

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

钴酸锂化学分析方法

第1部分：钴含量的测定

EDTA滴定法和电位滴定法

Methods of chemical analysis of lithium cobalt oxide—

Part 1: Determination of cobalt content—

EDTA titration and potentiometric titration method

（讨论稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 71

GB/T 23367.1—20xx

代替国标GB/T 23367.1-2009

发布

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GB/T 23367《钴酸锂化学分析方法》的第1部分，GB/T 23367已经发布了以下部分：

——第1部分：钴量的测定 EDTA 滴定法；

——第2部分：锂、镍、锰、镁、铝、铁、钠、钙和铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替GB/T 23667.1-2009《钴酸锂化学分析方法第1部分：钴量的测定 EDTA 滴定法》。与GB/T 23667.1-2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）更改了 “钴含量的测定范围”下限，由 “58%”改为 “57%”（见1，2009年版的1）

b）增加了“规范性引用文件”（见第2章）；

c）增加了“术语和定义”（见第3章）；

d）增加了“硝酸（ρ=1.42 g/mL）”（见4.2.2和5.2.2）；

e）增加了“高氯酸（ρ=1.67 g/mL）”（见4.2.3和5.2.3）；

f）增加了“氨水（ρ=1.67 g/mL）” （见4.2.4和5.2.4）；

g) 增加了“仪器设备”（见4.3和5.3）；

h）更改了样品“粒度”的要求，由“试样应通过50 µm 筛”改为“样品粒度应不大于 100 µm”（见4.4.1和5.4.1，2009年版的4.1）；

i）增加了“EDTA自动滴定法”（见4）；

J) 增加了“电位滴定法”（见5）；

k）更改了“金属钴的纯度”，由“99.99%”改为“99.98%”（见4.2.5和5.2.5，2009年版的3.4）；

l）更改了“钴标准溶液的浓度”，由“1 mL 含 1.5 mg 钴”改为“1 mL 含 3.0 mg 钴”（见4.2.5和5.2.5，2009年版的3.4）；

m）更改了EDTA标定时钴标准溶液的移取量，由“10 mL”改为“5 mL” （见4.2.5，2009年版的3.5.2）；

n）删除了“允许差”（见2009年版的7.2）；

o）更改了 “重复性”相关内容（见6.1）；

p）增加了“再现性”（见6.2）；

q）删除了“质量保证与控制”（见2009年版的8）；

r）增加了“试验报告”（见7）。

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。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口 。

本文件起草单位：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、成都巴莫科技有限责任公司、广东省科学院工业分析检测中心、浙江华友钴业股份有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、湖南中伟新能源科技有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、格林美(无锡)能源材料有限公司、宜昌邦普循环科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、元能科技(厦门)有限公司、北京盟固利新材料科技有限公司、广西中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、四川赛科检测技术有限公司、国合通用(青岛)测试评价有限公司、瑞士万通中国有限公司、北矿检测技术股份有限公司、金川集团精普检测科技有限公司、宜春市锂电产业研究院、格林美江苏（钴业）股份有限公司。

本文件主要起草人：……

本文件的历次版本发布情况：

——GB/T 23667.1-2009

引 言

锂离子电池是3C类消费电子产品的核心部分，钴酸锂正极材料又是3C类锂离子电池的重要原料，因此，大力发展钴酸锂材料是实现3C类消费电子产品高质量发展的前提。《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》标准GB/T 23367.1-2009于2009年3月发布，2010年1月实施，迄今已有十余年，该标准的实施应用统一了钴酸锂中钴含量的测定方法，显著的降低了供需双方针对钴酸锂产品钴含量测定的沟通成本及贸易成本。近年来，随着钴酸锂产品迭代和检测技术升级，钴酸锂产品中钴量的测定方法也从传统的EDTA滴定法逐步发展为EDTA自动滴定法和氧化还原电位滴定法，且对测试条件提出了更严格的要求。

GB/T 23367《钴酸锂化学分析方法》由2个部分构成，本文件为第1个部分。

——第1部分：钴含量的测定 EDTA 滴定法和电位滴定法；

——第2部分：锂、镍、锰、镁、铝、铁、钠、钙和铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件的制定是基于国内外钴酸锂贸易的需求。该标准的建立能够让钴酸锂产品钴含量的测定方法进一步适应目前的技术发展水平，促进相关检测技术的进步，为国内相关产业提供技术指导，促进锂离子电池正极材料行业的不断健康稳定发展。便于供应商和客户之间采用统一的分析方法开展检测，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有良好的经济效益和社会效益。

钴酸锂化学分析方法

第1部分：钴含量的测定

EDTA 滴定法和电位滴定法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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。

1. 范围

本文件描述了钴酸锂中钴含量的测定方法。

本文件适用于钴酸锂中钴含量的测定。测定范围：57.00 % ～ 62.00 %。

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

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

1. 术语和定义

GB/T 17433 规定的术语适用于本文件。

1. EDTA滴定法

4.1 原理

样品用盐酸或硝酸和高氯酸的混合溶液溶解后，在碱性缓冲溶液中以紫脲酸铵为指示剂。

其中，EDTA 手动滴定法直接用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由橙黄色变为紫红色即为终点，根据消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积计算钴含量。

其中，EDTA 自动滴定法需在自动电位滴定仪上，插入光度电极，搅拌状态下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至终点，根据消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积计算钴含量。

4.2 试剂或材料

本部分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规定的三级及三级以上纯度的水。

4.2.1 盐酸（1+1）。

4.2.2 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

4.2.3 高氯酸（*ρ*=1.67 g/mL）。

4.2.4 氨水（*ρ*=0.90g/mL）。

4.2.5 钴标准溶液：称取 3.000 0 g 金属钴（质量分数≥99.98 %）于 400 mL 烧杯中，加 30 mL 盐酸 (4.2.1)，低温溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 3.0 mg 钴。

4.2.6 紫脲酸铵指示剂：取 0.4 g 紫脲酸铵，加入 50 g 硫酸钾，在研钵中充分研磨均匀。

4.2.7 氨水－氯化铵缓冲溶液：称取 54. 5 g 氯化铵溶于水中，加入200 mL 氨水，用水稀释至1 000 mL，混匀。

4.2.8 乙二胺四乙酸二钠(C10 H14N2 O8 Na2 • 2H2 O ，EDTA)标准滴定溶液(约 0.01 mol/L)。

4.2.8.1 配制：称取 3.72 g EDTA 于 400 mL 烧杯中，加水微热溶解，冷却至室温，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.8.2 标定：移取 5.00 mL 钴标准溶液(4.2.5)于 250 mL 玻璃容器中，加入 50 mL 水，10 mL 氨水－氯化铵缓冲溶液(4.2.7)和约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂(4.2.6)。

若选择 EDTA 手动滴定法，则直接用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由橙黄色变为紫红色即为终点。

若选择 EDTA 自动滴定法，需在自动电位滴定仪上，插入光度电极，搅拌状态下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至终点。

按公式(1)计算 EDTA 标准滴定溶液的浓度 ：

$$c\_{1}=\frac{ρ\left(Co\right)×V\_{1}}{58.933×V\_{2}}························································（1）$$

式中：

$c\_{1}$——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$ρ\left(Co\right)$——钴标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V\_{1}$——移取钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

58.933——钴的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$V\_{2}$——EDTA 标准滴定溶液消耗体积，单位为毫升(mL)。

平行标定三次，所消耗的钴标准滴定溶液的体积的极差值不应超过0.10 mL，取其平均值。否则，重新标定。计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定进行。

4.3 仪器设备

4.3.1 自动电位滴定仪，附搅拌装置。

4.3.2 与仪器匹配的光度电极(波长=470nm)。电极的选择遵照厂家指导说明书。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度应不大于 100 μm。

4.4.2 样品分析前应在 110℃±5 ℃ 烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温。

4.5　试验步骤

4.5.1 试料

称取 0.10 g 样品，精确至 0.000 1 g。

4.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)放入 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸(4.2.1)[如试料不能被盐酸溶解，则另取试料，加入 3 mL 硝酸(4.2.2)和 3 mL 高氯酸(4.2.3)的混合溶液进行溶解]，并盖上表面皿，于低温电热板上加热至完全溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.2 移取 25.00 mL 试液(4.5.4.1)于 150 mL 玻璃容器中，加入约 50 mL 水，加入 10 mL 氨水－氯化铵缓冲溶液(4.2.7)和约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂(4.2.6)。

若选择 EDTA 手动滴定法，则用 EDTA 标准滴定溶液(4.2.8)滴定至溶液由橙黄色变为紫红色即为终点。

若选择 EDTA 自动滴定法，需在自动电位滴定仪(4.3.1)上，插入光度电极(4.3.2)，在搅拌下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用EDTA标准滴定溶液(4.2.8)滴定至终点。

4.5.5 试验数据处理

钴含量以钴的质量分数$ω(Co)$计，按公式(2)计算：

$ω(Co)=\frac{c\_{2}\left(V\_{3}- V\_{4}\right)×10^{-3}×58.933×V\_{5}}{m\_{1}× V\_{6}}$×100%……………………(2)

式中：

$c\_{2}$——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$V\_{3}$——滴定试液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{4}$——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

58.933——钴的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$V\_{5}$——试料溶解后定容的体积，单位为毫升(mL)；

$m\_{1}$——称取试料的质量，单位为克(g)；

$V\_{6}$——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定进行。

5 电位滴定法

5.1 原理

样品用硝酸和高氯酸的混合溶液溶解后，在氨性缓冲溶液中，加入铁氰化钾将Co(Ⅱ)氧化成Co(Ⅲ)，过量的铁氰化钾采用电位滴定法用钴标准溶液进行返滴定，至电位突跃即为终点，根据消耗的铁氰化钾和钴标准溶液的体积计算钴含量。

相较于 EDTA 滴定法，氧化还原电位滴定法准确性更高。因此当 EDTA 滴定法和电位滴定法测试结果有争议时，应选择氧化还原电位滴定法作为仲裁方法。

5.2　试剂或材料

本部分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规定的三级及三级以上纯度的水。

5.2.1 盐酸（1+1）。

5.2.2 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）

5.2.3 高氯酸（*ρ*=1.67 g/mL）。

5.2.4 氨水（*ρ*=0.90g/mL）。

5.2.5 钴标准溶液：称取3.000 0 g 金属钴（质量分数≥99.98 %）于 400 mL 烧杯中，加 30 mL 盐酸 (5.2.1)，低温溶解后移入 1 000 m L 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 3.0 mg 钴。

5.2.6 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液：称取 120 g 柠檬酸铵，60 g 氯化铵，加 500 mL 水溶解，再加入氨水至 1 000 mL，搅拌均匀，移入塑料瓶中贮存。

5.2.7 铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆])标准溶液（约0.05 mol/L）。

5.2.7.1 配制：称取铁氰化钾 21 g，用水溶解溶，过滤后移入1 000 mL 棕色容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.2.7.2 标定：于 250 mL 烧杯中加入60 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液(5.2.6)，加入 10.00 mL 铁氰化钾标准溶液 (5.2.7)。在电位滴定仪上，插入电极，不断搅拌下用钴标准溶液(5.2.5)滴定至电位突跃即为终点。

按公式（3）计算铁氰化钾标准溶液相当于钴标准溶液的滴定系数：

$$K=\frac{V\_{7}}{V\_{8}}························································（3）$$

式中：

$K$——滴定系数，单位体积的铁氰化钾标准溶液消耗钴标准溶液的体积；

$V\_{7}$——滴定时所消耗的钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{8}$——加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

平行标定三次，所消耗的钴标准滴定溶液的体积的极差值不应超过0.10 mL，取其平均值。否则，重新标定。计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定进行。

5.3 仪器设备

5.3.1 自动电位滴定仪，附搅拌装置。

5.3.2 与仪器匹配的Pt电极。电极的选择遵照厂家指导说明书。

5.4 样品

5.4.1 样品粒度应不大于 100 μm。

5.4.2 样品分析前应在 110℃±5 ℃ 烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

称取 1.00 g 样品，精确至 0.000 1 g 。

5.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.5.3 测定

5.5.3.1 将试料(5.5.1)置于 100 mL 烧杯中，加少量水湿润，缓慢加入5 mL硝酸(5.2.2)和 5 mL 高氯酸(5.2.3)的混合溶液，盖上表面皿，低温加热至样品溶解完全，冷却至室温，吹洗表面皿，移入250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

5.5.3.2 移取25.00 mL试液(5.5.3.1)于 250 mL 烧杯中，加入 80 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液(5.2.6)，加22.00 mL铁氰化钾标准溶液(5.2.7)，在电位滴定仪上，插入电极，在不断搅拌下用钴标准溶液(5.2.5)滴定至电位突跃即为终点。

5.5.4 试验数据处理

钴含量以钴的质量分数$ω(Co)$计，数值以%表示，按公式(4)计算：

$ω(Co)=\frac{ρ \left(Co\right)\left(KV\_{10}- V\_{12}\right)V\_{11}}{m\_{2}× V\_{9}}$×100…………………………………(4)

式中：

*ρ*$(Co)$——钴标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*K*——单位体积的铁氰化钾标准溶液消耗钴标准溶液的体积比；

*V*10——加入铁氰化钾的体积，单位为毫升(mL)；

*V*12——消耗钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{11}$——试液定容的总体积，单位为毫升(mL)；

$m\_{2}$——称取试料的质量，单位为克(g)；

*V*9——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定进行。

6　精密度

6.1 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，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(*r*)，如表1所示，超过重复性限(*r*)的情况不超过5%。

表1 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| EDTA自动滴定法 | $ω\_{Co}$/% | 58.513 | 58.852 | 58.765 |
| *r*/% | 0.151 | 0.199 | 0.265 |
| EDTA手动滴定法 | $ω\_{Co}$/% | 58.736 | 58.642 | 58.600 |
| *r*/% | 0.293 | 0.175 | 0.205 |
| 电位滴定法 | $ω\_{Co}$/% | 58.590 | 58.611 | 58.444 |
| *r*/% | 0.154 | 0.169 | 0.143 |

6.2 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2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| EDTA自动滴定法 | $ω\_{Co}$/% | 58.513 | 58.852 | 58.765 |
| *R*/% | 0.310 | 0.690 | 0.266 |
| EDTA手动滴定法 | $ω\_{Co}$/% | 58.736 | 58.642 | 58.600 |
| *R*/% | 0.882 | 0.735 | 0.598 |
| 电位滴定法 | $ω\_{Co}$/% | 58.590 | 58.611 | 58.444 |
| *R*/% | 0.489 | 0.697 | 0.306 |

7 试验报告

试验报告应包含以下几个方面的内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——使用的方法；

——试验结果；

——观察到的异常现象；

——试验日期；

——其他与本文件规定步骤的差异或本文件中未规定的要求。