测定结果误差，提高一次测定结果的准确性，提高检测效率，减少因检测标准带来的质量异议，推动四氧化三钴产品品质的提升。

1. **采用国际标准和国外先进标准的情况**

本标准为首次起草，没有采用国际标准和国外先进标准。

1. **与现行相关法律、法规和强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准所规定的的内容，完全符合相关现行法律、法规和强制性国家标准的要求。

本标准与YS/T1057.1-2015《四氧化三钴化学分析方法 磁性异物的测定 磁选分离-电感耦合等离子体发射光谱法》、YS/T1057.2-2020《四氧化三钴化学分析方法 氯离子含量的测定 离子选择性电极法》、YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法 硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法 碳含量的测定 高频燃烧-红外吸收光谱法》为四氧化三钴系列分析标准。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

1. **标准性质的建议说明**

本标准建议做为推荐性有色行业标准，供相关单位参考采用。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**
   * 1. 在本标准实施前保证标准文本的充足供应，使相关使用单位能便捷得到标准文本。
     2. 对于使用单位在标准使用过程中提出的问题，标准编制单位有义务进行必要的解释。
     3. 如有需要，可对标准使用单位进行必要的培训或辅导。
2. **废止现行相关标准的建议**

无。

1. **其他应予说明的事项**

无。