

ICS 77.120.70

CCS H13

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 1057.3—202X

四氧化三钴化学分析方法

第3部分：硅含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of cobalt tetroxide —

Part 3: Determination of silicon content—

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(报批稿)

202X-××-××发布

202X-××-××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》的规定起草。

本文件是 YS/T 1057《四氧化三钴化学分析方法》的第3部分。YS/T 1507《四氧化三钴化学分析方法》已经发布了以下部分：

- 第1部分：磁性异物含量的测定 磁选-电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第2部分：氯离子含量的测定 离子选择性电极法。
- 第3部分：硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第4部分：钾和钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第5部分：碳含量的测定 高频燃烧-红外吸收光谱法。

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口。

本文件起草单位：金川集团股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、北京当升材料科技股份有限公司、贵州省分析测试研究院、兰州海关技术中心。

本文件主要起草人：张科翠、邱平、徐艳燕、张永进、张天姣、余海军、张学梅、孙海峰、陈雄飞、朱国忠、马立平、袁丽丽、庞燕、刘春峰、孙梦荷、王玉娇、王文波、郝凤梅、向开宇、胡永东、谢柏华、高娟亚、冯均利、余淑媛、胡胭脂、吴雪琳、孔海英、林翠芳、马鑫、祁光增。

引 言

四氧化三钴是锂离子电池正极材料钴酸锂的原料，四氧化三钴的质量将直接影响到钴酸锂的比容量的大小、充放电次数、安全性等。现阶段，国内外没有四氧化三钴中杂质钾、钠、硅、碳等的测定标准。本文件通过试验确定了硅测定的可行的分析方法，形成测定的行业标准。

本文件拟由5个部分组成，具体如下：

- 第1部分：磁性异物含量的测定 磁选-电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第2部分：氟离子含量的测定 离子选择性电极法；
- 第3部分：硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第4部分：钾和钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第5部分：碳含量的测定 高频燃烧-红外吸收光谱法。

其中，本文件采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定四氧化三钴中硅的含量，硅的测试范围为0.0005%~0.50%。本文件填补了我国四氧化三钴中硅检测方法标准的空白，有利于生产企业和使用加工企业采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

四氧化三钴化学分析方法

第3部分：硅含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本文件规定了四氧化三钴中硅含量的测定方法。

本文件适用于四氧化三钴中硅含量的测定，测定范围0.0005%~0.50%。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料用盐酸-氢氟酸溶解，加入硼酸络合过量氟，在稀盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪谱线212.412 nm、251.611 nm处测定硅强度值，标准曲线法计算试料中硅含量。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用优级纯及以上的试剂。

5.1 水，GB/T6682，二级。

5.2 金属钴 ($w_{Co} \geq 99.999\%$, $w_{Si} \leq 0.0001\%$)。

5.3 氢氟酸 ($\rho = 1.15 \text{ g/mL}$)。

5.4 盐酸 ($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

5.5 硝酸 ($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)。

5.6 硼酸，饱和溶液。

5.7 硅标准贮存溶液：称取2.1392 g 二氧化硅 ($w_{SiO_2} \geq 99.99\%$)，置于铂坩埚中，加入10g 无水碳酸钠，混匀，于1000℃加热至完全熔融，冷却后溶于水，移入1000 mL容量瓶中，稀释至刻度，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1.0 mg 硅。

5.8 硅标准溶液：移取10.00 mL 硅标准贮存溶液(5.7)，置于100 mL 聚乙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含100 μg 硅。

5.9 硅标准溶液：移取10.00 mL 硅标准溶液(5.8)，置于100 mL 聚乙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含10 μg 硅。

6 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

——在仪器的最佳工作条件下，硅的检出限应不大于0.05 mg/L，用最低浓度的标准溶液（不是“零”

浓度标准溶液) 测量 11 次, 硅强度的相对标准偏差不大于 1.5 %。

——仪器推荐谱线: Si: 212.412 nm 或 251.611 nm。

7 样品

样品为粉末状, 应在 100 °C~105 °C 烘箱烘干 1 h, 并置于干燥器中冷却至室温备用。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 2.00 g 样品, 准确至 0.0001 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验, 取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 试样处理

将试料(8.1)置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10 mL~20 mL 盐酸 (5.4), 低温分解至体积不超过 3 mL, 加水约 30 mL, 加热煮沸使盐类溶解完全, 加入 2 滴氢氟酸 (5.3), 于 60 °C~80 °C 保温 40 min, 冷却后加入 4 mL 硼酸 (5.6), 移入 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中, 放置 10 min~15 min, 以水稀释至刻度, 摇匀。按表 1 分取及稀释溶液。

表 1 分取及稀释体积

含量/%	分取体积/mL	稀释体积/mL
0.0005~0.10	—	—
>0.10~0.50	10.00	100

8.5 测定

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上按照仪器检测条件, 与相应的系列标准溶液同时进行测定, 当硅含量大于 0.10% 时采用工作曲线 (8.6.1), 当硅含量不大于 0.10% 时采用工作曲线 (8.6.2)。测量试液中硅元素的浓度, 再扣除试剂空白的浓度值, 即为所测试液中被测元素硅的浓度值。

8.6 工作曲线的绘制

8.6.1 不含基体工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1.00 mL、5.00 mL 硅标准溶液 (5.9), 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL 硅标准溶液 (5.8) 于系列 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 硝酸 (5.5), 用水稀释至刻度, 混匀, 于 ICP 光谱仪上, 测定硅元素的强度值, 仪器自动拟合工作曲线。

8.6.2 15g/L 基体工作曲线的绘制

称取 7 份金属钴 (5.2) 1.500 g 分别置于 400 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸, 盖上表面皿。低温加热至溶解完全, 继续加热至湿盐状, 冷却后用水冲洗烧杯壁, 继续加热至溶液清亮, 冷却后用水移至 7 个 100 mL 容量瓶中, 分别加入 0 mL、1.00 mL、5.00 mL 硅标准溶液 (5.9), 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL 硅标准溶液 (5.8), 加入 2 mL 硝酸 (5.5), 用水稀释至刻度, 混匀。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上, 测定硅元素的强度值, 仪器自动拟合工作曲线。

9 试验数据处理

所测元素的含量以所测元素的质量分数 w_{Si} 计, 按公式 (1) 计算:

$$w_{Si} = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot V_2 \times 10^{-6}}{V_1 \cdot m} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- ρ — 待测试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
 - ρ_0 — 待测空白试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
 - V — 待测试液的体积，单位为毫升（ mL ）；
 - V_2 — 稀释体积，单位为毫升（ mL ）；
 - V_1 — 试液分取体积，单位为毫升（ mL ）；
 - m — 试料的质量，单位为克（ g ）；
- 计算结果表示到小数点后两位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

精密度数据是在 2021 年由 11 家实验室对硅含量的 5 个不同水平样品进行共同试验确定的，每个实验室对每个水平的样品进行 7 或 11 次测定。测定的原始数据见附录 A.1。在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个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%，重复性限（ r ）按表 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 重复性限

$w_{\text{Si}}/\%$	0.00070	0.0067	0.012	0.083	0.39
$r/\%$	0.00014	0.0009	0.003	0.005	0.03

10.2 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，在以下给出的平均值范围内，这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 4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4 再现性限

$w_{\text{Si}}/\%$	0.00070	0.0067	0.012	0.083	0.39
$r/\%$	0.00032	0.0017	0.005	0.008	0.04

11 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

- 试样；
- 使用的标准，（包括发布或出版年号）；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 测定中观察的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是在 2021 年由 11 家实验室对硅含量的 5 个不同水平样品进行共同试验确定的，每个实验室对每个水平的样品进行 7 或 11 次测定。测定的原始数据见表 A.1。

表 A.1 精密度试验原始数据

实验室	水平	$W_{Si}/\%$										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.000890	0.000690	0.000730	0.000740	0.000820	0.000670	0.000810	0.000670	0.000700	0.000740	0.000690
	2	0.00580	0.00660	0.00610	0.00670	0.00640	0.00680	0.00640	0.00600	0.00680	0.00630	0.00590
	3	0.0120	0.0130	0.0110	0.0130	0.0120	0.0110	0.0110	0.0130	0.0110	0.0120	0.0120
	4	0.0810	0.0830	0.0800	0.0790	0.0820	0.0810	0.0830	0.0840	0.0820	0.0810	0.0820
	5	0.390	0.390	0.380	0.370	0.380	0.380	0.370	0.390	0.390	0.370	0.380
2	1	0.000850	0.000930	0.001010	0.000960	0.000940	0.000880	0.000810	0.000890	0.000920	0.000940	0.000990
	2	0.00790	0.00750	0.00720	0.00840	0.00770	0.00820	0.00790	0.00780	0.00760	0.00860	0.00840
	3	0.0140	0.0140	0.0140	0.0150	0.0160	0.0140	0.0160	0.0150	0.0150	0.0150	0.0140
	4	0.0870	0.0850	0.0900	0.0890	0.0870	0.0860	0.0860	0.0850	0.0910	0.0880	0.0870
	5	0.370	0.380	0.380	0.410	0.380	0.400	0.390	0.390	0.380	0.390	0.390
3	1	0.000800	0.000750	0.000680	0.000890	0.000790	0.000780	0.000750	0.000650	0.000780	0.000910	0.000750
	2	0.00590	0.00600	0.00600	0.00580	0.00510	0.00590	0.00610	0.00590	0.00620	0.00630	0.00680
	3	0.0113	0.0129	0.0117	0.0109	0.0118	0.0115	0.0120	0.0114	0.0110	0.0109	0.0116
	4	0.0821	0.0840	0.0834	0.0836	0.0829	0.0831	0.0813	0.0826	0.0833	0.0808	0.0824
	5	0.381	0.389	0.349	0.364	0.356	0.368	0.379	0.361	0.352	0.349	0.359
4	1	0.000780	0.000790	0.000720	0.000710	0.000770	0.000780	0.000760	-	-	-	-
	2	0.00650	0.00690	0.00690	0.00670	0.00690	0.00660	0.00670	-	-	-	-
	3	0.0120	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0120	0.0120	-	-	-	-
	4	0.0810	0.0820	0.0810	0.0830	0.0830	0.0810	0.0820	-	-	-	-
	5	0.450**	0.430**	0.440**	0.450**	0.440**	0.440**	0.440**	-	-	-	-
5	1	0.000550	0.000620	0.000640	0.000550	0.000590	0.000650	0.000570	-	-	-	-
	2	0.00690	0.00730	0.00700	0.00650	0.00640	0.00640	0.00700	-	-	-	-
	3	0.0110	0.0120	0.0100	0.0110	0.0100	0.0096	0.0110	-	-	-	-
	4	0.085**	0.079**	0.090**	0.090**	0.085**	0.083**	0.081**	-	-	-	-
	5	0.400**	0.400**	0.410**	0.410**	0.410**	0.420**	0.410**	-	-	-	-
6	1	0.000760	0.000760	0.000750	0.000750	0.000780	0.000780	0.000800	0.000780	0.000730	0.000720	0.000760
	2	0.00709	0.00680	0.00717	0.00732	0.00716	0.00731	0.00742	0.00734	0.00742	0.00692	0.00734
	3	0.0131	0.0124	0.0135	0.0124	0.0132	0.0126	0.0140	0.0126	0.0128	0.0125	0.0126
	4	0.0829	0.0848	0.0824	0.0844	0.0812	0.0841	0.0865	0.0825	0.0823	0.0841	0.0869
	5	0.396	0.376	0.368	0.381	0.385	0.382	0.374	0.386	0.381	0.385	0.382

表 A.1 精密度试验原始数据 (续)

实 验 室	水 平	$W_{Si}/\%$										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	1	0.000750	0.000710	0.000760	0.000680	0.000650	0.000730	0.000700	0.000660	0.000690	0.000780	0.000740
	2	0.00630	0.00690	0.00720	0.00650	0.00680	0.00740	0.00660	0.00690	0.00670	0.00710	0.00680
	3	0.0137	0.0134	0.0128	0.0139	0.0127	0.0124	0.0131	0.0135	0.0126	0.0133	0.0129
	4	0.0839	0.0824	0.0845	0.0851	0.0806	0.0827	0.0815	0.0866	0.0823	0.0848	0.0828
	5	0.390	0.379	0.384	0.376	0.370	0.378	0.369	0.370	0.382	0.379	0.375
8	1	0.000840	0.000760	0.000790	0.000740	0.000750	0.000820	0.000740	0.000790	0.000750	0.000740	0.000730
	2	0.00710	0.00660	0.00690	0.00650	0.00680	0.00700	0.00710	0.0066	0.0067	0.0066	0.0072
	3	0.0100	0.0110	0.0100	0.0110	0.0110	0.0100	0.0110	0.0100	0.0110	0.0100	0.0110
	4	0.0850	0.0840	0.0810	0.0850	0.0840	0.0840	0.0830	0.0880	0.0850	0.0830	0.0890
	5	0.380	0.380	0.390	0.380	0.380	0.390	0.390	0.380	0.390	0.380	0.390
9	1	0.000590	0.000540	0.000480	0.000510	0.000450	0.000540	0.000530	0.000550	0.000490	0.000520	0.000380
	2	0.00600	0.00610	0.00620	0.00610	0.00580	0.00690	0.00640	0.00600	0.00600	0.00690	0.00640
	3	0.0108	0.0101	0.0109	0.0111	0.0099	0.0099	0.0112	0.0112	0.0103	0.0122	0.0100
	4	0.0830	0.0789	0.0801	0.0783	0.0775	0.0775	0.0777	0.0776	0.0801	0.0818	0.0821
	5	0.390	0.401	0.398	0.389	0.392	0.393	0.389	0.403	0.410	0.400	0.391
10	1	0.000690	0.000710	0.000680	0.000700	0.000720	0.00070	0.000730	0.000690	0.000740	0.000730	0.000750
	2	0.00630	0.00670	0.00650	0.00640	0.00690	0.00620	0.00640	0.00660	0.00650	0.00630	0.00680
	3	0.0150	0.0130	0.0140	0.0140	0.0140	0.0120	0.0130	0.0140	0.0150	0.0130	0.0130
	4	0.0840	0.0820	0.0840	0.0830	0.0810	0.0820	0.0830	0.0820	0.0840	0.0810	0.0830
	5	0.370	0.380	0.390	0.370	0.360	0.370	0.360	0.380	0.380	0.390	0.360
11	1	0.000750	0.000730	0.000670	0.000680	0.000720	0.000730	0.000760	0.000740	0.000750	0.000720	0.000780
	2	0.00650	0.00680	0.00640	0.00630	0.00680	0.00650	0.00630	0.00670	0.00640	0.00650	0.00690
	3	0.0120	0.0130	0.0140	0.0130	0.0130	0.0150	0.0130	0.0130	0.0150	0.0140	0.0130
	4	0.0830	0.0830	0.0840	0.0820	0.0830	0.0830	0.0830	0.0820	0.0830	0.0820	0.0840
	5	0.380	0.380	0.350	0.390	0.380	0.390	0.380	0.380	0.380	0.350	0.360

注：表中*数据为歧离值，**数据为离群值。