|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 77.160 |
| CCS | 13 |

|  |
| --- |
| 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1部分：镍含量的测定

丁二酮肟重量法

Methods for chemical analysis of crude nickel and cobalt hydroxide— Part 1：Determination of nickel content— Dimethylglyoxime gravimetric 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：2021.10.8）

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1部分：镍含量的测定

丁二酮肟重量法

* 1. 范围

本文件规定了粗氢氧化镍钴中镍含量的测定方法。

本文件适用于粗氢氧化镍钴中镍含量的测定。测定范围：5.00%～50.00%。

* 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

试料用盐酸溶解，以酒石酸、硫代硫酸钠掩蔽干扰离子，在氨性介质中以丁二酮肟沉淀镍，沉淀经抽滤洗涤后在 145 ℃ ± 2 ℃ 烘箱中烘干至恒重，计算镍含量。对滤液中的镍量采用原子吸收光谱法测定后进行补正。

* 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规定的三级及以上纯度的水。

盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

盐酸（1+1）。

氨水（*ρ*=0.91 g/mL）

氨水（1+1）。

酒石酸溶液（150 g/L）：称取150 g酒石酸，溶于水并稀释至1 000 mL，过滤后贮存于1 000 mL试剂瓶中。

乙酸铵溶液（500 g/L）：称取250 g乙酸铵，溶于水并稀释至500 mL，过滤后贮存于500 mL试剂瓶中。

硫代硫酸钠溶液（200 g/L）：称取100 g硫代硫酸钠，溶于水并稀释至500 mL，过滤后贮存于500 mL棕色试剂瓶中。

丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）：称取10 g丁二酮肟，溶于无水乙醇中，用无水乙醇稀释至1 000 mL，混匀，贮存于1 000 mL棕色试剂瓶中。

镍标准贮存溶液（1 mg/mL），购买国家有证标准贮存溶液。

镍标准溶液：移取20.00 mL镍标准贮存溶液（5.8）置于1000 mL容量瓶中，加入100 mL盐酸，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含20 μg镍。

G4砂芯漏斗（100 mL）。

G4砂芯坩埚（30 mL或40 mL）。

* 1. 仪器设备

原子吸收分光光度计，带镍空心阴极灯。

在仪器最佳条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

1. 特征浓度：在与测定溶液基体相一致的溶液中，镍的特征浓度应不大于0.09 μg/mL。
2. 精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.5%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度平均吸光度的0.5%。
3. 工作线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.80。
   1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

样品分析前应在145 ℃ ± 2 ℃下烘干2 h，置于干燥器中冷却至室温后立即称取。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取1.00 g（*m*1）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。坩埚的质量记为*m*2，坩埚和沉淀的总质量记为*m*3。

* + 1. 测定
       1. 试液制备

将试料（8.1）置于250 mL烧杯中，用少量水润湿试料，加入20 mL盐酸（5.2），盖上表面皿，低温加热至溶解完全，取下，冷却至室温。用水洗涤表面皿及烧杯壁，移入250 mL（*V*0）容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。干过滤，弃去初滤液，按表1分取试液于500 mL烧杯中待用。

1. 试液的分取体积表

|  |  |
| --- | --- |
| 镍的质量分数/% | 分取试液体积（*V*1）/mL |
| ＞5.00～10.00 | 100.00 |
| ＞10.00～20.00 | 50.00 |
| ＞20.00～50.00 | 25.00 |

* + - 1. 沉淀
         1. 一次沉淀（适用于镍钴比值大于1:2的试料）

于试液（8.4.1）中加入10 mL酒石酸溶液（5.5）、10 mL乙酸铵溶液（5.6），加水至约250 mL。

用氨水（5.4）调节试液pH值约为5.0，加入5 mL硫代硫酸钠溶液（5.7）并放置5 min。

用氨水调节pH值至6.0～6.5，边搅拌边缓慢加入丁二酮肟乙醇溶液（5.8），约每10 mg镍、钴需要4 mL丁二酮肟乙醇溶液（5.8），过量25 mL，置于60 ℃～70 ℃水浴中，保温陈化30 min。

* + - * 1. 二次沉淀（适用于镍钴含量比值不大于1:2的试料）

于试液（8.4.1）中加入10 mL酒石酸溶液（5.5）、10 mL乙酸铵溶液（5.6），加水至约250 mL。

用氨水（5.4）调节试液pH值约为5.0，加入5 mL硫代硫酸钠溶液（5.7）并放置5 min。

用氨水调节pH值至6.0～6.5，边搅拌边缓慢加入丁二酮肟乙醇溶液（5.8），约每10 mg镍、钴需要4 mL丁二酮肟乙醇溶液（5.8），过量25 mL，置于60 ℃～70 ℃水浴中，保温陈化30 min。用G4砂芯漏斗（5.11）抽滤，水洗涤沉淀4次～5次，滤液留存。

用洗瓶沿G4砂芯漏斗壁冲洗约20 mL盐酸（5.1），确保所有红色沉淀物溶解后抽滤，用约20 mL盐酸（5.2）冲洗后抽滤，用约20 mL水冲洗后抽滤，用水冲洗4次～5次，溶液转移至原烧杯中。

于试液（8.4.2.2.4）中加入5 mL酒石酸溶液（5.5）、5 mL乙酸铵溶液（5.6），加水至约250 mL，用氨水（5.3）调节试液pH值至6.0～6.5，边搅拌边缓慢加入丁二酮肟乙醇溶液（5.8），约每10 mg镍需要4 mL丁二酮肟乙醇溶液（5.8），过量25 mL，置于60 ℃～70 ℃水浴中，保温陈化30 min。

1. 当试料中不含铜时无需进行8.4.2.1.2和8.4.2.2.2操作。
   * + 1. 抽滤、干燥、称重

趁热用已恒重的G4砂芯坩埚（5.12）抽滤，水洗涤沉淀4次～5次，滤液留存。

将带沉淀的G4砂芯坩埚（5.12）于145 ℃ ± 2 ℃烘箱中干燥2 h。取出置于干燥器中冷却至室温，称量，反复烘干至恒重（*m*5）。

* + - 1. 滤液镍含量的补正

滤液镍含量的补正按附录A进行测定。

* 1. 试验数据处理

镍含量以镍的质量分数*w*Ni计，按公式（1）计算：

...................（1）

式中：

*m*5 ——G4砂芯坩埚和沉淀的总质量，单位为克（g）；

*m*4 ——G4砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*m3**——*空白试验用G4砂芯坩埚和沉淀的总质量，单位为克（g）；

*m*2 ——空白试验用G4砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*V*0 ——试液的总体积，单位为毫升（mL）；

0.2032——丁二酮肟镍与镍的换算因数；

*m*1 ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*w*f ——滤液中的镍含量，单位为百分比（%）。

计算结果表示到小数点后两位，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。

2. （规范性）  
   火焰原子吸收光谱法测定滤液中镍含量
   1. 方法提要

滤液经加热浓缩至粘稠，采用硝酸在加热条件下破坏官能团，在硝酸介质中采用工作曲线法测定其镍含量。

* 1. 试剂或材料

除非另有说明，本附录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规定的三级及以上纯度的水。

硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

硝酸（1+1）。

镍标准贮存溶液（1 mg/mL），购买国家有证标准贮存溶液。

镍标准溶液：移取20.00 mL镍标准贮存溶液（A.2.3）置于1 000 mL容量瓶中，加入100 mL硝酸（A.2.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含20 μg镍。

* 1. 仪器设备

原子吸收分光光度计，带镍空心阴极灯。

在仪器最佳条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

1. 特征浓度：在与测定溶液基体相一致的溶液中，镍的特征浓度应不大于0.09 μg/mL。
2. 精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.5%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度平均吸光度的0.5%。
3. 工作线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.80。
   1. 试验步骤

将收集的滤液（8.4.2.2.3、8.4.3.1）合并，冷却后视体积大小移入500 mL或1 000 mL（*V*2）容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

分取100 mL滤液（A.4.1）置于500 mL烧杯中，盖上表面皿，加热蒸发滤液至粘稠状，取下，趁热加入10 mL硝酸（A.2.1），继续加热至溶液清亮，加入少量水至可溶性盐溶解。取下冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

于原子吸收分光光度计（A.3）上，在波长232.0 nm处测定试液（A.4.2）的吸光度，从工作曲线上查得相应的镍的质量浓度（*ρ*）。

* 1. 工作曲线的绘制

移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL镍标准溶液（A.2.4），分别置于一组100 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（A.2.2），以水稀释至刻度，混匀。于原子吸收分光光度计（A.3）上，在波长232.0 nm处，测量系列标准溶液的吸光度。以镍的质量浓度为横坐标，对应的吸光度（减去“零”溶液的吸光度）为纵坐标，绘制镍的工作曲线。

* 1. 试验数据处理

滤液中镍含量以镍的质量分数*w*f计，按公式（A.1）计算：

.......................................（A.1）

式中：

*ρ*——从工作曲线上查得的镍的质量浓度，微克每毫升（μg/mL）；

*V*2——滤液的总体积，单位为毫升（mL）；

*V*0 ——试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*m*1 ——试料的质量，单位为克（g）。

*V*1 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果表示到小数点后两位，按GB/T 8170的规定进行修约。

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B.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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

