**锂硅合金化学分析方法**

**第1部分：锂含量的测定**

**重量法**

**编制说明**

（预审稿）

**主编单位：国标（北京）检验认证有限公司**

**2022年7月**

锂硅合金化学分析方法

第1部分：锂含量的测定

重量法

编制说明（预审稿）

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2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕263号）的文件精神，行业标准《锂硅合金化学分析方法 第1部分：锂含量的测定 重量法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由国标（北京）检验认证有限公司牵头起草。该项目计划编号为2020-1550T-YS，项目计划完成年限为 2022 年。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

本文件起草单位有：国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、天齐锂业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、金川集团股份有限公司、宜春赣锋锂业有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司。

国标（北京）检验认证有限公司为起草单位，在标准制定过程中承担以下工作：负责统一样品的收集与发放；负责完成锂硅合金中锂含量的测定试验方案并撰写试验报告；负责组织验证单位完成验证报告，并在综合各验证单位意见的基础上提出《标准征求意见稿》；负责汇总精密度数据，完成数理统计工作；负责意见征集与汇总；并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

国合通用（青岛）测试评价有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司为一验单位，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见；天齐锂业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、金川集团股份有限公司、宜春赣锋锂业有限公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。

起草单位国标（北京）检验认证有限公司前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

1.3、主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.3.1起草阶段

（1）任务落实：

2021年4月20日-22日，全国有色金属标准化技术委员会在贵州省贵阳市召开了有色金属标准工作会议。会上对《锂硅合金化学分析方法》系列标准进行了任务落实。确定了由国标（北京）检验认证有限公司负责《锂硅合金化学分析方法 第1部分：锂含量的测定 重量法》的起草工作，由国合通用（青岛）测试评价有限公司、中铝材料应用研究院有限公司、天齐锂业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、金川集团股份有限公司、宜春赣锋锂业有限公司等单位协助起草。会上确定制订计划、时间节点等事项，并形成了任务落实会的会议纪要。

（2）样品收集及试验研究：

2021 年 4 月~2020 年 9月国标（北京）检验认证有限公司负责样品的收集，经检验成分均匀，可以作为该标准试样研究的统一样品。

2021 年 9 月~12 月本编制组开展了大量试验研究工作，包括溶样方法的确定、溶样酸用量的考察、杂质元素测定、共存元素干扰等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。

2021年12月6日~8日全国有色金属标准化技术委员会在云南省昆明市组织召开了行业标准《锂硅合金化学分析方法》讨论会，来自天齐锂业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、宜春银锂新能源有限责任公司等单位的20余位专家对标准讨论稿、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。并增加宜春银锂新能源有限责任公司为验证单位。

（3）试验验验证：

2022年3月初本编制组将统一样品寄给验证单位，并将修改后的标准讨论稿、试验报告电子版发送给验证单位，开展验证试验。

1.3.2征求意见阶段

标准预审：

2022 年 7 月 19 日～21 日全国有色金属标准化技术委员会在江西省赣州市组织召开行业标准《锂硅合金化学分析方法 第1部分：锂含量的测定 重量法》的预审会。专家对《锂硅合金化学分析方法 第1部分：锂含量的测定 重量法》的标准预审稿、试验报告和编制说明进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。

二、标准编制原则

2.1 符合性：本标准严格根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

2.2 适用性和先进性：依据锂硅合金的产品标准YS/T 829-2012《电池级锂硅合金》的要求，并结合锂硅合金生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确度好、在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对锂硅合金产品实际分析测试的需求，提高了本标准的可操作性和先进性。同时，本标准在国内为首次制定，具有前瞻性和引领性。

三、标准主要内容的确定依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了锂硅合金生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

3.1 测定范围的确定

本标准适用于锂硅合金中锂含量的测定。本标准的测定范围以国内现行的产品标准YS/T 829-2012《电池级锂硅合金》中规定的锂元素的含量范围（44±2%）为依据。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，同时考虑到不合格产品的出现，本标准的测定范围确定为40%~48%。

3.2 测定方法

目前，针对含锂量不同的试料，测定锂的方法有不同的特点和优势，主要有称量法、滴定法、分光光度法、火焰原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法等测定方式。其中分光光度法、火焰原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法的测定范围较低，不适合上述锂硅合金中锂元素的测定。滴定法需要用需要用基准物质标定，较复杂。称量分析法不需基准物质、标准物质或标准溶液，直接称量分析，是一种绝对分析法，故实验过程中引入误差小，准确度高，相对误差较小。因此，本标准采用重量法作为锂硅合金中锂含量的分析方法。

3.3 试样预处理

锂硅合金化学性质活泼，遇水或酸会发生剧烈反应产生大量热并放出氢气。因此，在溶样前，先将称量好的试样置于已恒重的铂坩埚中，将坩埚放在装有水的干燥器内，使其中的金属锂发生缓慢、充分的氧化潮解，至样品完全氧化为灰白色，再进行溶样。

3.4 氢氟酸用量选择

称取锂硅合金试样0.1000g于恒重后的铂坩埚中，将其置于装有水的干燥器中氧化。吹水润湿样品，加入1 mL硝酸，2mL，4mL，6mL，8mL，10mL，12mL、15mL氢氟酸溶解样品，结果见表1。通过实验表明，氢氟酸在10 mL及以上时，样品完全溶解。因此，选择氢氟酸用量为10 mL。

表1氢氟酸用量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 氢氟酸用量/ mL | 实验现象 | 结论 |
| 1 | 2 | 溶解不完全 |  |
| 2 | 4 | 溶解不完全 |  |
| 3 | 6 | 溶解不完全 |  |
| 4 | 8 | 溶解不完全 |  |
| 5 | 10 | 溶解完全 | √ |
| 6 | 12 | 溶解完全 |  |
| 7 | 15 | 溶解完全 |  |

3.5 浓硝酸用量选择

固定样品量、氢氟酸用量等其他实验条件，改变浓硝酸加入体积，结果见表2。通过实验表明，浓硝酸在1 mL以上，反应速度较快，样品溶解完全。因此，选择浓硝酸用量为1 mL。

表2浓硝酸用量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 浓硝酸用量/ mL | 实验现象 | 结论 |
| 1 | 0 | 溶解不完全，溶液表面漂浮黑色粉末 |  |
| 2 | 1 | 溶解完全 | √ |
| 3 | 2 | 溶解完全 |  |
| 4 | 3 | 溶解完全 |  |

3.6 硫酸用量选择

本方法中通过冒硫酸烟使锂形成硫酸锂，根据样品中锂含量和称样量进行理论计算得出，1 mL浓硫酸足够使锂完全形成硫酸锂。在已恒重的铂坩埚中按表3加入锂标准溶液（10mg/mL）和硅标准溶液（10mg/mL），按选定的实验方法进行试验，分别加入1 mL、2mL、3mL浓硫酸，结果见表3。通过实验表明，硫酸用量为1 mL及以上时，回收率达到99.5%~100.4%，结果满意；随着硫酸用量的增加，冒烟时间增加。综合理论和实验结果，选择硫酸用量为1mL。

表3浓硫酸用量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 浓硫酸用量/ mL | 加入硅量/ mg | 加入锂量/ mg | 测得锂量/ mg | 回收率/% |
| 1 | 1 | 60 | 40 | 39.8 | 99.5 |
| 2 | 2 | 60 | 40 | 39.9 | 99.8 |
| 3 | 3 | 60 | 40 | 40.1 | 100.2 |
| 4 | 1 | 50 | 50 | 49.8 | 99.6 |
| 5 | 2 | 50 | 50 | 50.1 | 100.2 |
| 6 | 3 | 50 | 50 | 50.2 | 100.4 |

3.7 蒸干次数的影响

在已恒重的铂坩埚中按表4加入锂标准溶液（10mg/mL）和硅标准溶液（10mg/mL），按选定的实验方法进行试验。硫酸盐冒尽后，冷却坩埚，再次加入氢氟酸和硝酸溶解样品，加入硫酸冒烟。分别进行1次、2次、3次溶解和冒烟的过程，结果如表4所示。通过实验表明，在选定的实验条件下，重复溶解、冒烟后产物重量不变，样品经1次溶解、冒烟后即可把硅完全飞走。因此，选择蒸干次数为1次。

表4蒸干次数影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 蒸干次数 | 加入硅量/ mg | 加入锂量/ mg | 测得锂量/ mg | 回收率/% |
| 1 | 1 | 60 | 40 | 39.9 | 99.8 |
| 2 | 2 | 60 | 40 | 40.1 | 100.2 |
| 3 | 3 | 60 | 40 | 40.0 | 100.0 |
| 4 | 1 | 50 | 50 | 49.8 | 99.6 |
| 5 | 2 | 50 | 50 | 49.8 | 99.6 |
| 6 | 3 | 50 | 50 | 50.2 | 100.4 |

3.8 杂质元素干扰实验

根据相关产品标准及锂硅合金样品全元素测试结果发现，锂硅合金产品主要含有锂和硅，及由于研磨和产品原材料引入的杂质铁、镍、铬。在不同量的锂标准溶液中分别加入Fe、Cr、Ni，按照选定的试验方法进行测定，考察杂质元素的干扰情况，测定结果见表5所示。

表5 杂质元素干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 锂量/mg | 加入共存元素量/mg | 测得锂量/mg | 回收率/% |
| 1 | 40 | Fe 0.1、Cr 0.1、Ni 0.1 | 39.8 | 99.5 |
| 2 | 40 | Fe 0.3、Cr 0.3、Ni 0.3 | 40.1 | 100.2 |
| 3 | 40 | Fe 0.5、Cr 0.5、Ni 0.5 | 40.2 | 100.5 |
| 4 | 50 | Fe 0.1、Cr 0.1、Ni 0.1 | 49.8 | 99.6 |
| 5 | 50 | Fe 0.3、Cr 0.3、Ni 0.3 | 49.9 | 99.8 |
| 6 | 50 | Fe 0.5、Cr 0.5、Ni 0.5 | 50.1 | 100.2 |

试验过程中，使用《锂硅合金化学分析方法 第2部分：铁、镍、铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》测得的结果，减去了灼烧后熔块中的Fe2O3、NiO、Cr2O3的质量。根据表5的结果，加入杂质元素后，按照本试验方法，测得锂的回收率在99.5%~100.5%，测定结果满意。

3.9 加标回收实验

向试验样品中加入不同量的锂标准溶液，按照选定的试验方法进行测定，考察该方法的准确度，测定结果见表6所示。

加标回收率=[*m*测得锂量-*m*样品中含锂量）/*m*加入锂量]×100%

表6 加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品中含锂量/mg | 加入锂量  /mg | 测得锂量  /mg | 回收率/% |
| 1# | 55.2 | 20 | 75.2 | 100.0 |
| 50.1 | 20 | 70.2 | 100.5 |
| 50.1 | 40 | 90.6 | 101.2 |
| 49.0 | 40 | 89.0 | 100.0 |
| 2# | 53.1 | 20 | 73.4 | 101.5 |
| 49.7 | 20 | 69.7 | 100.0 |
| 46.7 | 40 | 86.8 | 100.2 |
| 47.0 | 40 | 87.2 | 100.5 |

由表6结果可以看出，按照本实验方法测得锂硅合金中锂的加标回收率为100.0%~101.5%，准确度较高，能够满足分析要求。

3.10 精密度实验

3.10.1起草单位的精密度试验

按照选定的试验方法对2种锂硅合金样品中的锂进行7次独立测定，测定结果见表7。

表7精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 44.82，45.04，45.04，45.06，45.08，45.15，45.23 | 45.06 | 0.13 | 0.28 |
| 2# | 43.89，43.79，43.75，43.69，43.71，43.74，43.98 | 43.79 | 0.11 | 0.24 |

从表7结果可知，锂硅合金样品精密度试验结果的RSD为0.24%~0.28%，说明该方法精密度良好，能够满足分析要求。

采用格拉布斯（Grubbs）检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验，结果见表8所示。

表8精密度实验数据异常值结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 可疑值/% | s/% | Gmax | 检验结果 |
| 1# | 44.82 | 0.13 | 1.846 | 无异常值 |
| 2# | 43.98 | 0.11 | 1.727 | 无异常值 |

经查表，G（0.05,7）的临界值为2.020。因此，上述2种锂硅合金试验样品的7次独立测定的结果无异常值，表明该方法精密度良好。

为了考察本方法的精密度，6家验证单位按照起草单位制定的实验方案进行了验证试验，并对2种锂硅合金样品分别独立测定了 7 次或 11 次，测定结果见表9~表14所示。

3.10.2 宜春银锂新能源有限责任公司的精密度试验

表9 宜春银锂新能源有限责任公司精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 45.05，44.98，45.24，45.17，45.23，44.87，45.13，45.31，45.08，45.06，45.16 | 45.12 | 0.13 | 0.28 |
| 2# | 43.79，43.66，43.86，43.91，43.68，43.88，43.79，43.97，43.85，43.87，43.89 | 43.83 | 0.095 | 0.22 |

3.10.3 天齐锂业股份有限公司的精密度试验

表10 天齐锂业股份有限公司精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 45.51，45.22，45.72，45.36，45.72，45.46，45.12 | 45.44 | 0.23 | 0.51 |
| 2# | 44.03，43.68，43.79，43.94，43.84，43.92，43.77 | 43.85 | 0.12 | 0.27 |

3.10.4 广东省科学院工业分析检测中心的精密度试验

表11 广东省科学院工业分析检测中心精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 44.89，44.92，44.92，44.98，44.95，44.98，44.89 | 44.93 | 0.038 | 0.08 |
| 2# | 43.51，43.55，43.42，43.48，43.5，43.48，43.53 | 43.50 | 0.042 | 0.10 |

3.10.5 北矿检测技术有限公司的精密度试验

表12 北矿检测技术有限公司精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 44.92，45.25，45.06，45.01，45.17，44.97，44.95 | 45.05 | 0.12 | 0.27 |
| 2# | 43.77，43.74，44.01，43.89，43.70，43.80，43.74 | 43.81 | 0.11 | 0.25 |

3.10.6宜春赣锋锂业有限公司的精密度试验

表13 宜春赣锋锂业有限公司精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 45.03，45.11，45.31，44.79，44.94，45.29，45.04 | 45.07 | 0.19 | 0.41 |
| 2# | 43.41，43.58，43.63，43.69，43.57，43.53，43.62 | 43.58 | 0.089 | 0.20 |

3.10.7 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂的精密度试验

表14 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 44.94，45.05，45.26，44.86，44.90，45.10，45.06 | 45.02 | 0.14 | 0.30 |
| 2# | 43.25，43.50，43.45，43.00，42.95，43.05，43.10 | 43.19 | 0.22 | 0.51 |

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

1. 标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

锂是《全国矿产资源规划（2016~2020年）》确立的24种战略性矿产之一，是新能源电池产业发展的关键材料。锂硅合金主要用于发射导弹、火箭、炮弹的配套动力电源热电池的负极材料。用锂硅合金作负极材料的热电池，较钙系、镁系热电池体系有着大功率放电、高比能量、激活迅速、贮存期长及结构紧凑等优点。作为下一代锂金属电池的关键负极材料之一，锂金属因为其极大的比容量（3860mAh/g）受到了业界广泛的关注。由于其优异的性能，已被指定为众多重点型号电池必用材料。有研科技集团从上世纪就开始了该材料的合成工艺研究，是国内首家合成该产品的单位，目前已经解决了产品合成和加工过程中的关键技术难题，具备了稳定批产的条件，产品质量经用户单位测试性能优良。研究表明，锂硅合金的理化性能与其化学成分之间有着密切联系。锂元素是锂硅合金的主要成分，直接影响了电池的放电电压和综合性能。

目前，锂硅合金的产品标准YS/T 829-2012《电池级锂硅合金》已发布并实施，其中规定了Li的含量范围为44±2%。在国内有色金属行业，还缺少一整套针对锂硅合金中主量、微量化学元素的测试标准。为了保证锂硅合金批量生产的质量、规范锂硅合金产品市场、确保国防军工产品的质量稳定性，满足行业对锂硅合金研发、生产和检测的需求，十分有必要制订包括锂元素在内的分析方法标准。在充分调研的基础上，本标准采用重量法将锂与硫酸形成硫酸锂沉淀，测定锂硅合金中主成份锂。试样经氧化后，用氢氟酸溶解，用H2SO4冒烟赶尽HF和SiF4，灼烧至恒重，熔块溶解后经电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测杂质元素，根据重量变化和杂质含量计算试样中锂的含量。

重量法不需基准物质、标准物质或标准溶液，直接称量分析，是一种绝对分析法，故实验过程中引入误差小，准确度高，适合在行业内推广应用。

5.2 标准预期的作用和效益

本标准充分考虑了目前国内锂硅合金生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本标准颁布执行后，将在国内形成对锂硅合金化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国锂硅合金产业的发展发挥着十分重要的作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于锂硅合金化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向锂硅合金研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定，不涉及相关标准的废止。

十二、其它应予说明的事项

无。

《锂硅合金化学分析方法 第 1 部分：

锂含量的测定 重量法》编制组

2022 年 7 月 11 日