**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**

**编制说明**

**（送审稿）**

 **金川集团股份有限公司**

 **甘肃精普检测科技有限公司**

 **2024-3-8**

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 |
| 胡家彦 | 技术指导 |
| 徐艳燕 | 技术指导，报告编写指导 |
| 赵芙蓉 | 负责标标准起草，试验实施，数据处理，报告编写 |
| 谢柏华 | 试验验证及实施，数据提供 |
| 朱国忠 | 技术指导，报告编写及实验指导 |
| 梁裕铿 | 试验验证及实施，数据提供 |
| 王玉娇 | 试验验证及实施，数据提供 |
| 徐建青 | 试验实施，数据提供 |
| 谢爱城 | 试验实施，数据提供 |
| 聂云青 | 试验实施，数据提供 |
| 田桂英 | 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，其中铜、锌异物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：

1：样品处理富集方式增加磁力搅拌方式；

2：加标回收率不一致。

2023年12 月18日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，处理情况见意见如下：

**表2 预审会专家意见表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 条款 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 试验报告 | 表7中磁力搅拌数据单另列表做分析 | 预审会 | 采纳 | 已单另列表分析 |
| 2 | 标准文本 | 标准草案（预审稿）封面英文“四氧化三钴”表述需与YS/T633-2015中一致。 | 预审会 | 采纳 | 已参照 YS/T633-2015修改 |
| 3 | 标准文本 | 标标准草案（预审稿）第9项：试验数据的处理中，需对公式（1）进行说明，说明w为wCu与wZn之和。 | 预审会 | 采纳 | 已修改 |
| 4 | 标准文本 | 试验报告中第3项“主要试验内容”中A1液固比试验中1:4试验数据补充完整。 | 预审会 | 采纳 | 已修改 |
| 5 | 标准文本 | 本标准相关的专利需申明作废 | 预审会 | 采纳 |  |

* + 1. **审查阶段**

 2024年3月在浙江温州召开了有色行业标准YS/T1057.6-202X《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》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**

 2024 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**

参考目前国内主要四氧化三钴厂家的产品中铜、锌异物含量范围，并对指标的测定范围进行一定的扩展，确定其中铜、锌异物含量测定的范围。

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铜、锌异物的检测方法。铜、锌异物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，建立准确可靠的铜锌异物的测定方法。

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铜、锌异物的测定，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铜、锌异物的测定。电池材料中铜、锌异物的测定报道较少。

电感耦合等离子体发射光谱法方法可用于四氧化三钴中铜、锌异物的测定，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**

包括四个部分,仪器条件试验、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）

**A1液固比试验**

分别称取50g、100g、150g样品，分别进行1:1、1:2、1:3、1:4的固液比试验测定（150g称样量不做1：4试验），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3所示：

**表3四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 |
|  | 200 | 39 | 22 | 25 | 26 | 17 |
| 100 | 100 | 31 | 22 | 34 | 29 | 12 |
| 200 | 39 | 48 | 50 | 46 | 11 |
| 300 | 42 | 36 | 49 | 42 | 13 |
|  | 400 | 40 | 35 | 47 | 35 | 12 |
| 150 | 150 | 38 | 8 | 22 | 23 | 30 |
| 300 | 48 | 36 | 38 | 41 | 12 |
| 450 | 45 | 50 | 38 | 44 | 12 |

从表3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。

**A2络合时间、方式试验**

对样品分别进行水平震荡试验、手工震荡试验、磁力搅拌时长试验。

检测结果见下表4、表5。

**表4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 |

**表5 磁力搅拌时长试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 搅拌方式 | 混样时间，min | Cu、Zn合量测定结果,ppb | 平均值，ppb | RSD,% |
| 磁力搅拌 | 15min | 115 | 100 | 98 | 104 | 9 |
| 3h | 104 | 101 | 103 | 103 | 1 |
| 6h | 113 | 107 | 114 | 111 | 3 |

从表3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。

**A3固液分离试验**

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。

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，于ICP光谱仪上测定单质铜锌含量。检测结果见下表6：

**表6 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作为离心条件。

（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7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5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。

**表8 不同分离方式对比试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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%。

**A4精密度试验**

按照上述实验条件，分别对6批不同铜、锌含量的四氧化三钴样品进行7次单独测定试验，考察该方法的精密度。实验结果见下表9：

**表9 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，四氧化三钴的铜锌异物合量精密度：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。

**A5加标回收率试验**

为了考察本方法的可回收率，在一组已知铜、锌异物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，测定其中铜锌异物含量，计算出加标回收率。

**表10 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8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。

**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 %。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，、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25.48 %。精密度试结果良好。

江苏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、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 15.89 %。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。

**表11 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 | 36.1 | 33.4 | 134.2 | 141.3 | 86.3 | 271.1 |
| s | 8.16 | 7.18 | 6.67 | 11.85 | 6.58 | 23.55 |
| n | 10 | 10 | 10 | 10 | 11 | 11 |
| 浙江华友钴业股份有限公司（一验） | 均值 | 47.1 | 43.8 | 130.6 | 134.3 | 80.1 | 268.0 |
| s | 2.42 | 8.32 | 6.35 | 13.56 | 10.76 | 11.25 |
| n | 9 | 9 | 9 | 9 | 7 | 9 |
| 江苏当升材料科技股份有限公司(一验） | 均值 | 43.0 | 34.6 | 143.1 | 133.9 | 86.1 | 268.9 |
| s | 6.83 | 4.61 | 5.58 | 16.54 | 5.98 | 25.77 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 广东邦普循环科技有限公司（一验） | 均值 | 40.6 | 38.9 | 142.3 | 143.0 | 87.1 | 268.7 |
| s | 10.3 | 8.4 | 18.1 | 13.4 | 4.9 | 8.2 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 7 | 7 |
| 衢州华友钴新材料有限公司（二验） | 均值 | 47.6 | 35.7 | 141.2 | 139.4 | 83.6 | 270.4 |
| s | 9.35 | 12.84 | 14.25 | 9.25 | 4.69 | 13.75 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 8 | 8 |
| 荆门市格林美新材料有限公 司（二验） | 均值 | 42.4 | 35.6 | 117.1 | 141.9 | 79.7 | 188.5  |
| s | 2.88 | 2.87 | 7.93 | 4.15 | 3.37 | 15.61 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 6 | 7 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂（二验） | 均值 | 34.6 | 42.7 | 142.0 | 148.0 | 78.4 | 272.4545 |
| s | 3.20 | 6.17 | 6.81 | 15.22 | 7.01 | 13.97 |
| n | 10 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 中伟新材料股份有限公司长沙（二验） | 均值 | 35.3 | 38.0 | 145.3 | 113.6 | / | 265.3 |
| s | 5.63 | 2.67 | 14.75 | 24.16 | / | 22.63 |
| n | 7 | 7 | 7 | 10 | / | 7 |

**C:验证单位数据处理情况说明**

**C1:一致性检验**

**C2:实验室内离群值判定**

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。

**表12 实验室1内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部（p=8） |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 47 | 46 | 142 | 166 | 95 | 310 |
| 最小值 | 25 | 24 | 122 | 122 | 74 | 230 |
| Gmax | 1.334167 | 1.749102 | 1.166667 | 2.081001 | 1.317829 | 1.656055 |
| Gmin | 1.361395 | 1.315696 | 1.833333 | 1.631055 | 1.875372 | 1.740981 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**表13 实验室2内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 p=8 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 50 | 55 | 140 | 153 | 94 | 285 |
| 最小值 | 44 | 30 | 120 | 112 | 66 | 255 |
| Gmax | 1.196166 | 1.345508 | 1.481341 | 1.379374 | 1.287661 | 1.51049 |
| Gmin | 1.27866 | 1.657858 | 1.670448 | 1.644922 | 1.314211 | 1.15508 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**表14实验室3内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 n=7 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 52 | 40 | 153 | 165 | 94 | 300 |
| 最小值 | 32 | 28 | 135 | 115 | 78 | 230 |
| Gmax | 1.317465 | 1.176634 | 1.76633 | 1.88321 | 1.313002 | 1.208447 |
| Gmin | 1.610235 | 1.424347 | 1.459142 | 1.140292 | 1.360747 | 1.507787 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**表15 实验室4内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 p=8 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 58 | 55 | 169 | 166 | 93 | 280 |
| 最小值 | 27 | 26 | 122 | 123 | 80 | 256 |
| Gmax | 1.688172 | 1.91391 | 1.470181 | 1.716705 | 1.200357 | 1.376326 |
| Gmin | 1.311828 | 1.531128 | 1.121013 | 1.492787 | 1.46385 | 1.550545 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**表16 实验室内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 p=8 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 58 | 63 | 159 | 152 | 92 | 285 |
| 最小值 | 32 | 24 | 113 | 125 | 78 | 245 |
| Gmax | 1.152938 | 2.150189 | 1.228395 | 1.363923 | 1.798647 | 1.062181 |
| Gmin | 1.714695 | 0.911493 | 1.958413 | 1.609943 | 1.188936 | 1.847904 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定水平2最高值为岐离值，对剩余数据再次进行格拉布斯判定无离群值及岐离值。

**表17 实验室内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 p=8 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 48 | 41 | 125 | 149 | 84 | 220 |
| 最小值 | 38 | 32 | 108 | 137 | 76 | 169 |
| Gmax | 1.784088 | 1.693486 | 1.354056 | 1.704955 | 1.285303 | 1.986268 |
| Gmin | 1.511519 | 1.270114 | 1.301977 | 1.188302 | 1.087564 | 1.281463 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**表18 实验室7内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 40 | 54 | 160 | 166 | 89 | 295 |
| 最小值 | 31 | 30 | 135 | 130 | 70 | 247 |
| Gmax | 1.685307 | 1.828241 | 2.642491 | 1.182268 | 1.507816 | 1.614213 |
| Gmin | 1.123538 | 2.064143 | 1.027635 | 1.182268 | 1.200681 | 1.822498 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**表19 实验室内部判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验实验室内部 |
| 水平 j |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 45 | 42 | 166 | 144 | 0 | 299 |
| 最小值 | 29 | 34 | 120 | 83 | 0 | 237 |
| Gmax | 1.715614 | 1.352226 | 1.405531 | 1.256529 |  | 1.487548 |
| Gmin | 1.091293 | 1.678257 | 1.720347 | 1.289051 |  | 1.251897 |
| α=0.05时检验临界值2.126, α=0.01时%临界值2.274 |

判定无离群值及岐离值。

**C2: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间离群值判定。

**表20 可科伦检验**

|  |
| --- |
| 水平 j p=8 |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| max（S） | 10.6  | 9.8  | 17.5  | 24.2  | 10.8  | 25.8  |
| max（S）的平方 | 113.1  | 96.6  | 305.5  | 583.7  | 115.8  | 664.1  |
| S2的和 | 360.82  | 370.44  | 826.42  | 1504.23  | 354.25  | 2420.85  |
| C | 0.3134  | 0.2608  | 0.3696  | 0.3880  | 0.3269  | 0.2743  |
| 当p=8，α=0.05时，检验临界值0.360，α=0.01时，检验临界值0.423 |

经判定单元间最大值无岐离值和离群值，所有数据参与计算。

**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：

**表21格拉布斯实验室间单侧离群值判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验（单侧）p=8 |
| 水平 j |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 47.1  | 43.8  | 145.3  | 148.0  | 87.1  | 272.5  |
| 最小值 | 34.6  | 33.4  | 117.1  | 113.6  | 78.4  | 188.5  |
| Gmax | 2.022  | 2.087  | 1.802  | 1.834  | 1.652  | 2.054  |
| Gmin | 2.068  | 1.726  | 4.635  | 4.115  | 1.877  | 11.103  |

P=8时，α=0.05时，检验临界值2.126，α=0.01时，检验临界值2.274，3#p6、4#点p8、6#p6最小值为离群值，剔除。进行再一次格拉布斯单侧检验。

对剩余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：

**表22格拉布斯实验室间单侧离群值判定**

|  |
| --- |
| 格拉布斯检验（单侧）p=8 |
|  | 水平 j |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 最大值 | 47.1  | 43.8  | 145.3  | 148.0  | 87.1  | 272.5  |
| 最小值 | 34.6  | 33.4  | 130.6  | 133.9  | 78.4  | 265.3  |
| Gmax | 2.022  | 2.087  | 1.802  | 1.834  | 1.652  | 2.054  |
| Gmin | 2.068  | 1.726  | 2.06  | 1.89  | 1.877  | 0.52  |

P=7时，α=0.05时，检验临界值2.020，α=0.01时，检验临界值2.139，判定无岐离值及离群值。

**C4：格拉布斯检验实验室间双侧离群值判定**

**表23 格拉布斯实验室间双侧离群值判定**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| i No. |  | 水平 j |
| 样品编号 | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  | 6 |
| 1 | 均值 | 36.1  | 33.4  | 134.2  | 141.3  | 86.5  | 271.0  |
| s | 8.16  | 7.18  | 6.67  | 11.85  | 6.01  | 23.55  |
| 2 | 均值 | 47.1  | 43.8  | 130.6  | 134.3  | 80.1  | 268.0  |
| s | 2.42  | 8.32  | 6.35  | 13.56  | 10.76  | 10.28  |
| 3 | 均值 | 43.0  | 34.6  | 143.1  | 133.9  | 86.1  | 268.9  |
| s | 6.83  | 4.61  | 5.58  | 10.16  | 5.70  | 25.77  |
| 4 | 均值 | 42.5  | 41.7  | 144.5  | 145.1  | 87.1  | 268.7  |
| s | 10.63  | 9.83  | 17.48  | 12.87  | 4.88  | 8.20  |
| 5 | 均值 | 46.4  | 35.2  | 142.2  | 141.1  | 83.6  | 270.4  |
| s | 8.85  | 8.85  | 8.85  | 8.85  | 8.85  | 8.85  |
| 6 | 均值 | 42.4  | 35.6  | 117.1 \*\* | 141.9  | 79.7  | 188.5 \*\* |
| s | 2.88  | 2.87  | 7.93  | 4.15  | 3.37  | 15.61  |
| 7 | 均值 | 34.6  | 42.7  | 142.0  | 148.0  | 78.4  | 272.5  |
| s | 3.20  | 6.17  | 6.81  | 15.22  | 7.01  | 13.97  |
| 8 | 均值 | 35.3  | 38.0  | 145.3  | 113.6 \*\* | / | 265.3  |
| s | 5.63  | 2.67  | 14.75  | 24.16  | / | 22.63  |

**表24** 双侧离群判定数据表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | 1（p=8） | 2（p=8） | 3（p=7） | 4（p=7） | 5（p=7） | 6（p=7） |
|  | s02 | 3312.05  | 2550.54  | 63166.10  | 89477.82  | 10239.68  | 399580.00  |
| 两个最大值检验 | sp-1,p | 4.63  | 3.81  | 9.08  | 10.05  | 3.38  | 26.78  |
| s2p-1,p | 128.36  | 86.90  | 412.12  | 504.89  | 57.22  | 3586.05  |
| Gp-1,p | 0.039  | 0.034  | 0.0065  | 0.0056  | 0.0056  | 0.0090  |
| 两个最小值检验 | s1,2 | 4.38 | 3.67 | 10.68 | 9.58 | 3.36 | 33.62 |
| s21,2 | 115.32 | 80.92 | 569.94 | 458.88 | 56.48 | 5653.02 |
| G1，2 | 0.035  | 0.032 | 0.0090  | 0.0051  | 0.0055  | 0.014 |
| p=8时，1%临界值为0.0563，5%临界值为0.1101 |
| P=7时，1%临界值为0.0308，5%临界值为0.0708 |

判定无岐离值及离群值。

**四、精密度数据统计**

**（一）重复性限（r）和再现性限（R）数据统计**

**表25 精密度数据统计表**

|  |  |
| --- | --- |
|  | 水平 j(计算过程中m\*0.001) |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| T1 | 2.72 | 2.60 | 8.55 | 8.66 | 4.31 | 13.75 |
| T2 | 0.12 | 0.11 | 1.28 | 1.31 | 0.39 | 4.00 |
| T3 | 72 | 72 | 65 | 65 | 56 | 55 |
| T4 | 670 | 670 | 621 | 621 | 474 | 461 |
| T5 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.010 | 0.002 | 0.067 |
| Sr2 | 0.00007 | 0.00006 | 0.00013 | 0.00017 | 0.00004 | 0.001 |
| SL2 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0012 | 0.0119 |
| SR2 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0029 | 0.0029 | 0.0012 | 0.0133 |
| SR | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.12 |
| Srj | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 |
| m | 0.040 | 0.039 | 0.138 | 0.142 | 0.083 | 0.270 |
| r | 0.023 | 0.022 | 0.032 | 0.037 | 0.018 | 0.104 |
| R | 0.051 | 0.046 | 0.150 | 0.152 | 0.098 | 0.322 |

其中：

 

 

 

（二）水平1、2水平相当，所以取水平1、2平均值水平作为标准文本中表2中的水平1，水平3、水平4水平相当，所以取水平3、水平4平均值水平作为标准文本中表2中的水平3。水平5含量位于水平2与水平3之间，所以将水平5在方法文本中调整为水平2。经过调整的水平再现性（r）、重复性限（R）通过外延法计算得出。

**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，铜锌异物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铜、锌异物的方法，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。

建立四氧化三钴中铜锌异物测定的行业标准，拟采用电感耦合等离子体发射光谱法进行铜锌异物的测定。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。

目前行业内各使用单位产品质量不断提升，对检测结果准确度及检测范围提出新的要求（小于50 μg/kg）。本标准适用范围宽（1 μg/kg～400 μg/kg），检测下限低，测定范围满足产品需求，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 第1部分 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 第2部分 氯离子含量的测定 离子选择性电极法》、YS/T1057.3-2023《四氧化三钴化学分析方法 第3部分 硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、YS/T1057.4-2023《四氧化三钴化学分析方法 第4部分 钠钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法电感耦合等离子体原子发射光谱法》、YS/T1057.5-2023《四氧化三钴化学分析方法 第5部分 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。

 编制组

2024年3月