《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》

编制说明

（预审稿）

**（国家标准编制说明）**

《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》编制组

主编单位：天齐锂业股份有限公司

2022年7月13日

**目录**

[一、 工作简况 1](#_Toc108625464)

[1.任务来源 1](#_Toc108625465)

[1.1计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、 编制组成员（单位） 1](#_Toc108625466)

[1.2项目编制组单位变化情况 1](#_Toc108625467)

[2. 起草和验证单位简介 1](#_Toc108625468)

[2.1 起草单位 1](#_Toc108625469)

[2.2 验证单位 1](#_Toc108625470)

[2.3 主要工作成员所负责的工作情况 2](#_Toc108625471)

[3.主要工作过程 2](#_Toc108625472)

[二、标准编制原则 3](#_Toc108625473)

[三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析 4](#_Toc108625474)

[1．本标准在内容修订时主要编制依据 4](#_Toc108625475)

[2. 标准制定的主要内容 4](#_Toc108625476)

[2.1 对“测定过程”进行了修订 4](#_Toc108625477)

[2.2 对“分析结果计算”进行了修订 4](#_Toc108625478)

[3. 起草单位天齐锂业股份有限公司试验报告 4](#_Toc108625479)

[3.1指示剂用量选择实验 4](#_Toc108625480)

[3.2直接滴定与加热煮沸后滴定对比实验 4](#_Toc108625481)

[3.3碳酸根的干扰试验 5](#_Toc108625482)

[3.4 共存离子的干扰试验 5](#_Toc108625483)

[3.5方法准确性试验 6](#_Toc108625484)

[3.6方法精密度试验 7](#_Toc108625485)

[3.7一验单位验证情况 7](#_Toc108625486)

[4. 验证单位实验数据 7](#_Toc108625487)

[5. 精密度计算 9](#_Toc108625488)

[四、标准中涉及专利的情况 10](#_Toc108625489)

[五、预期达到的社会效益等情况 10](#_Toc108625490)

[1. 项目的必要性简述 10](#_Toc108625491)

[2. 项目的可行性简述 10](#_Toc108625492)

[3. 标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益 11](#_Toc108625493)

[六、采用国际标准和国外先进标准的情况 11](#_Toc108625494)

[七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况 11](#_Toc108625495)

[八、重大分歧意见的处理经过和依据 11](#_Toc108625496)

[九、标准性质的建议说明 11](#_Toc108625497)

[十、贯彻标准的要求和建议措施 11](#_Toc108625498)

[十一、废止现行相关标准的建议 11](#_Toc108625499)

[十二、其他应予说明的事项 11](#_Toc108625500)

[十三、参考资料清单 12](#_Toc108625501)

# 工作简况

## 1.任务来源

### 1.1计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、 编制组成员（单位）

根据国家标准化管理委员会下达的《国家标准化管理委员会关于下达2021年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》(国标委发 [2021]12号)，《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》，计划号为：20210818-T-610，技术归口单位是全国有色金属标准化技术委员会，由天齐锂业股份有限公司牵头起草修订，完成年限2022年。

参加本标准起草的单位有江西赣锋锂业有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、雅化锂业（雅安）有限公司、新疆有色金属研究所、国合通用（青岛）测试评价有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、江西省锂电产品质量监督检验中心、江西九岭锂业股份有限公司等单位。

### 1.2项目编制组单位变化情况

编制过程中项目编制组单位无变化。

## 2. 起草和验证单位简介

### 2.1 起草单位

天齐锂业是全球领先的锂产品供应商，为深圳证券交易所上市企业（SZ.002466），业务包括锂矿资源开发、锂产品加工、锂矿贸易三大板块。在中国四川、重庆、江苏、香港和澳大利亚、智利等地设立生产、资源基地或分支机构，客户遍及全球。

天齐锂业股份有限公司在本标准的编制过程中，积极主动收集国内的单水氢氧化锂厂商对氢氧化锂量的测定方法，并参考下游客户的分析方法，制定出本标准征求意见稿。在本标准完善过程中，组织完成试验报告，并向相关验证单位提供样品，收集验证单位的试验数据，同时带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求多家企业的修改意见，最终完成标准的编制工作。

### 2.2 验证单位

一验单位江西赣锋锂业股份有限公司负责对试验报告中的条件试验及精密度试验进行验证工作，并提供一验报告。

二验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、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、江西省锂电产品质量监督检验中心、新疆有色金属研究所、江西九岭锂业股份有限公司负责对试验报告中的精密度试验进行验证工作，并提供二验报告。

### 2.3 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 起草人姓名 | 工作职责 |
| 1 | 张江峰 | 负责方案制定、组织协调、主持标准条款编写、标准技术内容的审核、把关等。 |
| 2 | 涂明江、张炳元、杜明泽 | 负责方案制定、组织协调、主持标准条款编写、标准技术内容的审核、把关等。 |
| 3 | 龙海燕、何兰、梁善 | 协助标准研制的组织协调，完成分析试验。参与试验报告、标准文本及编制说明的编写。 |
| 4 | 赵灿 | 参与标准调研、分析方法的验证等。 |
| 5 | XX | 参与标准调研、分析方法的验证等。 |
| 6 | XX | 参与标准调研、分析方法的验证等。 |
| 7 | XX | 参与标准调研、分析方法的验证等。 |
| 8 | XX | 参与标准调研、分析方法的验证等。 |
| 9 | XX | 参与标准调研、分析方法的验证等。 |

## 3.主要工作过程

本标准由天齐锂业股份有限公司负责起草。本标准的编制经过了以下几个阶段：

1. 2021年10月，全国有色金属标准化技术委员会在江苏常州组织召开了有色标准工作会议，来自江西赣锋锂业有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司，四川致远锂业有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、雅化锂业（雅安）有限公司、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、江西省锂电产品质量监督检验中心、广东邦普循环科技有限公司等单位参加了会议，会议对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定》进行了任务落实。
2. 2021年11月，天齐锂业股份有限公司接到标准修订后，成立了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定》标准编制工作组，并明确了工作职责和任务。
3. 2022年3月，标准编制工作组组织公司内部进行讨论，根据产品的要求，结合试验报告结果，形成了标准讨论稿。本编制组将修改后的试验报告连同统一样品寄给各验证单位，开展验证试验。
4. 2022年5月，全国有色金属标准化技术委员会召开了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法》的网络讨论会议。来自江西赣锋锂业股份有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司，四川致远锂业有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、雅化锂业（雅安）有限公司、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、江西省锂电产品质量监督检验中心、广东邦普循环科技有限公司等单位的 50 余位专家对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定》的标准讨论稿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。
5. 2022年5月，标准编制工作组组织江西赣锋锂业有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、雅化锂业（雅安）有限公司等单位开展网络会议，针对预审过程提出的意见和建议制定标准优化方案（明确需补充的条件实验和样品含量梯度及数量等）。
6. 2022年7月，全国有色金属标准化技术委员会在江西赣州组织召开了有色标准工作会议，………标准预审稿和编制说明…………
7. 2022年6-xx月，本编制组将修改后的标准讨论稿、试验报告连同统一样品寄给各验证单位，开展验证试验。
8. 2022年xx月，陆续收到各验证单位发来的验证报告和反馈意见，对精密度试验数据进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿和编制说明，形成审定稿。
9. 2022年12月…………

# 二、标准编制原则

为满足市场供需双方公平受益，标准格式按照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》的要求进行编写。

本标准是以天齐锂业股份有限公司为主要起草单位，参考国内外企业的分析方法及客户对单水氢氧化锂的主含量分析诉求的基础上编制而成，体现了国内外大多数企业对单水氢氧化锂主含量的分析水平，有利于规范单水氢氧化锂主含量的分析方法，切实可行，具有可操作性，同时充分考虑相关企业、使用单位等各方面的意见和建议。对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》国家标准做了如下修订：

1. 5.2盐酸标准滴定溶液
2. 5.3测定过程；
3. 6试验数据处理；
4. 10 精密度。

# 三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

## 1．本标准在内容修订时主要编制依据

1. 查阅相关标准和国内外客户的相关分析方法；
2. 根据国内单水氢氧化锂厂家及使用企业的具体分析检验情况，力求做到标准的合理性与实用性；
3. 完全按照GB/T 1.1-2020的要求进行格式和结构编写。

## 2. 标准制定的主要内容

### 2.1 对“测定过程”进行了修订

通过实验验证，直接滴定与加热煮沸后滴定的结果对比无差异。此方法操作更为简便。

### 2.2 对“分析结果计算”进行了修订

本方法采用酸碱滴定法，碳酸根的存在会产生较大干扰，其结果不能准确反应出产品的主含量数值。

## 3. 起草单位天齐锂业股份有限公司试验报告

### 3.1指示剂用量选择实验

表1 指示剂的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 指示剂 | 加入量 | 终点变化情况 |
| 甲基红—溴甲酚绿 | 4滴 | 突跃不明显 |
| 甲基红—溴甲酚绿 | 8滴 | 明显 |
| 甲基红—溴甲酚绿 | 10滴 | 明显 |
| 甲基红—溴甲酚绿 | 12滴 | 明显 |

由表1可以看出，甲基红-溴甲酚绿指示剂（2.2.1）的用量选择在8-10滴左右终点突跃明显。

### 3.2直接滴定与加热煮沸后滴定对比实验

因不具有不同含量的碳酸根的单水氢氧化锂样品，本试验采用分别向单水氢氧化锂中添加不同量的基准试剂碳酸钠，其加入的碳酸根含量分别为电池级单水氢氧化锂产品标准最高量的5倍、10倍、20倍、30倍，通过测定结果计算相对误差，得出直接滴定与加热煮沸后滴定是否对不同含量的碳酸根的单水氢氧化锂产品主含量的测定造成影响的结论，结果见下表2。

表2 直接滴定与加热煮沸后滴定的对比

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样质量/g | 试样碳酸根含量/% | 碳酸根加入量/mg | 直接滴定单水氢氧化锂的质量分数/% | 加热煮沸滴定单水氢氧化锂的质量分数/% |
| 0.5000 | 0.19 | 0.000 | 57.20 | 57.16 |
| 0.5000 | 12.500 | 59.29 | 59.31 |
| 0.5000 | 25.000 | 61.34 | 61.30 |
| 0.5000 | 50.000 | 65.31 | 65.32 |
| 0.5000 | 75.000 | 69.28 | 69.33 |

由表2中可以看出，单水氢氧化锂随着碳酸根的变化，直接滴定与加热煮沸后滴定的结果对比无差异，本试验选择不煮。

### 3.3碳酸根的干扰试验

单水氢氧化锂的体系中含有少量碳酸根杂质，为探究碳酸根对氢氧化锂主含量的影响，需按GB/T11064.12 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法碳酸根量的测定得出氢氧化锂中碳酸根的含量，然后通过换算得出除去碳酸根后的氢氧化锂主含量。再称取5组0.5000g氢氧化锂，分别加入不同量的基准试剂碳酸钠，加入量分别是电池级单水氢氧化锂产品标准最高量的1.0倍、1.2倍、1.4倍、1.6倍、1.8倍，碳酸根的干扰试验结果见下表3。

表3 碳酸根的干扰试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样质量/g | 碳酸根的质量分数/% | 单水氢氧化锂的质量分数/% | 离子加入量/mg | 样品测定结果/% | 相对误差/% |
| 0.5000 | 0.19 | 57.16 | 2.500 | 57.61 | 0.79 |
| 0.5000 | 3.000 | 57.69 | 0.93 |
| 0.5000 | 3.500 | 57.79 | 1.10 |
| 0.5000 | 4.000 | 57.85 | 1.21 |
| 0.5000 | 4.500 | 57.99 | 1.45 |

由表3可知，随着碳酸根含量的增加，相对误差在不断增加，并碳酸根含量在电池级单水氢氧化锂产品标准最高量的1.2倍—1.4倍之间时其相对误差高至1%，表明碳酸根对产品中氢氧化锂的量的分析存在干扰，因此在计算氢氧化锂的主含量时需扣除碳酸根的影响。（碳酸根的量按照GB/T11064.12测定得出）。

### 3.4 共存离子的干扰试验

单水氢氧化锂的体系中主要杂质成分为：钠、钾、钙、镁、铁、硫酸根、氯离子、碳酸根（碳酸根的干扰实验见3.3），其中铁、镁允许最高含量分别为0.0020%、0.0010%，由于其含量较低本次共存离子试验不予考虑。共存离子的加入量分别是产品标准允许最高量的5倍、10倍、20倍、30倍，共存离子干扰试验结果见下表4。

表4 共存离子的干扰

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存离子 | 试样质量/g | 单水氢氧化锂的质量分数/% | 加入形式 | 离子加入量/mg | 样品测定结果/% | 相对误差/% |
| Na | 0.5000 | 57.33 | NaCl | 1.250 | 57.30 | -0.052 |
| 0.5000 | 2.500 | 57.32 | -0.017 |
| 0.5000 | 5.000 | 57.30 | -0.052 |
| 0.5000 | 7.500 | 57.26 | -0.12 |
| K | 0.5000 | 57.16 | KCl | 1.250 | 57.20 | 0.069 |
| 0.5000 | 2.500 | 57.20 | 0.069 |
| 0.5000 | 5.000 | 57.16 | 0.00 |
| 0.5000 | 7.500 | 57.14 | -0.035 |
| Ca | 0.5000 | 57.45 | CaCl2 | 0.625 | 57.46 | 0.017 |
| 0.5000 | 1.250 | 57.46 | 0.017 |
| 0.5000 | 2.500 | 57.44 | -0.017 |
| 0.5000 | 3.750 | 57.44 | -0.017 |
| SO42- | 0.5000 | 57.29 | K2SO4 | 0.750 | 57.28 | -0.017 |
| 0.5000 | 1.500 | 57.34 | 0.087 |
| 0.5000 | 3.000 | 57.29 | 0.00 |
| 0.5000 | 4.500 | 57.33 | 0.069 |
| Cl- | 0.5000 | 57.29 | NaCl | 0.750 | 57.28 | -0.017 |
| 0.5000 | 1.500 | 57.28 | -0.017 |
| 0.5000 | 3.000 | 57.32 | 0.052 |
| 0.5000 | 4.500 | 57.33 | 0.069 |

由表4可以看出，相对误差皆小于0.2%，表明共存离子对产品中氢氧化锂的量的分析无干扰。

### 3.5方法准确性试验

本试验采用两种方式确定方法的准确性，其具体过程如下：

3.5.1单水氢氧化锂方法准确性回收试验采用的是向0.3000g的单水氢氧化锂中分别加入0.00mL、8.00mL、10.00mL、12.00mL氢氧化钠标准溶液，以此作为氢氧根的标准溶液，通过氢氧根质量得到回收率，结果见下表5。

表5方法准确性试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定离子 | 试样质量/g | 试样测得量/g | 标准加入量/g | 测得总量/g | 回收率/% |
| 氢氧根 | 0.3000 | 0.1220 | 0.06897 | 0.19060 | 99.46 |
| 0.3000 | 0.08621 | 0.20750 | 99.18 |
| 0.3000 | 0.10350 | 0.22490 | 99.42 |
| 0.3000 | 0.1293 | 0.25140 | 100.08 |

由表5可以看出，本试验回收率在99%--101%，满足分析要求。

3.5.2不同质量的单水氢氧化锂消耗不同的盐酸标准溶液体积，以氢氧化锂自身做为标准，以消耗不同的盐酸标准溶液体积计算回收率，结果见下表6。

表6 方法准确性试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样质量/g | 试样消耗盐酸体积/mL | 回收率/% |
| 0.0000 | 0.01 | -- |
| 0.2000 | 15.93 | -- |
| 0.3000 | 23.91 | 100.25 |
| 0.4000 | 31.87 | 100.12 |
| 0.5000 | 39.82 | 100.00 |

由表6可以看出，本试验回收率在99%--101%，满足分析要求。

### 3.6方法精密度试验

对3个水平试样独立进行11次测定，结果见下表7。

表7 方法精密度试验



### 3.7一验单位验证情况

一验单位江西赣锋锂业股份有限公司条件实验结果与天齐锂业股份有限公司结果一致。

## 4. 验证单位实验数据

表8 赣锋方法精密度实验结果



表9 国合青岛方法精密度实验结果



表10 九岭方法精密度实验结果



表11 锂电中心方法精密度实验结果

表12 新疆有色方法精密度实验结果

表13 雅化方法精密度实验结果

表14 紫金矿业方法精密度实验结果

表15 华友钴业方法精密度实验结果

表16 银锂方法精密度实验结果

表17 广东省科学院工业分析检测中心方法精密度实验结果

## 5. 精密度计算

参考GB/T 10092-2009对以上数据进行柯克伦检验（不包含表17数据）：对 n=11，p=10，柯克伦检验5% 临界值为 0.2353，1%临界值为 0.2704。检验数据见下表18。柯克伦检验的结果存在离群值。

表18 柯克伦检验异常统计



参考GB/T 6279.2-2004对以上数据进行格拉布斯检验：对 p=10，格拉布斯检验 5%临界值为2.290，1%临界值 2.482。检验结果见下表19。格拉布斯检验的结果表明，既无歧离值也无离群值。

表19 格拉布斯检验



考虑到表18结果，上述判定为离群实验室的数据，予以剔除。

表 20 重复性限和再现性限计算情况



# 四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

# 五、预期达到的社会效益等情况

## 1. 项目的必要性简述

目前，国内关于单水氢氧化锂主含量的分析标准有GB/T 11064—2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》，该标准适用于单水氢氧化锂中氢氧化锂量大于50.00%的测定。

GB/T 11064.2 标准通过长时间的运行，发现分析结果计算时未减去碳酸锂量，其结果未能准确反应出产品的主含量数值，且单水氢氧化锂中氢氧化锂量对下游客户生产工艺具有影响，为保证分析结果的准确性，因此修改GB/T 11064—2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》是十分必要的。

## 2. 项目的可行性简述

天齐锂业牵头制定了电池级碳酸锂、电池级单水氢氧化锂、电池级磷酸二氢锂、电池级无水氯化锂、锂辉石精矿、锂铝合金等标准，完成国家、行业和团体标准等30余项。

酸碱滴定分析方法操作简便，应用广泛。本项目在原有分析方法的基础上，对分析结果的计算进行修改。因此，本方法是可行的。

这为编制组修订《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》国家标准提供了有力的保证。

## 3. 标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

本标准规定了单水氢氧化锂中氢氧化锂量的测定方法，体现行业发展的最新水平，分析方法满足各种原料生产的单水氢氧化锂产品，检测方法科学可靠。

本标准为单水氢氧化锂生产企业、使用企业以及第三方检测机构提供了更为科学可靠的分析方法，能够有效减少供应商和客户之间因分析差异造成的纠纷。

通过对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定》分析方法的修订和实施，进一步促进了单水氢氧化锂在锂电行业，尤其是动力电池行业中的应用，将产生巨大的经济效益和社会效益。

# 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

# 七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准完全满足现行国家法规的要求，标准格式规范。本标准属于碳酸锂、单水氢氧化锂和氯化锂行业的分析标准，没有现行的法律、法规、规章制度等对其要求，本领域没有强制性标准。

# 八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准属于有色金属领域专业基础标准，编制组根据起草前确定的编制原则进行了标准起草，标准起草过程中未发生重大分歧意见。

# 九、标准性质的建议说明

建议该标准作为推荐性国家标准。

# 十、贯彻标准的要求和建议措施

本标准全面覆盖了单水氢氧化锂中氢氧化锂量的测定，建议相关单位组织专项标准宣贯会进行系统的学习与贯彻实施。

# 十一、废止现行相关标准的建议

建议废止原标准GB/T 11064—2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》。

# 十二、其他应予说明的事项

无

# 十三、参考资料清单

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》

天齐锂业股份有限公司

《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法

第2部分：氢氧化锂含量的测定 酸碱滴定法》

国家标准编制小组

2022年7月