

ICS 77.120.70

CCS H13

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 1057.5—202x

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

Methods for chemical analysis of cobalt tetroxide—

Part 5 :Determination of carbon content—

High-frequency combustion-Infrared spectrometry

(报批稿)

2022-××-××发布

2022-××-××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5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/TC 243）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、北京当升材料科技股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、贵州省分析测试研究院、广东邦普循环科技有限公司、兰州海关技术中心、深圳海关工业品检测技术中心、浙江华友钴业股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司。

本文件主要起草人：赵芙蓉、邱平、徐艳燕、庄艾春、徐晓艳、王长华、王玉娇、朱国忠、白伟华、王文波、付鹏飞、陈彦斌、江荆、李松、陈丽、余海军、马鑫、冯均利、谢柏华、罗秀芬、钟贵远、王昌金、李长东、刘志业、高娟亚、包卫东、叶玲玲、贾国斌、陈雄飞、张一炎、孙瑞、魏雅娟、张明霞。

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、碳等指标的测定标准。本文件通过试验确定了碳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：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。

其中，本文件采用高频燃烧红外吸收光谱法测定四氧化三钴中碳含量，碳的测试范围为0.005%~0.5%。本文件填补了我国四氧化三钴中碳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。

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

1 范围

本文件规定了四氧化三钴中碳含量的测定方法。

本文件适用于四氧化三钴中碳含量的测定。测定范围：0.005%~0.50%。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

在助熔剂的存在下，在高频感应炉内通入氧气流，使试样在高温下燃烧，碳生成二氧化碳气体进入红外吸收池，仪器自动测量其对红外能的吸收后，计算碳含量并显示结果。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 无水高氯酸镁。

5.2 碱石棉。

5.3 石英棉。

5.4 脱脂棉。

5.5 玻璃棉。

5.6 助熔剂：低硫铁、钨：Fe (0.5 g) + W (1.5 g)， $w_C \leq 0.0005\%$ 。

5.7 坩埚：陶瓷坩埚（ $\phi 25\text{ mm} \times h 25\text{ mm}$ ），使用前应在 1200℃ 下灼烧 20 min，冷却后取出放于干燥器中备用。

5.8 标准样品。

5.8.1 钢铁标准样品：熔点范围：1500℃~1600℃，碳含量为 0.0045%~0.05%；

5.8.2 钢铁标准样品：熔点范围：1500℃~1600℃，碳含量为 0.05%~0.2%；

5.8.3 钢铁标准样品：熔点范围：1500℃~1600℃，碳含量为 0.2%~0.7%。

5.9 燃烧气：氧气， $w_{O_2} \geq 99.95\%$ 。

5.10 动力气：压缩空气或氮气，出口压力 > 0.4 MPa。

6 仪器设备

6.1 高频红外气体分析仪（附电子交流稳压器），仪器的参数应符合以下规定：高频炉功率：1.0 kW~2.5 kW；频率 > 6.0 MHz；检测器灵敏度：1 $\mu\text{g/g}$ 。

6.2 高温马弗炉或电阻炉，额定温度不低于 1200℃。

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

称取样品 (7) 0.2 g~0.4 g，精确到 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，空白值极差不大于 0.0003 %，取平均值。

8.4 测定

8.4.1 仪器准备

参照附录 A 的仪器工作条件，按仪器说明书准备好仪器待用。仪器预热 2 小时以上，通过燃烧 2 个~3 个类似于待测试样的样品来调整和稳定仪器。检查仪器参数项处于正常范围。

8.4.2 仪器校正

8.4.2.1 称取约 0.25 g 对应被测样品碳含量的标准样品 (5.8)，置于坩埚 (5.7) 中，加入助熔剂 (5.6)。

8.4.2.2 将坩埚放到炉子的支座上，升到燃烧位置，按仪器说明书中的校准步骤进行操作，反复做 2~4 个对应被测样品碳含量的标准样品，直到标准样品中碳的分析结果稳定在误差范围内为止。

8.4.3 试料的测定

8.4.3.1 将试料 (8.1) 置于坩埚 (5.7) 中，加入助熔剂 (5.6)。

8.4.3.2 将坩埚放到炉子的支座上，升到燃烧位置，按仪器说明书中的分析步骤操作，仪器自动扣除空白之后显示出碳的百分含量，结果保留小数点后两位有效数字。

9 试验数据的处理

碳的含量以质量分数 w_C 计，按公式 (1) 计算：

$$w_C = \frac{(m_t - m_0) \cdot c}{m} \times 100\% \quad \dots \quad (1)$$

式中：

m_t ——试料中碳元素的质量，单位以克表示 (g)；

m_0 ——空白试料中碳元素的质量，单位以克表示 (g)；

c ——质量补偿参数；

m ——试料的质量，单位以克表示 (g)。

10 精密度

10.1 重复性

精密度数据是在 2021 年由 12 家实验室对碳含量的 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碳含量在重复性条件下独立测定 7 次、9 次或 11 次。测定的原始数据见附录 B。

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 1 数据采用线性内插法或外延法求得：

表 1 重复性限

$w_C\%$	0.0082	0.015	0.030	0.10	0.45
$r/\%$	0.0014	0.002	0.003	0.02	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绝对差值不大于再现性限（ 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

$w_C\%$	0.0082	0.015	0.030	0.10	0.45
$R/\%$	0.0030	0.004	0.008	0.03	0.04

11 试验报告

试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

仪器工作条件参考值

表 A.1 仪器工作条件参考值

载气	仪器氧气压力/MPa	系统气体压力/MPa	最短分析时间/S	氧气流量/L/min
氧气>99.95 %	0.15	0.4~0.6	30	3

附录 B

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是 2021 年由 12 家实验室对碳含量的 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碳含量在重复性条件下独立测定 7 次、9 次或 11 次。测定的原始数据见表 B.1。

B.1 精密度原始数据

实验室		w/%				
	测定次数	1	2	3	4	5
1	1	0.0064	0.0165	0.03060	0.0994	0.4639
	2	0.0055	0.0157	0.03090	0.1006	0.4657
	3	0.0064	0.0156	0.03190	0.1087	0.4682
	4	0.0052	0.01660	0.03110	0.1041	0.4769
	5	0.0065	0.01490	0.03100	0.1018	0.4425
	6	0.0061	0.0146	0.03210	0.1060	0.4509
	7	0.0057	0.0146	0.03140	0.1010	0.4584
	8	0.0068	0.0149	0.03200	0.1051	0.4580
	9	0.0068	0.01530	0.03140	0.1019	0.4469
2	1	0.0085	0.0157	0.0276	0.1129	0.4683
	2	0.009	0.0162	0.0271	0.1076	0.4698
	3	0.0088	0.0165	0.0276	0.1123	0.4643
	4	0.0096	0.0158	0.0275	0.1057	0.4594
	5	0.0093	0.0153	0.0269	0.1119	0.4577
	6	0.0082	0.0150	0.0269	0.1030	0.4637
	7	0.0092	0.0154	0.0276	0.1068	0.4698
	8	0.0091	0.0160	0.0277	0.1103	0.4627
	9	0.0089	0.0158	0.0274	0.1124	0.4664
3	1	0.0127	0.01260	0.0299	0.1110	0.4636
	2	0.0096	0.01220	0.0284	0.1129	0.4638
	3	0.0122	0.01250	0.0324	0.1058	0.4611
	4	0.0111	0.01290	0.0288	0.1108	0.4564
	5	0.0097	0.01240	0.0278	0.1041	0.4589
	6	0.0121	0.01220	0.0293	0.1106	0.4582
	7	0.0100	0.01280	0.0295	0.1088	0.4634
	8	0.0104	0.01240	0.0304	0.1042	0.4620
	9	0.0109	0.01260	0.0303	0.1041	0.4609

B.1 精密度原始数据(续)

		$w_2/\%$				
实验室	测定次数	1	2	3	4	5
4	1	0.01820**	0.0166	0.0416**	0.1071	0.4564
	2	0.01830**	0.0158	0.0425**	0.1001	0.4544
	3	0.01680**	0.0154	0.0432**	0.1074	0.4363
	4	0.01610**	0.0145	0.0419**	0.1067	0.4393
	5	0.01840**	0.0149	0.0447**	0.0998	0.4405
	6	0.01830**	0.0152	0.0432**	0.1057	0.4467
	7	0.01830**	0.0149	0.0455**	0.1048	0.4561
	8	0.01820**	0.0152	0.0456**	0.1058	0.4620
	9	0.01760**	0.0148	0.0467**	0.1000	0.4451
5	1	0.0063	0.01550	0.0311	0.0987	0.4485
	2	0.0061	0.01410	0.0317	0.0995	0.4597
	3	0.0066	0.01620	0.0306	0.0998	0.4463
	4	0.0069	0.01530	0.0322	0.1027	0.4581
	5	0.0067	0.01450	0.0315	0.1013	0.4618
	6	0.0062	0.01510	0.0299	0.1035	0.4635
	7	0.0064	0.01480	0.0312	0.1017	0.4573
	8	0.0060	0.01570	0.0307	0.1049	0.4502
	9	0.0058	0.01390	0.0305	0.1034	0.4609
	10	-	0.01530	0.0301	0.0986	0.4496
	11	-	0.01440	0.0314	0.0993	0.4474
6	1	0.0208**	0.01330	0.036	0.114	0.4655
	2	0.0206**	0.0142	0.0334	0.1148	0.4652
	3	0.0213**	0.0147	0.0345	0.125**	0.4808
	4	0.0207**	0.0153	0.0339	0.113	0.4561
	5	0.0222**	0.016	0.0347	0.1127	0.4717
	6	0.0230**	0.015	0.0338	0.1126	0.4603
	7	0.0231**	0.01330	0.036	0.114	0.4655

B.1 精密度原始数据 (续)

实验室	测定次数	$w_c/\%$				
		1	2	3	4	5
7	1	0.0058	0.01340	0.0321	0.0942	0.4621
	2	0.0055	0.01390	0.031	0.0989	0.4529
	3	0.0053	0.01500	0.0324	0.0955	0.4485
	4	0.0052	0.01420	0.0325	0.0994	0.4395
	5	0.0057	0.01440	0.0316	0.0926	0.4382
	6	0.0056	0.01420	0.0317	0.0961	0.4489
	7	0.0059	0.01420	0.0319	0.0939	0.4501
	8	0.0061	0.01430	0.0321	0.0958	0.4462
	9	0.0053	0.01380	0.0332	0.0966	0.4418
	10	0.0052	0.01470	0.0330	0.0948	0.4397
	11	0.0051	0.01460	0.0324	0.0981	0.4425
8	1	0.0104	0.0135	0.0346**	0.0990	0.4340
	2	0.0108	0.0132	0.0318	0.0961	0.4224
	3	0.0106	0.0131	0.0304	0.0982	0.4403
	4	0.0125	0.0132	0.0316	0.0957	0.4609
	5	0.0117	0.0135	0.0303	0.1051	0.4555
	6	0.0135	0.0138	0.0304	0.1056	0.4585
	7	0.0122	0.0140	0.0320	0.1041	0.4776
	8	0.0139	0.0327	0.1023	0.4609	-
	9	0.0130	0.0316	0.1009	0.4426	-
	10	0.0136	0.0309	0.1021	0.4503	-
	11	0.0140	0.0316	0.1065	0.4376	-
9	1	0.0066	0.0163	0.0348	0.1131	0.4709
	2	0.0066	0.0177	0.0342	0.1082	0.4678
	3	0.0065	0.0165	0.0338	0.1177	0.4572
	4	0.0064	0.0171	0.0322	0.1086	0.4755
	5	0.0063	0.0166	0.0324	0.1082	0.4696
	6	0.0065	0.0172	0.0332	0.1199	0.4488
	7	0.0066	0.0179	0.0339	0.1120	0.4833
	8	0.0064	0.0169	0.0345	0.1098	0.4498
	9	0.0065	0.0172	0.0340	0.1125	0.4451
	10	0.0064	0.0170	0.0340	0.1067	0.4775
	11	0.0064	0.0168	0.0335	0.1096	0.4587

B.1 精密度原始数据 (续)

实验室	测定次数	w _c /%				
		1	2	3	4	5
10	1	0.0071	0.0142	0.0288	0.1113	0.4441
	2	0.0072	0.0131	0.0292	0.1054	0.4295
	3	0.0075	0.0136	0.0302	0.112	0.4521
	4	0.0079	0.0136	0.0285	0.1087	0.4472
	5	0.0074	0.0132	0.0291	0.1082	0.4486
	6	0.0078	0.0144	0.0284	0.1155	0.4536
	7	0.0074	0.0125	0.0284	0.1106	0.4422
	8	0.0071	0.0139	0.0298	0.1124	0.4430
	9	0.0068	0.0127	0.0287	0.1059	0.4388
	10	0.0075	0.0135	0.0294	0.1053	0.4331
	11	0.0077	0.0127	0.0278	0.1085	0.4454
11	1	0.0096	0.0156	0.0340	0.113	0.4820
	2	0.0104	0.0154	0.0332	0.1070	0.4770
	3	0.0107	0.0157	0.0335	0.109	0.4730
	4	0.0106	0.0167	0.0320	0.1030	0.4790
	5	0.0103	0.0146	0.0331	0.1020	0.4420
	6	0.00989	0.0139	0.0322	0.1110	0.4710
	7	0.0105	0.0155	0.0328	0.1160	0.4730
	8	0.00937	0.0143	0.0320	0.1010	0.4690
	9	0.00981	0.0158	0.0327	0.1050	0.4530
	10	0.00962	0.0162	0.0301	0.1190	0.4610
	11	0.0113	0.0140	0.0316	0.1065	0.4376
12	1	0.0059	0.0156	0.0307	0.0999	0.4561
	2	0.0062	0.0158	0.031	0.1005	0.4607
	3	0.0061	0.0165	0.0317	0.1038	0.4612
	4	0.0056	0.0164	0.0313	0.1049	0.4669
	5	0.0063	0.0152	0.0311	0.1028	0.4415
	6	0.0060	0.0156	0.0320	0.1037	0.4517
	7	0.0064	0.0159	0.0315	0.1022	0.4565
	8	0.0062	0.0157	0.0318	0.1031	0.4489
	9	0.0056	0.015	0.0320	0.1010	0.4641
	10	0.0067	0.0151	0.0315	0.1001	0.4378
	11	0.0066	0.0162	0.0319	0.1052	0.4412

注：表中*数据为歧离值，**数据为离群值。