

电池用电解二氧化锰

1 主题内容与适用范围

本标准规定了电池用电解二氧化锰的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于以电解法制得的工业二氧化锰，主要用于干电池工业。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 4470 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语

3 产品分类

电池用电解二氧化锰分为普通型和碱锰型(无铵)两大类，其中普通型分 A、B、C 三个等级。普通型适用于锌-氯化铵、氯化锌-二氧化锰电池；碱锰型(无铵)适用于锌-碱性金属、氢氧化物-二氧化锰电池。

4 技术要求

技术要求应符合表 1 规定。

表 1

项目名称			普通型			碱锰型
			A	B	C	
1	MnO ₂ (以干基计)	≥, %	91.0	91.0	90.0	91.0
2	H ₂ O	≤, %	3.0	3.0	3.0	2.0
3	Fe	≤, %	0.020	0.030	0.050	0.020
4	Cu	≤, %	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.001 0
5	Pb	≤, %	0.001 0	0.005	0.010	0.001 0
6	Ni	≤, %	0.001 0	—	—	0.000 5
7	Co	≤, %	0.001 0	—	—	0.001 0
8	SO ₄ ²⁻	≤, %	—	—	—	1.30
9	NH ₄ ⁺	≤, %	—	—	—	0.005
10	pH		5~7	5~7	5~7	5~7
11	颗粒度 ¹⁾					
	+100 目	≤	0.50	1.0	2.0	0.50
	-200 目	≥	90.0	90.0	90.0	85.0
12	试样电池电性能参考值 ²⁾		见附录 A			

注：1) 颗粒度的质量要求也可由供需双方商定。

2) 用试样电池检测电性能的方法，受其它原材料及制作工艺等各种因素的影响，重现性差，故试样电池电性能检测结果不作为判断产品质量合格与否的依据。

5 试验方法

5.1 水分的测定

5.1.1 方法提要

试料在 105~110℃ 的干燥箱中干燥失去吸附水,根据试料失去的质量计算出水分的百分量。

5.1.2 分析步骤

5.1.2.1 试料

称取试料 5 g,精确至 0.001 g。

5.1.2.2 测定

将试料(5.1.2.1)置于已恒重的扁形称量瓶中,放入 105~110℃ 的电热干燥箱中干燥 2 h 以上。取出置于干燥器中,冷至室温,称量。重复干燥、冷却、称量,直至恒重为止。

5.1.3 分析结果的计算

按下式计算水分的百分含量。

$$\text{H}_2\text{O}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1 ——称量瓶和试料的质量, g;

m_2 ——称量瓶和试料干燥后的质量, g;

m ——试料的质量, g。

5.1.4 允许差

分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

水分, %	允许差, %
1.0~4.0	0.20

5.2 二氧化锰的测定

5.2.1 方法提要

试料溶解于盐酸,产生的氯气与碘化钾反应生成碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘,淀粉为指示剂。根据硫代硫酸钠标准溶液的用量,计算出二氧化锰含量。

5.2.2 试剂配制

5.2.2.1 碘化钾。

5.2.2.2 重铬酸钾 基准试剂。

5.2.2.3 盐酸 1+1。

5.2.2.4 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ (GB 601)。

5.2.2.5 淀粉指示液(5 g/L) 称取可溶性淀粉 0.5 g,加水 5 mL 使成糊状,在搅拌下将糊状物加到 90 mL 沸水中,煮沸 1 min,冷却,稀释至 100 mL。

5.2.3 分析步骤

5.2.3.1 试料

称取试料 0.2 g,精确到 0.000 1 g。

5.2.3.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.2.3.3 测定

将试料(5.2.3.1)置于 250 mL 碘量瓶中,加水 50 mL,碘化钾(5.2.2.1)4 g,用水洗涤瓶口,摇动使碘化钾溶解。加盐酸(5.2.2.3)10 mL,盖瓶塞,摇动,放置暗处。不时摇动,至试样完全溶解。

用硫代硫酸钠的标准溶液(5.2.2.4)滴定至浅黄色,加入淀粉指示液(5.2.2.5)3 mL,继续滴定至紫色转变为无色。

5.2.4 分析结果的计算

按下式计算二氧化锰的百分含量(以干基计)。

$$\text{MnO}_2(\%) = \frac{(V - V_0') \times c' \times 0.04347}{m(1 - H)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V ——试料消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

m ——试料的质量, g;

H ——试料中水分的百分含量(5.1);

0.04347——与 1.000 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的二氧化锰的质量。

5.2.5 允许差

分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

二氧化锰含量, %	允许差, %
89~93	0.40

5.3 铁、铜、铅、镍、钴的测定 【第一方法】原子吸收分光光度法

5.3.1 方法提要

试料以盐酸和过氧化氢分解,在稀盐酸介质中,分别于原子吸收分光光度计波长 248.3、324.8、217.0、232.0 和 240.7 nm 处,用空气-乙炔火焰测量铁、铜、铅、镍和钴的吸光度,换算成含量。

测定范围: Fe 0.01~0.1%; Ni 0.0005~0.020%;
Cu 0.0005~0.010%; Co 0.0005~0.020%.
Pb 0.0005~0.020%;

5.3.2 试剂配制

5.3.2.1 盐酸 优级纯 1+1。

5.3.2.2 过氧化氢 30%。

5.3.2.3 氯化锰溶液(200 g/L)称取 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (优级纯)100 g 溶于水稀释至 500 mL,混匀。

5.3.2.4 铁标准溶液 称取>99.5%的金属铁 0.5000 g,加入盐酸(5.3.2.1)20 mL,加热溶解,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,加入 1+1 硝酸 5 mL,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铁 500 μg 。

5.3.2.5 铜、铅标准溶液 称取>99.9%的金属铜 0.1000 g,和>99.9%的金属铅 0.2000 g,加入 1+1 硝酸 20 mL,加热溶解,加水约 20 mL,加热煮沸除去氮氧化合物,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铜 100 μg 、含铅 200 μg 。

5.3.2.6 镍、钴标准溶液 称取>99.9%的金属镍和金属钴各 0.1000 g,加入 1+1 硝酸 20 mL,加热溶解,加水约 20 mL,加热煮沸除去氮氧化合物,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含镍和钴各 100 μg 。

5.3.3 仪器

原子吸收分光光度计,附铁、铜、铅、镍和钴空心阴极灯。

仪器灵敏度要求如下:

QB 2106—95

元素	灵敏度($\mu\text{g/mL}$)
铁	0.10
铜	0.08
铅	0.2
镍	0.10
钴	0.11

5.3.4 分析步骤

5.3.4.1 试料

称取试料 2.000 g。

5.3.4.2 空白试验

加盐酸(5.3.2.1)20 mL 和过氧化氢(5.3.2.2)10 滴于 125 mL 三角烧杯中,加热蒸发至近干。取下冷却,加盐酸(5.3.2.1)4 mL、氯化锰溶液(5.3.2.3)21 mL,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.4.3 测定

5.3.4.3.1 将试料(5.3.4.1)置于 125 mL 三角烧杯中,加入盐酸(5.3.2.1)20 mL,加热溶解,分次滴加过氧化氢(5.3.2.2)10 滴,加热蒸发至干,取下。加盐酸(5.3.2.1)4 mL,水 20 mL,加热溶解盐类,冷却后移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.3.4.3.2 使用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计,波长 248.3(铁)、324.8(铜)、217.0 或 283.3(铅)、232.0(镍)和 240.7(钴) nm,以空白试液(5.3.4.2)调零,分别测量溶液(5.3.4.3.1)铁、铜、铅、镍、钴的吸光度。从工作曲线上查出相应的铁、铜、铅、镍、钴的浓度。铁含量高时应采用次灵敏线 372.0 或 248.8 nm 测量吸光度。

5.3.4.4 工作曲线绘制

5.3.4.4.1 按表 4 分取铁、铜、铅、镍、钴标准溶液,依次置于 5 个 50 mL 容量瓶中,加入盐酸(5.3.2.1)4 mL、氯化锰溶液(5.3.2.3)21 mL,用水稀释至刻度,混匀。

表 4

标准溶液名称	分取溶液体积, mL				
铁	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00
铜、铅	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
镍、钴	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00

5.3.4.4.2 以 0 μg 溶液调零,按试料相同条件测量溶液(5.3.4.4.1)的吸光度。以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,分别绘制铁、铜、铅、镍、钴的工作曲线。

5.3.5 分析结果的计算

按下式计算铁、铜、铅、镍、钴的百分含量。

$$\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Ni} \text{ 或 } \text{Co})\% = \frac{m_1}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的铁(铜、铅、镍或钴)量, μg ;

m ——试料的质量, g。

5.3.6 允许差

分析结果的差值应不大于表 5 所列允许差。

表 5

元素	含量,%	允许差,%
铁	0.010~0.030	0.003
	>0.030~0.060	0.004
	>0.060~0.10	0.006
铜	0.000 5~0.001 0	0.000 2
	>0.001 0~0.002 0	0.000 3
	>0.002 0~0.005 0	0.000 5
	>0.005 0~0.010	0.001
铅、镍、钴	0.000 5~0.002 0	0.000 3
	>0.002 0~0.005 0	0.000 5
	>0.005 0~0.020	0.001

5.3.7 仪器工作条件(供参考)

使用岛津 AA-670 型原子吸收分光光度计的工作条件,见表 6。

表 6

元素	波长,nm	灯电流,mA	光谱通带,nm	燃烧器高度,mm	空气流量,L/min	乙炔流量,L/min
Fe	248.3	8	0.2	6	8	2.0
Cu	324.8	3	0.5	6	8	1.8
Pb	217.0(283.3)	7(5)	0.3(1.0)	6(6)	8(8)	1.8(2.0)
Ni	232.0	4	0.15	6	8	1.7
Co	240.7	6	0.2	6	8	2.2

5.4 铁的测定【第二方法】磺基水杨酸光度法

5.4.1 方法提要

试料用盐酸-过氧化氢溶解,铁(Ⅲ)与磺基水杨酸在氨性介质中生成黄色络合物,此络合物十分稳定,于分光光度计波长 420 nm 处测量其吸光度。锰(Ⅱ)在氨性溶液中易被氧化成二氧化锰棕色沉淀影响测定,加入盐酸羟胺防止锰(Ⅱ)氧化,消除锰的干扰。

测定范围 0.005~0.1%。

5.4.2 试剂配制

5.4.2.1 盐酸 1+1。

5.4.2.2 过氧化氢 30%。

5.4.2.3 氨水 1+1。

5.4.2.4 磺基水杨酸溶液 200 g/L。

5.4.2.5 盐酸羟胺溶液 100 g/L,使用时配制。

5.4.2.6 铁标准贮存溶液 称取>99.9%的金属铁 0.100 0 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 1+1 硝酸 20 mL,加热溶解,煮沸驱除氮氧化物,取下,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铁 100 μg。

5.4.2.7 铁标准溶液 移取铁标准贮存溶液(5.4.2.6)25 mL 置于 250 mL 容量瓶中,加入 1+1 硝酸 5 mL,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铁 10 μg。

5.4.3 分析步骤

5.4.3.1 试料

称取试料 1.000 g。

5.4.3.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4.3.3 测定

QB 2106—95

5.4.3.3.1 将试料(5.4.3.1)置于 125 mL 三角烧杯中,加入盐酸(5.4.2.1)10 mL,加热溶解,分次滴加过氧化氢(5.4.2.2)10 滴,加热蒸发至 2 mL 左右,加水 20 mL,溶解盐类,冷却后,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,静置。

5.4.3.3.2 分取试液(5.4.3.3.1)10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入盐酸羟胺(5.4.2.5)5 mL,磺基水杨酸溶液(5.4.2.4)5 mL,用氨水(5.4.2.3)中和至溶液由紫红色转变成黄色,并过量 4 mL,用水稀释至刻度,混匀。

5.4.3.3.3 将部分溶液(5.4.3.3.2)移入 2 cm 比色皿中,以空白溶液为参比,于分光光度计波长 420 nm 处测量吸光度。

5.4.3.4 工作曲线绘制

5.4.3.4.1 分取铁标准溶液(5.4.2.7)0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,用水稀释至 20 mL 左右,以下按 5.4.3.3.2~5.4.3.3.3 操作。测量吸光度时,以 0 μ g 溶液作参比。以铁量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5.4.4 分析结果的计算

按下式计算铁的百分含量。

$$\text{Fe}(\%) = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times V_1}{m \times V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的铁量, μ g;

m ——试料的质量, g;

V_1 ——试液总体积, mL;

V_2 ——分取试液体积, mL。

5.4.5 允许差

分析结果的差值应不大于表 7 所列允许差。

表 7

铁含量, %	允许差, %
0.010~0.030	0.003
>0.030~0.060	0.004
>0.060~0.10	0.006

5.5 铜的测定【第二方法】硫氰酸钾极谱法

5.5.1 方法提要

铜(II)在 0.2 mol/L 硫酸-0.4 g/L 硫氰酸钾介质中,示波极谱仪上产生一吸附波,峰电位在 -0.45 伏处,峰高稳定,铜的浓度在 0~100 μ g/25 mL 范围内,电流与浓度之间有良好的线性关系。用盐酸羟胺还原铁(III)、钼(IV)和氧。铅含量大于 0.05% 的试料,加入氯化铈共沉淀铅,消除干扰。大于 0.5 g 的二氧化锰将使结果偏低,因此必须控制试料重量。

测定范围 0.000 5~0.01%

5.5.2 试剂配制

5.5.2.1 盐酸 1+1。

5.5.2.2 过氧化氢 30%。

5.5.2.3 硫酸 2.5 mol/L。

5.5.2.4 盐酸羟胺溶液 100 g/L。

5.5.2.5 硫氰酸钾溶液 10 g/L。

5.5.2.6 氯化铈溶液 5 mgSr/mL 称取氯化铈 7.7 g,加水溶解,稀释至 500 mL。

5.5.2.7 铜标准贮存溶液 称取 >99.9% 的金属铜 1.000 g,置于 200 mL 烧杯中,加入 1+1 硝酸 20 mL,加热溶解,加 1+1 硫酸 5 mL,加热蒸发至冒三氧化硫白烟。冷却,加水 50 mL 溶解盐类,移入

1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铜 1 mg。

5.5.2.8 铜标准溶液 移取铜标准贮存溶液(5.5.2.7)10.00 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,加 1+1 硫酸 2 mL,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铜 10 μ g。

5.5.3 仪器

示波极谱仪 滴汞电极为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为工作电极。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 试料

称取试料 0.500 g。

5.5.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4.3 测定

5.5.4.3.1 将试料(5.5.4.1)置于 50 mL 烧杯中,加入盐酸(5.5.2.1)10 mL,加热数分钟后,分次滴加过氧化氢(5.5.2.2)5 滴,加热至溶解,并蒸发至干,取下。加硫酸(5.5.2.3)2 mL,盐酸羟胺溶液(5.5.2.4)2 mL,用水洗净杯壁,加热溶解盐类,继续加热至溶液微沸,使铁(Ⅲ)还原,取下,冷却移入 25 mL 容量瓶中。

5.5.4.3.2 铅含量大于 0.05%的试料,加氯化锶溶液(5.5.2.6)1 mL。

5.5.4.3.3 加硫氰酸钾溶液(5.5.2.5)1 mL,用水稀释至刻度混匀。

5.5.4.3.4 倒出部分溶液(5.5.4.3.3)于电解池中,在示波极谱仪上于起始电位-0.15 V 处作图,测量其导数波峰高。

5.5.4.4 工作曲线绘制

分取铜标准溶液(5.5.2.8)0.00、1.00、2.00、3.00、5.00 mL,置于一系列 25 mL 容量瓶中,加硫酸(5.5.2.3)2 mL、盐酸羟胺溶液(5.5.2.4)2 mL、硫氰酸钾溶液(5.5.2.5)1 mL,用水稀释至刻度,混匀。与试料同时作图测量峰高,以铜量为横坐标,峰高为纵坐标绘制工作曲线。

5.5.5 分析结果的计算

按下式计算铜的百分含量。

$$\text{Cu}(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的铜量, μ g;

m_0 ——自工作曲线查得空白试料的铜量, μ g;

m ——试料的质量, g。

5.5.6 允许差

分析结果的差值应不大于表 8 所列允许差。

表 8

铜含量, %	允许差, %
0.000 5~0.001 0	0.000 2
>0.001 0~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.010 0	0.001

5.6 铅的测定【第二方法】碘化钾极谱法

5.6.1 方法提要

铅在 5%(V/V)盐酸-15 g/L 酒石酸-5 g/L 碘化钾底液中,在单扫描示波极谱仪上产生一个灵敏的吸附波,峰电位在-0.5 V 处,铅浓度在 0.05~3 μ g/mL 范围内与峰电流成正比。锑、钨、钼等被酒石酸络合不干扰,铁(Ⅲ)可被抗坏血酸还原至铁(Ⅱ)消除干扰。

QB 2106—95

测定范围 0.000 5~0.02%

5.6.2 试剂配制

5.6.2.1 盐酸 1+1。

5.6.2.2 过氧化氢 30%。

5.6.2.3 酒石酸溶液 150 g/L。

5.6.2.4 抗坏血酸溶液 20 g/L。

5.6.2.5 碘化钾溶液 50 g/L。

5.6.2.6 铅贮存溶液 称取>99.9%的金属铅 1.000 g,置于 150 mL 烧杯中,加入硝酸 10 mL,加热溶解,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铅 1 mg。

5.6.2.7 铅标准溶液 移取铅贮存溶液(5.6.2.6)20.00 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铅 20 μg。

5.6.3 仪器

示波极谱仪 滴汞电极为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为工作电极。

5.6.4 分析步骤

5.6.4.1 试料

称取试料 0.500 g。

5.6.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.6.4.3 测定

5.6.4.3.1 将试料(5.6.4.1)置于 50 mL 烧杯中,加入盐酸(5.6.2.1)10 mL,加热数分钟后,分次滴加过氧化氢(5.6.2.2)5 滴,加热至试料溶解,并蒸发至干,取下。

5.6.4.3.2 加盐酸(5.6.2.1)2.5 mL,用水洗净杯壁,温热溶解盐类,冷却。加酒石酸溶液(5.6.2.3)2.5 mL,抗坏血酸溶液(5.6.2.4)1 mL,混匀。加碘化钾溶液(5.6.2.5)2.5 mL,移入 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.6.4.3.3 倒出部分溶液(5.6.4.3.2)于电解池中,在示波极谱仪上于起始电位-0.30 V 处作图,测量其导数波峰高。

5.6.4.4 工作曲线绘制

分取铅标准溶液(5.6.2.7)0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL,置于一系列 50 mL 烧杯中,加热蒸发至干。以下按 5.6.4.3.2 和 5.6.4.3.3 操作。以铅量为横坐标、峰高为纵坐标绘制工作曲线。

5.6.5 分析结果的计算

按下式计算铅的百分含量。

$$\text{Pb}(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的铅量,μg;

m_0 ——自工作曲线查得空白试料的铅量,μg;

m ——试料的质量,g。

5.6.6 允许差

分析结果的差值应不大于表 9 所列允许差。

表 9

铅含量, %	允许差, %
0.000 5~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.020	0.001

5.7 镍的测定【第二方法】丁二肟极谱法

5.7.1 方法提要

镍在 pH 5.4~5.7 的盐酸-氯化铵-六次甲基四胺-丁二肟-酒石酸体系中,镍与丁二肟的络合物在示波极谱仪上产生催化波,峰电位在-0.85 V 附近,波形良好,镍的浓度在 0.5~30 $\mu\text{g}/50\text{ mL}$ 范围内,导数波高与浓度有良好的线性关系。

用酒石酸掩蔽铁,防止生成氢氧化铁沉淀;钴(Ⅱ)与丁二肟的络合物,在镍波之后产生催化波,对测定有干扰,用钴试剂掩蔽消除。

在本测定条件下,50 mL 被测试液允许下列量(mg)的杂质存在:锰(80)、铁(25)、铅、锌(5)、铜、镉、砷、锑、铋、钡、铬和二氧化钛(1)、钴(0.05)。

测定范围 0.001~0.01 %

5.7.2 试剂配制

5.7.2.1 盐酸 1+1。

5.7.2.2 过氧化氢 30%。

5.7.2.3 氯化铵-三氯化铁溶液 氯化铵 25 g 溶于少量水中,加入盐酸(5.7.2.1)3 mL,三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.4 g,溶解后用水稀释至 100 mL,混匀。

5.7.2.4 氨水 1+1。

5.7.2.5 钴试剂溶液(0.5 g/L) 称取 4-[(5 氯-2-吡啶) 偶氮]-1,3-二氨基苯 0.10 g,置于 250 mL 干烧杯中,加无水乙醇 200 mL 溶解,移入干棕色瓶中贮存。

5.7.2.6 酒石酸钠-盐酸溶液 酒石酸钠 10 g 溶于水,加入盐酸 25 mL 用水稀释至 100 mL,混匀。

5.7.2.7 六次甲基四胺溶液 400 g/L。

5.7.2.8 丁二肟溶液 10 g/L 乙醇溶液。

5.7.2.9 镍贮存溶液 称取 99.95% 的金属镍 1.000 g,置于 125 mL 三角烧杯中,加入 1+1 硝酸 20 mL,加热溶解,并蒸干,加入盐酸 5 mL,蒸发至近干,加盐酸 10 mL,水 20 mL,溶解盐类,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含镍 1 mg。

5.7.2.10 镍标准溶液 分取镍贮存溶液(5.7.2.9)10.00 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含镍 10 μg 。

5.7.3 仪器

示波极谱仪 滴汞电极为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为工作电极。

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 试料

称取试料 1.000 g。

5.7.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.7.4.3 测定

5.7.4.3.1 将试料(5.7.4.1)置于 125 mL 三角烧杯中,加入盐酸(5.7.2.1)10 mL,加热溶解。分次滴加过氧化氢(5.7.2.2)10 滴,蒸发至近干。加入盐酸(5.7.2.1)1 mL,水 10 mL,加热溶解可溶性盐类,冷却后移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.7.4.3.2 分取试液(5.7.4.3.1)5~10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加水 10 mL,加氯化铵-三氯化铁溶

QB 2106—95

液(5.7.2.5)5 mL,用氨水(5.7.2.4)中和至刚析出氢氧化铁沉淀,并过量1滴。加入钴试剂溶液(5.7.2.5)1 mL,混匀,放置3~5 min。加酒石酸钠-盐酸溶液(5.7.2.6)1.0 mL,摇动使沉淀溶解,加入六次甲基四胺溶液(5.7.2.7)5 mL,丁二肟溶液(5.7.2.8)1.5 mL,用水稀释至刻度,混匀。放置10 min。

5.7.4.3.3 取部分溶液(5.7.4.3.2)于电解池中,在示波极谱仪上于起始电位-0.65 V处作图,测量其导数波峰高。

5.7.4.4 工作曲线绘制

分取镍标准溶液(5.7.2.10)0.00、0.50、1.00、2.00 mL,置于一系列50 mL容量瓶中。以下按5.7.4.3.2和5.7.4.3.3操作。以镍量为横坐标、峰高为纵坐标绘制工作曲线。

5.7.5 分析结果的计算

按下式计算镍的百分含量。

$$\text{Ni}(\%) = \frac{(m_1 - m_0)V_1}{m \times V_2 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的镍量, μg ;

m_0 ——自工作曲线查得空白试料的镍量, μg ;

m ——试料的质量, g;

V_1 ——试液总体积, mL;

V_2 ——分取试液体积, mL。

5.7.6 允许差

分析结果的差值应不大于表10所列允许差。

表 10

镍含量, %	允许差, %
0.000 5~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.020	0.001

5.8 钴的测定【第二方法】钴试剂光度法

5.8.1 方法提要

试料用盐酸-过氧化氢分解,钴试剂与钴在 pH5 乙酸钠溶液中形成 1:2 红色络合物,用盐酸酸化后,呈现稳定的酒红色,于分光光度计波长 570 nm 处测量其吸光度。钴 0~10 $\mu\text{g}/50\text{ mL}$ 范围内符合比耳定律。

铁、铜、镍也与钴试剂生成有色络合物,但当有氟化铵存在和沸水浴加热的条件下,20 mg 铁、2 mg 镍和 0.3 mg 铜不影响测定。

测定范围 0.000 5~0.01%

5.8.2 试剂配制

5.8.2.1 盐酸 1+1。

5.8.2.2 过氧化氢 30%。

5.8.2.3 氟化铵溶液 100 g/L。

5.8.2.4 乙酸钠溶液(500 g/L)称取 500 g 结晶乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)加热溶于 500 mL 水中,过滤后用水稀释至 1 000 mL。

5.8.2.5 钴试剂溶液(0.5 g/L)称取 4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯(钴试剂)0.10 g 置于 250 mL 干燥的烧杯中,加无水乙醇 200 mL,搅拌使之溶解,移入干燥的棕色瓶中贮存。

5.8.2.6 钴标准贮存溶液 称取>99.95%的金属钴 0.100 0 g,置于 125 mL 三角烧杯中,加入 1+1 硝酸 10 mL,盖表面皿,加热溶解后,加 1+1 硫酸 10 mL,加热至冒白烟,冷却,用水洗表面皿和杯壁,继

续加热至冒浓白烟 5~8 min,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含钴 100 μg 。

5.8.2.7 钴标准溶液 分取钴标准贮存溶液(5.8.2.6)10.00 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含钴 1 μg 。

5.8.3 分析步骤

5.8.3.1 试料

称取试料 0.500 g。

5.8.3.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.8.3.3 测定

5.8.3.3.1 将试料(5.8.3.1)置于 125 mL 三角烧杯中,加入盐酸(5.8.2.1)10 mL,加热溶解,分次滴加过氧化氢(5.8.2.2)10 滴,加热蒸发至干。取下,加盐酸(5.8.2.1)6 滴,水 10 mL,加热使可溶性盐类溶解,冷却至室温。移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.8.3.3.2 分取试液(5.8.3.3.1)10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入盐酸(5.8.2.1)5 滴,氟化铵溶液(5.8.2.3)1 mL 和乙酸钠溶液(5.8.2.4)3 mL,混匀,加钴试剂(5.8.2.5)1.00 mL,摇匀。将容量瓶放入沸水浴加热 5 min,取出,在不断摇动下,立即加入盐酸(5.8.2.1)15 mL,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

5.8.3.3.3 将部分溶液(5.8.3.3.2)移入 2 cm 比色皿中,以空白溶液为参比,于分光光度计波长 570 nm 处测量吸光度。

5.8.3.4 工作曲线绘制

分取 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 钴标准溶液(5.8.2.7)于一系列 50 mL 容量瓶中,稀释至 10 mL。以下按(5.8.3.3.2)和(5.8.3.3.3)操作。测量吸光度时,以 0.00 μg 溶液作参比,以钴量为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.8.4 分析结果的计算

按下式计算钴的百分含量。

$$\text{Co}(\%) = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times V_1}{m \times V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的钴量, μg ;

m ——试料的质量, g;

V_1 ——试液总体积, mL;

V_2 ——分取试液体积, mL。

5.8.5 允许差

分析结果的差值应不大于表 11 所列允许差。

表 11

钴含量, %	允许差, %
0.000 5~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.010	0.001

5.9 pH 值的测定

5.9.1 方法提要

将试料放入水中搅拌,用酸度计测定澄清液的 pH 值。

5.9.2 仪器

5.9.2.1 酸度计 精度为 0.1pH 单位,附有玻璃电极和甘汞电极。

5.9.3 分析步骤

5.9.3.1 试料

称取试料 10.0 g。

5.9.3.2 测定

5.9.3.2.1 按酸度计说明书的规定,用 pH 值为 4~9 的标准缓冲溶液校正酸度计(5.9.2.1)。

5.9.3.2.2 将试料(5.9.3.1)置于 150 mL 烧杯中,加入煮沸后已冷却的水 100 mL,搅拌 10 min,放置澄清。用酸度计(5.9.2.1)测定 pH 值,以 25℃ 为基准。

5.9.4 允许差

分析结果的差值应不大于表 12 所列允许差。

表 12

pH 值	允许差
4.5~7.5	0.3

5.10 颗粒度的测定

5.10.1 方法提要

将试料用 100 目和 200 目标准筛筛选,分别称量筛余物,计算出大于 100 目和小于 200 目颗粒的含量。

5.10.2 仪器

标准筛 100 目(149 μm),200 目(74 μm)。

5.10.3 分析步骤

5.10.3.1 试料

称取试料 10.0 g。

5.10.3.2 测定

5.10.3.2.1 将 100 目筛紧密叠合在 200 目筛上,然后放在白瓷盘上。将试料(5.10.3.1)置于 100 目筛上。

5.10.3.2.2 用自来水缓缓冲洗试料,同时用笔轻轻刷扫,直至 100 目筛的洗出液中无黑色颗粒为止。冲洗物必须全部流入 200 目筛内。

5.10.3.2.3 取下 100 目筛,用自来水缓缓冲洗和冲刷 200 目筛上物,直至洗出液无黑色颗粒为止。

5.10.3.2.4 将 100 目筛、200 目筛和筛上物一起放入 105~110℃ 的干燥箱内干燥。取出冷却,分别用毛笔扫出筛余物于称量瓶中,称量。

5.10.4 分析结果的计算

按下式计算颗粒度的百分含量。

不通过 100 目筛的颗粒度(%) = $\frac{m_1}{m} \times 100$ (9)

通过 200 目筛的颗粒度(%) = $\frac{m - (m_1 + m_2)}{m} \times 100$ (10)

式中: m_1 ——100 目筛上余物的质量,g;

m_2 ——200 目筛上余物质量,g;

m ——试料的质量,g。

5.10.5 允许差

分析结果的差值应不大于表 13 所列允许差。

表 13

颗粒度, %	允许差, %
不通过 100 目 0.4~4.0	0.10
通过 200 目 80~100	0.50

5.11 硫酸根的测定 硫酸钡重量法

5.11.1 方法提要

试料以盐酸和过氧化氢分解,过滤,滤液中加入氯化钡,与硫酸根反应生成硫酸钡沉淀,过滤,灼烧,称量,求出硫酸根含量。

5.11.2 试剂配制

5.11.2.1 盐酸 1+1。

5.11.2.2 过氧化氢 30%。

5.11.2.3 氯化钡溶液 100 g/L BaCl₂ 50 g 溶于水 400 mL,过滤,滤液稀释至 500 mL,混匀。

5.11.2.4 硝酸银溶液 5 g/L。

5.11.3 分析步骤

5.11.3.1 试料

称取试料 2.000 g。

5.11.3.2 测定

将试料(5.11.3.1)置于 200 mL 烧杯中,加入盐酸(5.11.2.1)20 mL,盖上表面皿,加热溶解。滴加过氧化氢 10 滴,继续加热溶解,并蒸发至近干,取下。加入盐酸(5.11.2.1)4 mL,加水 20 mL,加热溶解盐类。用致密定性滤纸过滤,温水洗涤烧杯 3 次,洗涤滤纸和残渣 5~6 次,滤液和洗液收集于 400 mL 烧杯中。

加水至约 200 mL,搅拌,加热煮沸,边搅拌边加入氯化钡溶液(5.11.2.3)10 mL,微沸数分钟,在水浴上保温(70~90℃)30 min(或在室温下静置 4 h 以上)。

用致密定量滤纸过滤,用水将沉淀移入滤纸中,用水洗涤至洗液用硝酸银溶液(5.11.2.4)检查无白色混浊出现。

沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,加热干燥和灰化,在 800~850℃中灼烧 30 min 取出,移入干燥器中,冷却至室温后称量,准确至 0.1 mg。

重复灼烧、冷却、称量直至恒重。

5.11.4 分析结果的计算

按下式计算硫酸根的百分含量。

$$\text{SO}_4^{2-}(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 0.4116 \times 100 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: m_1 ——灼烧后瓷坩埚和沉淀的质量, g;

m_0 ——瓷坩埚的质量, g;

m ——试料的质量, g;

0.4116——硫酸钡换算成硫酸根的换算因素。

5.11.5 允许差

分析结果的差值应不大于表 14 所列允许差。

表 14

SO ₄ ²⁻ , %	允许差, %
0.8~2.0	0.10

5.12 铵的测定

5.12.1 方法提要

试料用氯化钾溶液浸取铵离子,铵离子与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物,在分光光度计波长 400 nm 处测量吸光度。

测定范围 0.002~0.2%

5.12.2 试剂配制

5.12.2.1 无氨水 刚接收的离子交换水。或每升蒸馏水中加 50 g/L 氢氧化钠溶液 25 mL,煮沸 1 h。使用前检查是否有铵离子存在,取水 10 mL 置于 10 mL 比色管中,加纳氏试剂 0.2 mL,10 min 后溶液不变色为合格。

5.12.2.2 氯化钾溶液(10 g/L) 氯化钾 10 g,用无氨水溶解,并稀释至 1 000 mL,混匀。

5.12.2.3 酒石酸钾钠溶液(300 g/L) 酒石酸钾钠 30 g 溶于无氨水中,并稀释至 100 mL 混匀。

5.12.2.4 纳氏试剂 碘化钾 5 g 溶于无氨水 5 mL 中。另将氯化汞 2.5 g 溶于 15 mL 刚煮沸过的无氨水中。将热的氯化汞溶液在搅拌下慢慢注入碘化钾溶液中,直至生成的红色沉淀不再溶解为止。用玻璃棉过滤,在滤液中加入 500 g/L 的氢氧化钾 30 mL 和氯化汞溶液 0.5 mL,用无氨水稀释至 100 mL,保存于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧,低温暗处保存,有效期一个月。

5.12.2.5 铵标准溶液 称取预先于 105℃ 干燥至恒重的氯化铵 0.297 g,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铵 100 μg。

5.12.3 分析步骤

5.12.3.1 试料

称取试料 10.00 g。

5.12.3.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.12.3.3 测定

5.12.3.3.1 将试料(5.12.3.1)置于 200 mL 烧杯中,加氯化钾溶液(5.12.2.2)100.0 mL,搅拌 25 min。干过滤,滤液用 50 mL 比色管收集(前 10 mL 溶液洗涤比色管后弃去)至刻度。

5.12.3.3.2 加酒石酸钾钠溶液(5.12.2.3)1 mL,纳氏试剂(5.12.2.4)1.0 mL 混匀。在放置 10~40 min 内,在分光光度计波长 400 nm(或 450 nm)处,以空白溶液作参比,用 3 cm 比色皿,测量吸光度。

5.12.3.4 工作曲线绘制

分取 0.00、0.20、0.40、0.80、1.00 mL 铵标准溶液(5.12.2.5),置于一系列 50 mL 比色管中,用氯化钾溶液(5.12.2.2)稀释至刻度。以下按 5.12.3.3.2 操作。测量吸光度时用 0 μg 溶液作参比。

5.12.4 分析结果的计算

按下式计算铵的百分含量。

$$\text{NH}_4^+(\%) = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times V_1}{m \times V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中: m_1 ——自工作曲线查得试料的铵量,μg;

m ——试料的质量,g;

V_1 ——试液总体积,mL;

V_2 ——收集滤液体积,mL。

5.12.5 允许差

分析结果的差值应不大于表 15 所列允许差。

表 15

NH_4^+ , %	允许差, %
0.002~0.006	0.001
0.007~0.02	0.002

5.13 试样电池电性能参考值

5.13.1 试样电池电性能的技术要求见附录 A(参考件)。

5.13.2 试样电池电性能的试验方法见附录 B(参考件)。

6 检验规则

6.1 电解二氧化锰产品应分批由制造厂的质量检验部门按照本标准规定的检验方法进行出厂检验,并填写质量证明书。

6.2 需方可对所有收到的产品按本标准的规定进行质量验收。

6.3 抽样方法 从每批电解二氧化锰产品中按 2~5% 包装袋抽样(不少于 2 袋)每袋抽取 1.0 kg, 仔细混匀, 用四分法缩分到 2 kg 以上, 装入清洁、干燥的塑料袋中, 封好袋口, 注明生产厂名、产品名称、批号(或生产日期)和抽样日期, 交检验部门检验。

6.4 如检验结果有不符合本标准规定的技术要求时, 则应在该批产品中重新自两倍量的包装袋中抽样复验, 复验后若有一项或一项以上技术要求不合格, 则该批产品判定为不合格品。

6.5 当供需双方对产品质量发生异议时, 双方共同抽样送交有关质量检测机构进行仲裁分析。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 电解二氧化锰用塑料袋外加编织袋包装。装袋应丰实, 封口要牢固。

7.2 包装袋上应标有清楚的标志, 其内容包括:

- 制造厂名;
- 产品名称;
- 质量等级;
- 生产日期或生产批号;
- 净重;
- 防潮、防破损;
- 标准编号。

7.3 每批产品都应有质量证明书, 其内容包括:

- 制造厂名;
- 产品名称;
- 生产日期或批号;
- 本标准中规定的各项技术要求的检验结果和质量等级;
- 质量检验部门的印记;
- 本标准编号。

7.4 电池用电解二氧化锰在贮存及运输中应注意防潮, 防火, 防破损。

QB 2106—95

附 录 A
试样电池电性能的技术要求
(参 考 件)

本附录适用于普通型电池用电解二氧化锰,试验电池为 R20(铵型糊式)。

A1 试样电池电性能的技术要求应符合表 A1 规定。

表 A1

项目名称		普通型	
		A 级,B 级	C 级
1 开路电压,V	\geq	1.68	1.66
2 放电时间(终止电压 0.90 V)			
2.1 2 Ω ,连续放电,min	\geq	170	160
2.2 3.9 Ω ,连续放电,min	\geq	400	360
2.3 39 Ω ,每周 6 天,每天 30 分钟放电,min	\geq	730	690

A2 试样电池电性能试验方法按附录 B(参考件)操作。

附 录 B
试样电池电性能试验方法
(参 考 件)

本附录适用于普通型电池用电解二氧化锰。

B1 引用标准

HG 2323 工业氯化锌
GB 2946 氯化铵
GB 3610 电池锌饼
GB 3781.1 乙炔炭黑技术条件
GB 8897 原电池总则
ZBE 43001 电池封口剂
ZBK 82001 电池用碳棒

B2 试剂和材料

B2.1 锌筒 用锌饼(GB 3610)冲制成壁厚不小于 0.35 mm,内径为 31.5 mm 的锌筒,使用前经除油处理。

B2.2 碳棒(ZBK 82001)R20 铵型。

B2.3 氯化锌溶液(密度 1.210 g/cm³ 和 1.161 g/cm³) 将氯化锌(HG 2323Ⅱ型一等品)400 g 溶于蒸馏水中稀释至 1 000 mL,用金属锌净化处理除去重金属。用蒸馏水稀释密度分别为 1.210 g/cm³ 和 1.161 g/cm³ 浓度的溶液。

B2.4 氯化铵(GB 2946 工业一级) 如有结块,用瓷研钵研成粉状。

B2.5 内电解液 氯化铵(B2.4)350 g 溶于密度 1.210 g/cm³ 的氯化锌溶液(B2.3)1 000 mL 中。用金属锌净化。

B2.6 外电液 氯化铵(B2.4)320 g 和氯化汞(分析纯)0.5 g 溶于密度 1.161 g/cm³ 氯化锌溶液(B2.3)1 000 mL 中。

B2.7 电糊 将精白面粉 150 g 加入外电液(B2.6)1 000 mL 中,搅拌均匀,加入玉米淀粉 150 g,继续搅拌直至无颗粒。

B2.8 乙炔黑(GB 3781.1)。

B2.9 电池封口剂(ZBE 43001 20 号)。

B3 仪器

B3.1 负载电阻 应符合 GB 8897 中 8.2.3 条要求。

B3.2 电压表 应符合 GB 8897 中 8.2.6 条要求。

B4 试样电池制作

B4.1 正极粉配制 将试料 880 g、乙炔黑(B2.8)120 g 和氯化铵(B2.4)160 g 置于小塑料圆盆中,搅拌 10 min。

按每 100 g 混合干粉,加入内电液(B2.5)30~40 mL(根据环境湿度增减),搅拌 5 min。

B4.2 正极制作

用正极粉(B4.1)以手工打芯机冲压成直径 $27^{+2.0}_{-0.0}$ mm、高度 $40^{+0.5}_{-0.0}$ mm、重量 49.5~50.5 g 的圆柱体,插碳棒(B2.2)。包棉纸,再用已在水中煮过的白棉线均匀地捆扎 18~20 圈。

B4.3 糊化工艺 将绝缘底片放入锌筒(B2.1)中,注入适量电糊,放入正极(B4.2)。此时电糊应高出电芯 1~2 mm,否则补加或吸出电糊,放置 10~12 min 吸浆。补加或吸出电糊使其与电芯相平,用塑料固定环固定正极,使其与锌筒同芯。在 68~70℃ 中加热糊化 100~120 s。自然冷却。

B4.4 电池的封装 取出塑料固定环,加纸盖片(注意保留空气室),将加热熔解的电池封口剂(B2.9)乘热注入锌筒,封口层控制在约 2 mm。用喷灯加热锌筒、碳棒和封口剂连接处。冷却后,在碳棒顶部加 R20 铜帽,并加压使其固定在碳棒上。

B4.5 试样电池制作(B4.2~B4.4)必须在 4 h 内完成。

B5 电性能测量

B5.1 电性能测量的试样电池,应先将电池在标准环境下存放 12 h 以上。每个项目测量 4 个电池,测得数据取平均值。如果平均值达不到技术要求,进行复检。

B5.2 放电条件 应符合 GB 8897 中 8.2 条要求。

B5.3 开路电压 试样电池制成后 3~5 天测量。

B5.4 放电时间 终止电压 0.90 V。试样电池制成后 3~5 天开始测量。

B5.5 放电制式

2 Ω 连续放电;

3.9 Ω 连续放电;

3.9 Ω 间歇放电,每周 6 天,每天 30 min。

附加说明:

本标准由中国轻工总会质量标准部提出。

本标准由全国原电池标准化中心归口。

QB 2106—95

本标准由中国轻工总会化学电源科学研究所、湘潭电化厂、上海电池厂、张家口电池厂和广州电池厂共同负责起草。

本标准主要起草人：王尔贤 李同庆 钱素青 史玉春 吴培辉。

本标准等效采用 JISK 1467—1984《电解二氧化锰》。

自本标准实施之日起，原轻工业部批准发布的行业标准 ZBG 13001—86《电池用电解二氧化锰》作废。