**四氧化三钴化学分析方法**

**第6部分：铜锌异物含量的测定**

**氨浸出-电感耦合等离子体发射光谱法**

**编制说明**

**（预审稿）**

 **金川集团股份有限公司**

 **甘肃精普检测科技有限公司**

 **2023-10-20**

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**

根据工业和信息化部 2022 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划（工信厅科函〔2022〕158号）的要求，行业标准计划2022-1023T-YS《四氧化三钴化学分析方法 第6部分：铜锌异物含量的测定 氨浸出-电感耦合等离子体原子发射光谱法》由金川集团股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司（精普公司）负责，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，完成期限2024年6月。

全国有色金属标准化技术委员会于 2022 年 8 月 25 日在湖北省宜昌市召开了《铋精矿化学分析方法 第 1部分：铋含量的测定 Na2EDTA 滴定法》等 11 项行业标准任务落实会议，会议确定《四氧化三钴化学分析方法 第6部分：铜锌异物含量的测定 氨浸出-电感耦合等离子体原子发射光谱法》由浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、江苏当升材料科技股份有限公司、深圳岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、荆门市格林美新材料有限公司、中伟新材料股份有限公司，衢州华友钴新材料有限公司等单位参与编制验证。

**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单质铜锌含量测定的相关文献，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）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。

浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、江苏当升材料科技股份有限公司等单位参与测定参数的一验证工作，为标准编制提出合理的建议和意见。

 深圳岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、荆门市格林美新材料有限公司、中伟新材料股份有限公司，衢州华友钴新材料有限公司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 |
|  | 负责标标准起草，试验实施，数据处理，报告编写 |
|  | 样品制备，技术指导，数据汇总，报告编写 |
|  | 试验实施，数据提供 |
|  | 试验实施，数据提供 |
|  | 试验实施，数据提供 |
|  | 试验实施，数据提供 |
|  | 试验实施，数据提供 |
|  | 试验实施，数据提供 |

* 1. **主要工作过程**
		1. **预研阶段**

2020年6月，针对四氧化三钴各元素化学分析方法进行梳理，其中单质铜、锌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验证试验，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**

 2021年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 第6部分：铜锌异物含量的测定 氨浸出-电感耦合等离子体原子发射光谱法》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2022年8月在宜昌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。

根据工业和信息化部 2022 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划（工信厅科函〔2022〕158号）的要求，《四氧化三钴化学分析方法 第6部分：铜锌异物含量的测定 氨浸出-电感耦合等离子体原子发射光谱法》下达计划，计划号为2022-1023T-YS，完成期限2024年6月，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**

全国有色金属标准化技术委员会于 2022 年 8 月 25 日在湖北省宜昌市召开了《铋精矿化学分析方法 第 1部分：铋含量的测定 Na 2 EDTA 滴定法》等 11 项行业标准任务落实会议。会议对有色金属行业标准《四氧化三钴化学分析方法 第6部分：铜锌异物含量的测定 氨浸出-电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行了任务落实。2022年9月，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，精普公司组建试验项目组，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。

2023年6月6日，精普公司标准编制小组完成标准文本（预审稿）的编写和试验报告（预审稿）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。

2023年6月-12月，各单位进行验证试验，各验证单位返回的具体意见建议如下：

2023年12 月 在 成都 召开了有色行业标准《四氧化三钴化学分析方法 第6部分：铜锌异物含量的测定 氨浸出-电感耦合等离子体原子发射光谱法》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；根据预审定会议纪要，修订了本标准的讨论稿，编制本标准的预审稿。

* + 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（预审稿）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**

 202 年 月在 召开了有色行业标准YS/TXXXX.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法 单质铜锌含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》审定会，标准编制单位参加了审定会。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；根据预审定会议纪要，修订了本标准的征求意见稿，编制本标准的审定稿。

* + 1. **报批阶段**

 202 年 月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—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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本标准进行了编写。

标准符合有色标准YS/T633—202X《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，确定其中单质铜、锌含量测定的范围。

1. **测定方法的确定**

查阅大量目前国内外文献，没有查到四氧化三钴中单质铜、锌的检测方法。单质铜、锌的检测目前采用客户提供的检测方法：采用络合剂富集分离、ICP-OES光谱法测定其中铜锌含量。该方法的可靠性没有通过验证，原厂家也没有对该方法做过系统完整试验，且从目前使用情况看，该方法存在试剂消耗量大、操作环境污染严重、空白高且不稳定，检测效率低等不足，需要通过系统的研究，建立准确可靠的单质铜锌测定方法。

采用氨水作为络合剂进行浆化，振荡富集，固液分离后通常采用电感耦合等离子体发射光谱法、原子吸收光谱法等，原子吸收光谱法适合较高含量单质铜锌含量的测定，电感耦合等离子体发射光谱法由于灵敏度高、操作简单等优点而得到广泛应用在金属材料微量单质铜锌的测定。电池材料中单质铜锌的测定报道较少。

电感耦合等离子体发射光谱法方法可用于四氧化三钴中单质铜锌的测定，电感耦合等离子体发射光谱法较为简单，仪器成本稍低，设备普及性好，操作较为方便，该方法可作为四氧化三钴行业标准的测定方法。

1. **主要试验内容**

包括三个部分,即称络合富集试验、固液分离试验、精密度试验。

**A、电感耦合等离子体发射光谱法试验情况**

电感耦合等离子体发射光谱法参照仪器推荐条件和相关文献内容，结合试验数据进行了测定仪器条件的选择。进行了检出限试验、络合富集方式选择试验、固液分离方式试验、固液比选择试验、称样量试验、精密度试验等。采用实际样品进行了加标回收试验、精密度试验等。（具体内容见试验报告）

**B验证情况分析**

**B1一验单位分析情况：**

本标准文本邀请国内多家实验室进行验证，浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、江苏当升材料科技股份有限公司参与一验，深圳岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂等8家单位参与二验。

**B1.1一验情况**

浙江华友钴业股份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，进行了仪器工作参数试验、谱线选择试验、检出限试验、络合剂选择试验、固液比试验、加标回收试验、精密度试验，试验情况均与编制单位试验报告结论一致。精密度试验相对标准偏差小于19.8 %。精密度试验结果良好。

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，谱线选择试验、检出限试验、络合剂选择试验、固液比试验、加标回收试验、精密度试验，试验情况均与编制单位试验报告结论一致。精密度试验相对标准偏差小于34.6 %。精密度试结果良好。

北京当升材料科技股份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，谱线选择试验、检出限试验、络合剂选择试验、固液比试验、加标回收试验、精密度试验，试验情况均与编制单位试验报告结论一致。本方法测定四氧化三钴，相对标准偏差小于 5 %。精密度试验结果良好。

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。

具体数据见数据汇总列表。

**数据汇总表**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 |  | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 金川集团股份有限公司 | 均值 | 37 | 34 | 134 | 144 | 87 | 284 |
| s | 8 | 7 | 6 | 14 | 6 | 13 |
| n | 10 | 10 | 10 | 10 | 11 | 11 |
| 浙江华友钴业股份有限公司（一验） | 均值 | 49 | 53 | 122 | 134 |  |  |
| s | 6 | 10 | 24 | 27 |  |  |
| n | 10 | 10 | 10 | 10 |  |  |
| 江苏当升材料科技股份有限公司(一验） | 均值 | 43 | 35 | 143 | 130 |  |  |
| s | 7 | 5 | 6 | 10 |  |  |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |  |  |
| 广东邦普循环科技有限公司（一验） | 均值 | 48 | 45 | 146 | 145 |  |  |
| s | 14 | 23 | 24 | 13 |  |  |
| n | 10 | 11 | 11 | 11 |  |  |
| 衢江华友 | 均值 | 46 | 35 | 142 | 141 |  |  |
| s | 9 | 12 | 14 | 10 |  |  |
| n | 10 | 10 | 10 | 10 |  |  |
| 格林美 | 均值 | 42 | 36 | 115 | 142 |  |  |
| s | 3 | 3 | 6 | 4 |  |  |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |  |  |
| 岭南 | 均值 | 33 | 57 | 142 | 171 |  |  |
| s | 2 | 3 | 7 | 10 |  |  |
| n | 10 | 11 | 11 | 11 |  |  |
| 中伟 | 均值 | 33 | 39 | 150 | 78 |  |  |
| s | 2 | 3 | 31 | 10 |  |  |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |  |  |

**C:验证单位数据处理情况说明**

**C1:可科伦检验**

根据GB/T6379.2-2004中7.3.3，对试验结果进行实验室内部离群值判定。

|  |
| --- |
| 水平 j |
|  | 1#（新） | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| max（s） |  |  |  |  |  |  |
| max（s）的平方 |  |  |  |  |  |  |
| S2的和 |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |
| n=11,p=12 |  |  |  |  |  |  |

n=11,p=12时1%的C检验临界值为0.310,5%的C检验临界值为0.262，结果显示无离群及岐离值。

 **C2：格拉布斯检验实验室内部离群值判定**

根据GB/T6379.2-2004中7.3.2，在进行格拉布斯检验实验室内部离群值判定过程中，检验出北矿检测技术有限公司2#点最高值0.0346%为离群值，剔除该数据。对改组数据再次进行格拉布斯检验实验室内部离群值判定，结果无离群及岐离值。

浙江华友钴业股份有限公司4#点最大值0.1250%为离群值，予以剔除。对该组数据再次进行格拉布斯检验实验室内部离群值判定，结果无离群及岐离值。

**C3：格拉布斯检验实验室间单侧离群值判定**

根据GB/T6379.2-2004中7.3.4,对试验结果进行实验室间单侧离群数据检验，判定结果如下表：

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验（单侧）p=12 |
| 水平 j |
|  | 1#（新） | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 最大值 |  |  |  |  |  |  |
| 最小值 |  |  |  |  |  |  |
| Gmax |  |  |  |  |  |  |
| Gmin |  |  |  |  |  |  |

进行单侧离群数据检验时，判定紫金矿业公司3#点为该水平最大值，其Gmax值=2.778，α=0.05时，检验临界值2.412，α=0.01时，检验临界值2.636，水平3最大值为离群值，予以剔除。对该组数据再次进行格拉布斯检验单侧最小值离群值判定，结果如下表

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验（单侧）p=12 |
|  | 水平 j |
|  | 1#（新） | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 最大值 |  |  |  |  |  |  |
| 最小值 |  |  |  |  |  |  |
| Gmax |  |  |  |  |  |  |
| Gmin |  |  |  |  |  |  |

结果显示无离群及岐离值。

**C4：格拉布斯检验实验室间双侧离群值判定**

根据GB/T6379.2-2004中7.3.4,对试验结果进行双侧离群数据检验，检验结果显示：Gp-1,、G1，2大于1%的临界值0.1738,G1，2小于5%临界值0.2537。检验结果判定浙江华友钴业股份有限公司1#（新）点平均值0.0217%为离群值、紫金矿业公司1#（新）0.0178%为离群值，予以剔除。再次对余下数据进行格拉布斯检验双侧离群值判定，结果无离群及岐离值。

结果见下表：

双侧离群判定数据表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | 1#新（p=12） | 1（p=12） | 2（p=12） | 3（p=11） | 4（p=12） | 5（p=12） |
|  | s02 |  |  |  |  |  |  |
| 两个最大值检验 | sp-1,p |  |  |  |  |  |  |
| s2p-1,p |  |  |  |  |  |  |
| Gp-1,p |  |  |  |  |  |  |
| 两个最小值检验 | s1,2 |  |  |  |  |  |  |
| s21,2 |  |  |  |  |  |  |
| G1，2 |  |  |  |  |  |  |
| p=12时，1%临界值为0.1738，5%临界值为0.2537 |
| p=11时，1%临界值为0.1448，5%临界值为0.2213；p=10时，1%临界值为0.115，5%临界值为0.1864 |
| Gp-1,p、G1，2大于1%的临界值，无离群值,G1，2小于5%临界值，均为岐离值 |

**四、精密度数据统计**

**（一）重复性限（r）和再现性限（R）数据统计**

|  |  |
| --- | --- |
|  | 原始检测值\*1000，S\*1000 |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| T1 |  |  |  |  |  |  |
| T2 |  |  |  |  |  |  |
| T3 |  |  |  |  |  |  |
| T4 |  |  |  |  |  |  |
| T5 |  |  |  |  |  |  |
| Sr2 |  |  |  |  |  |  |
| SL2 |  |  |  |  |  |  |
| SR2 |  |  |  |  |  |  |
| SR |  |  |  |  |  |  |
| Srj |  |  |  |  |  |  |
| m |  |  |  |  |  |  |
| r |  |  |  |  |  |  |
| R |  |  |  |  |  |  |

其中：

 

 

 

（二）水平1#新由于实验室间离散度过大，SL2为负值，所以按照GB/T6379.2-2004中7.4.5.4规定，将该值设置为零，其重复性限（R）不采用，通过外延法计算得出；水平1的测定离散度过大，而且和水平2、水平3水平接近，所以删除1号点。

**五、预期达到的社会效益等情况**

**（一）项目的必要性简述**

近年来，由于锂离子电池电量大，耐用，循环次数多，无记忆效应，绿色环保等优点使得锂离子电池产业在国内外快速迅猛发展起来。但是，在锂离子电池迅猛发展的同时，其研发及产业化中也暴露了一些关键技术问题。其中锂离子电池电极材料是锂离子电池技术的核心和关键，它是决定电池安全性、电化学性能和使用寿命的关键因素之一。

四氧化三钴是重要的锂离子电池材料，广泛用于锂离子电池正极材料钴酸锂的生产，目前已经制定了行业标准YS/T633-2015《四氧化三钴》，行业标准对其中的物理化学指标做了明确的规定，其中单质铜锌是控制指标之一。目前相关标准中并没有规定单质铜锌含量的检测方法，因此，四氧化三钴中单质铜锌的检测没有检测方法，单质铜锌的测定不同厂家采用各自的经验检测方法，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，急需建立四氧化三钴单质铜锌含量检测的方法。

**（二）项目的可行性简述**

采用电感耦合等离子体发射光谱法方法比较成熟，也被国内众多锂电材料生产企业采用，适合作为行业标准来规范测定。同时，电感耦合等离子体发射光谱法测定钴氧化物中单质铜、锌的方法，经国内企业不断试验、应用，也日渐成熟，已具备作为行业标准进行规范。

建立四氧化三钴中单质铜锌的行业标准，拟采用电感耦合等离子体发射光谱法进行单质铜锌的测定。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。

**（三）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》系列标准的一部分。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，测定范围满足行业内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。

**六、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。

**七、标准中涉及专利问题**

无。

**八、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。

**九、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**十、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。

**十一、贯彻标准的要求和措施建议**

建议发布6个月后实施。

**十二、废止现行相关标准的建议**

无。

**十三、其他应予说明的事项**

无。