

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

2024-XX-XX实施

2024-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 for chemical analysis of lithium cobalt oxide—

Part 1: Determination of cobalt content—

EDTA titration and potentiometric titration method

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 16

GB/T 23367.1—2024

代替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%”（见第1章，2009年版的第1章）；

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“EDTA自动滴定法”（见第4章）；

e）增加了“硝酸（ρ=1.42 g/mL）”（见4.2.2和5.2.2）；

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

g）更改了EDTA滴定法中钴标准溶液的浓度，由“1 mL 含 1.5 mg 钴”改为“1 mL 含 1.0 mg 钴”（见4.2.4，2009年版的3.4）；

h）增加了部分难溶解样品使用硝酸和高氯酸混合溶液的溶解方式（见4.5.4.1）；

i）更改了EDTA滴定法中滴定前溶液的加入顺序，由“移取25.00 mL试液于250 mL三角瓶中，加入约50 mL水，加入10 mL缓冲溶液和0.1 g指示剂”改为“移取 25.00 mL 试液于玻璃容器中，加入约 50 mL 水和 19 mL～21 mL EDTA 标准滴定溶液（视钴酸锂的钴含量确定，以反应过程终点前 3 mL～5 mL 为宜）。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”（见4.5.4.2，2009年版的5.4.2）；

j）增加了“电位滴定法”（见第5章）；

k）删除了“允许差”（见2009年版的7.2）；

l）更改了“重复性限”相关内容（见6.1表1，2009年版的7.1表1）；

m）增加了“再现性”（见6.2表2）；

n）删除了“质量保证与控制”（见2009年版的第8章）；

o）增加了 “试验报告”（见第7章）。

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。

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中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，钴酸锂产品中钴含量的测定方法也从传统的EDTA手动滴定法逐步发展为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。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

1. 范围

本文件规定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

警告——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使用硝酸和高氯酸的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

4.1 原理

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。

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 钴标准溶液：称取 1.000 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)，盖上表面皿，低温溶解完全后，冷却至室温，用水转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钴。也可采用市售的有证书的钴标准溶液。

4.2.5 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。贮存于干燥器中。

4.2.6 氨水－氯化铵缓冲溶液（pH≈10）：称取 54.5 g 氯化铵溶于水中，加入 350 mL 氨水，用水稀释至 1 000 mL，混匀。

4.2.7 乙二胺四乙酸二钠(C10H14N2O8Na2•2H2O ，EDTA)标准滴定溶液(约 0.01 mol/L)。

4.2.7.1 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。

4.2.7.2 EDTA标准滴定溶液的标定（用前标定）：移取 15.00 mL 钴标准溶液(4.2.4)于玻璃容器中，加入 50 mL 水，20 mL～25 mL EDTA 标准滴定溶液（以反应过程终点前3 mL～5 mL为宜）。再加入 10 mL 氨水－氯化铵缓冲溶液(4.2.6)，最后加入约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂(4.2.5)。

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 ：

$$c\_{1}=\frac{ρ\_{Co}×V\_{1}}{58.933×（V\_{2}-V\_{3}）}·······················································(1)$$

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)；

$ρ\_{Co}$——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 标准滴定溶液滴定时消耗总体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{3}$ ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

平行标定三份，所消耗的 EDTA 标准滴定溶液体积的极差值不应超过 0.05 mL，取其平均值。计算结果保留四位有效数字。数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

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。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（4.4），精确至 0.000 1 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，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(4.2.1)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。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。

4.5.4.2 移取 25.00 mL 试液(4.5.4.1)于玻璃容器中，加入约 50 mL 水和 19 mL～21 mL EDTA 标准滴定溶液（视钴酸锂的钴含量确定，以反应过程终点前 3 mL～5 mL 为宜）。搅拌后，再加入适量氨水－氯化铵缓冲溶液(4.2.6)，调节待测溶液 pH≈10。最后加入约 0.1 g 紫脲酸铵指示剂(4.2.5)。

若选择 EDTA 手动滴定法，则用 EDTA 标准滴定溶液(4.2.7)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(4.2.7)滴定至终点。

4.5.5 试验数据处理

钴含量以钴的质量分数$w\_{Co}$计，按公式(2)计算：

$w\_{Co}=\frac{c\_{1}\left( V\_{4}-V\_{5}\right)×10^{-3}×58.933×V\_{6}}{m\_{1}× V\_{7}}$×100%………………………(2)

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)；

$V\_{4}$ ——EDTA 标准滴定溶液滴定时消耗的总体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{5}$ ——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)；

$V\_{6}$ ——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)；

$V\_{7}$ ——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 的规定执行。

5 电位滴定法

警告——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使用硝酸和高氯酸的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

5.1 原理

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。

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 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)，盖上表面皿，低温溶解完全后，冷却至室温，用水转移至 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。也可采用市售的有证书的钴标准溶液。

5.2.5 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液（pH ≈10）：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。

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

5.2.6.1 配制：称取铁氰化钾17.4 g ～17.8 g，用水溶解，过滤后移入1 000 mL 棕色容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，避光保存。

5.2.6.2铁氰化钾标准溶液（用前标定）：于 250 mL 烧杯中加入 25.00 mL 铁氰化钾标准溶液(5.2.6.1)，再加入80 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液(5.2.5)。在电位滴定仪上，插入电极，在搅拌状态下用钴标准溶液(5.2.4)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：

$$K=\frac{V\_{8}}{V\_{9}}·················································································(3)$$

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；

$V\_{8}$ ——滴定时所消耗的钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{9}$ ——加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

平行标定三份，所消耗的钴标准滴定溶液体积的极差值不应超过0.05 mL，取其平均值。计算结果保留至小数点后四位。数值修约按 GB/T 8170的规定执行。

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（5.4），精确至 0.000 1 g 。

5.5.2 平行试验

平行做两份试验，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 20 mL 盐酸(5.2.1)（如试料不能被盐酸(5.2.1)溶解，则另取试料，加入 5 mL 硝酸(5.2.2)和 5 mL 高氯酸(5.2.3)的混合溶液进行溶解），盖上表面皿，低温加热至试料溶解完全，冷却至室温。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250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

5.5.3.2 准确加入 21.00 mL～26.00 mL 铁氰化钾标准溶液(5.2.6)于玻璃容器中（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80 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液(5.2.5)，在搅拌状态下准确移取25.00 mL试液(5.5.3.1)。在电位滴定仪上，插入电极，在搅拌状态下用钴标准溶液(5.2.4)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$ w\_{Co}$计，数值以%表示，按公式(4)计算：

$w\_{Co}=\frac{ρ\_{Co}\left(KV\_{10}- V\_{11}\right)V\_{12}×10^{-3}}{m\_{2}× V\_{13}}$×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*——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比；

$V\_{10}$——加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{11}$——返滴定消耗钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{12}$——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\_{13} $——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

计算结果保留至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170的规定执行。

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%。重复性限（*r*）按表1数据采用线性内插法或外延法求得。

表1 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| EDTA自动滴定法 | $w\_{Co}$/% | 58.80 | 59.31 | 59.79 |
| *r*/% | 0.20 | 0.25 | 0.26 |
| EDTA手动滴定法 | $w\_{Co}$/% | 58.78 | 59.40 | 59.86 |
| *r*/% | 0.22 | 0.23 | 0.24 |
| 电位滴定法 | $w\_{Co}$/% | 58.55 | 59.19 | 59.66 |
| *r*/% | 0.19 | 0.17 | 0.15 |

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 | $w\_{Co}$/% | 58.80 | 59.31 | 59.79 |
| *R*/% | 0.27 | 0.41 | 0.41 |
| EDTA手动滴定法 | $w\_{Co}$/% | 58.78 | 59.40 | 59.86 |
| *R*/% | 0.31 | 0.30 | 0.34 |
| 电位滴定法 | $w\_{Co}$/% | 58.55 | 59.19 | 59.66 |
| *R*/% | 0.66 | 0.36 | 0.34 |

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。