
《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法
第9部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》

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9部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡
浊度法》编制组

主编单位：天齐锂业股份有限公司

2022年9月11日

目录

一、工作简况.....	1
1. 任务来源.....	1
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
1.2 项目编制组单位变化情况.....	1
2. 起草和验证单位简介.....	1
2.1 起草单位.....	1
2.2 验证单位.....	1
2.3 主要工作成员所负责的工作情况.....	2
3. 主要工作过程.....	2
3.1 立项阶段.....	2
3.3 征求意见阶段.....	3
3.4 审查阶段.....	4
二、标准编制原则.....	4
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
1. 本标准在内容修订时主要编制依据.....	4
2. 起草单位天齐锂业股份有限公司试验报告.....	4
2.1 测定范围的确定.....	4
2.2 方法提要的确定.....	6
2.3 波长的选择.....	6
2.4 盐酸用量的选择.....	7
2.5 丙三醇用量的选择.....	7
2.6 氯化钡加入形式及用量的选择.....	8
2.7 基体浓度试验.....	9
2.8 稳定温度试验.....	9
2.9 比浊时间的选择.....	9
2.10 方法准确性试验.....	10
2.11 方法精密度试验.....	10
3. 精密度计算.....	16

四、标准中涉及专利的情况.....	17
五、预期达到的社会效益等情况.....	17
1. 项目的必要性简述.....	17
2. 项目的可行性简述.....	17
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.....	17
六、采用国际标准和国外先进标准的情况.....	18
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.....	18
八、重大分歧意见的处理经过和依据.....	18
九、标准性质的建议说明.....	18
十、贯彻标准的要求和建议措施.....	18
十一、废止现行相关标准的建议.....	18
十二、其他应予说明的事项.....	18
十三、参考资料清单.....	18

一、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 年推荐性国家标准修订计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发 [2021]19 号），GB/T 11064—2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 9 部分：硫酸根量的测定 硫酸钡浊度法》，计划号为：20211909-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 2023 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碳酸锂、单水氢氧化锂和氯化锂生产厂商对硫酸根含量的测定方法，并参考下游客户的分析方法，制定本标准征求意见稿。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、宜春银锂新能源有限责任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、广东邦普循环科技有限公司、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、宜春市锂电产业研究院、新疆有色金属研究所、江苏容汇通用锂业股份有限公司、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	XXXX	参与标准调研、分析方法的验证等。
5	XXXX	参与标准调研、分析方法的验证等。
6	XXXX	参与标准调研、分析方法的验证等。
7	XXXX	参与标准调研、分析方法的验证等。
8	XXXX	参与标准调研、分析方法的验证等。。
9	XXXX	参与标准调研、分析方法的验证等。
10	XXXX	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：

3.1 立项阶段

- (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 9 部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》进行了任务落实。

3.2 起草阶段

- (1) 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 9 部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》

标准编制工作组，并明确了工作职责和任务。

- (2) 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。

3.3 征求意见阶段

- (1) 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9部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》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。
- (2) 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及样品含量梯度及数量等等）。
- (3) 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，对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第9部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》的标准预审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。
- (4) 2022年8月，本编制组将修改后的标准讨论稿、试验报告连同补充实验样品统一寄给各验证单位，开展验证试验。
- (5) 2022年9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，完善预审稿和编制说明，形成审定稿。
- (6) 2022年9月，全国有色金属标准化技术委员会在湖南长沙召开了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法》的会议。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、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、宜春市锂电产业研究院、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 9 部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》的送审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。

3.4 审查阶段

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碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂的硫酸根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碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂的分析水平，有利于规范碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂中硫酸根量的分析方法，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 9 部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》国家标准做了如下修订：

- (1) 1 范围
- (2) 3 试剂
- (3) 6.4 测定；
- (4) 6.5 工作曲线的绘制；
- (5) 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) 根据国内碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂生产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. 起草单位天齐锂业股份有限公司试验报告

2.1 测定范围的确定

对于低含量的试样，选用比浊法误差较大。对于低含量的试样绝大部分实验室选用 ICP

进行检测。具体实验过程如下：

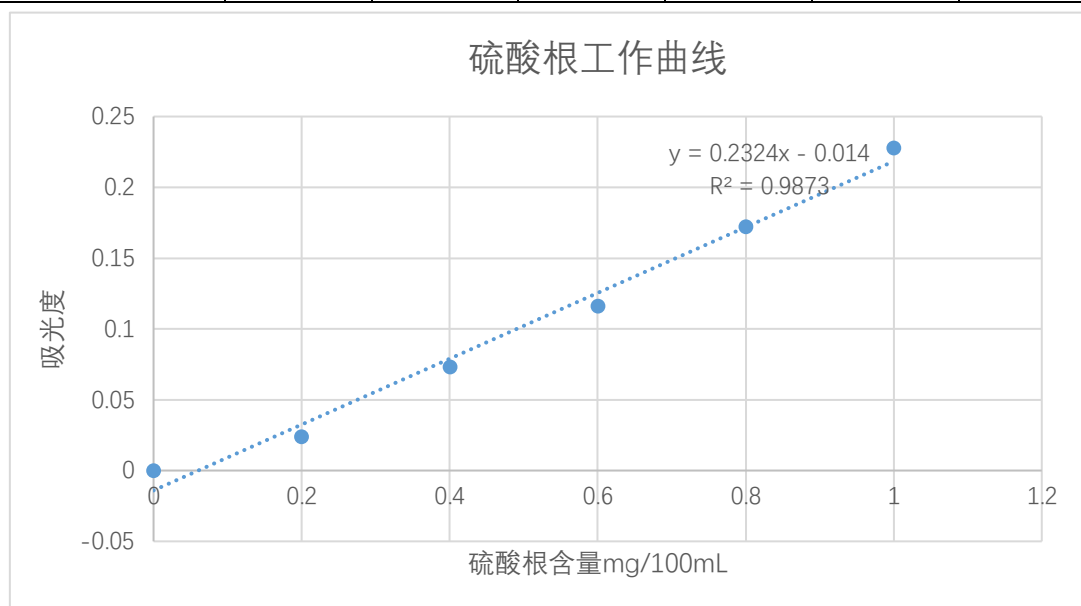
2.1.1 硫酸根含量在 0.0200%~0.0500%范围时比色皿的选择试验

2.1.1.1 比色皿为 3cm 时工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 硫酸根标准溶液(100ug/mL) 及 5mL 锂盐基体溶液 (200g/L)，分别置于一组 100mL 容量瓶中，加 1 滴对硝基酚指示剂，以氨水 (1+1) 调至溶液呈黄色，再以盐酸 (1+3) 中和至无色，过量 2mL，加入 5mL 丙三醇 (1+4)，以水稀释至约 75mL，加入 0.20g 氯化钡，定容，摇匀。静置 15min。将部分溶液移入比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长 410nm 或 420nm 处，测量其吸光度。以硫酸根的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。结果见下表 2。

表 2 系列标准溶液的测定

mg/100mL	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸光度 A	0.000	0.016	0.062	0.120	0.180	0.251



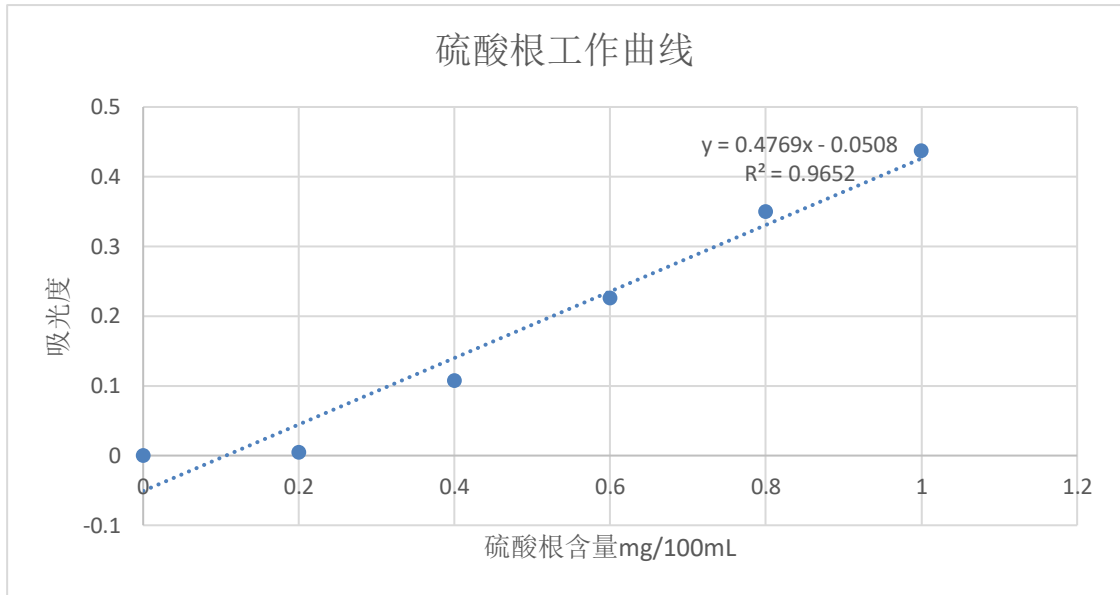
在选定的实验条件下，采用 3cm 比色皿进行测定，硫酸根工作曲线线性较差，不能满足试验需求。

2.1.1.2 比色皿为 5cm 时工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 硫酸根标准溶液(100ug/mL) 及 5mL 锂盐基体溶液 (200g/L)，分别置于一组 100mL 容量瓶中，以下按试验步骤(2.1.1.1) 进行测定。以硫酸根的含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。结果见下表 3。

表 3 系列标准溶液的测定

mg/100mL	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸光度 A	0.00	0.005	0.108	0.226	0.350	0.437



在选定的实验条件下，采用 5cm 比色皿进行测定，硫酸根工作曲线线性较差，不能满足试验需求。

2.1.2 结论

从实验曲线可以看出，在硫酸根含量于 0.0200%~0.0500%之间本方法不能满足碳酸锂、氯化锂、单水氢氧化锂中硫酸根的测定，为了碳酸锂、氯化锂、单水氢氧化锂中硫酸根含量于 0.0200%~0.0500%之间时能准确的测定结果，建议采用 GB/T11064.16 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 钙、镁、铜、铅、锌、镍、锰、镉、铝、铁、硫含量的测定电感耦合等离子发射光谱法进行测定。

2.2 方法提要的确定

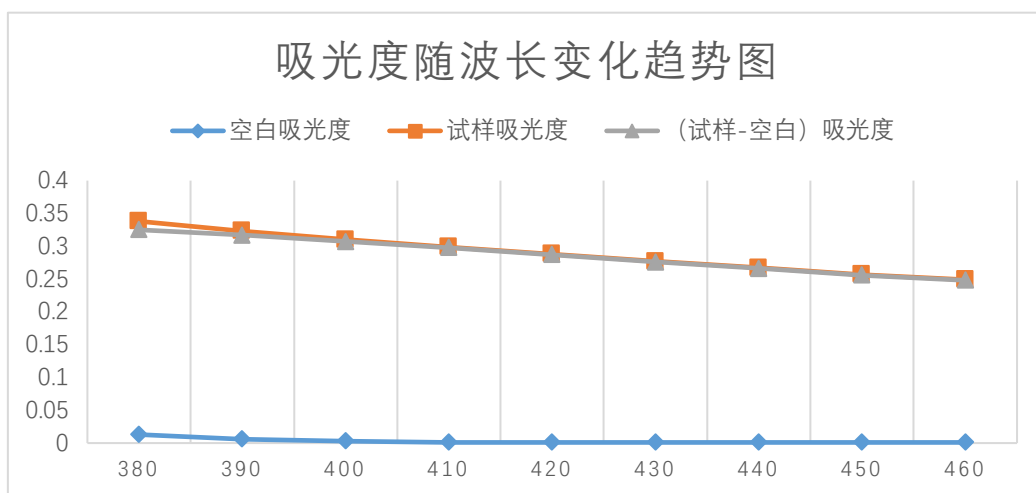
在盐酸介质和有稳定剂存在的情况下，钡离子与样品中硫酸根生成难溶的硫酸钡，在一定时间内悬浮于溶液中，于分光光度计波长 410nm 或 420nm 处测量其吸光度。

2.3 波长的选择

移取 2mL 硫酸根标液，改变测定波长，以水作参比，在不加锂盐基体溶液的情况下按照试验步骤，测定试液的吸光度 A，结果见表 4。

表 4 波长的选择

波长/nm	380	390	400	410	420	430	440	450	460
空白吸光度 A	0.013	0.006	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
试液吸光度 A	0.338	0.323	0.31	0.299	0.288	0.277	0.267	0.257	0.249
(试液-空白)吸光度 A	0.325	0.317	0.307	0.298	0.287	0.276	0.266	0.256	0.248



由表 4 可见：在波长 380nm~400nm 之间空白吸光度及试液吸光度变化都较大，说明存在试剂干扰；在波长 400nm~460nm 之间空白吸光度较稳定，但试液吸光度变化都较大，说明硫酸钡在该段波长的稳定性不一致，但在 410nm~420nm 处空白 A 最小且最终吸光度比较稳定，选择波长 410nm 或 420nm 处进行比浊测定。

2.4 盐酸用量的选择

硫酸根与钡离子在盐酸-丙三醇介质中生成白色悬浊物。分别移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液，加入不同量盐酸，在不加锂盐基体溶液的情况下按操作步骤进行测定，结果见表 5。

表 5 盐酸用量的选择

盐酸用量/mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
0.5mg/100mL 标液吸光度	0.157	0.166	0.179	0.158	0.153	0.153	0.149	0.142
1.0mg/100mL 标液吸光度	0.312	0.347	0.351	0.349	0.353	0.339	0.321	0.309
1.5mg/100mL 标液吸光度	0.428	0.515	0.533	0.551	0.542	0.532	0.513	0.491
线性相关系数 R ²	0.9931	0.9995	0.9997	0.9997	0.9997	0.9999	0.9990	0.9994

由表 5 可见：加入 1.00mL~5.00mL 盐酸时，吸光度较稳定且线性关系较好，当盐酸体积大于 5.00mL 时吸光度逐渐下降，可能是酸效应减缓了硫酸钡的生成。本试验选择加入 2.00mL 盐酸。

2.5 丙三醇用量的选择

分别移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液，改变丙三醇的用量，在不加锂盐基体溶液的情况下按操作步骤进行测定，结果见表 6。

表 6 丙三醇用量的选择

丙三醇用量/mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
0.5mg/100mL 标液吸光度	0.132	0.133	0.130	0.131	0.129	0.136	0.130	0.127
1.0mg/100mL 标液吸光度	0.315	0.315	0.321	0.316	0.294	0.311	0.311	0.300

1.5mg/100mL 标液吸光度	0.467	0.453	0.465	0.454	0.462	0.468	0.455	0.460
线性相关系数 R ²	0.9965	0.9963	0.9950	0.9957	0.9964	0.9978	0.9964	0.9963

由表 6 可见：加入 5.00mL 丙三醇时，1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液线性相关系数大于 0.995，且为最大，表明加入 5.00mL 丙三醇时，整体趋势较好。本试验选择加入 5.00mL 丙三醇。

2.6 氯化钡加入形式及用量的选择

氯化钡的加入方式可分为直接以未灼烧的固体形式、灼烧后固体形式及配制成溶液的形式加入，为考量这三种方式的区别及用量，移取 2.00mL 硫酸根标液，加入不同方式和用量的氯化钡，在不加锂盐基体溶液的情况下按操作步骤进行测定，结果见表 7。

表 7 氯化钡形态的选择

未灼烧用量/g	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
吸光度 A	0.223	0.284	0.308	0.312	0.319	0.326	0.329	0.325	0.327	0.319
灼烧用量/g	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
吸光度 A	0.288	0.315	0.301	0.292	0.271	0.264	0.267	0.264	0.276	0.270
氯化钡用量/mL	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00
吸光度 A	0.160	0.249	0.269	0.250	0.292	0.291	0.308	0.318	0.319	0.319

由表 7 可见：氯化钡未灼烧的固体形式需加入 0.6g，吸光度值达到最大值；氯化钡灼烧后固体形式需加入 0.2g，吸光度值达到最大值；氯化钡配制成溶液需加入 8.00mL（氯化钡质量 1.6g）吸光度达到最大值，由表 7 可知，氯化钡未灼烧与配置成溶液相比较，液体形式氯化钡用量过大，氯化钡未灼烧与灼烧相比较，灼烧后的氯化钡用量更少，考虑氯化钡（AR）生产厂家不同，其晶体形态不一致，其溶于水的速度不同，经 500℃灼烧、冷却、研磨后形态一致，综合考虑，选取氯化钡灼烧后固体形式。

分别移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液，加入不同用量的氯化钡，在不加锂盐基体溶液的情况下按操作步骤进行测定，其使用量试验见下表 8。

表 8 氯化钡用量的选择

灼烧氯化钡用量/g	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
0.5mg/100mL 标液吸光度	0.031	0.117	0.138	0.138	0.123	0.128	0.117	0.117
灼烧氯化钡用量/g	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
1.0mg/100mL 标液吸光度	0.193	0.281	0.299	0.313	0.292	0.299	0.301	0.299
灼烧氯化钡用量/g	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
1.5mg/100mL 标液吸光度	0.391	0.440	0.449	0.468	0.451	0.468	0.462	0.461
线性相关系数 R ²	0.9231	0.9948	0.9992	0.9981	0.9959	0.9958	0.9928	0.9930

由表 8 可知，加入 0.2g 氯化钡，1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液线性相关系数大于 0.995，且为最大，表明加入 0.2g 氯化钡，整体趋势较好。本试验选择加入 0.2g 氯化钡。

2.7 基体浓度试验

分别移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液，按操作步骤进行测定，分别加入不同体积锂盐基体溶液，结果见表 9。

表 9 基体浓度试验

锂盐基体溶液/mL	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	7.50	10.00	15.00
0.5mg/100mL 标液吸光度	0.128	0.126	0.127	0.124	0.105	0.091	0.089	0.069
1.0mg/100mL 标液吸光度	0.309	0.299	0.295	0.283	0.240	0.240	0.219	0.155
1.5mg/100mL 标液吸光度	0.471	0.458	0.464	0.439	0.358	0.361	0.354	0.307
线性相关系数 R ²	0.9957	0.9962	0.9974	0.9970	0.9979	0.9922	0.9917	0.9649

由表 9 可见：随着锂盐基体溶液浓度的增加吸光度逐渐变小，说明锂盐基体存在干扰，锂盐基体溶液取 0.00~5.00mL 之间 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液相关线性系数都可大于 0.995，表明锂基体的影响对 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液是一致的，锂盐基体溶液取 5.00~15.00mL 之间 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液相关线性系数较差，结合表 10 样品取样量可知在绘制工作曲线时需加入锂盐基体溶液 5.00mL 以消除基体干扰。

表 10 样品取样量

硫酸根的质量分数/%	试料/g	容量瓶/mL	锂基体/mL	分取试液/mL	比色皿/cm
0.0500~0.1200	1.000	100	0.00	--	3
>0.1200~0.2400	2.000	100	3.00~4.00	10.00~20.00	3
>0.2400~0.4800	2.000	100	4.00~4.50	5.00~10.00	3
>0.4800~0.8000	2.000	100	5.00	2.00~5.00	3

2.8 稳定温度试验

分别移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液，在不加锂盐基体溶液的情况下按操作步骤进行测定，分别选择不同温度，结果见表 11。

表 11 稳定温度试验

稳定温度/°C	15	20	25	30	35	40
0.5mg/100mL 标液吸光度 A	0.134	0.137	0.137	0.137	0.147	0.138
1.0mg/100mL 标液吸光度 A	0.311	0.310	0.301	0.302	0.298	0.312
1.5mg/100mL 标液吸光度 A	0.482	0.472	0.469	0.472	0.476	0.466
线性相关系数 R ²	0.9965	0.9979	0.9978	0.9976	0.9979	0.9982

由表 11 可见：1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液相关线性系数都可大于 0.995，这表明随着温度的变化吸光度比较稳定，说明体系稳定性与温度无变化。

2.9 比浊时间的选择

分别移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液，在不加锂盐基体溶液的情况下按操作步骤进行测定，改变静置时间，结果见表 12。

表 12 比浊时间的选择

放置时间/min	5	10	15	20	25	30	35
0.5mg/100mL 标液吸光度 A	0.114	0.126	0.133	0.130	0.135	0.132	0.145
1.0mg/100mL 标液吸光度 A	0.285	0.288	0.293	0.300	0.311	0.307	0.316
1.5mg/100mL 标液吸光度 A	0.374	0.440	0.444	0.464	0.468	0.468	0.459
线性相关系数 R ²	0.9868	0.9975	0.9987	0.9968	0.9976	0.9970	0.9988

由表 12 可见：1.00mL、2.00mL、3.00mL 硫酸根标液相关线性系数在比浊时间 5min 后都可大于 0.995，在 15min 和 35min 相关线性系数分别为 0.9987、0.9988，综合考虑比浊时间选择 15min。

2.10 方法准确性试验

称取一定的试样，向样品中分别加入一定的硫酸根标准溶液，测定结果，计算回收率，结果见下表 13。

表 13 方法准确性试验

测定离子	硫酸根标准溶液加入量 mg/100mL	测定值 mg/100mL	回收率%
SO ₄ ²⁻	0.0000	0.6922	--
	0.3000	0.9883	98.70
	0.5000	1.1877	99.10
	0.8000	1.4896	99.68

表 14 一验加标回收试验结果

测定离子	硫酸根标准溶液加入量 mg/100mL	测定值 mg/100mL	回收率%
SO ₄ ²⁻	0.0000	0.5450	--
	0.3000	0.8422	99.49
	0.5000	1.0310	97.43
	0.8000	1.3280	96.88

由表 13、14 可知回收率在 95%--105%之间，表明该方法满足分析要求。

2.11 方法精密度试验

本研究在确定的试验条件下，进行了精密度试验。此次共涉及碳酸锂、氯化锂、氢氧化锂样品 7 个，包括 2 个合成样品（见表 15）和 5 个（A、B、C、D、E）的碳酸锂样品。具体试验结果见表 16~表 28。

表 15 合成样品信息

样品名称	试样称取质量(准确至 0.0001)	加入 0.5mg/mL 硫酸根的标准溶液体积 mL
氢氧化锂	2.000	4.00
氯化锂-	1.000	2.00

天齐锂业股份有限公司(A)为起草单位，江西赣锋锂业股份有限公司(B)、宜春银锂新能源有限责任公司(C)为第一验证单位，广东省科学院工业分析检测中心(D)、国合通用（青岛）测试评价有限公司(E)、宜春市锂电产业研究院 (F)、江西九岭锂业股份有限公司(G)、新疆

有色金属研究所(H)、雅化锂业(雅安)有限公司(I)、紫金矿业集团股份有限公司(J)、浙江华友钴业股份有限公司(K)、广东邦普循环科技有限公司(L)、江苏容汇通用锂业股份有限公司(M)均为第二验证单位。

表 16 实验室 A 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.067	0.067	0.069	0.072	0.070	0.070	0.070	2.944
	0.071	0.071	0.073	0.070	0.068	/		
2	0.103	0.101	0.100	0.101	0.105	0.107	0.103	2.020
	0.0992	0.102	0.104	0.103	0.103	/		
3	0.132	0.134	0.134	0.138	0.137	0.135	0.137	2.065
	0.139	0.139	0.139	0.139	0.141	/		
4	0.195	0.190	0.202	0.194	0.192	0.199	0.197	2.440
	0.199	0.204	0.203	0.192	0.196	/		
5	0.289	0.292	0.292	0.300	0.287	0.300	0.292	1.528
	0.290	0.288	0.294	0.290	0.289	/		
6	0.563	0.555	0.580	0.576	0.603	0.606	0.587	2.828
	0.591	0.593	0.590	0.591	0.604	/		
7	0.784	0.815	0.817	0.794	0.797	0.822	0.805	1.447
	0.807	0.815	0.809	0.801	0.797	/		

表 17 实验室 B 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.069	0.068	0.071	0.069	0.071	0.068	0.070	1.707
	0.069	0.071	0.070	0.071	0.070	/		
2	0.106	0.103	0.101	0.102	0.099	0.100	0.104	4.518
	0.104	0.117	0.104	0.105	0.104	/		
3	0.136	0.135	0.137	0.132	0.133	0.136	0.135	1.406
	0.135	0.139	0.136	0.135	0.134	/		
4	0.201	0.209	0.209	0.198	0.209	0.207	0.205	1.738
	0.204	0.205	0.203	0.206	0.206	/		
5	0.293	0.295	0.294	0.289	0.297	0.296	0.295	0.965
	0.299	0.296	0.295	0.292	0.298	/		
6	0.577	0.585	0.587	0.607	0.595	0.588	0.591	1.798
	0.593	0.582	0.611	0.597	0.582	/		
7	0.789	0.794	0.811	0.816	0.782	0.808	0.800	1.258
	0.801	0.801	0.794	0.796	0.806	/		

表 18 实验室 C 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
----	------	--	--	--	--	--	------	-------

1	0.069	0.068	0.071	0.069	0.071	0.069	0.070	1.707
	0.069	0.071	0.070	0.071	0.070	0.069		
2	0.106	0.103	0.104	0.101	0.101	0.106	0.103	2.025
	0.107	0.103	0.105	0.102	0.101	0.107		
3	0.136	0.135	0.137	0.132	0.133	0.136	0.135	1.406
	0.135	0.139	0.136	0.135	0.134	0.135		
4	0.195	0.190	0.202	0.194	0.192	0.195	0.197	2.440
	0.199	0.204	0.203	0.192	0.196	0.199		
5	0.293	0.295	0.294	0.289	0.297	0.293	0.295	0.965
	0.299	0.296	0.295	0.292	0.298	0.299		
6	0.577	0.585	0.587	0.607	0.595	0.577	0.591	1.798
	0.593	0.582	0.611	0.597	0.582	0.593		
7	0.789	0.794	0.811	0.816	0.782	0.789	0.800	1.258
	0.801	0.801	0.794	0.796	0.806	0.801		

表 19 实验室 D 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.075	0.074	0.077	0.076	0.076	0.075	0.076	2.074
	0.079	/	/	/	/	/		
2	/	/	/	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/	/		
3	0.128	0.138	0.140	0.126	0.136	0.138	0.135	4.489
	0.142	/	/	/	/	/		
4	/	/	/	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/	/		
5	0.288	0.294	0.296	0.283	0.290	0.292	0.292	1.987
	0.301					/		
6	0.584	0.586	0.553	0.575	0.577	0.545	0.574	3.233
	0.597	/	/	/	/	/		
7	0.802	0.814	0.781	0.790	0.802	0.769	0.795	2.040
	0.810	/	/	/	/	/		

表 20 实验室 E 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.071	0.069	0.071	0.068	0.069	0.070	0.070	1.388
	0.070	0.071	0.069	0.070	0.070	/		
2	0.101	0.104	0.105	0.106	0.102	0.100	0.103	2.333
	0.101	0.103	0.099	0.106	0.102	/		
3	0.135	0.138	0.137	0.137	0.138	0.142	0.137	1.971
	0.139	0.134	0.135	0.136	0.132	/		

4	0.191	0.196	0.193	0.197	0.193	0.202	0.195	1.986
	0.195	0.194	0.203	0.192	0.194	/		
5	0.285	0.288	0.290	0.284	0.286	0.289	0.288	1.391
	0.287	0.283	0.288	0.298	0.287	/		
6	0.576	0.572	0.581	0.590	0.563	0.594	0.579	1.640
	0.590	0.572	0.571	0.577	0.579	/		
7	0.810	0.804	0.811	0.800	0.796	0.791	0.804	1.156
	0.820	0.802	0.799	0.794	0.816	/		

表 21 实验室 F 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.075	0.070	0.075	0.070	0.070	0.075	0.072	4.694
	0.065	0.075	0.075	0.070	0.070	/		
2	0.102	0.105	0.108	0.100	0.107	0.100	0.103	3.263
	0.102	0.105	0.099	0.100	0.107	/		
3	0.132	0.135	0.143	0.140	0.137	0.145	0.138	4.105
	0.142	0.145	0.140	0.135	0.127	/		
4	0.196	0.190	0.201	0.198	0.205	0.197	0.198	2.313
	0.192	0.199	0.200	0.204	0.201	/		
5	0.302	0.297	0.290	0.302	0.300	0.310	0.300	2.288
	0.305	0.292	0.295	0.300	0.312	/		
6	0.585	0.615	0.580	0.595	0.585	0.585	0.593	2.004
	0.615	0.595	0.585	0.595	0.590	/		
7	0.830	0.820	0.835	0.830	0.820	0.810	0.821	1.280
	0.805	0.815	0.810	0.835	0.825	/		

表 22 实验室 G 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.063	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.063	0.515
	0.063	0.064	0.063	0.064	0.063	/		
2	/	/	/	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/	/		
3	0.135	0.135	0.134	0.133	0.134	0.132	0.134	0.714
	0.134	0.134	0.134	0.135	0.134	/		
4	/	/	/	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/	/		
5	0.287	0.290	0.290	0.292	0.290	0.291	0.291	0.636
	0.291	0.293	0.290	0.291	0.293	/		
6	0.596	0.602	0.602	0.598	0.600	0.595	0.594	1.068
	0.586	0.586	0.591	0.596	0.586	/		
7	0.843	0.845	0.852	0.850	0.852	0.853	0.851	0.601

	0.851	0.854	0.855	0.843	0.859	/		
--	-------	-------	-------	-------	-------	---	--	--

表 23 实验室 H 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.071	0.067	0.073	0.070	0.069	0.069	0.071	3.400
	0.075	0.073	0.073	0.073	0.069	/		
2	/	/	/	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/	/		
3	0.138	0.137	0.140	0.139	0.136	0.138	0.139	1.333
	0.140	0.141	0.137	0.142	0.138	/		
4	/	/	/	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/	/		
5	0.286	0.330	0.306	0.310	0.294	0.289	0.297	5.038
	0.299	0.301	0.299	0.280	0.277	/		
6	0.598	0.583	0.584	0.575	0.594	0.583	0.588	2.100
	0.606	0.602	0.585	0.565	0.598	/		
7	0.813	0.799	0.811	0.840	0.780	0.807	0.807	2.234
	0.824	0.812	0.817	0.778	0.799	/		

表 24 实验室 I 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.073	0.072	0.073	0.075	0.074	0.070	0.072	3.016
	0.069	0.072	0.070	0.070	0.075	/		
2	0.103	0.102	0.100	0.103	0.104	0.102	0.102	1.570
	0.102	0.103	0.100	0.105	0.103	/		
3	0.145	0.144	0.134	0.148	0.148	0.139	0.141	3.559
	0.137	0.138	0.134	0.140	0.140	/		
4	0.200	0.208	0.206	0.204	0.202	0.207	0.204	1.371
	0.202	0.207	0.201	0.207	0.204	/		
5	0.302	0.287	0.292	0.286	0.313	0.317	0.302	3.670
	0.313	0.293	0.308	0.303	0.310	/		
6	0.555	0.564	0.564	0.556	0.575	0.576	0.567	2.271
	0.569	0.585	0.544	0.560	0.585	/		
7	0.794	0.803	0.769	0.826	0.811	0.827	0.807	2.352
	0.792	0.796	0.822	0.806	0.832	/		

表 25 实验室 J 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.071	0.072	0.071	0.069	0.071	0.071	0.070	1.663
	0.069	0.070	0.068	0.069	0.071	/		
2	0.095	0.093	0.094	0.096	0.096	0.097	0.095	1.500

	0.094	0.096	0.095	0.093	0.093	/		
3	0.134	0.136	0.132	0.133	0.136	0.131	0.132	2.007
	0.129	0.130	0.133	0.128	0.134	/		
4	0.191	0.188	0.190	0.195	0.193	0.195	0.193	1.193
	0.191	0.194	0.193	0.195	0.193	/		
5	0.291	0.298	0.276	0.289	0.278	0.293	0.287	2.284
	0.286	0.285	0.286	0.281	0.290	/		
6	0.567	0.572	0.560	0.591	0.593	0.583	0.576	2.113
	0.589	0.567	0.565	0.563	0.581	/		
7	0.780	0.792	0.754	0.764	0.781	0.754	0.771	2.123
	0.747	0.757	0.772	0.780	0.795	/		

表 26 实验室 K 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.073	0.072	0.068	0.069	0.070	0.069	0.071	2.682
	0.069	0.071	0.073	0.073	0.071	/		
2	0.102	0.104	0.106	0.108	0.104	0.106	0.106	4.072
	0.112	0.114	0.099	0.106	0.103	/		
3	0.131	0.135	0.146	0.141	0.137	0.141	0.138	3.233
	0.132	0.139	0.141	0.141	0.136	/		
4	0.201	0.202	0.205	0.204	0.198	0.206	0.203	1.857
	0.210	0.202	0.198	0.208	0.204	/		
5	0.281	0.295	0.286	0.301	0.284	0.291	0.292	2.300
	0.297	0.288	0.301	0.296	0.291	/		
6	0.602	0.598	0.552	0.567	0.582	0.569	0.582	2.780
	0.578	0.595	0.583	0.573	0.602	/		
7	0.795	0.781	0.802	0.826	0.815	0.806	0.798	1.721
	0.786	0.794	0.791	0.798	0.783	/		

表 27 实验室 L 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.069	0.070	0.067	0.067	0.069	0.069	0.068	2.220
	0.067	0.066	0.065	0.068	0.067	/		
2	0.106	0.103	0.101	0.104	0.102	0.105	0.104	1.949
	0.104	0.106	0.103	0.107	0.102	/		
3	0.134	0.130	0.133	0.130	0.132	0.129	0.132	1.444
	0.132	0.133	0.135	0.130	0.131	/		
4	0.194	0.188	0.202	0.200	0.192	0.197	0.195	2.465
	0.197	0.190	0.193	0.190	0.201	/		
5	0.292	0.291	0.277	0.281	0.294	0.277	0.285	3.606

	0.292	0.269	0.272	0.301	0.289	/		
6	0.592	0.582	0.558	0.579	0.593	0.560	0.575	2.810
	0.602	0.554	0.568	0.561	0.577	/		
7	0.800	0.810	0.791	0.760	0.800	0.795	0.793	2.015
	0.819	0.780	0.790	0.800	0.780	/		

表 28 实验室 M 方法精密度试验结果

水平	结果/%						均值/%	RSD/%
1	0.071	0.070	0.071	0.070	0.069	0.069	0.070	1.278
	0.071	0.071	0.070	0.069	0.069	/		
2	0.103	0.103	0.102	0.101	0.104	0.104	0.102	1.262
	0.103	0.101	0.103	0.103	0.100	/		
3	0.138	0.137	0.139	0.138	0.140	0.138	0.138	0.920
	0.139	0.140	0.137	0.139	0.136	/		
4	0.193	0.201	0.190	0.195	0.192	0.203	0.195	2.258
	0.200	0.193	0.195	0.190	0.197	/		
5	0.287	0.284	0.290	0.286	0.287	0.288	0.288	0.768
	0.291	0.291	0.288	0.290	0.287	/		
6	0.752	0.777	0.767	0.782	0.755	0.768	0.764	1.379
	0.759	0.748	0.758	0.771	0.765	/		
7	0.814	0.832	0.816	0.820	0.817	0.806	0.817	1.069
	0.817	0.828	0.813	0.823	0.802	/		

3. 精密度计算

按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求对各家验证数据分别按照重复性和再现性的公式进行计算，得到不同含量的重复性限和再现性限。各家数据统计见表 16~表 28，重复性限见表 29，再现性限见表 30。

表 29 重复性限

$w_{SO_4^{2-}}/\%$	0.0702	0.103	0.136	0.198	0.293	0.584	0.806
$r/\%$	0.005	0.007	0.009	0.011	0.021	0.035	0.036

表 30 再现性限

$w_{SO_4^{2-}}/\%$	0.0702	0.103	0.136	0.198	0.293	0.584	0.806
$R/\%$	0.006	0.007	0.011	0.016	0.025	0.042	0.063

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 9 部分：硫酸根量的测定 硫酸钡浊度法》，该标准适用于碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂中硫酸根在 0.050% ~ 0.80% 的测定。

GB/T 11064.9 标准通过长时间的运行，发现该方法在检测低含量硫酸根时存在局限，特别是单水氢氧化锂和氯化锂产品硫酸根的检测，存在检测结果重现性差的问题。

随着碳酸锂、单水氢氧化锂、无水氯化锂的制备技术不断提高，其质量相对于前几年发布的产品标准有了大的变化，检测需求也相应的改变。同时 2013 年发布出版的 GB/T 11064 系列化学分析方法已无法满足当前贸易需求。锂产品属于高价值、高风险交易货物，为了确保与国际先进检测方法与时俱进，我们建议修订 GB/T 11064 系列“第 9 部分硫酸根量的测定硫酸钡浊度法”。

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。

比浊法操作简单快速，测定结果的精密度好。本项目在原有分析方法的基础上，对分析测定条件进行修改。

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 9 部分：硫酸根量的测定 硫酸钡浊度法》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

本标准规定了碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂中硫酸根量测定方法，体现行业发展的最新水平，分析方法满足各种原料生产的产品，检测方法为科学可靠。

本标准作为碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂生产企业、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 9 部分：硫酸根量的测定 硫酸钡浊度法》分析方法的修订和实施，进一步促进了碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂在锂电行业，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

本标准全面覆盖了碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂中硫酸根量的测定，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 9 部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》。

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 9 部分：硫酸根含量的测定 硫酸钡浊度法》

国家标准编制小组

2022 年 9 月