

ICS 13.030.01
Z 04

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5543~5545—2019

废弃化学品中钴的测定、 含氰废液中氰化物含量的测定 和锂离子电池材料废弃物中镍含量的测定 (2019)

2019-11-11 发布

2020-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5543—2019	废弃化学品中钴的测定	(1)
HG/T 5544—2019	含氰废液中氰化物含量的测定	(13)
HG/T 5545—2019	锂离子电池材料废弃物中镍含量的测定	(31)

ICS 13.030.01
Z 04

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5543—2019

废弃化学品中钴的测定

Determination of cobalt in waste chemicals

2019-11-11 发布

2020-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本标准起草单位：浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、江西核工业兴中新材料有限公司、深圳准诺检测有限公司、湖南邦普循环科技有限公司、浙江水知音检测有限公司。

本标准主要起草人：谢柏华、余海军、吴理觉、丁灵、邹文、傅夏彬、谢英豪、范娟慧、雷延桂、明帮来、付海阔、张学梅、冯焕村、李长东、安晓英、俞明华、弓创周。

废弃化学品中钴的测定

警告——本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。本试验方法涉及的氩气在空气中浓度超过50%时，会使人窒息；高压气瓶遇高温、猛烈撞击有物理爆炸危险；可能用到的乙炔、氢气、氧气、氨气有爆燃性和毒性。使用和储存时应按相关安全操作规定操作！

1 范围

本标准规定了废弃化学品中钴含量的测定方法原理、试剂或材料、仪器设备、试验步骤和试验数据的处理。

本标准适用于废弃电池化学品、废弃电子化学品、废弃催化剂、工业废渣和工业废液等废弃化学品中钴含量的测定。电位滴定法测定范围5%~60%；火焰原子吸收分光光度法测定范围0.1%~5%；电感耦合等离子体发射光谱法测定范围0.1%~5%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分：制剂及制品的制备

YS/T 1157.2 粗氢氧化钴化学分析方法 第2部分：镍、铜、铁、锰、锌、铅、砷和镉的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

YS/T 1157.4 粗氢氧化钴化学分析方法 第4部分：锰量的测定 电位滴定法

3 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682—2008规定的三级水。试验中所用杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。

第一法 电位滴定法

4 原理

4.1 减锰-电位滴定法

当 $w_{Co} : w_{Mn} \geq 3 : 1$ 时，采用此法。试样用盐酸、硝酸分解，在柠檬酸盐存在的氨性溶液中，

用铁氰化钾标准滴定溶液将 2 价钴氧化为 3 价钴，过量的铁氰化钾标准滴定溶液用钴标准滴定溶液进行电位滴定，电位突跃即为终点。试样中有 2 价锰共存时，也被铁氰化钾标准滴定溶液定量地氧化为 3 价锰。测得结果为钴锰含量，减去校正后的锰含量，即为钴含量。

4.2 除锰除钒-电位滴定法

当 $w_{\text{Co}} : w_{\text{Mn}} < 3 : 1$ 且样品中含钒时，采用此法。试样用盐酸、硝酸分解，氯酸钾氧化除锰，在柠檬酸盐存在的氨性溶液中，用铁氰化钾标准滴定溶液将 2 价钴氧化为 3 价钴，过量的铁氰化钾标准滴定溶液用钴标准滴定溶液进行电位滴定，电位突跃即为终点。用除锰渣中的钴含量对测定结果进行补正。

4.3 除铈除锰-电位滴定法

当 $w_{\text{Co}} : w_{\text{Mn}} < 3 : 1$ 且样品中含铈时，采用此法。试样用盐酸、硝酸分解，用氢氟酸沉淀铈、用氯酸钾将 2 价锰氧化为二氧化锰，在柠檬酸盐存在的氨性溶液中，用铁氰化钾标准滴定溶液将 2 价钴氧化为 3 价钴，过量的铁氰化钾标准滴定溶液用钴标准滴定溶液进行电位滴定，电位突跃即为终点。用除锰渣中的钴含量对测定结果进行补正。

5 试剂或材料

5.1 氯酸钾。

5.2 盐酸。

5.3 硝酸。

5.4 氢氟酸。

5.5 高氯酸。

5.6 30%过氧化氢。

5.7 硝酸溶液：1+1。

5.8 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液。

称取 62.5 g 氯化铵、50 g 柠檬酸铵溶于水，加入 350 mL 氨水，稀释至 1 000 mL，混匀。

5.9 钴标准滴定溶液：1 mL 溶液含钴 (Co) 3 mg。

准确称取 3.000 0 g 金属钴 ($w_{\text{Co}} \geq 99.95\%$) 于 400 mL 烧杯中，缓缓加入 40 mL 硝酸溶液，边加边摇动，待剧烈反应停止后，低温加热至完全溶解，取下冷却，用水冲洗表面皿及烧杯壁，加热煮沸，冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.10 铁氰化钾标准滴定溶液：17 g/L。

5.10.1 配制：称取 17 g 铁氰化钾，加水溶解，过滤后移入 1 000 mL 棕色容量瓶中，以水定容。

5.10.2 标定：准确移取与试料测定相同体积的铁氰化钾标准滴定溶液于 250 mL 烧杯中，加入 80 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液，混匀。在电位滴定仪上插入电极，不断搅拌下用钴标准滴定溶液滴定至电位突跃即为终点。

5.10.3 结果计算：铁氰化钾标准滴定溶液对钴标准滴定溶液的滴定系数以 K 表示，按公式 (1)

计算。

$$K = \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_1 ——滴定所消耗钴标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——加入铁氰化钾标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值小于 0.001，所得结果表示至 4 位有效数字。

6 仪器设备

电位滴定仪：配有氧化还原电极和搅拌装置。

7 试验步骤

7.1 样品处理

7.1.1 减锰-电位滴定法 ($w_{Co} : w_{Mn} \geq 3 : 1$)

称取约 1.00 g 粒度不大于 0.150 mm 的试样，精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 烧杯中，以少量水润湿。加入 20 mL 盐酸，盖上表面皿，于电炉上低温加热约 30 min。冷却，加入 10 mL 硝酸，继续加热蒸发至冒氮氧化物烟。冷却，用水冲洗烧杯壁及表面皿，加热使盐类溶解。冷却，将试液全部转移至表 1 规定的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，备用。

7.1.2 除锰除钒-电位滴定法 ($w_{Co} : w_{Mn} < 3 : 1$)

称取约 1.00 g 粒度不大于 0.150 mm 的试样，精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 烧杯中，以少量水润湿。加入 20 mL 盐酸，盖上表面皿，于电炉上低温加热，蒸至湿盐状。冷却，加入 10 mL 硝酸，继续加热，蒸至湿盐状。冷却，加入 10 mL 硝酸，继续加热，蒸发至溶液体积为 3 mL~5 mL。冷却，加入约 30 mL 水，加入 10 mL 硝酸、2 g 氯酸钾，低温加热，煮沸 1 h。冷却，用水冲洗烧杯壁及表面皿，加热使盐类溶解。冷却，将试液全部转移至表 1 规定的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，备用。

7.1.3 除铈除锰-电位滴定法 ($w_{Co} : w_{Mn} < 3 : 1$)

称取约 1.00 g 粒度不大于 0.150 mm 的试样，精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，以少量水润湿。加入 20 mL 盐酸，盖上表面皿，于电炉上低温加热约 30 min。冷却，加入 10 mL 硝酸，继续加热蒸发至溶液体积为 3 mL~5 mL。冷却，加入 10 mL 氢氟酸及少许滤纸浆，加热煮沸，于 80 ℃ 水浴中保温 0.5 h。取出，用中速定量滤纸过滤至聚四氟乙烯烧杯中，清洗滤渣及滤纸至无钴为止（滤液用硫氰酸铵试验不变蓝色）。将滤液蒸发至 10 mL~20 mL，加入 5 mL 高氯酸，加热冒烟至湿盐状。加入约 30 mL 水，加入 10 mL 硝酸、1 mL~2 mL 过氧化氢，加热煮沸至盐类溶解，并使过量的过氧化氢完全分解。取下，稍冷，加入 2 g 氯酸钾，于 150 ℃ ± 25 ℃ 加热煮沸 1 h。冷却，用水冲洗烧杯壁及表面皿，加热使盐类溶解。冷却，将试液全部转移至表 1 规定的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，备用。

表 1 试液分取体积

钴+锰的质量分数/%	定容体积/mL	分取体积/mL
≤15	100	25.00
>15	200	20.00

7.2 试验

7.2.1 按 7.1 制取的试样溶液经干过滤，弃去约 20 mL 初滤液。根据试样中钴含量的不同，准确移取相应量的铁氰化钾标准滴定溶液（以铁氰化钾标准滴定溶液过量 2 mL~3 mL 为宜）于 250 mL 烧杯中，加入 80 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液，混匀，再加入按表 1 规定分取的试液，在电位滴定仪上插入电极，不断搅拌下用钴标准滴定溶液滴定至电位突跃即为终点。

7.2.2 按照 YS/T 1157.2 或 YS/T 1157.4 测定 7.1 滤液中的锰含量。

7.2.3 将连同除锰渣的滤纸（见 7.1.2 和 7.1.3）清洗至不含钴后（滤液用硫氰酸铵试验不变蓝色），转移至原烧杯中，加入 50 mL 盐酸溶液（1+1），加热溶解至湿盐状。用水冲洗烧杯壁及表面皿，加热使盐类溶解。冷却，按本标准第二法进行钴含量的测定。

8 试验数据的处理

钴含量以钴的质量分数 w_{Co} 计，按公式（2）计算：

$$w_{Co} = \frac{(KV_2 - V_1)\rho_{Co}V_0 \times 10^{-3}}{mV_3} \times 100\% - w_{Mn} \times 1.07 + w'_{Co} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- K ——铁氰化钾标准滴定溶液对钴标准滴定溶液的滴定系数；
- V_2 ——加入铁氰化钾标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_1 ——返滴定消耗钴标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- ρ_{Co} ——钴标准滴定溶液的质量浓度的数值，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
- V_0 ——试液的总体积的数值，单位为毫升（mL）；
- m ——试料质量的数值，单位为克（g）；
- V_3 ——分取试液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- w_{Mn} ——试液中锰的质量分数；
- w'_{Co} ——除锰渣中钴的质量分数；
- 1.07——钴与锰的摩尔质量之比。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，当 $w_{Co} < 20\%$ 时两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.20%，当 $w_{Co} \geq 20\%$ 时两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.30%。

第二法 火焰原子吸收分光光度法

9 原理

试样经处理后导入原子吸收分光光度计，钴离子在火焰原子化系统的高温下还原为基态原子蒸气，从光源辐射出钴的特征波长的电磁辐射（光）通过原子化的样品蒸气时被蒸气中钴的基态原子吸

收。在原子吸收光谱仪波长 240.7 nm 处测得不同浓度钴含量对应的吸光度，用工作曲线法测定钴含量。

10 试剂或材料

10.1 盐酸（优级纯）。

10.2 硝酸（优级纯）。

10.3 钴标准溶液：1 mL 溶液含钴（Co）0.1 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钴标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸，用水稀释至刻度，混匀。

10.4 水：符合 GB/T 6682—2008 中二级水的规定。

11 仪器设备

火焰原子吸收分光光度计：配有钴空心阴极灯。

12 试验步骤

12.1 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钴标准溶液于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。设定火焰原子吸收分光光度计最佳工作条件，在波长 240.7 nm 处，以水调零，测定溶液的吸光度。以被测元素的质量浓度为横坐标、相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

12.2 试验

称取约 0.25 g 粒度不大于 0.150 mm 的试样，精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 烧杯中，加少量水润洗。加入 15 mL 盐酸、5 mL 硝酸，加热至完全溶解，煮沸驱除氮的氧化物。冷却，将试液转移至表 2 规定的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

根据试液中钴的含量，按表 2 进行分取及稀释。

按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以水调零，测定试验溶液的吸光度。

同时同样做空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

表 2 试液分取及稀释

钴含量 w_{Co}	定容体积/mL	分取量/mL	分取后定容体积/mL	补加硝酸量/mL
$0.1\% \leq w_{Co} < 0.3\%$	200	—	—	—
$0.3\% \leq w_{Co} < 1\%$	200	10.00	100	2
$1\% \leq w_{Co} < 4\%$	250	10.00	100	2
$w_{Co} \geq 4\%$	250	5.00	100	2

13 试验数据的处理

钴含量以钴的质量分数 w_{Co} 表示，按公式 (3) 计算：

$$w_{\text{Co}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V_3 \times 10^{-6}}{mV_2/V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- ρ_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中钴的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中钴的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- V_3 ——测定时体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- m ——试料的质量的数值，单位为克 (g)；
- V_2 ——试验溶液的分取体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_1 ——试验溶液的总容积的数值，单位为毫升 (mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，当 $0.1\% \leq w_{\text{Co}} < 3\%$ 时两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.10% ，当 $w_{\text{Co}} \geq 3\%$ 时两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.15% 。

第三法 电感耦合等离子体发射光谱法

14 原理

试样经处理后制成试验溶液，经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气带入等离子体内，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发。钴元素的原子或离子被激发时，电子在原子内不同能级跃迁，当从高能态向低能态跃迁时产生特征辐射，通过确定这种特征辐射的波长及相对强度，用工作曲线法测定钴含量。

15 试剂或材料

15.1 盐酸。

15.2 硝酸。

15.3 硝酸溶液：1+1。

15.4 钴标准溶液：1 mL 溶液含钴 (Co) 1 mg。

15.5 水：符合 GB/T 6682—2008 中二级水的规定。

16 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪：技术参数参见附录 A。

17 试验步骤

17.1 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钴标准溶液于 6 个 100 mL

容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。在电感耦合等离子体发射光谱仪上，于波长 228.616 nm 处，测量标准系列溶液钴的光谱强度。以钴的质量浓度为横坐标、光谱强度为纵坐标，绘制工作曲线。

17.2 试验

称取约 0.25 g 试样，精确至 0.000 2 g，试样粒度不大于 0.150 mm。置于 250 mL 烧杯中，加少量水润洗。加入 15 mL 盐酸、5 mL 硝酸，加热至完全溶解，煮沸驱除氮的氧化物。冷却，将试液转移到 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以水调零，在波长 228.616 nm 处测定试验溶液的光谱强度。

同时同样做空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

18 试验数据的处理

钴含量以钴的质量分数 w_{Co} 表示，按公式（4）计算：

$$w_{\text{Co}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 250 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中钴的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中钴的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，当 $0.1\% \leq w_{\text{Co}} < 3\%$ 时两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.10%，当 $w_{\text{Co}} \geq 3\%$ 时两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.15%。

附 录 A

(资料性附录)

电感耦合等离子体发射光谱仪推荐仪器工作条件

表 A.1 给出了电感耦合等离子体发射光谱仪推荐的仪器工作条件。

表 A.1 推荐的仪器工作条件

项 目	参 数
功率	1 350 W
雾化气流量	0.8 L/min
辅助气流量	0.2 L/min
等离子体气流量	1.50 L/min
进样流量	1.50 L/min
观测模式	水平 (轴向)
钴元素分析线	228.616 nm