**四氧化三钴化学分析方法**

**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**

**试验报告**

金川集团股份有限公司

 甘肃精普检测科技有限公司

2023年6月

**1 前言**

四氧化三钴是锂离子电池重要的前驱体，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，下游企业对产品质量的要求越来越高。

下游电池厂商提出单质铜、锌的存在严重影响电池的安全性、寿命和容量，其含量达到一定程度会引起电池的爆炸。因为锂离子电池正极材料中的铜、锌等金属杂质的硬度很大，很容易刺破隔膜，造成电池内部短路，导致电池自放电、甚至起火、爆炸。所以，在生产过程中必须严格把控锂离子电池正极材料中单质铜、锌含量。单质铜锌的含量控制是解决锂离子电池安全问题的关键。四氧化三钴作为重要的电池材料，其中的单质铜、锌含量目前受客户密切关注，已成为四氧化三钴产品的一项重要控制指标。

四氧化三钴作为重要的电池原材料，其传统的质量控制项目有微观结构、形貌及粒度分布和杂质元素含量等，近年来又增加了对金属异物的控制，如磁性异物、银异物、铜单质、锌单质等。磁性异物（磁性铁、镍、锌、铬）可通过具有磁性的磁子富集后检测其含量，锌主要以与铁镍铬形成合金而存在。单质铜锌由于没有磁性，无法通过磁性异物测定方法进行检测。这些杂质对高品质电池材料的安全性造成很大影响。由于新的检测要求，目前存在的问题是：1. 电池材料中钴等金属含量较高，需要检查其它共存金属元素对单质铜锌检测的影响；2. 杂质相的控制要求已达到了痕量级别，为检测方法提出了新的要求。需要确定单质铜锌的方法检出限，考察仪器及检测方法的检测能力是否满足其检测要求。

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。

随着四氧化三钴中单质铜、锌检测方法的建立，可促进四氧化三钴产品质量提升，提升对电池材料中杂质相的认知水平和检测水平，提升在相关领域的话语权，填补检测标准空白。通过方法的建立，可以为四氧化三钴生产、贸易、使用提供准确的检测方法，促进四氧化三钴产品质量提升。方法的建立还对以后其它电池材料中（如氢氧化亚钴、三元材料）金属单质的测定提供借鉴。

**2 试验部分**

**2.1仪器**

2.1.1电感耦合等离子体发射光谱仪，ICP7400(热电）

2.1.2离心机，湘立XL-DD5M

2.1.3水平震荡仪

2.1.4 磁力搅拌器

**2.2试剂**

除非特别说明，试验仅使用分析纯及以上试剂，使用满足GB/6682规定的二级及以上水。

2.2.1盐酸（ρ1.19g/cm3）

2.2.2硝酸（ρ1.42g/cm3）

2.2.3氨水（ρ0.91g/cm3）优级纯

2.2.4氩气（Ar≧99.999%）

2.2.5硫脲

2.2.6硫酸（ρ1.84g/cm3）

2.2.7铜、锌标准贮存溶液：分别称取铜、锌各0.1000g，置于400 ml烧杯中，加入40ml硝酸（2.2.2），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，微沸去除氮的氧化物，取下冷却至室温后移入1000ml容量瓶中，以水定容，混匀。此溶液1ml含0.1 mg铜、锌。

2.2.8铜、锌标准溶液A：移取1.00 ml铜、锌标准贮存溶液（2.2.7）于100ml容量瓶中，以水定容。此溶液1ml含1μg铜、锌。

2.2.9铜、锌标准溶液B：移取0.500ml铜、锌标准贮存溶液（2.2.7）于100ml容量瓶中，以水定容。此溶液1ml含0.50μg铜、锌。

2.2.10铜、锌标准溶液C：移取0.250ml铜、锌标准贮存溶液（2.2.7）于100 ml容量瓶中，以水定容。此溶液1ml含0.25 μg铜、锌。

**2.2 试验方法**

仪器测定条件试验：移取一系列不同含量的铜、锌基准液于分别置于100mL容量瓶中，以水定容，在电感耦合等离子体发射光谱仪上，按照仪器测定条件测定强度值。

浸出分离试验方法：称取四氧化三钴样品，进行不同络合剂选择试验(硫脲、醋酸、硫酸+过氧化氢、氨水)；络合剂浓度选择实验：络合剂浓度点分别为20%、50%、100%；进行固液比试验：分别对50g、100g、150g的样品进行1:1、1:2、1:3的固液比试验，选择水平震荡与手工震荡分离方式实验，进行抽滤与离心分离的固液分离对比实验。将分离后的上清液移至400ml烧杯中，浓缩至小体积，加入消解试剂，再次浓缩后定容至50ml，通过ICP光谱仪测定其中单质铜锌含量。

**3 结果与讨论**

**3.1 仪器选择及铜锌测定条件试验**

**3.1.1 ICP光谱仪谱线选择试验**

在ICP光谱仪上进行谱线选择试验，以仪器推荐的灵敏线及次灵敏线作强度及线性对比试验，确定方法选用的铜、锌谱线。以铜标准溶液（0.25 μg/ml、0.5 μg/ml、1.0 μg/ml）做曲线，锌标准溶液（0.25 μg/ml、0.5 μg/ml、1.0 μg/ml）做标准曲线，考察各谱线的强度及线性，选择结果见下表1：

表1 谱线强度及线性对比实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  元素 谱线 | IR | 线性相关系数 |
| Cu | 324.7 nm | 180000 | 0.99995 |
| Cu | 327.3 nm | 91000 | 0.99958 |
| Cu | 224.7 nm | 10010 | 0.99978 |
| Zn | 213.8 nm | 240000 | 0.98531 |
| Zn | 206.2 nm | 540000 | 0.99996 |

从表1看出，综合考虑谱线强度及线性相关系数，选择铜324.752nm作为测定谱线，选择锌206.2nm作为测定谱线。

**3.1.2介质影响试验**

为考查介质对ICP-OES测定铜、锌的影响，在选定的试验条件下，试验了盐酸、硝酸、王水等介质对测定的影响，在系列铜、锌标准溶液中，分别加入不同浓度的介质，在仪器设定条件下测定浓度值，结果见表2。

 表2 介质影响试验

|  |  |
| --- | --- |
| 试剂 | 介质浓度测定结果，μg/ml |
| Cu | Zn |
|  | 水 | 0.463 | 0.182 |
| 盐酸 | 1% | 0.450 | 0.190 |
| 3% | 0.424 | 0.176 |
| 7% | 0.394 | 0.185 |
| 10% | 0.399 | 0.199 |
| 硝酸 | 1% | 0.429 | 0.171 |
| 3% | 0.410 | 0.188 |
| 7% | 0.400 | 0.170 |
| 10% | 0.407 | 0.176 |
| 王水 | 1% | 0.430 | 0.168 |
| 3% | 0.414 | 0.174 |
| 7% | 0.425 | 0.182 |
| 10% | 0.423 | 0.180 |

从表2看出，盐酸、硝酸、王水浓度在10 %以内对铜锌检测不存在影响。

**3.1.3共存元素干扰试验**

采用ICP-OES测定四氧化三钴浸出液中的共存元素，结果显示：浸出液中含有微量钴、钙、镁、钠等元素，其含量均不超过20 mg/L，在设定的仪器谱线条件下，试验了钴、镁、钙、钠对测定的影响，结果显示共存元素对铜锌的测定没有影响

**3.1.4 方法检出限试验**

对试剂空白进行11测定其中单质铜锌含量，以3\*SD计算出方法检出限，以10\*SD表示方法检测下限，结果如表所示。

表3 方法检出限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 测定元素 | 测定结果（μg/ml）(11次测定值) | 平均值（μg/ml） | 标准偏差（μg/ml） | 检出限（μg/ml） | 检测下限（μg/ml） |
| 试剂空白 | Cu | 0.014 | 0.010 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.0015 | 0.0044 |  |
| 0.0094 | 0.012 | 0.012 | 0.01 | 0.015 |
| 0.011 | 0.0092 | 0.0092 |  |  |
| Zn | 0.0076 | 0.0071 | 0.0085 | 0.008 | 0.011 | 0.0015 | 0.0046 |  |
| 0.007 | 0.008 | 0.012 | 0.0066 | 0.015 |
| 0.008 | 0.01 | 0.008 |  |  |

从表3得出方法检出限:铜：0.0044μg/ml,锌0.0046μg/ml。

**3.2 四氧化三钴中单质铜锌分离试验**

**3.2.1****络合剂的选择**

采用含硫脲（200g/l）的盐酸（1mol/l）、乙酸（20%）、硫酸（2.5%）+双氧水（2.5%）、氨水（体积百分比50%、100%）等不同络合剂进行络合浸出，取上清液经酸化消解后于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。

表4 络合剂选择试验数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样量（g） | 络合剂量 | 测定结果（Cu） | 测定结果（Zn） | 检测结果（ppb）Cu | 检测结果（ppb）Zn |
| 1# | 100 | 硫脲200ml |  |  |  |  |
| 1# | 100 | 硫酸（2.5%）+双氧水（2.5%） | 1.6060 | 0.0741 | 798 | 0 |
| 1# | 100 | 硫酸（2.5%）+双氧水（2.5%） | 0.9852 | 0.1299 | 488 | 5.2 |
| 1# | 100 | 氨水（100%）） | 0.1037 | 0.0680 | 35 | 5 |
| 100 | 氨水（100%） | 0.1063 | 0.0904 | 20 | 4 |

结果显示：硫脲，溶解度过低，浓缩容易结晶，检测过程中极易堵塞仪器进液口，所以排除硫脲。选用硫酸和双氧水作为络合剂，四氧化三钴样品被溶解，浸出后液呈深红色，且前期处理困难，操作过程安全隐患较多，而且测定结果偏高、不稳定。氨水作为络合剂，可有效浸出样品中的单质铜锌，且由于氨水沸点低，后续处理简单安全，因此选定氨水作为络合剂。

**3.2.2络合剂浓度试验**

采用不同浓度（体积百分比20%、50%、100%）氨水作为络合剂，进行络合试验，检测四氧化三钴中单质铜锌，考察氨水浓度对络合结果的影响。

表5 氨水浓度对合成四氧化三钴铜锌络合结果的影响试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氨水浓度，% | 测定元素 | 测定结果，ppb | 平均值ppb |
| 20 | Cu、Zn合量 | 7 | 9 | 10 | 11 | 9 |
| 50 | 40 | 30 | 28 | 45 | 36 |
| 100 | 38 | 26 | 35 | 40 | 35 |

从表5看出氨水浓度在20%、50%、100%测定结果，用20%氨水Cu、Zn结果都偏低。50%、100%氨水Cu、Zn对照较好。出于节约试剂考虑，后期试验选用50%氨水进行样品测定。

**3.2.3液固比试验**

样品称取50g、100g、150g，不同量分别进行1:1、1:2、1:3、1:4的固液比试验测定，氨水用50%（体积百分比）的浓度，同时进行各用量氨水的空白实验，测定结果如表6所示：

表6四氧化三钴固液比试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品量，g | 氨水量， ml | 测定元素 | 测定结果,ppb | 平均值,ppb | 极差，ppb |
| 50 | 50 | Cu、Zn合量 | 18 | 27 | 30 | 25 | 12 |
| 100 | 33 | 32 | 41 | 35 | 8 |
| 150 | 45 | 20 | 33 | 33 | 15 |
| 100 | 100 | 31 | 22 | 34 | 29 | 12 |
| 200 | 39 | 48 | 50 | 46 | 11 |
| 300 | 42 | 36 | 49 | 42 | 13 |
| 150 | 150 | 38 | 8 | 22 | 23 | 30 |
| 300 | 48 | 36 | 38 | 41 | 12 |
| 450 | 45 | 50 | 38 | 44 | 12 |

从表6看出，四氧化三钴称样量为50g时，固液比为1:2铜锌检测结果较稳定，1:1，1:3时由于样品量小，由于铜锌含量低样本代表性有限导致检测结果偏低；称样量为100g时，固液比为1：2的检测结果稳定。称样量为150g时由于称样量过大，固液比为1:1时的检测结果不稳定，固液比为1:2、1:3时的检测结果较稳定。由于试剂瓶体积有限，选择100g，固液比1：2作为固液比条件。

**3.2.4络合时间、方式试验**

1、震荡方式试验

（1）水平震荡试验：称取100g样品置于500ml锥形瓶中，加入200ml（50%）氨水分别震荡5min、10min、25min浸出液抽滤后留取滤液，浓缩至小体积，加入6ml（1:1）王水消解酸化，再次浓缩至小体积，定容至50ml容量瓶中，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。

（2）手工震荡试验：取100g样品置于500ml锥形瓶中，加入200ml（50%）氨水分别震荡搅拌5min、10min、25min，浸出液抽滤后留取滤液，浓缩至小体积，加入6ml（1:1）王水消解酸化，再次浓缩至小体积，定容至50ml容量瓶中，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。

(3)磁力搅拌试验：取100g样品置于500ml锥形瓶中，加入200ml（50%）氨水分别震荡搅拌15min、3h、6h，浸出液抽滤后留取滤液，浓缩至小体积，加入6ml（1:1）王水消解酸化，再次浓缩至小体积，定容至50ml容量瓶中，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。

检测结果见下表7。

表7震荡方式对比试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 搅拌方式 | 混样时间，min | Cu、Zn合量测定结果,ppb | 平均值，ppb | RSD,% |
| 水平震荡器 | 5 | 10 | 27 | 8 | 15 | 70 |
| 10 | 28 | 20 | 12 | 20 | 40 |
| 15 | 30 | 40 | 35 | 35 | 14 |
| 25 | 40 | 32 | 35 | 36 | 11 |
| 手工震荡 | 5 | 8 | 24 | 16 | 16 | 50 |
| 10 | 12 | 22 | 18 | 17 | 29 |
| 15 | 30 | 33 | 36 | 33 | 9 |
| 25 | 27 | 26 | 40 | 31 | 25 |
| 磁力搅拌 | 15min | 115 | 100 | 98 | 104 | 9 |
| 3h | 104 | 101 | 103 | 103 | 1 |
| 6h | 113 | 107 | 114 | 111 | 3 |

从表7看出，四氧化三钴采用水平震荡富集、手工震荡富集及磁力搅拌络合分离效果基本一致；水平震荡混样器、手工震荡络合震荡时间为5min时络合分离结果不稳定，15min、25min的络合分离效果相当。磁力搅拌15min及3h、6h结果基本一致，三种震荡方式均可，分离时间为15min作为络合时间条件。（后续试验均采用水平震荡混样方式进行络合富集）

2、振荡器络合分离强度试验

称取100g合成四氧化三钴样品置于500ml锥形瓶中，加入200ml（50%）氨水分别震荡搅拌15min，震荡强度分别选择20、40、60、80，浸出液抽滤后留取滤液，浓缩至小体积，加入6ml（1:1）王水消解酸化，再次浓缩至小体积，定容至50ml容量瓶中，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。结果见下表8：

 表8 络合强度试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 震荡强度 | Cu、Zn合量测定结果,ppb | 平均值，ppb |
| 20 | 35 | 40 | 38 | 38 |
| 40 | 30 | 36 | 42 | 36 |
| 60 | 33 | 28 | 39 | 33 |
| 80 | 37 | 42 | 39 | 39 |

结果显示，强度为20、40、60、80的分离效果相当。故而选择设备损耗较小的强度20作为络合强度条件。

**3.2.5固液分离方式试验**

确定离心试验最佳的试验方式和试验条件。固液分离方式一般可采用过滤（抽滤）和离心分离等方式进行，为考察分离效果和分离效率，进行不同分离方式的试验。

（1）离心机固液分离时间的影响试验：为了考察离心机分离的时间及转速对固液分离效果的影响，进行离心分离条件对比试验。

称取100g样品置于500ml锥形瓶中，加入200ml（50%）氨水分别震荡15min，浸出液进行离心分离条件试验，做5000rpm条件下10min、15min、25min的对比实验。留取上清液，浓缩至小体积，加入6ml（1:1）王水消解酸化，再次浓缩至小体积，定容至50容量瓶中，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。检测结果见下表9：

表9 离心时间试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 转速, | 离心时间 | Cu、Zn合量测定结果,ppb | 平均值，ppb | RSD,% |
| r/min | min |
| 四氧化三钴 | 5000 | 10 | 20 | 28 | 34 | 27 | 26 |
| 15 | 40 | 28 | 40 | 36 | 19 |
| 20 | 39 | 42 | 45 | 42 | 7 |
| 25 | 33 | 40 | 35 | 36 | 10 |

从检测结果看出，5000rpm条件下，时间为10min时测定结果存在偏低、不稳定的情况，15min以上时结果都很稳定，故选择能耗小、分离效率高的15min作为离心件。

（2）离心机转速的影响试验 ：通过不同转速试验，考察离心机转速对实验结果的影响程度。

表10离心机转速试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 转速, | 离心时间 | Cu、Zn合量测定结果,ppb | 平均值,ppb |
| r/min | min |
| 四氧化三钴 | 3500 | 15 | 36 | 42 | 45 | 41 |
| 5000 | 15 | 33 | 44 | 38 | 38 |

从表13看出，3500rpm与5000rpm条件下检测结果基本一致，选择能耗较小的3500rpm作为离心转速条件。

（3）固液分离方式试验：为了考察不同的固液分离方式对结果的影响，对四氧化三钴进行抽滤与离心固液分离方式对比试验。

四氧化三钴：称取100g样品置于500ml锥形瓶中，加入200ml（50%）氨水震荡5min，浸出液经抽滤进行固液分离，留取滤液浓缩至小体积，加入6ml（1:1）王水消解酸化，再次浓缩至小体积，定容至50ml容量瓶中，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。离心机分离对比试验：固液分离方式通过离心机进行，其他实验条件同上述抽滤试验，对比结果见下表11、表12：

表11 固液分离方式试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 固液分离方式 | 测定元素 | 测定结果,ppb | 平均值,ppb | 相对标准偏差(%) |
| 四氧化三钴 | 抽滤泵抽滤分离 | Cu、Zn合量 | 43 | 54 | 45 | 46 | 10.8% |
| 39 | 44 | 50 |
| 离心机离心分离 |  Cu、Zn合量 | 49 | 45 | 39 | 43 | 9.3% |
| 45 | 42 | 40 |

从上表看出抽滤泵抽滤结果和离心机离心分离结果对照良好，采用抽滤方式固液分离，每样需要2小时，采用离心机每样分离时间只需要15min就可以完全分离，离心机的分离效率比抽滤泵提高87.5%。

**3.3 样品加标回收试验**

为了考察本方法的可回收率，在一组已知单质铜、锌含量的四氧化三钴样品中分别加入铜标准溶液（0.1mg、0.2mg、0.5mg）、锌标准溶液（0.05mg、0.1mg、0.2mg）按本上条件进行络合浸出试验，测定其中单质铜锌含量，计算出加标回收率。

表12 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 元素 | 样品量，mg/L | 加标量，mg/L | 测定值，mg/L | 加标回收率，% |
| 四钴 | Cu | 0.1650 | 0.1 | 0.2441 | 79.1 |
| 0.2 | 0.3481 | 91.6 |
| 0.5 | 0.6632 | 99.6 |
| Zn | 0.010 | 0.05 | 0.0593 | 98.6 |
| 0.1 | 0.0954 | 85.4 |
| 0.2 | 0.1921 | 91.0 |

从数据表12看出，采用本方法四氧化三钴的铜加标回收率在79.1%-99.6%之间，锌加标回收率在85.4%-98.6%之间。

**3.4样品精密度试验**

**3.4.1精密度试验**

按照上述实验条件，分别对1批不同铜含量的四氧化三钴样品进行5次单独测定试验，考察该方法的精密度。实验结果见下表13：

表13 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 元素 | 测定值，ppb | 平均值，ppb | RSD(%) |
| 四氧化三钴-1# | Cu、Zn | 41 | 34 | 27 | 25 | 29 | 34 | 44 | 33 | 21.21 |
| 四氧化三钴-2# | Cu、Zn | 33 | 36 | 30 | 24 | 24 | 33 | 46 | 32 | 23.50 |
| 四氧化三钴-3# | Cu、Zn | 142 | 122 | 142 | 136 | 129 | 153 | 166 | 141 | 10.41 |
| 四氧化三钴-4# | Cu、Zn | 135 | 131 | 122 | 140 | 133 | 127 | 140 | 133 | 4.98 |
| 四氧化三钴-5# | Cu、Zn | 74 | 95 | 92 | 81 | 86 | 82 | 87 | 85 | 8.28 |
| 四氧化三钴-6# | Cu、Zn | 308 | 273 | 286 | 306 | 270 | 276 | 284 | 286 | 5.36 |

从实验结果表看出，四氧化三钴的铜锌精密度：在<50ppb范围内的测定RSD小于24%；在≧50ppb～150ppb范围内，测定RSD小于11%；≧150ppb～350ppb范围内，测定RSD小于6%，方法精密度良好。

**4 结论**

（1）方法回收率：本方法铜加标回收率在79.1%-99.6%之间，锌加标回收率在85.4%-98.6%之间，方法准确度较高。

（2）方法检出限：铜：0.0044μg/g,锌：0.0046μg/g。

（3）精密度：方法精密度按不同含量划分，四氧化三钴的铜锌合量精密度：在<50ppb范围内的测定RSD小于24%；在≧50ppb～150ppb范围内，测定RSD小于11%；≧150ppb～350ppb范围内，测定RSD小于6%。方法精密度良好。

（3）实验中，络合剂氨水浓度由50%(体积百分比)氨水替代原来的浓氨水，极大减少氨气挥发，改善了工作环境。

参考文献

[1]金川集团有限公司.GB/T1057-2015四氧化三钴化学分析方法 磁性异物含量测定 磁选分离电感耦合等离子体发射光谱法[S].北京:中国标准出版社，2015

[2]陶慧林.含铜土壤中铜的物相分析[J].广西地质,2001,14(21):1-5

[3]李菁菁.多金属硫化矿中锌物相分析方法研究[J].冶金分析,1999,19(6):1-8

[4]杨兵.地质样品中铁、铜物相分析方法研究[D].吉林大学,2002届博士学位论文:1-10

[5]施小英.电感耦合等离子体发射光谱法应用于钼矿石物相分析.理化检验 -化学分册 PTCA (PA RT B:CHEM .ANAL .) 2010 年 第 46 卷

[6]李卫东.某铜矿物相分析方法研究.昆明冶金研究院 分析测试中心.冶金分析 第17卷第3期 （1997）

[7] 金川集团有限公司.YS/T 633-2007 四氧化三钴[S].北京: