**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**

**编制说明**

（送审稿）

**主编单位：青岛海关技术中心**

**2020年8月**

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

根据工业和信息化部办公厅《关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科[2018]73号）的文件精神，《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》行业标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，青岛海关技术中心负责起草，项目计划编号为2018-2030T-YS，项目计划完成时间为2020年12月。

**1.2主要参加单位和工作成员及所做的工作**

青岛海关技术中心于2005年12月19日成立，是一家集进出口、食品检测、企业产品型式检测、工业品检测、化工及矿产品检测、复检业务与能力验证组织业务为一体的政府检验检测机构。实验室建筑面积8余万多平方米，布局合理，设备先进。青岛海关技术中心下设食品农产品检测中心、工业品检测中心、化工矿产品检测中心3个中心。共有各类专业检测实验室25个，包括18个国家级重点检测实验室和5个区域性重点实验室。

本文件的起草单位：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。

其中青岛海关技术中心负责样品的收集和分发，完成了分析方法研究工作，撰写了标准文稿、编制说明和研究报告。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对研究报告中条件实验进行了验证，并提供了实验样本的精密度数据。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提供了实验样本的精密度数据，并对标准文稿等提出了相应的修改意见。

**1.3主要工作过程**

青岛海关技术中心在接到标准指定任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

**1.3.1 起草阶段**

（1）2018年7月，接到《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第二批行业标准修订计划的通知》（工信厅科）。

（2）2018年7月25-27日，在哈尔滨有色金属标准工作会议上，形成《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》标准任务落实会会议纪要，确定了青岛海关技术为第一验证单位，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为第一验证单位，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为第二验证单位。

（3）2018年9月，我单位组织骨干技术人员成立了行业标准《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》的编制组，明确了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。

（3）2018年9月，我单位组织骨干技术人员成立了行业标准《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》的编制组，明确了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。

（4）2019年6月~11月本编制组在国内富锂锰基正极材料研发和生产的企业、机构内广泛征集试验样品，并开展了大量试验研究工作，形成试验报告和标准讨论稿。

**1.3.2征求意见阶段**

1. 编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《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》征求意见稿征询意见。
2. 2019年12月4日~6日全国有色金属标准化技术委员会在广东省深圳市组织召开了行业标准《富锂锰基正极材料化学分析方法》讨论。来自青岛海关技术中心、江西汉尧富锂科技有限公司、北矿检测技术有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东邦普循环科技有限公司等单位的30余位专家对《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》的标准讨论稿、试验报告进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。

（3）征求意见阶段，本编制组面向国内主要的锂离子电池材料生产厂家、用户、科研院所和第三方检测机构广泛征求意见。本编制组共向20家单位发送了《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》（征求意见稿）。征求意见的单位涵盖该行业内生产、销售、第三方检测机构等相关产业。收到回函的单位数为20个，回函并有建议或意见的单位数为5个，详见征求意见稿意见汇总表。征求意见范围广泛且具有代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，于2020年9月形成了《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》的送审稿。

**二、标准编制原则**

**2.1符合性：**本标准严格按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行了编制。

**2.2合理性：**反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

**2.3先进性：**本文件所涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

**三、确定标准主要内容的依据**

本文件是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

**3.1 测定范围的确定**

在确定本文件中硫酸根含量测定范围时，参考了国内现行的产品标准YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》中规定的硫酸根的含量不大于0.5%。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，同时考虑到以后新配方富锂锰基正极材料的研发和生产，故本标准的测定范围确定为0.050%~1.00%。

**3.2 测定方法的确定**

目前测定电极材料中硫酸根的方法有离子色谱法、电位滴定法、红外碳硫分析仪等。其中，电位滴定法适合测定高含量的硫酸根离子，红外碳硫分析仪测定硫酸根离子时样品前处理过程耗时较长，而离子色谱法具有检出限低，样品前处理简单的特点，因此在测定时选择了离子色谱法。

**3.3 样品溶解方法的选择**

富锂锰基可用盐酸溶解。通过试验改变盐酸用量，样品的溶解情况、硫酸根和氯离子的分离情况、测定的样品中硫酸根含量，结果见表1及图1。

表1 在样品中加入不同含量盐酸测得硫酸根含量

|  |  |
| --- | --- |
| 加入样品中的盐酸量/mL | 样品中硫酸根含量/(%) |
| 2.00 | 0.6519 |
| 3.00 | 0.6509 |
| 4.00 | 0.5856 |
| 5.00 | 0.5836 |

图1 加入不同量盐酸溶液样品所得离子色谱图

从表1测得数值来看，随着盐酸加入量的增大，氯离子对硫酸根离子的干扰增加，硫酸根离子测得值逐渐减小。图1表明，盐酸加入量越大，对硫酸根的干扰就越大，当加入盐酸量在2.00、3.00 mL时，干扰并不明显，但在盐酸加入量为5.00 mL，可以看到氯离子的峰拖尾导致氯离子和硫酸根离子分离度降低。综合考虑，最终选择加入3.00 mL盐酸进行溶解。

另外，在样品前处理时，需要将溶解好的样品进行一定倍数的稀释。选择稀释样品的原因如下：一是为了降低氯离子对硫酸根测定的影响，二是避免样品中硫酸根含量过高，超出该方法的测定范围。在本实验中，均将样品稀释2倍后进行测定。在选择样品稀释倍数时，可根据样品中硫酸根含量调整。

**3.4 测定条件的选择**

本文件将盛瀚的SH-AP-1、DIONEX IonPac®AS11-HC和IonPac®AS11柱对硫酸根的测定进行了对比，三种柱子均能很好分离硫酸根离子和溶样引入的氯离子。当流速为0.6 mL/min，淋洗液浓度为15 mmol时，使用SH-AP-1测定硫酸根离子，出峰时间为19 min左右；当流速为1.0 mL/min，淋洗液浓度为10 mmol时，使用IonPac®AS11-HC测定硫酸根离子，出峰时间为13 min左右；当流速为1.0 mL/min，淋洗液浓度为10 mmol时，使用IonPac®AS11测定硫酸根离子，出峰时间仅为7 min左右，试样经过三个色谱柱后所得色谱图分别如图2所示。

图2 SH-AP-1色谱柱(A) 、AS11-HC色谱柱(B)和 AS11色谱柱(C)测定3号样品中硫酸根离子色谱图

**3.5 共存元素干扰的消除**

富锂锰基正极材料中的主要存在元素为Mn、Co、Ni、Li及少量的Cu、Fe、Zn、Al、Ca、Mg、Si、K、Na等元素。各元素可能存在的最大量为：Mn60%、Co20%、Ni20%、Li12%、Cu0.10%、Fe0.10%、Zn0.10%、Al0.10%、Ca0.10%、Mg0.10%、Si0.10%、K0.10%、Na0.10%。为了消除共存元素的干扰，在样品进入离子色谱前，需要使用H柱进行过滤。如图3A所示，若不经过氢柱，进样8针左右，色谱柱的分离度会降低，而过氢柱后进样100针后所得样品色谱图如图3B所示，可以看出氯离子和硫酸根离子可以很好的分开，因此过氢柱是非常有必要的。

图3 不过氢柱(A)和过氢柱(B)后测定3号样品中硫酸根离子色谱图

**3.6 工作曲线的绘制**

本文件中硫酸根含量的测定范围为0.05%~1.00%，以硫酸根含量为横坐标，峰面积为纵坐标绘制工作曲线，结果见表2。

**表2 测定范围和线性方程**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定范围/% | 线性方程 | 相关系数 |
| 0.050~1.00 | Y=0.1015X-0.0408 | 0.9993 |

**3.7 精密度试验**

按照试验方法，对富锂锰基正极材料样品进行精密度实验，连续9次测定硫酸根含量，结果见表3。

表3 精密度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试值/% | | | | | | | | | 平均值/% | RSD/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 03# | 0.61 | 0.62 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.62 | 0.61 | 0.61 | 0.62 | 0.85 |
| 06# | 0.25 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.25 | 0.25 | 0.24 | 0.25 | 0.25 | 0.24 | 1.06 |
| 08# | 0.24 | 0.22 | 0.24 | 0.22 | 0.24 | 0.22 | 0.24 | 0.24 | 0.23 | 0.23 | 3.76 |
| 10# | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.94 |

由试验结果可知，本方法测定富锂锰基正极材料中0.05%~1.00 %含量硫酸根的RSD在 0.85-3.76% 之间，满足富锂锰基正极材料中硫酸根的测定。

**3.8 加标回收实验**

为了验证本方法的准确性，对富锂锰基正极材料样品按实验方法进行加标回收实验。按相同的检测方法对样品进行测定，统计测得值、回收率，测定结果见表4。

表4 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品质量/g | 本底值/µg | 加入量/µg | 测得量/µg | 回收率/% |
| 03# | 0.1930 | 1191.55 | 500.00 | 1703.56 | 102.40 |
| 0.1946 | 1201.42 | 500.80 | 1752.34 | 110.01 |
| 06# | 0.1938 | 474.17 | 496.90 | 950.52 | 95.86 |
| 0.1913 | 468.06 | 502.40 | 977.86 | 101.47 |
| 08# | 0.2010 | 467.57 | 246.00 | 691.42 | 91.00 |
| 0.1913 | 445.00 | 250.10 | 668.28 | 89.28 |
| 10# | 0.1953 | 193.75 | 118.50 | 302.16 | 91.48 |
| 0.1987 | 197.13 | 108.70 | 320.74 | 113.72 |

由试验结果可知本方法加标回收率在89.28-113.72% 之间，能够满足富锂锰基正极材料中硫酸根的测定要求。

**3.9 主要实验（或验证）的分析**、**综述报告**

在完成相关条件试验后，各参编单位按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》中关于精密度的要求，对4个水平富锂锰基样品中硫酸根的含量进行了测定。在汇总数据后，青岛海关技术中心按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》，对10家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

表5 富锂锰基正极材料中硫酸根含量数据结果统计

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号  实验室编号 | *w*SO42-/% | | | |
| 03# | 06# | 08# | 10# |
| 1 | 0.68 | 0.22 | 0.19 | 0.068 |
| 2 | 0.59 | 0.23 | 0.22 | 0.091 |
| 3 | 0.62 | 0.27 | 0.24 | 0.097 |
| 4 | 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.11 |
| 5 | 0.65 | 0.26 | 0.25 | 0.11 |
| 6 | 0.65 | 0.23 | 0.21 | 0.097 |
| 7 | 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 8 | 0.62 | 0.24 | 0.23 | 0.099 |
| 9 | 0.60 | 0.23 | 0.21 | 0.096 |
| 10 | 0.61 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| 11 | 0.63 | 0.25 | 0.24 | 0.10 |
| 12 | 0.63 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |

3.9.1 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6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）情况不超过5%。重复性限（r）按表6数据采用线性内插法或外延法求得：

表6重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 03# | 06# | 08# | 10# |
| *W*SO42-/% | 0.097 | 0.23 | 0.24 | 0.63 |
| *r* | 0.0073 | 0.017 | 0.014 | 0.026 |

3.9.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表7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）情况不超过5%。再现性（R）按表7数据采用线性内插法或外延法求得：

表7再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 03# | 06# | 08# | 10# |
| *W*SO42-/% | 0.097 | 0.23 | 0.24 | 0.63 |
| *R* | 0.034 | 0.057 | 0.053 | 0.082 |

**四、标准中涉及专利的情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、预期达到的社会效益等情况**

**5.1标准的必要性**

富锂锰基正极材料是一种具有广泛应用前景的锂离子电池正极材料，它具有能量密度高、材料来源丰富、生产成本低、环境友好等诸多优点，其放电比容量达250 mAh/g以上，几乎是目前已商业化正极材料实际容量的两倍左右，它的理论能量密度可达到900Wh/kg，远高于磷酸铁锂（580Wh/kg）和镍钴锰酸锂（750Wh/kg）。因此，富锂锰基正极材料被视为是下一代锂动力电池的理想之选。在2016年12月工信部发布的《新材料产业发展指南》中明确提到要“提升镍钴锰酸锂/镍钴铝酸锂、富锂锰基材料和硅碳复合负极材料安全性、性能一致性与循环寿命，开展高容量储氢材料、质子交换膜燃料电池及防护材料研究，实现先进电池材料合理配套”。因此，开发高性能的富锂锰基正极材料对于节能与新能源汽车领域的发展具有十分重要的意义。

硫酸根会影响富锂锰基正极材料的性能，产品标准YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》中规定的硫酸根的含量不大于0.5%。硫酸根的准确测定对富锂锰基的研制、生产和应用等有极其重要的意义。

本文件旨在确定一种准确可靠的分析方法测定富锂锰基正极材料中硫酸根含量。试料用盐酸溶解。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。方法确定过程中重点考察了样品溶解方法、测定条件、共存元素干扰、工作曲线的绘制等因素。

本文件规定了离子色谱法测定富锂锰基正极材料中硫酸根含量。测定范围为：0.050%~1.00%。

**5.2标准的预期作用**

本文件充分考虑了我国富锂锰基生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，有利于生产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。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

**6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况**

无。

**七、与现行法律、法规和强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组严格按照既定编写原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

**九、标准作为强制性或推荐性的建议**

建议该文件为行业标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

本文件规范了富锂锰基中硫酸根含量的测定，有利于整个行业分析水平的提升。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向研发、生产、销售、检测的相关企业和单位推广。

**九、废止现行有关标准的建议**

本文件为新制定文件，无废止其他标准的建议。

1. **其他应予说明的事项**

无。