ICS 77.120.99

CCS H 14

中华人民共和国工业和信息化部 发布

20××-××-××实施

20××-××-××发布

富锂锰基正极材料化学分析方法

第6部分：硫酸根含量的测定

离子色谱法

Methods for chemical analysis of Lithium-riched manganese cathode material—

Part 6：Determination of sulfate content—

Ion chromatography

（预审稿）

YS/T XXXX.1—20XX

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

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。

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。本文件是YS/T XXXX《富锂锰基正极材料化学分析方法》的第6部分。

YS/T XXXX《富锂锰基正极材料化学分析方法》分为以下部分：

——第1部分：锰含量的测定 电位滴定法

——第2部分：钴含量的测定 电位滴定法

——第3部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法

——第4部分：锂、镍、钴、钠、钾、铜、钙、铁、锌、硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法

——第6部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法

本文件为第6部分。

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：青岛海关技术中心、青岛盛瀚色谱技术有限公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、天齐锂业股份有限公司、瑞士万通中国有限公司、深圳清华大学研究院、国合通用测试评价认证股份公司、江西汉尧富锂科技有限公司、江西理工大学、天津盟固利新材料公司、广西壮族自治区分析测试研究中心。

本文件主要起草人：崔鹤、岳春雷、尹秀贞、张锦梅、周航、李长东、巩勤学、邓红云、何霞、刘玉秀、宋炳信、陈建军、田勇、赵艳、韦潮南、张骞、凌仕刚、黄一帆。

引 言

富锂锰基正极材料具有能量密度高、材料来源丰富、生产成本低、环境友好等诸多优点，是目前锂电池产业的研究热点和发展方向之一，具有巨大的发展潜力和应用前景。富锂锰基正极材料的电化学性能与其化学成分的组成和结构之间有着密切关系。虽然2018年1月1日发布实施了行业标准YS/T1030-2017《富锂锰基正极材料》，目前仍缺乏与之相配套的分析方法标准。因此，急需建立一套针对富锂锰基正极材料化学成分的分析方法标准。

本标准拟由6部分组成：

——第1部分：锰含量的测定 电位滴定法

——第2部分：钴含量的测定 电位滴定法

——第3部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法

——第4部分：锂、镍、钴、钠、钾、铜、钙、铁、锌、硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法

——第6部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法

本文件为第6部分。

本文件填补了国内在富锂锰基正极材料化学成分检测领域的空白，对于控制富锂锰基正极材料的产品质量具有积极的指导意义。

富锂锰基正极材料化学分析方法

第6部分：硫酸根含量的测定

离子色谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了富锂锰基正极材料中硫酸根含量的测定方法。

本文件适用于富锂锰基正极材料中硫酸根含量的测定。测定范围：0.050%~1.00%。

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

GB/T 8170-2008 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 原理

试料经浓盐酸溶解。在盐酸介质中，将样品经氢柱过滤后进样，以氢氧化钠溶液为淋洗液，用离子色谱仪测定。根据保留时间定性，外标法定量。

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和实验室二级水。

5.1 盐酸（*ρ=*1.19 g/mL）。

5.2硫酸根标准贮存溶液（1000 μg/mL）。

5.3硫酸根标准溶液（100 μg/mL）：移取10.00 mL硫酸根标准贮存溶液（5.2）于100 mL容量瓶中，用去离子水定容至刻度，混匀。

5.4氢氧化钠淋洗液：在线发生器产生或配制。

6 仪器设备

6.1 烘箱：温度能控制在105±5℃。

6.2 离子色谱仪：带电导检测器和抑制器。

6.3 硫酸根测定推荐离子色谱条件见表1。

表1 离子色谱参考条件

|  |  |
| --- | --- |
| 色谱柱 | 选用高容量 IonPac AS11型阴离子分离柱（4 mm×250 mm）和IonPac AG11型保护柱（4 mm×50 mm），或选用性能相当的高容量阴离子交换柱 |
| 抑制器 | ASRS 4mm阴离子抑制器，或相当者 |
| 抑制电流 | 30 mA |
| 流动相 | 根据分离柱选择，以满足分离要求为准，同时主成分可被洗脱而不干扰后续分离。例如10 mmol/L 氢氧化钠溶液（5.3） |
| 柱温 | 30 ℃ |
| 进样量 | 25 µL |
| 检测器 | 电导检测器 |
| 流速 | 1.0 mL/min |

6.4 氢固相萃取柱。

7 样品

7.1 试样粒度应不大于 0.154 mm。

7.2 样分析前应在105 ℃下烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.20 g试样（5），精确至 0.0001 g 。

8.2 平行试验

平行做两份试验，试验结果取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 分析试液的准备

将试料（8.1）置于50 mL烧杯中，缓慢加入3.00 mL盐酸(5.1)，在室温下剧烈反应完成后，低温加热至溶液清亮，冷却，转移至100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀；移取上述溶液 50 mL用去离子水定容于100 mL容量瓶中，摇匀。将氢柱用10 mL去离子水活化，静置10 min，将稀释后的溶液缓慢通过氢柱，弃去前3 mL滤出液，获取后续2 mL滤出液，上机待测。

8.5工作曲线的绘制

移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 100.00 μg/mL硫酸根标准溶液（5.3），分别置于6个100 mL容量瓶中，加入100.00 μL盐酸（5.1），用去离子水定容至刻度，摇匀。

8.6测定

将工作曲线溶液从低浓度到高浓度依次注入离子色谱仪，以硫酸根含量为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。当工作曲线线性相关系数不小于0.999时，进行分析试液（8.4）的测定，减去随同试料空白实验溶液的峰面积，从工作曲线上查得相应的硫酸根含量。

9 试验数据处理

硫酸根的含量以质量分数*w*SO42-计,按公式(1)计算：

…………………（1）

式中：

*w*SO42-——试料中硫酸根的质量分数，单位为百分含量(%)；

m1——自工作曲线上查得的硫酸根含量，单位为微克 (μg)；

V0——试液总体积，单位为毫升(mL);

m0——试料的质量，单位为克(g)；

V1——分取试液的体积，单位为毫升(mL);

计算结果保留至小数点后两位有效数字。数字修约执行GB/T 8170-2008中3.2、3.3。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，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2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*SO42-/% | 0.097 | 0.23 | 0.24 | 0.63 |
| *r*/% | 0.0073 | 0.017 | 0.014 | 0.026 |

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，在表3给出的平均值范围内，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2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度原始数据详见附录A。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*SO42-/% | 0.097 | 0.23 | 0.24 | 0.63 |
| *R*/% | 0.034 | 0.057 | 0.053 | 0.082 |

11 试验报告

试验报告应包括下列内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——结果；

——观察到的异常现象；

——试验日期

**附录A**

**（资料性附录）**

**精密度试验原始数据**

精密度数据是在2020年由12家实验室对硫酸根含量的4个不同水平进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫酸根含量在重复性条件下独立测定9次。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 | *w*SO42- /% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.61 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.24 | 0.22 | 0.10 |
| 0.61 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.24 | 0.22 | 0.10 |
| 0.62 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.22 | 0.10 |
| 0.62 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| 0.61 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.61 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 2 | 0.64 | 0.24 | 0.25 | 0.10 |
| 0.62 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| 0.64 | 0.25 | 0.22 | 0.10 |
| 0.64 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.26 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.26 | 0.25 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 3 | 0.59 | 0.22 | 0.22 | 0.089 |
| 0.59 | 0.23 | 0.22 | 0.095 |
| 0.60 | 0.22 | 0.21 | 0.096 |
| 0.60 | 0.23 | 0.22 | 0.093 |
| 0.58 | 0.22 | 0.22 | 0.089 |
| 0.59 | 0.23 | 0.23 | 0.091 |
| 0.59 | 0.23 | 0.21 | 0.085 |
| 0.58 | 0.23 | 0.22 | 0.090 |
| 0.59 | 0.24 | 0.22 | 0.093 |
| 4 | 0.63 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |

表A.1 精密度试验原始数据（续）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | *w*SO42- /% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 5 | 0.63 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.11 |
| 5 | 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.64 | 0.24 | 0.22 | 0.11 |
| 0.64 | 0.24 | 0.22 | 0.11 |
| 0.64 | 0.24 | 0.22 | 0.11 |
| 6 | 0.62 | 0.21 | 0.22 | 0.10 |
| 0.63 | 0.23 | 0.21 | 0.094 |
| 0.67 | 0.22 | 0.20 | 0.090 |
| 0.66 | 0.24 | 0.21 | 0.10 |
| 0.64 | 0.23 | 0.22 | 0.10 |
| 0.67 | 0.23 | 0.21 | 0.10 |
| 0.62 | 0.23 | 0.22 | 0.094 |
| 0.67 | 0.22 | 0.22 | 0.10 |
| 0.69 | 0.21 | 0.21 | 0.10 |
| 7 | 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 0.63 | 0.24 | 0.24 | 0.11 |
| 0.62 | 0.24 | 0.24 | 0.11 |
| 0.62 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 0.62 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 0.62 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 8 | 0.62 | 0.27 | 0.25 | 0.095 |
| 0.63 | 0.27 | 0.25 | 0.10 |
| 0.63 | 0.26 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.28 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.28 | 0.24 | 0.10 |
| 0.63 | 0.27 | 0.23 | 0.10 |
| 0.62 | 0.27 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.28 | 0.25 | 0.10 |
| 0.63 | 0.26 | 0.24 | 0.092 |

表A.1 精密度试验原始数据（续）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | *w*SO42- /% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 9 | 0.65 | 0.26 | 0.25 | 0.11 |
| 0.65 | 0.26 | 0.25 | 0.11 |
| 0.65 | 0.26 | 0.26 | 0.10 |
| 0.65 | 0.26 | 0.26 | 0.10 |
| 0.66 | 0.26 | 0.25 | 0.10 |
| 0.65 | 0.27 | 0.25 | 0.10 |
| 0.65 | 0.25 | 0.25 | 0.10 |
| 0.65 | 0.27 | 0.25 | 0.10 |
| 0.65 | 0.26 | 0.25 | 0.11 |
| 10 | 0.62 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| 0.62 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 0.61 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| 0.60 | 0.25 | 0.23 | 0.10 |
| 0.61 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.61 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.61 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 0.61 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 0.62 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 11 | 0.67 | 0.21 | 0.19 | 0.060 |
| 0.64 | 0.22 | 0.20 | 0.077 |
| 0.69 | 0.23 | 0.21 | 0.065 |
| 0.69 | 0.22 | 0.20 | 0.063 |
| 0.68 | 0.23 | 0.19 | 0.070 |
| 0.69 | 0.21 | 0.20 | 0.064 |
| 0.66 | 0.23 | 0.18 | 0.072 |
| 0.67 | 0.22 | 0.18 | 0.064 |
| 0.69 | 0.21 | 0.21 | 0.078 |
| 12 | 0.60 | 0.23 | 0.21 | 0.096 |
| 0.59 | 0.23 | 0.21 | 0.096 |
| 0.60 | 0.23 | 0.20 | 0.096 |
| 0.60 | 0.23 | 0.21 | 0.096 |
| 0.60 | 0.23 | 0.21 | 0.097 |
| 0.59 | 0.23 | 0.21 | 0.097 |
| 0.60 | 0.23 | 0.20 | 0.096 |
| 0.60 | 0.23 | 0.20 | 0.096 |
| 0.60 | 0.23 | 0.20 | 0.096 |