ICS 77.120.99
H14

XB

中华人民共和国稀土行业标准

XB/T 622.8—202X

稀土系贮氢合金化学分析方法
第8部分：镍含量的测定

Chemical analysis methods for rare earth-based hydrogen storage alloy—

Part 8: Determination of nickle content

（征求意见稿II）

202×-××-××发布　　202×-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部　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》给出的规则起草。

本文件是 XB/T 622《稀土系贮氢合金化学分析方法》的第 8 部分。XB/T 622 已经发布了以下部分：

——第 1 部分：稀土总量的测定 草酸盐重量法；

——第 2 部分：镍、镧、铈、镨、钕、钐、钇、钴、锰、铝、铁、镁、锌、铜配分量的测定；

——第 3 部分：铁、镁、锌、铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第 4 部分：硅量的测定 硅钼蓝分光光度法；

——第 5 部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；

——第 6 部分：氧量的测定 脉冲加热红外吸收法；

——第 7 部分：铅、镉量的测定；

——第 8 部分：镍含量的测定。

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。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：国标（北京）检验认证有限公司、金川集团股份有限公司、包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司、厦门稀土材料研究所、天津包钢稀土研究院有限责任公司、内蒙古稀奥科贮氢合金有限公司。

本文件主要起草人：XX

引言

稀土贮氢合金具有良好的动力学性能和稳定性以及较高的贮氢容量，是目前仅有的实现大规模产业化贮氢合金种类，应用于镍氢二次电池（Ni-MH）中的负极材料，以及氢能开发利用中固态储氢装置的燃料电池。化学成分是稀土贮氢合金产品的重要考核指标，自 2017 年起，我国已经建立了针对稀土系贮氢合金中稀土总量、非稀土杂质、稀土杂质等的标准体系。

XB/T 622《稀土系贮氢合金化学分析方法》拟由 8 个部分构成：

——第 1 部分：稀土总量的测定 草酸盐重量法。目的在于建立草酸盐重量法测定稀土系贮氢合金中稀土总量的方法。

——第 2 部分：镍、镧、铈、镨、钕、钐、钇、钴、锰、铝、铁、镁、锌、铜配分量的测定。目的在于建立 X 射线荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土系贮氢合金中镍、镧、铈、镨、钕、钐、钇、钴、锰、铝、铁、镁、锌、铜配分量的方法。

——第 3 部分：铁、镁、锌、铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于建立电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土系贮氢合金中铁、镁、锌、铜量的方法。

——第 4 部分：硅量的测定 硅钼蓝分光光度法。目的在于建立分光光度法测定稀土系贮氢合金中硅量的方法。

——第 5 部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法。目的在于建立高频燃烧红外吸收法测定稀土系贮氢合金中碳量的方法。

——第 6 部分：氧量的测定 脉冲加热红外吸收法。目的在于建立脉冲加热红外吸收法测定稀土系贮氢合金中氧量的方法。

——第 7 部分：铅、镉量的测定。目的在于建立电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定稀土系贮氢合金中铅、镉量的方法。

——第 8 部分：镍含量的测定。目的在于建立丁二酮肟重量法和丁二酮肟沉淀分离-EDTA 络合返滴定法测定稀土系贮氢合金中镍含量的方法。

上述各个部分标准按稀土系贮氢合金中常规的检测元素依次设立，各部分包括一种或多种检测方法，分别明确适用范围、试剂材料与试验设备的选择，规范试验步骤，并经过反复多次的试验和验证给出精密度数据，可以增强不同实验室间数据的一致性和可比性，为稀土系贮氢合金产品的品质核查提供严谨、规范的技术手段，有利于促进稀土稀土系贮氢合金产品的生产和贸易。

本文件包含了稀土系贮氢合金中镍含量的 2 个分析方法。丁二酮肟重量法和丁二酮肟沉淀分离-EDTA 络合返滴定法，均为经典化学分析方法，兼顾分析准确性、效率与适用场景，提升了标准在不同生产与应用环节中的适用能力。其中丁二酮肟重量法可准确溯源至 SI，是仲裁首选方法；丁二酮肟沉淀分离-EDTA 络合返滴定法无需大型仪器设备，尤其对于铜含量大于 3%的样品，可实现相对快速的镍含量分析测定。

稀土系贮氢合金化学分析方法

第 8 部分：镍含量的测定

1 范围

本文件描述了稀土系贮氢合金中镍含量的测定方法。

本文件适用于稀土系贮氢合金中镍含量的测定。测定范围（质量分数）：20.00 %～80.00 %。

本文件共包含 2 个方法：丁二酮肟重量法（方法 1）和丁二酮肟沉淀分离-EDTA 络合返滴定法（方法 2），以方法 1 为仲裁方法。

2 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 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 丁二酮肟重量法（方法 1）

4.1 方法提要

试料经盐酸、硝酸分解后，以柠檬酸钠为掩蔽剂，在pH 8~9条件下，用丁二酮肟沉淀镍烘干沉淀，恒重，计算镍含量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

4.2.1 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

4.2.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

4.2.3 氨水（ρ=0.89 g/mL）。

4.2.4 盐酸（1+1）。

4.2.5 柠檬酸钠溶液（300 g/L）：称取 300g 柠檬酸钠，于 1000 mL 水中溶解，混匀。

4.2.6 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）：称取 10 g 丁二酮肟，于 1000 mL 乙醇中溶解，混匀。

4.2.7 盐酸洗液（5+95）。

4.2.8 乙醇洗液（1+4）：将 100 mL 乙醇溶于 400 mL 水中，混匀。

4.3 仪器

4.3.1 分析天平，分度值 0.1 mg。

4.3.2 干燥箱，工作温度不低于 140℃。

4.3.3 玻璃砂芯漏斗，G4。

4.4 试样

试样应制备成碎屑或粉末。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表 1 称取试样（4.4），精确至 0.0001 g。

表1 称样量

镍的质量分数 %	试料量 g
20.00～50.00	0.30
＞50.00～80.00	0.20

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

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）置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 6 mL 盐酸（4.2.1）、2 mL 硝酸（4.2.2），盖上表面皿。于电热板上低温加热至试料溶解清亮，取下，冷却至室温。用水吹洗表面皿和杯壁，移入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。若样品有不溶物，用慢速定量滤纸过滤，滤液接收于 100 mL 容量瓶中，用水洗涤烧杯 3 次，滤纸 6 次，以水稀释至刻度，混匀。分取 25.00 mL 试液于 400 mL 烧杯中，加水至约 200 mL。

4.5.4.2 将试液（4.5.4.1）加热至 60℃~ 70℃，边搅拌边加入 10 mL 柠檬酸钠溶液（4.2.5），加入氨水（4.2.3）并调节至溶液 pH 值为 8～9。在搅拌下缓慢加入 40 mL 丁二酮肟乙醇溶液（4.2.6），60 ℃~ 80 ℃水浴保温 1 h。

4.5.4.3 若试料（4.5.1）中铜含量不大于 3%，按照 4.5.4.4 和 4.5.4.5 步骤操作。若试料（4.5.1）中铜含量大于 3%，应进行二次沉淀除铜。将试液（4.5.4.2）用快速定量滤纸过滤，用水洗涤烧杯 3 次~ 4 次，洗涤沉淀 6 次~ 8 次。用 60 mL 热盐酸（4.2.4）分 4 次~5 次将沉淀溶解至原 400 mL 烧杯中，并用热盐酸洗液（4.2.7）和热水交替洗涤滤纸共 7 次~8 次。盖上表面皿，将溶液煮沸 6 min~8 min。取下冷却，加水至约 200 mL。余下按 4.5.4.2、4.5.4.4 和 4.5.4.5 步骤操作。

4.5.4.4 将空的玻璃砂芯漏斗（4.3.3）置于干燥箱（4.3.2）中，逐渐升温至 140 ℃，保持 2 h。取出置

于干燥器中，冷却至室温，称量，反复烘干至恒重。

4.5.4.5 用已恒重的玻璃砂芯漏斗（4.3.3）抽滤溶液（4.5.4.2）中的沉淀，用热乙醇洗液（4.2.8）洗涤烧杯 3 次~ 4 次，洗涤沉淀 6 次~ 8 次。将玻璃砂芯漏斗（4.3.3）和沉淀置于干燥箱（4.3.2）中，逐渐升温至 140 ℃，保持 2 h。取出置于干燥器中，冷却至室温，称量，反复烘干至恒重。

4.6 试验数据处理

镍含量以镍的质量分数 ω_{1x} 计，按公式（1）计算：

$$\omega_{1x}=\frac{\left[(m_1-m_2)-(m_3-m_4)\right]\cdot V_1\cdot k}{m_5\cdot V_2}\times 100\% \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（1）$$

式中：

m_1——称得丁二酮肟镍和玻璃砂芯漏斗的质量，单位为克（g）；

m_2——空玻璃砂芯漏斗的质量，单位为克（g）；

m_3——随同试料空白和玻璃砂芯漏斗的质量，单位为克（g）；

m_4——随同试料空白的空玻璃砂芯漏斗的质量，单位为克（g）；

V_1——试液总体积，单位为毫升（mL）；

k——丁二酮肟镍对镍的换算系数，数值为 0.2032；

m_5——试料的质量，单位为克（g）；

V_2——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表 2 中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，所得结果保留至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

4.7 精密度

4.7.1 精密度原始数据及统计

精密度数据是在 2026 年，由 7 家实验室对 6 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个镍含量的水平在重复性条件独立测定 11 次。试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析。

4.7.2 重复性和再现性

共同试验统计结果表明，镍的质量分数与其重复性限（r）和再现性限（R）呈线性关系，函数关系式见表 2。共同试验统计数据见表 A.1。在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过 5%。在再现性条件下，获得的两次独立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%。

表 2 精密度

镍的质量分数 %	重复性限 r %	再现性限 R %
20.00~80.00	$r = 0.0031\,\omega_{1x} + 0.1432$	$R=0.0056\,\omega_{1x} + 0.13$
注：式中 ω_{1x} 是测定值的平均值，以质量分数表示。		

5 丁二酮肟沉淀分离-EDTA 络合返滴定法（方法 2 ）

5.1 方法提要

试料经盐酸、硝酸分解后，以柠檬酸钠为掩蔽剂，在pH 8～9条件下，用丁二酮肟沉淀镍，过滤。沉淀经盐酸溶解后，在pH≈6条件下定量加入EDTA标准溶液络合镍，以二甲酚橙为指示剂，用锌标准滴定溶液返滴过量的EDTA标准溶液，根据返滴定所用锌标准滴定溶液体积计算得到镍含量。

5.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.2.1 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

5.2.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.2.3 氨水（ρ=0.89 g/mL）。

5.2.4 盐酸（1+1）。

5.2.5 硝酸（1+1）。

5.2.6 氨水（1+1）。

5.2.7 柠檬酸钠溶液（300 g/L）：称取300g柠檬酸钠，于1000 mL水中溶解，混匀。

5.2.8 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）：称取10 g丁二酮肟，于1000 mL乙醇中溶解，混匀。

5.2.9 盐酸（5+95）。

5.2.10 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取200g无水乙酸钠（CH_3COONa）置于烧杯中，加入800 mL水溶解，加入12.4 mL冰乙酸，转移至1000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀，pH≈6。

5.2.11 锌标准滴定溶液（0.01000 mol/L）：称取0.6538 g金属锌(w_{Zn}≥99.99%)，置于500 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（5.2.5），加热溶解，加约200 mL水，冷却，加入2滴对硝基酚溶液（5.2.13），用氨水（5.2.6）中和至黄色，再用盐酸（5.2.4）调至黄色刚好消失，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.2.12 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准溶液（c_{EDTA}≈0.02 mol/L）。

5.2.12.1 配制：称取7.4450 g 乙二胺四乙酸二钠（$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$），置于400 mL烧杯中，热水溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.2.12.2 标定：于300 mL锥形瓶中加入约100 mL水，加入2滴对硝基酚溶液（5.2.13），用氨水（5.2.6）和盐酸（5.2.4）调节溶液至刚出现黄色，加入10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.2.10）。移取10.00 mL EDTA标准溶液（5.2.12.1）于锥形瓶中，滴加4滴二甲酚橙溶液（5.2.15），用锌标准滴定溶液（5.2.11）滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点，记录消耗锌标准滴定溶液（5.2.11）体积。取3份EDTA标准溶液标定，标定所消耗的锌标准滴定溶液体积的极差不超过0.10 mL，取其平均值。

5.2.12.3 计算：按公式（2）计算EDTA标准溶液的浓度：

$$c_1=\frac{c_2 \cdot V_3}{V_4} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

c_1 ——EDTA 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

c_2 ——锌标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_3 ——滴定所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

V_4——加入 EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

5.2.13 对硝基酚溶液（2 g/L）。

5.2.14 硫代硫酸钠溶液（200 g/L）

5.2.15 二甲酚橙溶液（2 g/L）。

5.3 试样

样品应制成碎屑或粉末。

5.4 分析步骤

5.4.1 试料

按表3称取试样（5.3），精确至0.0001 g。

表3 称样量

镍的质量分数 %	试料量 g
20.00～50.00	0.30
＞50.00～80.00	0.20

5.4.2 平行试验

平行做两份试验。

5.4.3 空白试验

于 400 mL 烧杯中加入 150 mL 水，加入 2 滴对硝基酚溶液（5.2.13），用氨水（5.2.6）和盐酸（5.2.4）调节溶液至刚出现黄色。加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.2.10），加入 5.00 mL EDTA 标准溶液（5.2.12），滴加 4 滴二甲酚橙溶液（5.2.15），用锌标准滴定溶液（5.2.11）滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点，记录消耗锌标准滴定溶液（5.2.11）体积。

5.4.4 测定

5.4.4.1 将试料（5.4.1）置于 100 mL 烧杯中，用少量水湿润，加入 6 mL 盐酸（5.2.1）、2 mL 硝酸（5.2.2），盖上表面皿。于电热板上低温加热至试料溶解清亮，取下，冷却至室温。用水吹洗表面皿和杯壁，移入100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。分取 25.00 mL 试液于 400 mL 烧杯中，加水至约 200 mL。

5.4.4.2 将试液（5.4.4.1）加热至 60℃～70℃，边搅拌边加入 10 mL 柠檬酸钠溶液（5.2.7），加入氨水（5.2.3）并调节至溶液 pH 值为 8～9。在搅拌下缓慢加入 40 mL 丁二酮肟乙醇溶液（5.2.8），60 ℃~80 ℃水浴保温 1 h。

5.4.4.3 将试液（5.4.4.2）用快速定量滤纸过滤，用水洗涤烧杯 3 次~ 4 次，洗涤沉淀 6 次~ 8 次。用 60 mL 热盐酸（5.2.4）分 4 次~5 次将沉淀溶解至原 400 mL 烧杯中，并用热盐酸（5.2.9）和热水交替洗涤滤纸共 7 次~8 次，盖上表面皿。加热使沉淀溶解，蒸至溶液体积为 2 mL~3 mL，取下冷却后用水吹洗表面皿及杯壁，用水稀释至约 100 mL。

5.4.4.4 加入 2 滴对硝基酚溶液（5.2.13），用氨水（5.2.6）和盐酸（5.2.4）调节溶液至刚出现黄色。若试料（5.4.1）中铜含量大于 3%，应加入 5mL 硫代硫酸钠溶液（5.2.14）。加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.2.10），按表 4 加入相应体积的 EDTA 标准溶液（5.2.12），滴加 4 滴二甲酚橙溶液（5.2.15），用锌标准滴定溶液（5.2.11）滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点，记录消耗锌标准滴定溶液（5.2.11）体积。

表4　EDTA标准溶液加入量

镍的质量分数 %	加入量 mL
20.00～40.00	35.00
＞40.00～80.00	40.00

5.5 试验数据处理

镍含量以镍的质量分数 ω_{2x} 计，按公式（3）计算：

$$\omega_{2x}=\frac{[(c_1V_5-c_2V_6)-(c_1V_7-c_2V_8)]\cdot V_9\times10^{-3}\times M}{m_5\cdot V_{10}}\times100\% \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（3）$$

式中：

c_1 ——EDTA 标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_5 ——加入 EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_2 ——锌标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_6 ——滴定所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_7 ——空白试验加入 EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_8 ——空白试验滴定所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_9 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

m_5——试料的质量，单位为克（g）；

V_{10} ——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

M——镍的摩尔质量，数值为 58.69，单位为克每摩尔（g/mol）。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表 5 中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，所得结果保留至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

5.6 精密度

5.6.1 精密度原始数据及统计

精密度数据是在 2026 年，由 7 家实验室对 6 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个镍含量的水平在重复性条件独立测定 11 次。试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析。

5.6.2 重复性和再现性

共同试验统计结果表明，镍的质量分数与其重复性限（r）和再现性限（R）呈线性关系，函数关系式见表 5。共同试验统计数据见表 A.2。在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过 5%。在再现性条件下，获得的两次独立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%。

表 5 精密度

镍的质量分数 %	重复性限 r %	再现性限 R %
20.00~80.00	$r=0.0034\,\omega_{2x}+0.1686$	$R=0.0040\,\omega_{2x}+0.2175$
注：式中 ω_{2x} 是测定值的平均值，以质量分数表示。		

附录 A
（资料性）
共同试验统计数据

丁二酮肟重量法（方法 1）共同试验统计数据见表 A.1。

表 A.1 共同试验统计数据

试样序号	镍的质量分数 %	重复性限 r %	再现性限 R %
1	22.04	0.21	0.27
2	34.05	0.24	0.33
3	46.82	0.29	0.38
4	57.35	0.34	0.40
5	67.39	0.36	0.48
6	73.21	0.35	0.60

丁二酮肟沉淀分离-EDTA 络合返滴定法（方法 2）共同试验统计数据见表 A.2。

表 A.2 共同试验统计数据

试样序号	镍的质量分数 %	重复性限 r %	再现性限 R %
1	22.08	0.24	0.32
2	34.06	0.27	0.34
3	46.75	0.34	0.41
4	57.39	0.37	0.43
5	67.40	0.41	0.48
6	73.30	0.39	0.53