**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**

**编**

**制**

**说**

**明**

（送审稿）

**2024年1月**

**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**

**（编制说明）**

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

根据国家标准化管理委员会《2022年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2022]51号）的文件精神，国家标准《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》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由天津国安盟固利新材料科技股份有限公司牵头起草。项目计划编号为20221726-T-610，项目计划完成时间为2024年4月。

**1.2 主起草单位简介**

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司（以下简称“国安盟固利”），成立于2009年11月，坐落于天津市宝坻区九园工业园，公司注册资本为40161.64万元，公司及控股子公司主要从事锂离子二次电池正极材料的研发、生产与销售业务。

公司于2023年8月9日在深圳交易所创业板正式挂牌上市（股票代码301487），进入资本市场后，国安盟固利进一步扩大了公司在锂电行业的影响力，同时充分利用募集资金，扩产锂电正极材料的产能，进一步带动宝坻九园工业园的电池产业链。

经过多年的不懈努力，公司已发展成为国内技术优势领先、产品质量过硬、品牌效应明显的综合实力较强的锂电池正极材料供应商。国安盟固利先后被认定为国家高新技术企业、国家企业技术中心、国家级绿色工厂、工信部科技小巨人企业、天津市企业技术中心、天津市科技领军企业和天津市工程研究中心，并已通过国际ISO9001:2008质量管理体系认证、ISO14001:2004环境管理体系认证、OHSAS18001职业健康安全认证、IATF16949：2016汽车行业质量管理体系认证和两化融合体系认证。

公司始终坚持技术创新与产品技术升级共同发展的理念，建立了近万平米的现代化研发中心，配备有国内外先进的研发设施。公司拥有一支以硕士、博士为主的高素质研发团队，并且聘任了院士、高校教授等专家学者作为技术顾问，承担完成了多项国家和省部级重大科技项目，取得了一系列重要的研究成果，多次荣获省部级、区级科学技术奖励。

2006年公司主持制定了国家标准《钴酸锂》，该标准是我国钴酸锂的第一个规范标准。截止2023年9月，国安盟固利公司共主导、参与完成50余项国家标准、行业标准、团体标准、外文标准。公司核心产品均已申请专利，已授权专利101项，在锂离子电池正极材料关键技术及合成工艺方面公司拥有完全自主的知识产权。公司坚持以“创新驱动、技术引领市场”的战略方针，高度重视企业自主知识产权建设。在专利及核心技术自研能力的支撑作用下，公司产品性能国内领先，产量也位居国内领先地位。在标准制、修订方面积累了较丰富的工作经验，所制定的标准严谨，符合国家战略及行业发展需求。

**1.3 主要起草单位和工作组成员及其工作**

本文件起草单位有：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、浙江巴莫科技有限责任公司、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（江西省锂电产品质量监督检验中心）、格林美钴业（江苏）股份有限公司。

其中天津国安盟固利新材料科技股份有限公司负责分析方法的调研，实验方法的研究，样品的收集和分发，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写等。一验单位[厦门厦钨新能源材料股份有限公司](http://www.baidu.com/link?url=CJS9U5itHqb1vu_P6uLtk4aScSQaHB09KUj6H7ox2DI0Pg1Dx7M15N94G4IgdoW-)主要负责氧化还原电位滴定法部分的起草实验和整体数据验证，一验单位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和浙江巴莫科技有限责任公司主要负责对试验报告中的条件实验进行验证，并对测试方法和标准文本提出改善与修改意见。二验单位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（江西省锂电产品质量监督检验中心）、格林美钴业（江苏）股份有限公司主要负责对实验方案的精密度进行验证，并对标准文本提出修改意见。

本文件主要起草人有：XXX、XXX、XXX……。

各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表1所示：

表1 各起草人及其工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人姓名 | 工作职责 |
| （各单位提供起草人信息） | 负责样品收集、标准文本起草、标准编制说明撰写，意见汇总处理，参加标准讨论和审定会议 |
| （各单位提供起草人信息） | 负责对试验方案和试验条件进行验证，对标准技术内容进行审核，参加标准工作会议等 |
| （各单位提供起草人信息） | 提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见 |

**1.4 主要工作过程**

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司在接到本文件修订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

**1.4.1立项阶段**

2021年11月，天津国安盟固利新材料科技股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分会(SAC/TC243/SC4)提交国家标准《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》修订项目建议书。

2022年12月30日，国家标准化管理委员会印发《2022年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2022]51号），国家标准《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》修订立项成功。

**1.4.2 起草阶段**

（1）任务落实

2023年2月21日~24日，全国有色金属标准化技术委员会在广东省佛山市召开了全国有色金属标准化技术委员会2023年度2月工作会，会上对《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》标准进行了任务落实。确定了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、浙江巴莫科技有限责任公司、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（江西省锂电产品质量监督检验中心）、格林美钴业（江苏）股份有限公司等 20余家单位协助起草。会上确定采用EDTA滴定法和电位滴定法测试钴酸锂中的钴含量，并形成了任务落实会的会议纪要。

（2）工作组讨论稿阶段

2023年3月~4月，根据任务落实会议精神，天津国安盟固利新材料科技股份有限公司接到项目下达任务后，积极组织相关人员成立标准编制工作组，确认了各成员的工作任务和职责，制定了工作计划和进度安排，确定了制定原则。标准编制工作组成员广泛收集了不同类型钴酸锂中钴含量的范围；收集了各同行及上下游的钴含量测试方法。对上述资料整合汇总后，形成了标准的讨论稿草案和编制说明。

2023年4月24日~27日，全国有色标准化技术委员会在湖北省武汉市召开有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议，来自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和浙江巴莫科技有限责任公司等30余家企业参加了工作会议。会议对《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》标准的讨论稿和编制说明进行了讨论。会上进一步将EDTA滴定法细分为EDTA手动滴定法和EDTA自动滴定法，同时确定了验证样品的类型、含量范围、用量、提供单位、试验验证计划、时间节点等事项。标准编制组根据讨论的意见对标准进行修改，形成了征求意见稿和编制说明。

**1.4.3 征求意见阶段**

2023年 5月~6月，本编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《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》标准征求意见稿进行意见征询。征求意见单位包括主要生产、经销、使用、科研、检验等单位及大专院校，征求意见单位广泛且具有代表性，征求意见时间大于2个月。编制组根据回函意见，经讨论研究，提出具体的修改意见和采纳情况。

2023年7月~8月，结合征求意见结果，本编制组开展了大量试验研究工作，包括钴标准滴定溶液溶解酸的选择、难溶样溶解试验、铁氰化钾用量选择试验、氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液的用量的选择试验、共存元素干扰情况考察，以及精密度试验和准确度试验等，形成了标准文本、试验报告和编制说明的预审稿。

2023年9月6日~7日，全国有色标准化技术委员会在江西省宜春市召开工作会议，来自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和浙江巴莫科技有限责任公司等30余家企业参加了工作会议。会议对《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》标准的预审稿和编制说明进行了细致认真的讨论，对表述不当的地方进行了修改，讨论了企业反馈的试验数据合理性及EDTA滴定法和电位滴定法试验参数、操作步骤的合理性。此次会议得到各参与单位的认可，一致认为经修改后具备审定的条件，并对操作的具体步骤提出了改善意见。

2023年10月~12月，结合预审会议提出的改善意见，本编制组积极开展多次讨论，并持续开展了大量的试验研究工作。首先是与厦门厦钨新能源材料股份有限公司、浙江巴莫科技有限责任公司共同进行了EDTA加入顺序选择试验、共存元素干扰试验、易溶样品不同溶解方式测试结果的一致性试验、易溶解样品的溶解酸用量选择试验，以及精密度试验和正确度试验。然后根据验证结果，选出最优的试验条件，并由瑞士万通中国有限公司、格林美钴业（江苏）股份有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司对最优试验条件的精密度进行了验证。形成了标准文本、试验报告和编制说明的审定稿。

**1.4.4 审查阶段**

2024年1月16日~19日，全国有色标准化技术委员会在海南省海琼市召开工作会议，来自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和浙江巴莫科技有限责任公司等X余家企业参加了工作会议。会议对《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》标准的审定稿和编制说明进行了细致认真的讨论。

**1.4.5 报批阶段**

**二、标准编制原则**

**2.1 符合性**

（1）本标准按 GB-T 1.1-2020《 标准化工作导则 第 1 部分 标准的结构和编写规则》要求编写。

（2）本标准的试验方法是根据钴酸锂钴含量的分析方法现状和要求进行修订的，既能满足钴酸锂材料中钴含量的分析要求，又简洁易行，可操作性强。

（3）本标准既能满足钴酸锂中钴含量的分析在实际生产中的使用要求，又遵从创新发展的原则。

**2.2 适用性和先进性**

《推动重点消费品更新升级 畅通资源循环利用实施方案（2019-2020）》的通知指出，要牢牢把握新一轮产业变革大趋势，聚焦汽车、家电、消费电子产品领域，进一步巩固产业升级势头，努力增强新产品供给保障能力。而锂离子电池是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。近年来，国家也发布了关于锂离子电池正极材料研发与生产的鼓励性政策，如《战略性新兴产业分类（2018）》中指出，正极材料镍钴钴酸锂和镍钴铝酸锂等层状材料、尖晶石型钴酸锂材料、磷酸铁锂、镍酸锂、钴酸锂和富锂锰基正极材料都属于鼓励类产品。

国内首个《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，迄今已有近十余年，该标准的实施应用统一了钴酸锂材料钴量的测定方法，显著的降低了供需双方针对钴酸锂产品钴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，钴酸锂产品中钴含量的测定方法也从简单的EDTA手动滴定法逐步演变丰富为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。

通过本标准的修订，能够让钴酸锂产品中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。

**三、确定标准主要内容的依据**

**3.1 方法的确定**

乙二胺四乙酸（EDTA）是含有羧基和氨基的络合剂，能与许多金属离子形成稳定的络合物。以此络合反应为基础，采用金属指示剂的变色确定滴定终点，再根据标准滴定溶液的用量，即可计算出被测物质的含量。此种分析方法被广泛应用于各种产品中的金属离子含量的测定，如：GB-T 4698.13-2017 《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第13部分 锆量的测定 EDTA络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》、GB-T 11213.3-2003 《化纤用氢氧化钠 钙含量的测定 EDTA络合滴定法》等。且由于操作简单快速，终点容易判断等优点，EDTA手动滴定法仍是现在主流的测试方法之一。同样非常适合于生产型企业进行钴酸锂成品及半成品中钴含量的测定。

虽然EDTA手动滴定法操作方便、随处可做，但需要根据指示剂颜色变化判断滴定终点，肉眼观察难免存在判断误差，因此容易对钴含量的测定造成偏差，对科研和生产产生一定的不利影响。为弥补此缺陷，本文件中的分析方法与时俱进，相较于标准GB-T 23367.1-2009 《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》，科学的引入了电位滴定法。

电位滴定法是在滴定过程中通过测量电位变化以确定滴定终点的方法，依据电极电位的突跃来指示滴定终点。在滴定到达终点前后，滴液中的待测离子浓度往往连续变化n个数量级，从而引起电位的突跃，被测成分的含量仍然通过滴定剂的用量来计算。

测定钴酸锂材料的钴含量时，常用的电位滴定法有两种，一是EDTA作为标准滴定溶液的EDTA电位滴定法，二是利用铁氰化钾与钴离子间氧化还原反应的氧化还原电位滴定法。但无论具体采用哪种方法，都可以免去肉眼对终点判断引起的误差，并提高钴含量测定的准确度。如果再结合导数曲线的处理，还可极大提高滴定终点的灵敏度。

近年来，随着国家经济水平和科学技术的高速发展，大多数实验室都配备了自动电位滴定仪等设备，因此电位滴定法也具有了一定的普适性。

所以，将电位滴定法加入到GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》中是很有必要的，可进一步提升该标准的适用性及科学性。当对钴含量测试结果准确性要求不高，且要求操作简便时，可采用EDTA手动滴定法；当对钴含量测试结果准确度要求较高时，则应采用EDTA电位滴定法或铁氰化钾氧化还原电位滴定法。不同的实验室根据实际情况和需求，可自行选择，一切皆以服务产品质量为宗旨。

GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》标准发布于2009年3月19日，于2010年1月1日正式实施，距今已十余年，随着科学水平的不断提升和分析标准的不断加严，原分析标准的通用性有待提升；此外，随着GB-T 20000.1-2014《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的实施，原分析标准中部分技术要素的编排也需重新考量。

有鉴于此，本文件结合钴酸锂材料的特性，同时考虑到标准内容的简明性和易懂性，特制定了适用于钴酸锂中钴含量测定的“EDTA滴定法”和“电位滴定法”的分析方法标准。其中“EDTA滴定法”包含EDTA手动滴定法和EDTA自动滴定法（即EDTA电位滴定法）；“电位滴定法”即铁氰化钾氧化还原电位滴定法。

**3.2 标准主要内容说明**

本文件正文部分共分为7章，其中第1、2、3章为规范性一般要素，包括范围、规范性引用文件、术语和定义，第4、5、6、7章为规范性技术要素。

第1章范围，本文件规定了钴酸锂中钴含量的测定方法。本部分适用于钴酸锂中钴含量的测定。测定范围：57.00 % ～ 62.00 %。

第2、3章分别为规范性引用文件、术语和定义；与GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》相比较，在无“规范性引用文件”和“术语定义和符号”的前提下，按照最新修订的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》的要求，保留了相关章节。

第4章和第5章分别为EDTA滴定法（含EDTA手动滴定法和EDTA自动滴定法）和电位滴定法，并在各自的章节规定了相关的原理、试剂、仪器设备、样品、试验步骤与试验数据处理。企业实际生产中使用哪种分析方法，直接阅读相关章节即可，不会混淆使用的试剂和仪器，便于实际生产中操作。对于试剂或材料，只给出了潜在影响实际试验效果的关键参数的要求，对于可商品化采购的标准件，不再阐述各个部件的具体细节及参数，对于需要经加工或预处理后方可使用的原料或试剂，相关操作均放在相关章节的第2小节中。对于仪器设备，只规定和列出了潜在影响实际试验效果的关键必备设备及其具体参数的要求。对于试验步骤，按照时间先后和操作流程顺序的方式进行编排，重点关注试验步骤的科学性、规范性和可操作性，对于可能引起重大分歧不宜给出特别具体的参数要求的步骤条款，均以给出范围和规定过程要求的方式进行处理。

第6章 精密度，规定了钴酸锂钴含量测定的重复性限和再现性限。

第7章 试验报告，规定了试验报告应包含的内容。

**3.3 测定范围的确定**

本标准只适用于钴酸锂中钴含量的测定，测定范围根据钴酸锂产品标准GB-T 20252-2014 《钴酸锂》中规定的钴含量范围为依据，加之参考各位专家的评审意见，最终确定钴含量的测定范围为57.00 % ～ 62.00 %。

**3.4 方法提要的确定**

确定钴含量的测定方法为EDTA滴定法和电位滴定法。

EDTA滴定法主要参考了GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第１部分 钴量的测定 EDTA滴定法》，并结合目前实际生产情况，在原标准上进行了适应性修改。确定EDTA滴定法方法提要为：试料用盐酸（或硝酸和高氯酸的混合溶液）溶解后，在氨水－氯化铵缓冲溶液中，以紫脲酸铵为指示剂，以 EDTA 标准滴定溶液为滴定剂，根据消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积计算钴含量。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。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。

电位滴定法其反应式为：Co2+ + [Fe(CN)6]3 - → Co3+ + [Fe(CN)6]4 -，反应需要在氨性条件下进行。根据国内已发布的钴含量测定标准如YS-T 1263.2-2018《镍钴铝酸锂化学分析方法 第2部分 钴量的测定 电位滴定法》、YS-T 1472.2-2021《富锂锰基正极材料化学分析方法 第2部分 钴含量的测定 电位滴定法》和YS/T 1445.2-2021《镍钴铝三元素复合氢氧化物化学分析方法 第2部分 钴含量的测定 电位滴定法》等，结合钴酸锂特性和化学成分，确定电位滴定法方法提要为：试料用盐酸（或硝酸和高氯酸的混合溶液）溶解后，在氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液中，加入铁氰化钾标准溶液将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。

**3.5 试剂的确定**

钴酸锂中钴含量适中，分析过程中试剂中的杂质不会妨碍钴含量的测定，选择分析纯试剂和去离子水即可。根据方法提要和试验步骤，我们选择使用的主要试剂如下：盐酸（1+1）、硝酸（ρ=1.42 g/mL）和高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

**3.6 仪器的确定**

EDTA自动滴定法需要使用自动电位滴定仪，较多家单位使用的是瑞士万通905型或888型电位滴定仪，少数单位使用的是梅特勒托利多T5型电位滴定仪。使用的电极均是铂电极，带电磁搅拌装置。

铁氰化钾电位滴定法需要使用电位滴定仪，较多家单位使用的是瑞士万通905型或888型电位滴定仪，少数单位使用的是梅特勒托利多T5型电位滴定仪。使用的电极均是铂电极，带电磁搅拌装置。

**3.7 试样的确定**

为保证测试结果的可重复性和准确性，本次试样选取了常规产品4.40V钴酸锂、4.45V钴酸锂和目前在研未来会大规模应用的4.50V钴酸锂，从4.40V钴酸锂到4.50V钴酸锂Al含量越来越高，掺杂元素种类越来越多，为了验证方法的适用性，4.50V钴酸锂选取了三家主要生产厂家的样品。所有试样都需要均匀，粒度不大于100 μm，试样分析前需要去除水分。

**3.8 电位滴定法**

**3.8.1 钴标准滴定溶液溶解酸选择试验**

选择分析纯20 mL硝酸（1+1）或30 mL盐酸（1+1）作为溶解钴的试剂，在相同条件下，按试验步骤滴定1# 样品三次，记录钴含量，再计算钴含量的平均值。根据测试结果选择溶解酸的种类。如表2所示，采用分析纯硝酸和盐酸均能较快溶解高纯钴，用两种溶剂所配制的钴标准溶液测定1# 样品的钴含量一致，说明采用分析纯硝酸（1+1）和盐酸（1+1）配制钴标准滴定溶液几乎无差异。本文推荐使用30 mL盐酸（1+1）作为钴标准滴定溶液的溶解酸，与GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第１部分 钴量的测定EDTA滴定法》保持一致。

表2 钴标准滴定溶液溶解酸选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | |
| 序号 | 样品 | 酸种类 | 测定钴含量（%） | 测定钴含量的平均值（%） |
| 1 | 1# | 盐酸（1+1） | 58.58 | 58.59 |
| 2 | 58.60 |
| 3 | 58.60 |
| 4 | 硝酸（1+1） | 58.59 | 58.59 |
| 5 | 58.60 |
| 6 | 58.59 |
| B公司 | | | | |
| 序号 | 样品 | 酸种类 | 测定钴含量（%） | 测定钴含量的平均值（%） |
| 1 | 1# | 盐酸（1+1） | 58.47 | 58.63 |
| 2 | 58.81 |
| 3 | 58.59 |
| 4 | 硝酸（1+1） | 58.89 | 58.63 |
| 5 | 58.48 |
| 6 | 58.51 |

**3.8.2 难溶样品溶解试验**

将1.00g 难溶样品3# 置于100mL烧杯中，加少量水湿润，缓慢加入一定体积的酸溶液，并盖上表面皿，于低温电热板上加热至完全溶解。然后将样液置于 120 ℃～250 ℃ 条件下，加热赶酸至溶液体积剩余约 1 mL～2 mL。取下稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，低温加热溶解盐类至溶液澄清。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。记录溶解现象，并按试验步骤测定钴含量。如表3所示，发现：（1）采用高氯酸、硝酸+高氯酸混合溶液（除3 ml+3 ml）均无不溶物，采用除以上方式外的其它方式均有少量或微量不溶物。（2）溶样时间：采用硝酸+高氯酸的方式溶样时间最短，最快使白烟冒尽。其次是高氯酸。（3）样品结果：从均值看，高氯酸、硝酸+高氯酸的组间溶样结果差异不大。但分别看高氯酸、硝酸+高氯酸的组内溶样结果，硝酸+高氯酸的溶样方式结果波动更小。综合考量溶样结果、溶样时间和测定结果，对于难溶解的钴酸锂样品，本文推荐采用硝酸+高氯酸（5mL+5mL）的溶样方式。

表3 难溶样品溶解试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂种类 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 3# | 盐酸(1+1) | 10 | 总溶样时间：＞40min。250℃低温微沸溶样，15min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 2 | 15 | 总溶样时间：＞40min。250℃低温微沸溶样，15min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 3 | 20 | 总溶样时间：＞40min。250℃低温微沸溶样，15min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有微量不溶物。 | 58.41 |
| 4 | 王水 | 2+6 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，30min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 5 | 3+9 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，30min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 6 | 4+12 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，35min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有微量不溶物。 | / |
| 7 | 高氯酸 | 5 | 总溶样时间：约45min。250℃低温微沸溶样，5min后冒白烟，40min后白烟冒尽溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.37 |
| 8 | 10 | 总溶样时间：约45min。250℃低温微沸溶样，5min后冒白烟，40min后白烟冒尽溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.49 |
| 9 | 15 | 总溶样时间：约45min。250℃低温微沸溶样，5min后冒白烟，40min后白烟冒尽溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.45 |
| 10 | 硝酸+高氯酸 | 3+3 | 总溶样时间：约30min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，5min后冒白烟，10min后白烟冒尽，25min后溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察仍有微量不溶物。 | 58.39 |
| 11 | 5+5 | 总溶样时间：约30min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，5min后冒白烟，10min后白烟冒尽，25min后溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.45 |
| 12 | 7+7 | 总溶样时间：约30min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，5min后冒白烟，10min后白烟冒尽，25min后溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.44 |
| B公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂种类 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 3# | 盐酸(1+1) | 10 | 低温微沸溶样，持续煮沸仍有不溶物 | / |
| 2 | 15 | 低温微沸溶样，持续煮沸仍有不溶物 | / |
| 3 | 20 | 低温微沸溶样，持续煮沸仍有不溶物 | / |
| 4 | 王水 | 2+6 | 低温微沸溶样，持续煮沸仍有不溶物 | / |
| 5 | 3+9 | 低温微沸溶样，持续煮沸仍有不溶物 | / |
| 6 | 4+12 | 低温微沸溶样，持续煮沸仍有不溶物 | / |
| 7 | 高氯酸 | 5 | 低温微沸溶样，白烟冒尽后，加水20mL继续加热溶样，煮沸后无不溶物。 | 59.40 |
| 8 | 10 | 低温微沸溶样，白烟冒尽后，加水20mL继续加热溶样，煮沸后无不溶物。 | 59.31 |
| 9 | 15 | 低温微沸溶样，白烟冒尽后，加水20mL继续加热溶样，煮沸后无不溶物。 | 59.23 |
| 10 | 硝酸+高氯酸 | 3+3 | 低温微沸溶样，黄烟、白烟冒尽后，加水20mL继续加热溶样，煮沸后无不溶物。 | 59.27 |
| 11 | 5+5 | 低温微沸溶样，黄烟、白烟冒尽后，加水20mL继续加热溶样，煮沸后无不溶物。 | 59.21 |
| C | 7+7 | 低温微沸溶样，黄烟、白烟冒尽后，加水20mL继续加热溶样，煮沸后无不溶物。 | 59.48 |
| C公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂种类 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 3# | 盐酸(1+1) | 10 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，15min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有大量不溶物。 | / |
| 2 | 15 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，15min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 3 | 20 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，15min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 4 | 王水 | 2+6 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，30min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 5 | 3+9 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，30min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有少量不溶物。 | / |
| 6 | 4+12 | 总溶样时间：＞50min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，35min后溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再25min观察仍有微量不溶物。 | 58.44 |
| 7 | 高氯酸 | 5 | 总溶样时间：约45min。250℃低温微沸溶样，5min后冒白烟，40min后白烟冒尽溶液约3~5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.26 |
| 8 | 10 | 总溶样时间：约45min。250℃低温微沸溶样，5min后冒白烟，40min后白烟冒尽溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.40 |
| 9 | 15 | 总溶样时间：约45min。250℃低温微沸溶样，5min后冒白烟，40min后白烟冒尽溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.38 |
| 10 | 硝酸+高氯酸 | 3+3 | 总溶样时间：约30min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，5min后冒白烟，10min后白烟冒尽，25min后溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察仍有微量不溶物。 | 57.94 |
| 11 | 5+5 | 总溶样时间：约30min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，5min后冒白烟，10min后白烟冒尽，25min后溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.33 |
| 12 | 7+7 | 总溶样时间：约30min。250℃低温微沸溶样，冒黄烟，5min后冒白烟，10min后白烟冒尽，25min后溶液约5mL，加水40mL继续加热溶样，煮沸后再5min观察无不溶物。 | 58.50 |
| 注：硝酸浓度为*ρ*=1.42 g/mL，高氯酸浓度为*ρ*=1.67 g/mL。 | | | | | |

**3.8.3 易溶样品溶解试验**

**3.8.3.1易溶样品的溶解酸用量选择试验**

依据GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第１部分 钴量的测定EDTA滴定法》，易溶样品能够被盐酸（1+1）溶解。电位滴定法相较于2009年版中的EDTA滴定法，溶样步骤的最大区别是称取样品量的不同，EDTA滴定法中称取样品量为0.1 g，电位滴定法中称取样品量为1 g。考虑到称取样品量的增加，盐酸用量也应相对增加。故按以下步骤进行了试验：将1.00 g 易溶样品4# 置于100 mL烧杯中，加少量水湿润，缓慢加入一定体积的盐酸，并盖上表面皿，于低温电热板上加热至完全溶解。然后将样液置于 120 ℃～250 ℃ 条件下，加热赶酸至溶液体积剩余约 1 mL～2 mL。取下稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，低温加热溶解盐类至溶液澄清。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。按试验步骤测定钴含量。如表4所示，发现：采用15 mL、20 mL、25 mL盐酸（1+1）低温加热均能较快溶解 4# 样品，未发现肉眼可见的异常，溶液清亮，测定结果基本一致。为了保证后续实验的稳定准确，对于易溶解的钴酸锂样品，本文推荐采用20 mL盐酸（1+1）的溶样方式。

表4 易溶解样品的溶解酸用量选择试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂种类 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 4# | 盐酸(1+1) | 15 | 能够较快溶解，无不溶物 | 59.78 |
| 2 | 20 | 能够较快溶解，无不溶物 | 59.82 |
| 3 | 25 | 能够较快溶解，无不溶物 | 59.84 |
| S公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂种类 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 4# | 盐酸(1+1) | 15 | 未见肉眼可见未溶解物 | 59.67 |
| 2 | 20 | 未见肉眼可见未溶解物 | 59.58 |
| 3 | 25 | 未见肉眼可见未溶解物 | 59.60 |

**3.8.3.2不同溶解方式测试结果的一致性试验**

使用4# 样品进行不同溶解方式测试结果的一致性试验，溶解酸的加入量按下表，其余按照试验步骤操作。测定结果见表5。如表5所示，发现：用两种方式溶解，均未发现明显不溶物，钴含量测试结果差异不大。说明20 mL 盐酸(1+1)和5 mL 硝酸(ρ=1.42 g/mL)+ 5 mL 高氯酸(ρ=1.67 g/mL)的混合溶液可用于溶解样品。

表5不同溶解方式测试结果的一致性试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| A公司 | | |
| 序号 | 溶解酸及用量（mL） | 测定钴含量（%） |
| 1 | 20 mL 盐酸(1+1) | 59.85 |
| 2 | 20 mL 盐酸(1+1) | 59.80 |
| 3 | 5 mL 硝酸+ 5 mL 高氯酸 | 59.86 |
| 4 | 5 mL 硝酸+ 5 mL 高氯酸 | 59.82 |
| S公司 | | |
| 序号 | 溶解酸及用量（mL） | 测定钴含量（%） |
| 1 | 20mL 盐酸(1+1) | 59.55 |
| 2 | 20 mL 盐酸(1+1) | 59.61 |
| 3 | 5 mL 硝酸+ 5 mL 高氯酸 | 59.75 |
| 4 | 5 mL 硝酸+ 5 mL 高氯酸 | 59.73 |
| 注：硝酸浓度为*ρ*=1.42 g/mL，高氯酸浓度为*ρ*=1.67 g/mL。 | | |

**3.8.4氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液用量的选择试验**

加入21 mL～26 mL铁氰化钾标准溶液于250 mL 烧杯中（视钴酸锂的钴含量确定，以反应过程过量2 mL～5 mL的铁氰化钾标准溶液为宜）。然后加入不同量的氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液，在搅拌状态下准确移取20.00 mL钴标准溶液（ρCo = 3.0000 mg/mL）。在电位滴定仪上，插入电极，在不断搅拌下用钴标准溶液滴定至电位突跃即为终点。计算钴量与回收率。如表6所示，加入不同量氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液（50 mL～90 mL），测得钴标准溶液回收率均＞99%，但为了保证铁氰化钾对Co2+的氧化能力，必须控制滴定反应前溶液体系pH≈10。同时为避免加入体积太大造成试剂浪费，本文推荐加入80 mL氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液。

表6 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液用量选择试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | | |
| 序号 | 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液（mL） | 钴标准溶液加入量（mg） | pH | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 50 | 60 | 9.98 | 59.90 | 99.84 |
| 2 | 60 | 60 | 10.06 | 59.89 | 99.82 |
| 3 | 70 | 60 | 10.10 | 59.87 | 99.79 |
| 4 | 80 | 60 | 10.14 | 59.82 | 99.70 |
| 5 | 90 | 60 | 10.13 | 59.88 | 99.79 |
| B公司 | | | | | |
| 序号 | 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液（mL） | 钴标准溶液加入量（mg） | pH | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 50 | 60 | 9.99 | 59.88 | 99.81 |
| 2 | 60 | 60 | 10.02 | 59.87 | 99.77 |
| 3 | 70 | 60 | 10.08 | 59.86 | 99.78 |
| 4 | 80 | 60 | 10.12 | 59.89 | 99.79 |
| 5 | 90 | 60 | 10.14 | 59.86 | 99.79 |

**3.8.5共存元素干扰情况的试验**

**3.8.5.1锂的干扰试验**

取20 mL钴标准溶液（ρCo = 3.0000 mg/mL），加入2.5 mL的锂溶液(ρLi=3 mg/mL)，混匀待用。其余步骤按照草案中操作。计算钴量与回收率，以考察锂的干扰情况。如表7所示，加入7.5 mg的锂溶液后，测得钴量与3.8.4中不加锂溶液的钴量相当，回收率＞99%，说明加入7.5 mg的锂溶液对本方法无明显干扰。

表7 锂元素干扰实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入锂量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | 7.5 | 59.87 | 99.79 |
| C公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入锂量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | 7.5 | 59.98 | 99.97 |
| D公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入锂量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | 7.5 | 59.97 | 99.95 |

**3.8.5.2其他共存元素干扰实验**

取20 mL钴标准溶液（ρCo = 3.0000 mg/mL），分别加入下列不同量的共存元素（铝、镁、钛），混匀待用。其余步骤按照草案中操作。计算钴量与回收率，以考察这些元素的干扰情况。如表8所示，加入不同量的共存元素（铝、镁、钛）后，测得钴量与3.8.4中不加铝、镁、钛的钴量相当，回收率＞99%，说明加入表8中不同量的共存元素（铝、镁、钛）对本方法无明显干扰。

表8 共存元素干扰实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入干扰元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Al 0.9、 Mg 0.12、 Ti 0.05 | 59.85 | 99.59 |
| B公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入干扰元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Al 0.9、 Mg 0.12、 Ti 0.05 | 59.84 | 99.73. |
| C公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入干扰元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Al 0.9、 Mg 0.12、 Ti 0.05 | 59.90 | 99.78 |
| D公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入干扰元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Al 0.9、 Mg 0.12、 Ti 0.05 | 59.9 | 99.83 |

**3.8.5.3综合干扰试验**

取20.00 mL钴标准溶液（ρCo = 3.0000 mg/mL），分别加入下列不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛），混匀待用。其余步骤按照草案中操作。计算钴量与回收率，以考察这些元素的干扰情况。如表9所示，加入不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛），测得钴量与3.8.4中不加锂、铝、镁、钛的钴量相当，回收率＞99%，说明加入表9中不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛）对本方法无明显干扰。

表9 共存元素综合干扰实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入共存元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Li 7.5、Al 0.9、Mg 0.12、Ti 0.05 | 59.82 | 99.70 |
| C公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入共存元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Li 7.5、Al 0.9、 Mg 0.12、Ti 0.05 | 60.00 | 100.00 |
| D公司 | | | | |
| 序号 | 加入钴量（mg） | 加入共存元素量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 60 | Li 7.5、Al 0.9、Mg 0.12、Ti 0.05 | 60.054 | 100.09 |

**3.8.6正确度试验**

（1）先按草案中步骤进行样品的处理和测试，然后按下式计算样品中的钴量：



式中：

*mCo* —— 测得的钴量，单位为毫克（mg）；

*V1* —— 加入铁氰化钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*K* —— 滴定系数；

*V2* —— 返滴定所消耗钴标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*ρCo* —— 钴标准滴定溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）。

（2）移取25.00 mL试液于烧杯中，分别加入0.5倍*mCo*和1倍*mCo*的钴标准溶液（例如（1）中计算*mCo*为60mg，钴标准溶液（ρCo = 3.000 mg/mL）的加入量分别为10mL和20mL）。

（3）加入适量铁氰化钾标准溶液（视钴含量而定，以反应过程过量2~5mL的铁氰化钾标准溶液为宜）于250 mL 烧杯中，然后加入 80 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液，在搅拌状态下加入（2）中全部试液。在电位滴定仪上，插入电极，在搅拌状态下用钴标准溶液滴定至电位突跃即为终点。

试验结果如表10所示，由表可知，分别对3#、4#、5# 样品进行样品加标回收试验，测得回收率均＞99%，说明本方法的试验条件准确可靠。

表10 正确度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴标准溶液的量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 3# | 58.623 | 0.5\*测定钴量（30 mg） | 88.585 | 99.87 |
| 58.623 | 1\*测定钴量（60 mg） | 118.501 | 99.80 |
| 4# | 59.805 | 0.5\*测定钴量（30 mg） | 89.812 | 100.02 |
| 59.805 | 1\*测定钴量（60 mg） | 119.765 | 99.93 |
| 5# | 59.176 | 0.5\*测定钴量（30 mg） | 89.186 | 100.03 |
| 59.176 | 1\*测定钴量（60 mg） | 119.232 | 100.09 |
| S公司 | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴标准溶液的量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 3# | 58.234 | 30.002 | 88.113 | 99.59 |
| 58.255 | 30.002 | 88.287 | 100.10 |
| 4# | 59.696 | 30.002 | 89.662 | 99.88 |
| 59.957 | 30.002 | 89.893 | 99.78 |
| 5# | 59.591 | 30.002 | 89.506 | 99.71 |
| 59.450 | 30.002 | 89.383 | 99.77 |

**3.8.7精密度试验**

对1#~5# 样品分别进行了11次独立测定，测定结果见下表。

表11 1# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | A | 58.60 58.58 58.60 58.60 58.59 58.60 58.59 58.59 58.51 58.59 58.60 | 58.59 | 0.025 | 0.042 |
| 2 | G | 58.64 58.71 58.63 58.58 58.61 58.70 58.60 58.63 58.60 58.56 58.71 | 58.64 | 0.052 | 0.089 |
| 3 | I | 58.55 58.56 58.59 58.47 58.46 58.48 58.51 58.44 58.46 58.44 58.51 | 58.50 | 0.051 | 0.087 |
| 4 | L | 58.52 58.61 58.64 58.56 58.65 58.64 58.76 58.69 58.56 58.61 58.59 | 58.62 | 0.069 | 0.117 |
| 5 | M | 58.08 58.12 58.07 58.2 58.06 57.94 58.08 58.15 58.13 58.08 58.22 | 58.10 | 0.076 | 0.13 |
| 6 | S | 58.75 58.62 58.71 58.75 58.75 58.66 58.69 58.64 58.80 58.68 58.70 | 58.70 | 0.05 | 0.09 |
| 7 | T | 58.74 58.77 58.75 58.77 58.64 58.81 58.86 58.81 58.84 58.84 58.83 | 58.79 | 0.063 | 0.107 |

表12 2# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | A | 58.49 58.63 58.51 58.64 58.59 58.50 58.60 58.55 58.58 58.56 58.50 | 58.56 | 0.054 | 0.092 |
| 2 | G | 58.60 58.62 58.67 58.66 58.60 58.70 58.60 58.63 58.70 58.65 58.61 | 58.64 | 0.04 | 0.068 |
| 3 | I | 58.73 58.60 58.71 58.69 58.68 58.73 58.61 58.72 58.68 58.69 58.74 | 58.69 | 0.047 | 0.079 |
| 4 | L | 58.65 58.4 58.61 58.52 58.56 58.55 58.55 58.61 58.49 58.52 58.5 | 58.54 | 0.068 | 0.116 |
| 5 | M | 58.21 58.24 58.24 58.18 58.16 58.13 58.19 58.29 58.22 58.11 58.21 | 58.2 | 0.052 | 0.089 |
| 6 | S | 58.67 58.74 58.79 58.62 58.85 58.73 56.76 58.70 58.63 58.68 58.70 | 58.72 | 0.07 | 0.12 |
| 7 | T | 58.57 58.65 58.75 58.68 58.7 58.71 58.72 58.75 58.65 58.74 58.72 | 58.69 | 0.054 | 0.092 |

表13 3# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | A | 58.70 58.69 58.70 58.49 58.65 58.66 58.62 58.66 58.65 58.49 58.63 | 58.63 | 0.075 | 0.127 |
| 2 | G | 58.54 58.62 58.50 58.37 58.60 58.48 58.50 58.57 58.48 58.48 58.54 | 58.52 | 0.069 | 0.118 |
| 3 | I | 58.55 58.49 58.46 58.49 58.40 58.53 58.36 58.50 58.51 58.47 58.52 | 58.48 | 0.056 | 0.096 |
| 4 | L | 58.81 58.8 58.76 58.67 58.71 58.71 58.65 58.66 58.7 58.65 58.68 | 58.71 | 0.058 | 0.099 |
| 5 | M | 58.31 58.16 58.07 58.26 58.3 58.36 58.18 58.18 58.12 58.22 58.21 | 58.22 | 0.087 | 0.149 |
| 6 | S | 58.50 58.46 58.41 58.40 58.34 58.40 58.36 58.36 58.31 58.40 58.56 | 58.41 | 0.07 | 0.12 |
| 7 | T | 58.89 58.89 58.89 58.92 58.87 58.94 58.9 58.95 58.96 58.94 58.96 | 58.92 | 0.032 | 0.055 |

表14 4# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | A | 59.76 59.81 59.78 59.82 59.76 59.85 59.85 59.83 59.84 59.85 59.80 | 59.81 | 0.034 | 0.057 |
| 2 | G | 59.64 59.69 59.73 59.70 59.64 59.58 59.63 59.64 59.56 59.64 59.61 | 59.64 | 0.051 | 0.086 |
| 3 | I | 59.50 59.94 59.40 59.53 59.50 59.56 59.47 59.49 59.57 59.53 59.53 | 59.51 | 0.047 | 0.08 |
| 4 | L | 59.72 59.72 59.76 59.59 59.52 59.6 59.69 59.69 59.74 59.78 59.75 | 59.69 | 0.083 | 0.14 |
| 5 | M | 59.69 59.63 59.64 59.64 59.6 59.69 59.59 59.51 59.64 59.62 59.69 | 59.63 | 0.053 | 0.089 |
| 6 | S | 59.78 59.71 59.71 59.72 59.78 59.74 59.76 59.78 59.81 59.79 59.78 | 59.76 | 0.03 | 0.06 |
| 7 | T | 59.53 59.51 59.51 59.65 59.56 59.54 59.52 59.56 59.49 59.5 59.59 | 59.94 | 0.047 | 0.078 |

表15 5# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | A | 59.24 59.22 59.20 59.23 59.22 59.24 59.18 59.26 59.23 59.19 59.24 | 59.22 | 0.026 | 0.044 |
| 2 | G | 59.21 59.26 59.14 59.15 59.27 59.20 59.18 59.16 59.10 59.13 59.18 | 59.18 | 0.053 | 0.089 |
| 3 | I | 59.24 59.14 59.12 59.17 59.22 59.18 59.18 59.23 59.14 59.19 59.21 | 59.18 | 0.039 | 0.066 |
| 4 | L | 59.28 59.31 59.26 59.23 59.41 59.42 59.29 59.35 59.37 59.44 59.46 | 59.35 | 0.077 | 0.13 |
| 5 | M | 58.79 58.97 58.94 58.98 58.98 58.96 59 59.11 59 58.99 58.99 | 58.97 | 0.075 | 0.127 |
| 6 | S | 59.24 59.15 59.22 59.19 59.33 59.34 59.32 59.36 59.21 59.20 59.31 | 59.26 | 0.07 | 0.12 |
| 7 | T | 59.19 59.17 59.19 59.15 59 59.17 59.22 59.06 59.22 59.2 59.16 | 59.16 | 0.068 | 0.115 |

**3.8.8精密度计算**

表16 平均值统计

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平qj  实验室pi | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| A | 平均值/% | 58.59 | 58.56 | 58.63 | 59.81 | 59.22 |
| s | 0.025 | 0.054 | 0.075 | 0.034 | 0.026 |
| RSD/% | 0.042 | 0.092 | 0.127 | 0.057 | 0.044 |
| I | 平均值/% | 58.64 | 58.64 | 58.52 | 59.64 | 59.18 |
| s | 0.052 | 0.04 | 0.069 | 0.051 | 0.053 |
| RSD/% | 0.089 | 0.068 | 0.118 | 0.086 | 0.089 |
| M | 平均值/% | 58.5 | 58.69 | 58.48 | 59.51 | 59.18 |
| s | 0.051 | 0.047 | 0.056 | 0.047 | 0.039 |
| RSD/% | 0.087 | 0.079 | 0.096 | 0.08 | 0.066 |
| L | 平均值/% | 58.62 | 58.54 | 58.71 | 59.69 | 59.35 |
| s | 0.069 | 0.068 | 0.058 | 0.083 | 0.077 |
| RSD/% | 0.117 | 0.116 | 0.099 | 0.14 | 0.13 |
| S | 平均值/% | 58.1 | 58.2 | 58.22 | 59.63 | 58.97 |
| s | 0.076 | 0.052 | 0.087 | 0.053 | 0.075 |
| RSD/% | 0.13 | 0.089 | 0.149 | 0.089 | 0.127 |
| T | 平均值/% | 58.7 | 58.72 | 58.41 | 59.76 | 59.26 |
| s | 0.05 | 0.07 | 0.07 | 0.03 | 0.07 |
| RSD/% | 0.09 | 0.12 | 0.12 | 0.06 | 0.12 |
| G | 平均值/% | 58.79 | 58.69 | 58.92 | 59.94 | 59.16 |
| s | 0.063 | 0.054 | 0.032 | 0.047 | 0.068 |
| RSD/% | 0.107 | 0.092 | 0.055 | 0.078 | 0.115 |

柯克伦检验，对n=6、p=7，柯克伦检验5%临界值为0.397，1%临界值为0.466(柯克伦检验没有n=11时的临界值可查询，按n=6时的临界值进行离群值的排除) 。检验数据见下表。柯克伦检验的结果：无离群值。

表17 柯克伦检验异常统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| smax | 0.076 | 0.069 | 0.087 | 0.082 | 0.078 |
| ∑s2 | 0.023 | 0.022 | 0.031 | 0.019 | 0.027 |
| 统计量C | 0.250 | 0.217 | 0.244 | 0.357 | 0.231 |
| 歧离值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |

格拉布斯检验：对p=7，格拉布斯检验5%临界值为2.020，1%临界值为2.139。检验结果见下表。格拉布斯检验的结果表明无异常值。

表18 格拉布斯检验统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值 | 58.78% | 58.72% | 58.92% | 59.81% | 59.35% |
| 均值最小值 | 58.10% | 58.20% | 58.22% | 59.51% | 58.97% |
| 均值 | 58.56% | 58.58% | 58.55% | 59.66% | 59.19% |
| s | 0.222 | 0.181 | 0.226 | 0.109 | 0.115 |
| Gmax | 1.015 | 0.779 | 1.617 | 1.445 | 1.380 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| Gmin | 2.069 | 2.092 | 1.501 | 1.323 | 1.881 |
| 歧离值（Y/N） | Y | Y | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |

表19 复性限和再现性限计算情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值 | 58.56% | 58.58% | 58.55% | 59.66% | 59.19% |
| T1 | 45.093 | 44.517 | 45.087 | 45.934 | 45.576 |
| T2 | 26.408 | 26.076 | 26.400 | 27.402 | 26.976 |
| T3 | 77 | 76 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 826 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 2.30E-05 | 2.14E-05 | 3.07E-05 | 1.90E-05 | 2.67E-05 |
| Sr2 | 3.29E-07 | 3.10E-07 | 4.38E-07 | 2.71E-07 | 3.80439E-07 |
| SL2 | 4.90E-06 | 3.24E-06 | 5.05E-06 | 1.16E-06 | 1.27828E-06 |
| SR2 | 5.23E-06 | 3.55E-06 | 5.49E-06 | 1.44E-06 | 1.65872E-06 |
| Sr | 5.73E-04 | 5.56E-04 | 6.62E-04 | 5.21E-04 | 6.17E-04 |
| SR | 2.29E-03 | 1.88E-03 | 2.34E-03 | 1.20E-03 | 1.29E-03 |
| 2.8Sr | 0.16% | 0.16% | 0.19% | 0.15% | 0.17% |
| 2.8SR | 0.64% | 0.53% | 0.66% | 0.34% | 0.36% |

表20 各水平重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 58.55% | 58.56% | 58.58% | 59.19% | 59.66% |
| r | 0.19% | 0.16% | 0.16% | 0.17% | 0.15% |
| R | 0.66% | 0.64% | 0.53% | 0.36% | 0.34% |

**3.9 EDTA自动滴定法**

**3.9.1难溶样品溶解试验**

将0.1 g 3# 样品置于100 mL烧杯中，加入溶剂，并盖上表面皿，于低温电热板上加热至完全溶解。然后将样液置于 120 ℃～250 ℃ 条件下，加热赶酸至溶液体积剩余约 1 mL～2 mL。取下稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，低温加热溶解盐类至溶液澄清。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。记录溶解现象。然后按照草案进行钴含量的测定。如表21所示，使用盐酸（1+1）溶解速率快，溶解后的样液中无不溶物；使用高氯酸或硝酸+高氯酸混合溶液对样品的溶解速率相当，且溶解后的样液无不溶物，但溶解速率比盐酸（1+1）慢一些。测定钴含量方面，差别在可接受范围内。综合考量溶样结果、溶样时间和测定结果，对于难溶解的钴酸锂样品，本文推荐使用10ml盐酸（1+1）进行样品溶解。如试料不能被盐酸溶解，则另取试料，使用硝酸和高氯酸（3 mL+3 mL）的混合溶液进行溶解。

表21 难溶样溶解试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| O公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 3# | 盐酸(1+1) | 10 | 半个小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.43 |
| 2 | 15 | 半个小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.45 |
| 3 | 20 | 半个小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.46 |
| 4 | 高氯酸 | 5 | 一个半小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.45 |
| 5 | 10 | 一个半小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.51 |
| 6 | 15 | 一个半小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.57 |
| 7 | 硝酸+高氯酸 | 3+3 | 一个半小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.53 |
| 8 | 5+5 | 一个半小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.58 |
| 9 | 7+7 | 一个半小时左右溶解完全，无不溶物 | 58.63 |
| D公司 | | | | | |
| 序号 | 样品 | 溶剂 | 用量（mL） | 现象 | 测定钴含量（%） |
| 1 | 3# | 高氯酸 | 5 | 溶解完全 | 58.45 |
| 2 | 10 | 溶解完全 | 58.48 |
| 3 | 15 | 溶解完全 | 58.27 |
| 4 | 硝酸+高氯酸 | 3+3 | 溶解完全 | 58.41 |
| 5 | 5+5 | 溶解完全 | 58.43 |
| 6 | 7+7 | 溶解完全 | 58.64 |
| 注：硝酸浓度为*ρ*=1.42 g/mL，高氯酸浓度为*ρ*=1.67 g/mL。 | | | | | |

**3.9.2易溶样品不同溶解方式测试结果的一致性试验**

依据3.9.1中的试验结果，采用与难溶样品同类同量溶解酸对易溶样品的测试结果一致性进行确认，具体方法为：使用4# 样品进行不同溶解方式测试结果的一致性试验，溶解酸的加入量按下表，其余步骤按照草案操作。测定结果见表22。测试所得钴含量水平一致，两种溶解样品的方式，测试结果没有显著差异。

表22不同溶解方式测试结果的一致性试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| A公司 | | |
| 序号 | 溶解酸及用量（mL） | 测定钴含量（%） |
| 1 | 10 mL 盐酸(1+1) | 59.28 |
| 2 | 59.32 |
| 3 | 3 mL 硝酸和 3 mL 高氯酸 | 59.23 |
| 4 | 59.32 |
| O公司 | | |
| 序号 | 溶解酸及用量（mL） | 测定钴含量（%） |
| 1 | 10 mL 盐酸(1+1) | 59.88 |
| 2 | 59.71 |
| 3 | 3 mL 硝酸和 3 mL 高氯酸 | 59.85 |
| 4 | 59.94 |
| S公司 | | |
| 序号 | 溶解酸及用量（mL） | 测定钴含量（%） |
| 1 | 10 mL 盐酸(1+1) | 59.84 |
| 2 | 59.85 |
| 3 | 59.86 |
| 4 | 59.87 |
| 5 | 3 mL 硝酸和 3 mL 高氯酸 | 59.88 |
| 6 | 59.82 |
| 7 | 59.86 |
| 8 | 59.78 |
| 注：硝酸浓度为*ρ*=1.42 g/mL，高氯酸浓度为*ρ*=1.67 g/mL。 | | |

**3.9.3 EDTA加入顺序选择试验**

试验步骤如表23所示，每种方法平行测定10次。并根据测试结果计算相对标准偏差。测试结果见表24。

表23 EDTA加入顺序选择试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试验方法 | 预加EDTA | 不预加EDTA |
| EDTA的标定 | 按草案中标定步骤操作。 | 移取 15.00 mL 钴标准溶液于玻璃容器中，加入 50 mL 水，加入适量氨水－氯化铵缓冲溶液，调节溶液pH≈10。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。 |
| 测定步骤1 | 取16.00 mL钴标准溶液(ρCo = 1.000 mg/mL)于玻璃容器中，加入约 50 mL 水。 | |
| 测定步骤2 | 预加19 mL ~21 mL EDTA，搅拌，用自动电位滴定仪的同一滴定管预加溶液（使用仪器的加液功能）。 | / |
| 测定步骤3 | 加入适量氨水－氯化铵缓冲溶液，调节待测溶液pH≈10。最后加入约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂。 | |
| 测定步骤4 | 在自动电位滴定仪上，插入光度电极，在搅拌下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用EDTA标准滴定溶液滴定至终点。并计算钴量、回收率和相对标准偏差。（注：加入缓冲溶液和指示剂后应尽快进行EDTA滴定操作）。 | |

钴量计算公式如下：



式中：

*mCo*—— 测得的钴量，单位为毫克（mg）；

c——EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*V3*——滴定试液消耗EDTA标准滴定溶液的总体积，单位为毫升(mL)；

*V4*——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)。

如表24所示，分别使用预加EDTA溶液和不预加EDTA溶液两种方式进行钴含量的测试，结果显示两种方法的测试精密度和回收率均良好，两种方式对测试结果均无显著影响。同时试验中也发现，加入缓冲溶液后，随着放置时间延长或摇晃，钴会有部分被氧化。由于每次的氧化程度不可能完全一致，因此本文推荐预先加入EDTA标准滴定溶液后，再加入氨水-氯化铵缓冲溶液，最后加入紫脲酸铵指示剂，搅拌均匀后，尽快进行滴定。

表24 测试结果记录表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | | |
| 试验方法 | 加入钴量（mg） | EDTA预加体积（mL） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） | 相对标准偏差（%） |
| 预加EDTA | 16.000 | 21 | 15.983 | 99.90 | 0.056 |
| 16.000 | 21 | 15.979 | 99.87 |
| 16.000 | 21 | 15.957 | 99.73 |
| 16.000 | 21 | 15.981 | 99.88 |
| 16.000 | 21 | 15.963 | 99.77 |
| 16.000 | 21 | 15.968 | 99.80 |
| 16.000 | 21 | 15.973 | 99.83 |
| 16.000 | 21 | 15.968 | 99.80 |
| 16.000 | 21 | 15.976 | 99.85 |
| 16.000 | 21 | 15.982 | 99.89 |
| 不预加EDTA | 16.000 | 0 | 15.940 | 99.62 | 0.086 |
| 16.000 | 0 | 15.968 | 99.80 |
| 16.000 | 0 | 15.946 | 99.66 |
| 16.000 | 0 | 15.962 | 99.76 |
| 16.000 | 0 | 15.957 | 99.73 |
| 16.000 | 0 | 15.963 | 99.77 |
| 16.000 | 0 | 15.957 | 99.73 |
| 16.000 | 0 | 15.958 | 99.74 |
| 16.000 | 0 | 15.936 | 99.60 |
| 16.000 | 0 | 15.982 | 99.89 |
| O公司 | | | | | |
| 试验方法 | 加入钴量（mg） | EDTA预加体积（mL） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） | 相对标准偏差（%） |
| 预加EDTA | 15.835 | 24 | 15.864 | 100.18 | 0.080 |
| 15.835 | 24 | 15.840 | 100.03 |
| 15.835 | 24 | 15.858 | 100.14 |
| 15.835 | 24 | 15.821 | 99.91 |
| 15.835 | 24 | 15.824 | 99.93 |
| 15.835 | 24 | 15.839 | 100.03 |
| 15.835 | 24 | 15.822 | 99.92 |
| 15.835 | 24 | 15.848 | 100.08 |
| 15.835 | 24 | 15.828 | 99.95 |
| 15.835 | 24 | 15.822 | 99.92 |
| 不预加EDTA | 15.835 | 0 | 15.852 | 100.10 | 0.059 |
| 15.835 | 0 | 15.833 | 99.99 |
| 15.835 | 0 | 15.846 | 100.07 |
| 15.835 | 0 | 15.861 | 100.16 |
| 15.835 | 0 | 15.842 | 100.04 |
| 15.835 | 0 | 15.859 | 100.15 |
| 15.835 | 0 | 15.863 | 100.18 |
| 15.835 | 0 | 15.856 | 100.13 |
| 15.835 | 0 | 15.863 | 100.17 |
| 15.835 | 0 | 15.850 | 100.09 |
| S公司 | | | | | |
| 试验方法 | 加入钴量（mg） | EDTA预加体积（mL） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） | 相对标准偏差（%） |
| 预加EDTA | 16.162 | 23 | 16.171 | 100.05 | 0.034 |
| 16.058 | 23 | 16.064 | 100.04 |
| 16.081 | 23 | 16.092 | 100.07 |
| 16.005 | 23 | 16.007 | 100.01 |
| 16.075 | 23 | 16.085 | 100.07 |
| 16.017 | 23 | 16.036 | 100.12 |
| 16.032 | 23 | 16.044 | 100.07 |
| 16.024 | 23 | 16.030 | 100.04 |
| 16.007 | 23 | 16.010 | 100.02 |
| 16.117 | 23 | 16.118 | 100.01 |
| 不预加EDTA | 15.981 | 0 | 15.991 | 100.06 | 0.101 |
| 15.938 | 0 | 15.957 | 100.12 |
| 16.044 | 0 | 16.029 | 99.90 |
| 15.984 | 0 | 15.997 | 100.08 |
| 15.951 | 0 | 15.957 | 100.03 |
| 15.977 | 0 | 15.978 | 100.01 |
| 15.934 | 0 | 15.914 | 99.88 |
| 15.934 | 0 | 15.938 | 100.03 |
| 15.925 | 0 | 15.903 | 99.86 |
| 15.931 | 0 | 15.937 | 100.04 |

**3.9.4共存元素干扰试验**

取16 .00 mL钴标准溶液(ρCo = 1.000 mg/mL)于玻璃容器中，加入不同量的干扰元素，再加入约 50 mL 水，其余步骤按照草案中操作。经验证，加入表25中不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛），测得钴量与不加锂、铝、镁、钛元素的钴量相当，回收率＞99%，说明加入表25中不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛）对本测试方法无显著影响。

表25 共存元素干扰实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | | |
| 序号 | 干扰元素加入量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴值（mg） | 回收率（%） | 备注 |
| 1 | / | 16.000 | 15.983 | 99.90 | 对照 |
| 2 | 16.000 | 15.979 | 99.87 | 对照 |
| 3 | Li 2.00 | 16.000 | 15.978 | 99.86 | / |
| 4 | 16.000 | 15.980 | 99.87 | / |
| 5 | Al 0.25 | 16.000 | 15.987 | 99.92 | / |
| 6 | 16.000 | 15.988 | 99.93 | / |
| 7 | Mg 0.03 | 16.000 | 15.976 | 99.85 | / |
| 8 | 16.000 | 15.982 | 99.89 | / |
| 9 | Ti 0.0125 | 16.000 | 15.984 | 99.90 | / |
| 10 | 16.000 | 15.980 | 99.88 | / |
| 11 | Li 2.00、Al 0.25、Mg 0.03、Ti 0.0125 | 16.000 | 15.991 | 99.94 | / |
| 12 | 16.000 | 15.987 | 99.92 | / |
| O公司 | | | | | |
| 序号 | 干扰元素加入量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴值（mg） | 回收率（%） | 备注 |
| 1 | / | 15.935 | 15.941 | 100.04 | 对照 |
| 2 | 15.935 | 15.942 | 100.04 | 对照 |
| 3 | Li 2.00 | 15.935 | 15.935 | 100.00 | / |
| 4 | 15.935 | 15.945 | 100.06 | / |
| 5 | Al 0.25 | 15.935 | 15.966 | 100.20 | / |
| 6 | 15.935 | 15.974 | 100.25 | / |
| 7 | Mg 0.03 | 15.935 | 15.963 | 100.18 | / |
| 8 | 15.935 | 15.969 | 100.21 | / |
| 9 | Ti 0.0125 | 15.935 | 15.952 | 100.11 | / |
| 10 | 15.935 | 15.948 | 100.08 | / |
| 11 | Li 2.00、Al 0.25、Mg 0.03、Ti 0.0125 | 15.935 | 15.997 | 100.39 | / |
| 12 | 15.935 | 16.010 | 100.47 | / |
| S公司 | | | | | |
| 序号 | 干扰元素加入量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴值（mg） | 回收率（%） | 备注 |
| 1 | / | 15.899 | 15.905 | 100.04 | 对照 |
| 2 | 15.882 | 15.876 | 99.96 | 对照 |
| 3 | 15.867 | 15.864 | 99.98 | / |
| 4 | Li 2.00 | 15.847 | 15.843 | 99.98 | / |
| 5 | 15.877 | 15.873 | 99.98 | / |
| 6 | 15.848 | 15.843 | 99.97 | / |
| 7 | Al 0.25 | 15.817 | 15.842 | 100.15 | / |
| 8 | 15.832 | 15.852 | 100.12 | / |
| 9 | 15.801 | 15.823 | 100.14 | / |
| 10 | Mg 0.03 | 15.820 | 15.824 | 100.03 | / |
| 11 | 15.797 | 15.812 | 100.10 | / |
| 12 | 15.812 | 15.813 | 100.01 | / |
| 13 | Ti 0.0125 | 15.821 | 15.812 | 99.95 | / |
| 14 | 15.756 | 15.762 | 100.04 | / |
| 15 | 15.793 | 15.791 | 99.99 | / |
| 16 | Li 2.00、Al 0.25、Mg 0.03、Ti 0.0125 | 15.799 | 15.816 | 100.11 | / |
| 17 | 15.775 | 15.799 | 100.15 | / |
| 18 | 15.782 | 15.799 | 100.11 | / |

**3.9.5正确度试验**

（1）先按标准草案中步骤进行样品的处理和测试，然后计算出样品中的钴量。

（2）移取 25.00 mL 试液于玻璃容器中，分别加入0.5倍*mCo*和1倍*mCo*的钴标准溶液（例如（1）中计算*mCo*为15 mg，钴标准溶液（ρCo = 1.000 mg/mL）的加入量分别为7.5 mL和15 mL），加入约 50 mL 水和适量的EDTA标准滴定溶液。再加入适量氨水－氯化铵缓冲溶液，调节待测溶液pH≈10。最后加入约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂。（注：加入0.5倍*mCo*钴标准溶液时，EDTA预加体积为29 mL～31 mL；加入1倍*mCo*钴标准溶液时，EDTA预加体积为40 mL～42 mL。）

（3）在自动电位滴定仪上，插入光度电极，在搅拌下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用EDTA标准滴定溶液滴定至终点。

试验结果如表26所示，由表可知，分别对3#、4#、5# 样品进行样品加标回收试验，各样品测试的加标回收率均＞99%，回收率较好，说明本方法的试验条件准确可靠。

表26 正确度实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A公司 | | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收钴量（mg） | 回收率（%） |
| 4# | 14.831 | 7.500 | 22.305 | 7.474 | 99.65 |
| 15.000 | 29.798 | 14.967 | 99.78 |
| 5# | 14.756 | 7.500 | 22.223 | 7.467 | 99.56 |
| 15.000 | 29.711 | 14.955 | 99.70 |
| O公司 | | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收钴量（mg） | 回收率（%） |
| 3# | 14.722 | 7.634 | 22.330 | 7.608 | 99.66 |
| 14.314 | 29.009 | 14.287 | 99.82 |
| 4# | 14.972 | 7.681 | 22.663 | 7.692 | 100.14 |
| 14.402 | 29.396 | 14.424 | 100.15 |
| 5# | 14.809 | 7.681 | 22.516 | 7.707 | 100.33 |
| 14.402 | 29.240 | 14.431 | 100.20 |
| S公司 | | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收钴量（mg） | 回收率（%） |
| 3# | 14.970 | 7.452 | 22.439 | 7.469 | 100.24 |
| 14.913 | 7.453 | 22.379 | 7.466 | 100.18 |
| 14.827 | 14.907 | 29.745 | 14.918 | 100.07 |
| 14.660 | 14.907 | 29.592 | 14.932 | 100.17 |
| 4# | 14.867 | 7.440 | 22.319 | 7.453 | 100.17 |
| 14.949 | 7.448 | 22.408 | 7.459 | 100.15 |
| 14.834 | 14.915 | 29.772 | 14.938 | 100.15 |
| 15.008 | 14.903 | 29.907 | 14.899 | 99.97 |
| 5# | 14.912 | 7.247 | 22.175 | 7.264 | 100.22 |
| 14.941 | 7.477 | 22.438 | 7.498 | 100.28 |
| 14.783 | 14.924 | 29.706 | 14.923 | 99.99 |
| 14.901 | 14.765 | 29.679 | 14.779 | 100.09 |

**3.9.6样品精密度试验**

对试样1#~5# 分别进行了11次独立测定，测定结果见下表。

表27 1# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | I | 58.62 58.63 58.34 58.58 58.86 58.88 58.98 58.83 58.95 58.36 58.39 | 58.65 | 0.258 | 0.44 |
| 2 | L | 58.78 58.75 58.79 58.7 58.83 58.88 58.88 58.83 58.82 58.81 58.8 | 58.81 | 0.051 | 0.087 |
| 3 | O | 58.66 58.85 58.65 58.80 58.76 58.93 58.85 58.75 58.85 58.76 58.79 | 58.79 | 0.084 | 0.142 |
| 4 | S | 59.01 58.93 58.93 58.89 58.91 58.88 58.91 58.91 58.93 58.95 | 58.93 | 0.034 | 0.058 |
| 5 | T | 58.78 58.9 58.91 59.14 58.97 58.93 58.91 58.9 58.88 58.82 58.86 | 58.91 | 0.092 | 0.157 |

表28 2# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | I | 58.43 58.44 58.35 58.49 58.27 58.28 58.36 58.62 58.29 58.74 58.36 | 58.42 | 0.148 | 0.253 |
| 2 | L | 58.65 58.63 58.78 58.74 58.77 58.74 58.7 58.75 58.75 58.74 58.7 | 58.72 | 0.047 | 0.081 |
| 3 | O | 58.76 58.83 58.77 58.86 58.88 58.85 58.78 58.84 58.75 58.96 58.82 | 58.83 | 0.063 | 0.107 |
| 4 | S | 58.95 59.03 58.97 59.07 58.99 59.00 59.07 59.03 59.02 59.04 59.02 | 59.02 | 0.038 | 0.064 |
| 5 | T | 58.8 58.73 58.6 58.82 58.81 58.73 58.73 58.66 58.71 58.63 58.67 | 58.72 | 0.073 | 0.124 |

表29 3# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | I | 58.41 58.31 58.24 58.45 58.52 58.4 58.45 58.59 58.62 58.59 58.65 | 58.48 | 0.132 | 0.225 |
| 2 | L | 58.90 58.83 58.94 58.90 58.83 58.86 58.77 58.74 58.81 58.91 58.83 | 58.85 | 0.061 | 0.104 |
| 3 | O | 58.84 58.66 58.77 58.71 58.66 58.60 58.71 58.83 58.72 58.80 58.88 | 58.74 | 0.088 | 0.149 |
| 4 | S | 58.79 58.77 58.71 58.80 58.79 58.80 58.82 58.80 58.77 58.81 58.80 | 58.79 | 0.03 | 0.051 |
| 5 | T | 58.88 58.8 58.82 58.67 58.8 58.72 58.77 58.9 59.04 58.8 58.98 | 58.83 | 0.109 | 0.185 |

表30 4# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | I | 59.50 59.38 59.32 59.62 59.99 59.87 59.71 59.45 59.45 59.24 59.28 | 59.53 | 0.244 | 0.41 |
| 2 | L | 59.67 59.73 59.79 59.74 59.77 59.74 59.54 59.82 59.83 59.80 59.86 | 59.75 | 0.088 | 0.147 |
| 3 | O | 59.90 59.87 59.95 59.97 59.76 59.81 60.00 59.86 60.03 59.88 59.81 | 59.89 | 0.085 | 0.142 |
| 4 | S | 59.84 59.85 59.86 59.87 59.85 59.86 59.88 59.83 59.88 59.89 59.88 | 59.86 | 0.019 | 0.032 |
| 5 | T | 59.61 59.56 59.62 59.51 59.8 59.85 59.84 59.58 59.51 59.64 59.47 | 59.64 | 0.135 | 0.227 |

表31 5# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | I | 58.97 59.20 58.97 59.03 58.99 58.76 59.04 59.08 58.89 59.14 59.07 | 59.01 | 0.12 | 0.203 |
| 2 | L | 59.30 59.30 59.42 59.47 59.45 59.48 59.44 59.45 59.39 59.37 59.38 | 59.41 | 0.064 | 0.107 |
| 3 | O | 59.27 59.45 59.35 59.25 59.27 59.26 59.35 59.34 59.20 59.27 59.25 | 59.30 | 0.069 | 0.117 |
| 4 | S | 59.40 59.41 59.41 59.45 59.42 59.42 59.40 59.45 59.48 59.37 59.38 | 59.42 | 0.032 | 0.054 |
| 5 | T | 59.11 59.2 59.27 59.04 59.03 59.21 59.18 59.17 59.04 59.04 59.03 | 59.12 | 0.089 | 0.15 |

**3.9.7精密度计算**

表32 平均值统计

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平qj  实验室pi | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| I | 平均值/% | 58.65 | 58.42 | 58.48 | 59.53 | 59.01 |
| s | 0.258 | 0.148 | 0.132 | 0.244 | 0.120 |
| RSD/% | 0.440 | 0.253 | 0.225 | 0.410 | 0.203 |
| L | 平均值/% | 58.81 | 58.72 | 58.85 | 59.75 | 59.41 |
| s | 0.051 | 0.047 | 0.061 | 0.088 | 0.064 |
| RSD/% | 0.087 | 0.081 | 0.104 | 0.147 | 0.107 |
| O | 平均值/% | 58.79 | 58.83 | 58.74 | 59.89 | 59.30 |
| s | 0.084 | 0.063 | 0.088 | 0.085 | 0.069 |
| RSD/% | 0.142 | 0.107 | 0.149 | 0.142 | 0.117 |
| S | 平均值/% | 58.93 | 59.02 | 58.79 | 59.86 | 59.42 |
| s | 0.034 | 0.038 | 0.03 | 0.019 | 0.032 |
| RSD/% | 0.058 | 0.064 | 0.051 | 0.032 | 0.054 |
| T | 平均值/% | 58.91 | 58.72 | 58.83 | 59.64 | 59.12 |
| s | 0.092 | 0.073 | 0.109 | 0.135 | 0.089 |
| RSD/% | 0.157 | 0.124 | 0.185 | 0.227 | 0.15 |

柯克伦检验， n=6、p=5，柯克伦检验5%临界值为0.506，1%临界值为0.588 (柯克伦检验没有n=11时的临界值可查询，按n=6时的临界值进行离群值的排除) 。检验数据见下表，水平1、2、4有离群值。

表33 柯克伦检验异常统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| smax | 0.250 | 0.148 | 0.132 | 0.244 | 0.120 |
| ∑s2 | 0.082 | 0.035 | 0.042 | 0.093 | 0.032 |
| 统计量C | 0.761 | 0.630 | 0.418 | 0.643 | 0.448 |
| 歧离值(Y/N) | Y | Y | N | Y | N |
| 离群值(Y/N) | Y | Y | N | Y | N |

将上述离群值剔除后再进行柯克伦检验， n=6、p=4，柯克伦检验5%临界值为0.590，1%临界值为0.676。统计结果见下表，无离群值。

表34 剔除后柯克伦检验统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| smax | 0.030 | 0.073 | 0.109 | 0.135 | 0.087 |
| ∑s2 | 0.092 | 0.025 | 0.033 | 0.026 | 0.025 |
| 统计量C | 0.285 | 0.217 | 0.351 | 0.285 | 0.315 |
| 歧离值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |

格拉布斯检验：对于p=4，格拉布斯检验5%临界值为1.181，1%临界值为1.496。检验结果见下表。格拉布斯检验的结果表明无离群值。

表35 格拉布斯检验统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值 | 58.925% | 59.017% | 58.847% | 58.898% | 59.417% |
| 均值最小值 | 58.786% | 58.717% | 58.744% | 59.635% | 59.120% |
| 均值 | 58.857% | 58.821% | 58.803% | 59.788% | 59.310% |
| s | 0.081 | 0.168 | 0.089 | 0.133 | 0.154 |
| Gmax | 0.843 | 1.168 | 0.494 | 0.833 | 0.701 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| Gmin | 0.865 | 0.618 | 0.667 | 0.145 | 1.233 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | Y |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |

表36 重复性限和再现性限计算情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值 | 58.86% | 58.82% | 58.80% | 59.79% | 59.31% |
| T1 | 25.90 | 25.88 | 25.87 | 26.31 | 26.10 |
| T2 | 15.24 | 15.22 | 15.21 | 15.73 | 15.48 |
| T3 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 |
| T4 | 484 | 484 | 484 | 484 | 484 |
| T5 | 1.95E-05 | 1.29E-05 | 2.41E-05 | 3.29E-05 | 1.77E-05 |
| Sr2 | 4.88E-07 | 3.22E-07 | 6.03E-07 | 8.23E-07 | 4.42E-07 |
| SL2 | 4.24E-07 | 1.92E-06 | 1.33E-07 | 1.28E-06 | 1.82E-06 |
| SR2 | 9.13E-07 | 2.24E-06 | 7.36E-07 | 2.10E-06 | 2.27E-06 |
| Sr | 6.99E-04 | 5.67E-04 | 7.77E-04 | 9.07E-04 | 6.65E-04 |
| SR | 9.55E-04 | 1.50E-03 | 8.58E-04 | 1.45E-03 | 1.51E-03 |
| 2.8Sr | 0.22% | 0.16% | 0.20% | 0.26% | 0.25% |
| 2.8SR | 0.24% | 0.42% | 0.27% | 0.41% | 0.41% |

表37 各水平重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 58.80% | 58.82% | 58.86% | 59.31% | 59.79% |
| r | 0.20% | 0.16% | 0.22% | 0.25% | 0.26% |
| R | 0.27% | 0.42% | 0.24% | 0.41% | 0.41% |

**3.10 EDTA手动滴定法**

**3.10.1共存元素干扰试验**

取16 .00 mL钴标准溶液(ρCo = 1.000 mg/mL)于玻璃容器中，加入不同量的干扰元素，再加入约 50 mL 水，其余步骤按照标准草案中操作。如表38所示，通过对不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛）进行干扰试验测试，EDTA手动滴定法测试结果显示，除0.03 mg Mg可能略有干扰外，其他各干扰试验测试所得钴含量回收率均良好。但0.03 mg 镁元素的干扰实验，在EDTA自动滴定法中验证回收率良好，与EDTA手动滴定法验证结果存在不一致的现象。由于EDTA自动滴定法的测试精度较高，因此以EDTA自动滴定法的验证结果为准，认为不同量的共存元素（锂、铝、镁、钛）对测试结果无显著干扰。

表38 共存元素干扰实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| O公司 | | | | | |
| 序号 | 干扰元素加入量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴值（mg） | 回收率（%） | 备注 |
| 1 | / | 15.362 | 15.370 | 100.05 | 对照 |
| 2 | 15.362 | 15.389 | 100.17 | 对照 |
| 3 | Li 2.00 | 15.362 | 15.370 | 100.05 | / |
| 4 | 15.362 | 15.370 | 100.05 | / |
| 5 | Al 0.25 | 15.362 | 15.383 | 100.13 | / |
| 6 | 15.362 | 15.395 | 100.21 | / |
| 7 | Mg 0.03 | 15.362 | 15.470 | 100.70 | / |
| 8 | 15.362 | 15.457 | 100.62 | / |
| 9 | Ti 0.0125 | 15.362 | 15.420 | 100.37 | / |
| 10 | 15.362 | 15.439 | 100.50 | / |
| 11 | Li 2.00、Al 0.25、Mg 0.03、Ti 0.0125 | 15.362 | 15.389 | 100.17 | / |
| 12 | 15.362 | 15.401 | 100.25 | / |
| S公司 | | | | | |
| 序号 | 干扰元素加入量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴值（mg） | 回收率（%） | 备注 |
| 1 | / | 16.213 | 16.213 | 100.00 | 对照 |
| 2 | 16.202 | 16.182 | 99.88 | 对照 |
| 3 | Li 2.00 | 16.211 | 16.219 | 100.05 | / |
| 4 | 16.145 | 16.158 | 100.08 | / |
| 5 | Al 0.25 | 16.160 | 16.164 | 100.03 | / |
| 6 | 16.229 | 16.237 | 100.05 | / |
| 7 | Mg 0.03 | 16.138 | 16.152 | 100.09 | / |
| 8 | 16.131 | 16.158 | 100.17 | / |
| 9 | Ti 0.0125 | 16.179 | 16.176 | 99.98 | / |
| 10 | 16.193 | 16.188 | 99.97 | / |
| 11 | Li 2.00、Al 0.25、Mg 0.03、Ti 0.0125 | 16.165 | 16.225 | 100.37 | / |
| 12 | 16.147 | 16.207 | 100.37 | / |

**3.10.2掩蔽剂试验**

掩蔽剂原理：加入掩蔽剂后，干扰离子与掩蔽剂形成的络合物要比与EDTA形成的络合物要稳定，可以消除干扰离子对EDTA测试过程的干扰，不影响终点的判断。

使用3#样品进行是否添加掩蔽剂测试结果的一致性试验，在移取的待测样液中先加入适量的掩蔽剂NaF，其余步骤按照标准草案中操作，测定结果见下表。

表39 掩蔽剂实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Co% 含量 | |
| 样品编号 | 未加掩蔽剂 | 添加掩蔽剂 |
| 3#-1 | 59.21 | 59.15 |
| 3#-2 | 59.19 | 59.16 |
| 3#-3 | 59.31 | 59.30 |
| 3#-4 | 59.00 | 58.98 |

结论：通过对样品进行是否添加不同量的掩蔽剂实验测试，结果显示，待测样品的测试结果无明显差异，说明是否添加NaF掩蔽剂对本方法测试无显著影响。

原因分析：

（1）目前常规钴酸锂产品中添加的可能影响滴定测试过程的干扰离子的含量并不高；

（2）干扰离子与Co离子在碱性测试环境下，与EDTA的络合的强度不同，未能达到影响测试的情况。

**3.10.2样品正确度试验**

（1）先按草案中步骤进行样品的处理和测试，然后计算样品中的钴量。

（2）移取 25.00 mL 试液于玻璃容器中，分别加入0.5倍*mCo*和1倍*mCo*的钴标准溶液（例如（1）中计算*mCo*为15 mg，钴标准溶液（ρCo = 1.000 mg/mL）的加入量分别为7.5 mL和15 mL），加入约 50 mL 水和适量的EDTA标准滴定溶液。搅拌后，再加入适量氨水－氯化铵缓冲溶液，调节待测溶液pH≈10。最后加入约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂。（注：加入0.5倍*mCo*钴标准溶液时，EDTA预加体积为29 mL～31 mL；加入1倍*mCo*钴标准溶液时，EDTA预加体积为40 mL～42 mL。）

（3）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。

（4）计算回收率。

试验结果如表40所示，由表可知，分别对3#、4#、5# 样品进行样品加标回收试验，各样品测试的加标回收率均＞99%，回收率较好，说明本方法的试验条件准确可靠。

表40 正确度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| O公司 | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 3# | 14.725 | 7.634 | 22.369 | 100.12 |
| 14.738 | 14.314 | 29.027 | 99.83 |
| 4# | 14.929 | 7.681 | 22.617 | 100.08 |
| 14.941 | 14.402 | 29.381 | 100.26 |
| 5# | 14.805 | 7.681 | 22.499 | 100.17 |
| 14.805 | 14.402 | 29.250 | 100.30 |
| S公司 | | | | |
| 样品种类 | 实际测定样品钴量（mg） | 加入钴量（mg） | 测得钴量（mg） | 回收率（%） |
| 3# | 14.8066 | 7.5351 | 22.3793 | 100.50 |
| 14.9146 | 14.1368 | 29.1254 | 100.52 |
| 4# | 15.4292 | 7.5337 | 22.9954 | 100.43 |
| 15.3000 | 14.1322 | 29.4975 | 100.46 |
| 5# | 15.6684 | 7.4748 | 23.1783 | 100.47 |
| 14.8934 | 14.0447 | 29.0034 | 100.46 |

**3.10.3样品精密度试验**

对试样1#~5# 分别进行了11次独立测定，测定结果见下表。

表41 1# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD（%） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | G | 58.56 58.52 58.61 58.54 58.59 58.49 58.56 58.57 58.66 58.70 58.59 | 58.58 | 0.061 | 0.104 |
| 2 | H | 58.87 58.85 58.86 58.93 58.91 58.83 58.93 58.94 58.84 58.89 58.82 | 58.88 | 0.043 | 0.073 |
| 3 | L | 58.77 58.72 58.63 58.66 58.69 58.74 58.73 58.68 58.74 58.71 58.71 | 58.71 | 0.04 | 0.068 |
| 4 | M | 58.99 59.07 59.04 59.04 59.04 59.08 58.96 59 58.97 58.99 59.02 | 59.02 | 0.04 | 0.067 |
| 5 | O | 58.61 58.58 58.87 58.78 58.78 58.85 58.63 58.86 58.83 58.78 58.71 | 58.75 | 0.106 | 0.18 |
| 6 | S | 59.09 59.14 59.07 59.03 59.05 59.14 59.14 59.14 59.13 59.07 | 59.1 | 0.043 | 0.073 |

表42 2# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD（%） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | G | 58.76 58.65 58.63 58.74 58.80 58.70 58.74 58.70 58.71 58.74 58.77 | 58.72 | 0.051 | 0.086 |
| 2 | H | 58.73 58.77 58.84 58.86 58.88 58.93 58.76 58.85 58.84 58.86 58.89 | 58.84 | 0.06 | 0.103 |
| 3 | L | 58.57 58.59 58.57 58.57 58.7 58.65 58.65 58.5 58.54 58.62 58.67 | 58.6 | 0.061 | 0.103 |
| 4 | M | 58.84 59.04 59.06 59.04 59.08 58.98 58.92 59 58.99 58.89 58.82 | 58.97 | 0.089 | 0.151 |
| 5 | O | 58.83 58.86 58,78 58.71 58.81 58.94 58.79 58.69 58.89 58.86 58.67 | 58.8 | 0.086 | 0.147 |
| 6 | S | 59.16 59.20 59.24 59.26 59.16 59.21 59.17 59.20 59.16 59.18 59.21 | 59.2 | 0.034 | 0.057 |

表43 3# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD（%） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | G | 58.63 58.66 58.69 58.66 58.59 58.74 58.76 58.64 58.61 58.74 58.58 | 58.66 | 0.062 | 0.105 |
| 2 | H | 58.71 58.61 58.68 58.82 58.77 58.85 58.72 58.89 58.77 58.73 58.71 | 58.75 | 0.08 | 0.136 |
| 3 | L | 58.88 58.83 58.74 58.76 58.8 58.75 58.86 58.81 58.76 58.72 58.72 | 58.78 | 0.057 | 0.096 |
| 4 | M | 58.93 58.89 59.04 58.89 58.84 58.85 58.79 58.72 58.9 59.01 59.04 | 58.9 | 0.102 | 0.172 |
| 5 | O | 58.76 58.78 58.73 58.76 58.78 58.85 58.90 58.95 58.73 58.60 58.60 | 58.77 | 0.108 | 0.184 |
| 6 | S | 58.79 58.74 58.82 58.85 58.73 58.86 58.73 58.87 58.85 58.87 58.89 | 58.82 | 0.061 | 0.103 |

表44 4# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD（%） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | G | 59.72 59.80 59.70 59.69 59.77 59.82 59.64 59.84 59.79 59.83 59.73 | 59.76 | 0.068 | 0.114 |
| 2 | H | 59.87 59.9 59.92 59.82 59.91 59.85 59.92 59.87 59.82 59.94 59.90 | 59.88 | 0.041 | 0.068 |
| 3 | L | 59.66 59.71 59.81 59.79 59.7 59.75 59.8 59.75 59.78 59.83 59.83 | 59.76 | 0.056 | 0.094 |
| 4 | M | 60.15 60.00 59.90 59.86 59.82 59.71 59.71 59.70 59.83 59.97 59.81 | 59.86 | 0.139 | 0.232 |
| 5 | O | 60.07 59.74 59.89 59.97 60.12 59.94 59.87 60.07 59.92 59.89 59.77 | 59.93 | 0.121 | 0.201 |
| 6 | S | 59.97 60.04 59.93 59.92 59.94 59.96 60.00 60.00 60.02 60.02 59.94 | 59.98 | 0.042 | 0.069 |

表45 5# 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 测定钴含量（%） | 均值（%） | 标准偏差SD（%） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 1 | G | 59.38 59.36 59.39 59.40 59.39 59.43 59.28 59.34 59.33 59.41 59.44 | 59.38 | 0.047 | 0.079 |
| 2 | H | 59.45 59.4 59.41 59.32 59.5 59.38 59.44 59.47 59.36 59.39 59.42 | 59.41 | 0.051 | 0.086 |
| 3 | L | 59.54 59.51 59.44 59.49 59.31 59.36 59.56 59.41 59.42 59.48 59.43 | 59.45 | 0.076 | 0.127 |
| 4 | M | 59.58 59.58 59.49 59.52 59.58 59.26 59.33 59.3 59.47 59.59 59.48 | 59.47 | 0.121 | 0.203 |
| 5 | O | 59.41 59.46 59.41 59.36 59.18 59.15 59.21 59.21 59.26 59.18 59.23 | 59.28 | 0.11 | 0.186 |
| 6 | S | 59.46 59.39 59.47 59.47 59.44 59.38 59.42 59.52 59.45 59.37 59.34 | 59.43 | 0.053 | 0.09 |

**3.10.4精密度计算**

表46 平均值统计

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平qj 实验室pi | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| G | 平均值/% | 58.58 | 58.72 | 58.66 | 59.76 | 59.38 |
| s | 0.061 | 0.051 | 0.062 | 0.068 | 0.047 |
| RSD/% | 0.104 | 0.086 | 0.105 | 0.114 | 0.079 |
| H | 平均值/% | 58.88 | 58.84 | 58.75 | 59.88 | 59.41 |
| s | 0.043 | 0.06 | 0.08 | 0.041 | 0.051 |
| RSD/% | 0.073 | 0.103 | 0.136 | 0.068 | 0.086 |
| L | 平均值/% | 58.71 | 58.60 | 58.78 | 59.76 | 59.45 |
| s | 0.040 | 0.061 | 0.057 | 0.056 | 0.076 |
| RSD/% | 0.068 | 0.103 | 0.096 | 0.094 | 0.127 |
| M | 平均值/% | 59.02 | 58.97 | 58.90 | 59.86 | 59.47 |
| s | 0.040 | 0.089 | 0.102 | 0.139 | 0.121 |
| RSD/% | 0.067 | 0.151 | 0.172 | 0.232 | 0.203 |
| O | 平均值/% | 58.75 | 58.80 | 58.77 | 59.93 | 59.28 |
| s | 0.106 | 0.086 | 0.108 | 0.121 | 0.110 |
| RSD/% | 0.180 | 0.147 | 0.184 | 0.201 | 0.186 |
| S | 平均值/% | 59.10 | 59.20 | 58.82 | 59.98 | 59.43 |
| s | 0.043 | 0.034 | 0.061 | 0.042 | 0.053 |
| RSD/% | 0.073 | 0.057 | 0.103 | 0.069 | 0.090 |

柯克伦检验， n=6、p=6，柯克伦检验5%临界值为0.445，1%临界值为0.520(柯克伦检验没有n=11时的临界值可查询，按n=6时的临界值进行离群值的排除) 。检验数据见下表。柯克伦检验的结果：无离群值。

表47 柯克伦检验异常统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| smax | 0.105 | 0.090 | 0.108 | 0.139 | 0.121 |
| ∑s2 | 0.021 | 0.027 | 0.039 | 0.047 | 0.040 |
| 统计量C | 0.517 | 0.299 | 0.300 | 0.432 | 0.364 |
| 歧离值(Y/N) | Y | N | N | N | N |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |

格拉布斯检验： p=6，格拉布斯检验5%临界值为1.887，1%临界值为1.973。检验结果见下表，格拉布斯检验的结果表明无异常值。

表48 格拉布斯检验统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值 | 59.100% | 59.195% | 58.900% | 59.976% | 59.471% |
| 均值最小值 | 58.581% | 58.603% | 58.664% | 59.757% | 59.278% |
| 均值 | 58.840% | 58.855% | 58.781% | 59.862% | 59.403% |
| s | 0.197 | 0.206 | 0.078 | 0.088 | 0.069 |
| Gmax | 1.324 | 1.648 | 1.529 | 1.294 | 0.986 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| Gmin | 1.316 | 1.223 | 1.501 | 1.191 | 1.807 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |

表49 重复性限和再现性限计算情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值 | 58.84% | 58.86% | 58.78% | 59.86% | 59.40% |
| T1 | 38.83 | 38.84 | 38.80 | 39.51 | 39.21 |
| T2 | 22.85 | 22.86 | 22.80 | 23.65 | 23.29 |
| T3 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| T4 | 726 | 726 | 726 | 726 | 726 |
| T5 | 2.13E-05 | 2.71E-05 | 3.90E-05 | 4.47E-05 | 4.02E-05 |
| Sr2 | 3.55E-07 | 4.51E-07 | 6.50E-07 | 7.44E-07 | 6.70E-07 |
| SL2 | 3.83E-06 | 4.22E-06 | 5.49E-07 | 7.10E-07 | 4.15E-07 |
| SR2 | 4.19E-06 | 4.67E-06 | 1.20E-06 | 1.45E-06 | 1.09E-06 |
| Sr | 5.96E-04 | 6.71E-04 | 8.06E-04 | 8.63E-04 | 8.19E-04 |
| SR | 2.05E-03 | 2.16E-03 | 1.10E-03 | 1.21E-03 | 1.04E-03 |
| 2.8Sr | 0.17% | 0.19% | 0.23% | 0.24% | 0.23% |
| 2.8SR | 0.57% | 0.61% | 0.31% | 0.34% | 0.30% |

表50 各水平重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 58.78% | 58.84% | 58.86% | 59.40% | 59.86% |
| r | 0.23% | 0.17% | 0.19% | 0.23% | 0.24% |
| R | 0.31% | 0.57% | 0.61% | 0.30% | 0.34% |

**四、标准中涉及的专利情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、标准预期达到的社会效益等情况**

**5.1 标准编写的目的和意义**

近年来，智能手机和平板电脑等智能终端发展越来越快，元器件也在朝着高性能、轻薄化的方向持续发展，与此同时，对锂离子电池的能量密度提出了越来越高的要求。作为决定电池性能重要因素之一的正极材料，钴酸锂最先实现了商业化应用，且由于其能量密度高，离子导电率高，循环性能好，倍率性高等特点，一直在3C数码市场占据主导地位，同时也在向新能源汽车领域进行拓展。

《推动重点消费品更新升级 畅通资源循环利用实施方案（2019-2020）》的通知中指出，要牢牢把握新一轮产业变革大趋势，聚焦汽车、家电、消费电子产品领域，进一步巩固产业升级势头，努力增强新产品供给保障能力。而锂离子电池是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。近年来，国家也发布了关于锂离子电池正极材料研发与生产的鼓励性政策，如《战略性新兴产业分类（2018）》中指出，正极材料镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂等层状材料、尖晶石型锰酸锂材料、磷酸铁锂、镍酸锂、钴酸锂和富锂锰基正极材料都属于鼓励类产品。此外，国家对锂离子正极材料的发展也提出了进一步的要求。工信部发布的《锂离子电池行业规范条件（2018年本）》及《锂离子电池行业规范公告管理暂行办法（2018年本）》中明确提出，要严格控制新上单纯扩大产能、技术水平低的锂电池（含配套）项目，根据前述规范条件，在研发投入、生产工艺、生产设备、产品性能检测能力、质量控制等方面对锂电池及配件生产企业提出要求。正极材料属于锂离电池制造中的关键一环，产品性能检测和质量控制不容忽视。

因此，加快钴酸锂正极材料关键技术和关键检测指标的研究，提高正极材料质量，符合目前国家倡导的发展战略计划。

国内首个GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》测试方法标准于2009年3月发布，2010年1月实施。但自2009年以来，钴酸锂正极材料生产技术不断进步，掺杂、包覆等研发技术持续发展，各种新型钴酸锂产品频繁面世。现有GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法》测试方法，已经不能很好的满足新型钴酸锂正极材料的测试需求。

通过本标准的修订，能够让钴酸锂中钴含量的测定方法进一步适应目前的产品发展水平，促进相关分析技术的进步，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。

**5.2 标准预期的作用和效益**

本文件充分考虑了目前国内锂离子电池钴酸锂正极材料生产、研发、应用和分析的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对钴酸锂正极材料钴含量测定的统一的分析测试标准，能够加强企业和各研究机构测试之间的可靠性和可比性，助力我国锂离子电池产业的发展，提高国内企业在国际市场发展力和竞争力。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品标准GB-T 20252-2014《钴酸锂》、现行方法标准GB-T 23366-2009《钴酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法》、GB-T 23365-2023《钴酸锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法》、GB-T 23367.2-2009《钴酸锂化学分析方法 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》等配套使用，整体达到国内先进水平。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**九、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

建议向钴酸锂正极材料研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本文件的内容。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准实施后，GB-T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第１部分 钴量的测定 EDTA滴定法》废止。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

《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》标准编制组

2024年1月18日

标准（征求意见稿）\_意见汇总处理表

标准项目名称：《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》

标准起草单位：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司

承办人：魏蕾；电话：15822665755；邮箱：[weilei@htmgl.com.cn](mailto:weilei@htmgl.com.cn) 2023年4月27日填写

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准  章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 | 编制说明和标准全文 | 将全部“钴量的测定”改为“钴含量的测定”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 2 | 封面 | 将“H 71”修改为“CCS H 16”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 3 | 封面 | 标准编号须注明“代替国标GB/T 23367.1-2009”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 4 | 封面 | 将英文标题中“Potentiometric”修改为“potentiometric”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 5 | 封面 | 将发布单位修改为“国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 6 | 前言 | 增加“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” 。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 7 | 前言 | 将前言中的“本部分”修改为“本文件”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 8 | 前言 | 前言格式不符合要求，需按最新模板进行修改。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 9 | 前言 | 第1部分标题不准确，修改为“钴含量的测定 EDTA 滴定法和电位滴定法”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 10 | 前言 | 前言中主要变化第1条、第2条、第3条和第9条删除。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 11 | 全文 | 将“紫尿酸胺”修改为“紫脲酸铵”。 | 江苏当升材料科技有限公司 | 已采纳 |
| 12 | 前言 | 将前言中“修改”修改为“更改”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 13 | 前言 | 更改的具体条款要标明标准版本号。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 14 | 1 | 删除“锂离子电池正极材料”。 | 西北有色金属研究院 | 已采纳 |
| 15 | 1 | 测定范围：57.00 % ～ 62.00 %。 | 合肥国轩高科动力能源有限公司 | 已采纳，新款钴酸锂可能掺杂较多其他元素，此种产品中钴含量会降低。但目前也有欠锂型钴酸锂，此种产品的钴含量会增大。 |
| 16 | 标准全文 | 将全文“试样”修改为“样品”和“试料”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 17 | 4.1 | 将“碱性溶液中”修改为“碱性缓冲溶液”。 | [四川锂源新材料有限公司](https://aiqicha.baidu.com/detail/compinfo?pid=35060901285886&rq=es&pd=ee&from=ps) | 已采纳 |
| 18 | 4.2 | 将“在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和18. 2 MΩ • cm 二次纯化水或相当纯度的水”修改为“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。” | 合肥国轩高科动力能源有限公司 | 已采纳 |
| 19 | 4.2 | 将“浓硝酸和浓高氯酸”修改为“硝酸和高氯酸”。 | 湖北万润新能源科技股份有限公司 | 已采纳 |
| 20 | 4.2.6 | 将“盐酸”修改为“硝酸”。 | 新疆湘润新材料科技有限公司 | 未采纳，已试验验证，盐酸可以很好的溶解金属钴 |
| 21 | 4.5.4.1 | 更改备注表达方式。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 22 | 4.5.4.1 | 将“难溶试料”修改为“难溶解样品”。 | 广东省工业分析检测中心 | 已采纳 |
| 23 | 4.5.4.1 | 难溶的掺杂元素是否会对测试结果造成干扰。 | 广东省工业分析检测中心 | 已采纳，已进行铝、镁、钛掺杂元素对测试结果的干扰实验，结果为无显著影响 |
| 24 | 5.2.7.2 | 是否一定要用自动移液器，移液管是否可以。 | 深圳艾利佳材料科技有限公司 | 已采纳，两者都可以 |
| 25 | 全文 | 统一的要求要一起写在前面。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 26 | 6.5 | “分析步骤”修改为“试验步骤”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 27 | 8 | 质量保证与控制改为试验报告。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |

说明：（1）发送“征求意见稿”的单位数：24个。

（2）收到“征求意见稿”后，回函的单位数：24个。

（3）收到“征求意见稿”后，回函并有建议或意见的单位数：9个。

（4）没有回函的单位数：0个。

标准（预审稿）\_意见汇总处理表

标准项目名称：《钴酸锂化学分析方法 第1部分 钴量的测定 EDTA滴定法和电位滴定法》

标准起草单位：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司

承办人：魏蕾；电话：15822665755；邮箱：[weilei@htmgl.com.cn](mailto:weilei@htmgl.com.cn) 2023年9月6日填写

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准  章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 | 前言 | 修改内容部分“见1”改为“见第1章”。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 2 | 4.2.4 | 删除“氨水”，试验步骤中没有单独使用。 | 合肥国轩高科动力能源有限公司 | 已采纳 |
| 3 | 4.2.5 | 氨水－氯化铵缓冲溶液的配制氨水加入量建议参考GB 603。 | 衢州华友钴新材料有限公司 | 已采纳 |
| 4 | 4.2.5和5.2.5 | 不修改“钴标准溶液的浓度”。 | 湖北万润新能源科技股份有限公司 | 未采纳，为提高试验操作的方便性，EDTA滴定法中钴标准溶液的浓度修改为1mg/mL；电位滴定法中，钴标准溶液的浓度修改为3.0mg/mL |
| 5 | 4.3.2 | 删除光度电极波长=470nm。 | 梅特勒托利多科技（中国）有限公司 | 已采纳 |
| 6 | 4.5.4.1和5.5.3.1 | 溶样过程要增加赶酸步骤描述。 | 贝特瑞新材料集团股份有限公司 | 已采纳 |
| 7 | 4.5.4.2 | EDTA手动滴定法滴定终点不好把握，变色后颜色又会变回来。 | 衢州华友钴新材料有限公司 | 已采纳，可能原因为溶样时赶酸不完全或缓冲溶液用量较少。标准文件中已增加赶酸步骤，并对加入缓冲溶液后的溶液pH值做出规定。 |
| 8 | 4.5.4.2 | EDTA手动滴定法中，先预馈EDTA到终点前，然后再加缓冲溶液和指示剂，再进行滴定。 | 蜂巢能源科技（ 无锡） 有限公司 | 已采纳 |
| 9 | 4.5.4.2 | EDTA滴定法中氨水量加入量（10mL）太少。 | 江苏当升材料科技有限公司 | 已采纳，修改为“加入适量氨水－氯化铵缓冲溶液，调节待测溶液 pH≈10”。 |
| 10 | 5.1 | 高氯酸是否会把Co(Ⅱ)氧化成Co(Ⅲ)，此时氧化还原电位滴定法是否可行。 | 江苏当升材料科技有限公司 | 氧化还原电位滴定法可行，已做不同溶解酸对易溶样品的测试结果一致性验证。结果为两种溶解样品的方式，测试结果无显著差异。说明高氯酸不会把Co(Ⅱ)氧化成Co(Ⅲ)。 |
| 11 | 5.1 | 删除仲裁相关内容。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 12 | 5.5.3.2 | 修改为先加入铁氰化钾标准溶液，再加缓冲溶剂。 | 广西分析测试研究中心 | 已采纳 |
| 13 | 6.1 | 钴含量很接近，但重复性限和再线性限相差很大，实际生产中无法执行。 | 合肥国轩高科动力能源有限公司 | 已采纳，补充新样品测试数据 |
| 14 | 警示 | 将警示内容写入对应的章节，并写清楚有安全危险的试剂。 | 全国有色金属标准化技术委员会粉末分标委会秘书处 | 已采纳 |
| 15 | 第4章和第5章 | 难溶样使用的溶解酸由“硝酸和高氯酸的混合溶液”更改为“高氯酸”，因为硝酸会氧化紫脲酸铵。 | 江苏当升材料科技有限公司 | 未采纳，理由如下（1）样品被溶解后，会通过赶酸将低沸点的酸除掉；（2）加入紫脲酸铵前会在试液中添加氨缓溶液，并调节溶液pH≈10，此步骤会将溶液中的酸全部去除，因此不会造成紫脲酸铵被硝酸氧化；（3）硝酸+高氯酸的溶样时间更短，从测试数据来看，两种酸的测试稳定性基本没有差异，而且成本性来说，只用高氯酸的成本较高，加入硝酸成本会降低。 |
| 16 | 编制说明 | 验证试验中代表样选择不充分。 | 合肥国轩高科动力能源有限公司 | 已采纳，补充新样品测试数据 |
| 17 | 编制说明3.8.5 | 共存干扰元素需要增加，可能会影响钴含量的测定。 | 四川锂源新材料有限公司 | 未采纳，经调研目前钴酸锂中掺杂和包覆的元素主要为铝、镁、钛3种，这3种元素均已验证。 |

说明：（1）发送“征求意见稿”的单位数：25个。

（2）收到“征求意见稿”后，回函的单位数：25个。

（3）收到“征求意见稿”后，回函并有建议或意见的单位数：10个。

（4）没有回函的单位数：0个。