|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 77.160 |
| CCS | H 16 |

|  |
| --- |
| YS |

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXXX—XXXX

粗氢氧化镍钴化学分析方法

第3部分：氟离子含量的测定

离子选择电极法

Methods for chemical analysis of crude nickel and cobalt hydroxide— Part 3：Determination of fluorine content—

Ion selective electrode method

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

（本草案完成时间：2021.10.10）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中 华 人 民 共 和 国 工 业 和 信 息 化 部  发布

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是YS/T XXXX《粗氢氧化镍钴化学分析方法》的第1部分。YS/T XXXX分为以下9个部分：

——第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；

——第2部分：铬、磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：氟离子含量的测定 离子选择性电极法；

——第6部分：盐酸不溶物含量的测定 重量法；

——第7部分：锰含量的测定 电位滴定法；

——第8部分：铜、铝、锂、锌、镉、铅、砷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第9部分：水分含量的测定 烘箱干燥法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

1. 引言

生产粗氢氧化镍钴的原料主要是废锂离子电池废料，通过预处理、酸溶、除杂、碱沉生产得到粗制氢氧化物产品。粗氢氧化镍钴产品的化学成分直接影响到产品质量的好坏，目前产品标准《粗氢氧化镍钴》已报批，预计2021年可发布，建立一套针对粗氢氧化镍钴化学成分的分析方法标准是十分必要的。

YS/T XXXX《粗氢氧化镍钴化学分析方法》由7个部分构成。

——第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；

——第2部分：铬、磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：氟离子含量的测定 离子选择性电极法；

——第6部分：盐酸不溶物含量的测定 重量法；

——第7部分：锰含量的测定 电位滴定法；

——第8部分：铜、铝、锂、锌、镉、铅、砷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第9部分：水分含量的测定 烘箱干燥法。

本文件的制定为科学、准确的测定粗氢氧化镍钴的化学成分提供了依据，对于提高粗氢氧化镍钴产品质量及减少供应商和客户之间因检测误差造成的商业纠纷具有重要作用，有力的促进了粗氢氧化镍钴产业化发展。

粗氢氧化镍钴化学分析方法

第3部分：氟离子含量的测定

离子选择电极法

* 1. 范围

本文件规定了粗氢氧化镍钴中氟离子含量的测定方法。

本文件适用于粗氢氧化镍钴中氟离子含量的测定。测定范围：0.05%～1.00%。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 原理

试料以氢氧化钠和过氧化钠熔融分解，用水浸出熔融物后过滤（或静置后移取上层清液），使氟与铁、铜、铅等分离。然后在pH6.5～7.0的柠檬酸钠--硝酸钾-三乙醇胺介质中，以饱和甘汞电极为参比电极，氟离子选择电极为指示电极，用电极电位仪测定试液中氟离子浓度。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

氢氧化钠。

过氧化钠。

硝酸（1+4）。

柠檬酸钠-硝酸钾溶液：称取294g水二合柠檬酸三钠、20g硝酸钾溶于1000mL水中，混匀。

三乙醇胺缓冲溶液：100mL三乙醇胺中加64mL盐酸，用盐酸（1+1）和氨水（1+1）调至pH6.5~7.0（精密pH试纸5.5~9.0测定），用水稀释至500mL，混匀。

酚红溶液：称取0.1g酚红，加6mL 2g/LNaOH溶液，用水定容至50mL，混匀。

氟标准贮存溶液：称取2.2110g预先在120℃干燥2h的氟化钠（GR），溶于水并稀释至1000mL容量瓶中，混匀，移入干燥塑料瓶中保存，此溶液1mL含1mg氟。

氟离子标准溶液：移取10.00mL氟标准贮存溶液于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，移入干燥的塑料瓶中，此溶液1mL含100μg氟。

氟离子标准溶液：移取10.00mL氟离子标准溶液(5.8)于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，移入干燥的塑料瓶中，此溶液1mL含10μg氟。

* 1. 仪器设备

氟离子选择电极：要求氟含量在10-1mol/L～10-6mol/L内，电极电位与浓度的负对数呈线性关系。电极在使用前应在10-3mol/L的氟化钠溶液中浸泡1h，使之活化，然后用水洗涤至洗涤液电位值不大于氟离子浓度为10-6mol/L的电位值后进行测定。

饱和甘汞电极。

电位测定仪：精度0.1mV。

电磁搅拌器。

* 1. 样品

按YS/T 1460—2021中7.4的要求进行取样与制样。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取0.50 g（*m*0）样品（7），精确至0.000 1 g。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

8.4.1 将试料（8.1）置于30mL镍坩埚中，加入2g氢氧化钠（5.1），混匀，于电炉板上低温加热至流动，取下，稍冷后加入2g过氧化钠（5.2），于电炉板上逐渐升温加热至过氧化钠显棕色，再将其置于650℃马弗炉中熔融10min，至样品熔融完全，取出，冷却。

8.4.2 将坩埚及熔融物置于250 mL烧杯中，盖上表皿，加入约50 mL的温水浸取熔融物。并于电炉板上低温加热浸取熔融物至完全。用水洗净表皿、坩埚及玻璃棒后冷却至室温。

8.4.3 将溶液连同沉淀一起移入100mL容量瓶中，定容，混匀，记为*V0*，干过滤（或静置，移取上层清液）。

8.4.4 移取10.00mL滤液，记为*V1*，置于50mL容量瓶中，加15mL柠檬酸钠--硝酸钾溶液（5.4），混匀，加入1滴酚红溶液（5.6），用硝酸（5.3）调至溶液刚变黄色。加入5mL三乙醇胺缓冲溶液（5.5），用水稀释至刻度，混匀，记为*V2*。

注：若溶液有颜色，酚红的颜色突变不明显，可用pH计调节至pH6.5～7.0。

8.4.5 将（8.4.4）倒入干燥的预先放入搅拌子的100mL烧杯中，插入氟离子选择电极和饱和甘汞电极，在电磁搅拌下，于电位测量仪上测量平衡电位值。

注：平衡电位系指搅拌状态下，电极电位每分钟的变化不大于0.2mV。

* + 1. 工作曲线绘制

8.5.1 移取1.00mL，3.00mL，5.00mL氟标准溶液（5.9）和1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL氟标准溶液（5.8），分别置于50mL容量瓶中，各加入10.00mL试料空白（8.3）。以下按8.4.4~8.4.5操作。

8.5.2 按氟离子浓度由低到高的顺序与试液同时进行测定。在半对数坐标纸上，以氟离子浓度的对数为横坐标，电位值为纵坐标绘制工作曲线。

* 1. 试验数据处理

氟离子含量以氟的质量分数*w*F计，按公式（1）计算：

...................（1）

式中：

*c* ——自工作曲线上查得的氟离子浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V0*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1**——*分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——测量时试液体积，单位为毫升（mL）；

*m0* ——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位有效数字，按GB/T 8170的规定进行修约。

* 1. 精密度
     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，精密度实验原始数据参见附录A。在表2给出的平均值范围内，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%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

1. 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ni/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

* + 1. 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，精密度实验原始数据参见附录A。在表3给出的平均值范围内，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%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得：

1. 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ni/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

* 1. 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

1. （资料性）  
   精密度试验原始数据

精密度数据是在2021年由XX家实验室对X个不同水平的样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的样品在重复性条件下独立测定7次～11次。测定的原始数据见表A.1。

* 1. 精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平数 | *n* | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

