
《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》

编制说明

(送审稿)

(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1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》

编制组

主编单位：江西赣锋锂业集团股份有限公司

2024年02月26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	3
2.2 验证单位	4
2.3 主要工作成员所负责的工作情况	4
3. 主要工作过程	5
3.1 预研阶段	5
3.2 立项阶段	5
二、标准编制原则	8
三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析	8
1. 本标准在内容修订时主要编制依据	8
2. 标准制定的主要内容	9
3. 起草单位江西赣锋锂业集团股份有限公司和广东工业分析测试中心手工酸碱滴定试验报告情况分析	10
3.1 指示剂用量选择实验	10
3.2 溶样时无二氧化碳水的用量	10
3.3 称样量的选择	10
3.4 共存离子的影响	12
3.5 方法准确性	13
3.6 验证单位试验数据	14
3.7 精密度计算	29
3.8 结论	33
4. 起草单位江西赣锋锂业集团股份有限公司和瑞士万通中国有限公司共同进行的电位滴定试验报告	33
4.1 滴定模式的选择	33

4.2 称样量的选择	36
4.3 滴定杯材质的选择	37
4.4 共存离子的干扰试验	38
4.5 预加盐酸体积	39
4.6 方法准确性试验	39
4.7 验证单位试验数据	42
4.8 精密度计算	54
4.9 结论	57
四、标准中涉及专利的情况	58
五、预期达到的社会效益等情况	58
1. 项目的必要性简述	58
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	59
六、采用国际标准和国外先进标准的情况	59
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	59
八、重大分歧意见的处理经过和依据	59
九、标准性质的建议说明	59
十、贯彻标准的要求和建议措施	59
十一、废止现行相关标准的建议	59
十二、其他应予说明的事项	59
十三、参考资料清单	60

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 2022 年第四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 [2022]51 号)，《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 1 部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》，计划号为：20221723-T-610，技术归口单位是全国有色金属标准化技术委员会，由江西赣锋锂业集团股份有限公司牵头起草修订，完成年限 2024 年。

参加本标准起草的单位有江西赣锋锂业集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、宜春天卓新材料有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司 、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限责任公司、盛新锂能集团股份有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、宜春市锂电产业研究院（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、宁都县赣锋锂业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖北万润新能源科技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

表 1 常规方法（手工滴定）法起草单位及所做工作

起草单位	所做工作	
江西赣锋锂业集团股份有限公司	起草负责单位	调研现阶段检测需求和国内外检测方法现状，制定研究方案；完成试验样品的搜集和分发；完成分析方法研究工作；撰写标准文件、研究报告和编制说明；完成数据分析统计工作；广泛征求国内同行试验室及相关企业意见。
广东省科学院工业分析检测中心、宜春天卓新材料有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司	第一验证单位	对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行验证；提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。

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、广东邦普循环科技有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）、浙江华友钴业股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、盛新锂能集团股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司	第二验证单位	提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。
江西赣锋锂业集团股份有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司	样品提供	提供不同规格的碳酸锂

表 2 电位滴定起草单位及所做工作

起草单位	所做工作	
江西赣锋锂业集团股份有限公司	起草负责单位	调研现阶段检测需求和国内外检测方法现状，制定研究方案；完成试验样品的搜集和分发；完成分析方法研究工作；撰写标准文件、研究报告和编制说明；完成数据分析统计工作；广泛征求国内同行试验室及相关企业意见。

宜春银锂新能源有限责任公司、广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、瑞士万通中国有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司	第一验证单位	对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行验证；提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。
新疆有色金属研究所、宜春天卓新材料有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）、格林美（无锡）能源材料有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、宁都县赣锋锂业有限公司、江西东鹏新材料有限责任公司、湖北万润新能源科技股份有限公司	第二验证单位	提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。
江西赣锋锂业集团股份有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司	样品提供	提供不同规格的碳酸锂

2.1 起草单位

江西赣锋锂业集团股份有限公司成立于 2000 年 3 月，注册资金 14.37 亿元。赣锋锂业是中国锂行业首家 A+H 上市公司（A 股股票代码：002460；H 股股票代码 01772），世界领先的锂生态企业。公司业务贯穿上游锂资源开发、中游锂盐深加工及金属锂冶炼、下游锂电池制造及废旧电池综合回收利用等价值链的各重要环节，

产品涵盖金属锂、碳酸锂、氢氧化锂、丁基锂、锂离子电池、锂电池材料等五大系列四十多种，被广泛应用于电动汽车、储能、3C 产品、化学品及制药等领域。企业锂矿资源遍布全球多个国家及地区，同时拥有“卤水提锂”、“矿石提锂”和“回收提锂”产业化技术，具备电池制造及回收能力，为电动车、电池、电子设备等厂商提供完整的原材料供应、电池定制、废旧电池循环利用方案。

江西赣锋锂业集团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厂商对碳酸锂含量的测定方法，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。

有色金属技术经济研究院是我国有色金属行业的标准研究权威单位，对本标准的技术内容和编制规范进行指导，积极配合主编单位协调各成员单位运行各项试验测试任务，并为本标准的科学性和先进性把关，在编制组中贡献显著。

2.2 验证单位

一验单位广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、宜春天卓新材料有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、广东邦普循环科技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。

二验单位江苏容汇通用锂业股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）、浙江华友钴业股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、盛新锂能集团股份有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、宁都县赣锋锂业有限公司、江西九岭锂业股份有限公司、江西东鹏新材料有限责任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 3。

表 3 主要工作成员所负责的工作情况

起草人	所做工作
张江锋、白志辉、李强	标准工作整体协调和推进；标准起草前期调研、样品搜集；试验方案的确定；标准文件、研究报告和编制说明编写。重复性验证试验；修改标准文件、研究报告和编制说明。

周家红、熊晓燕、刘斌华、龚雁、 杨慧琳	对研究报告中各项参数条件、试验步骤以及试剂材料等进行全面验证；对试验样品进行测定；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。
黄艳军、刘珊珊、吴进方、张俊、 王永生、赵江、朱小琴、谢堂锋、 伍学锋、彭文休、韦娜、杨磊、蔡 荣富、康如金、谢柏华、闻广学、 戴泽桦、吴玲、杨慧琳、姚丽、戴 小勇、谢辉、徐华	对试验样品进行测试，提供比对试验数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。

3. 主要工作过程

本标准由江西赣锋锂业集团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 预研阶段

2021年10月，由全国有色金属标准化技术委员会组织在江苏省常州市召开了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的调研会，江西赣锋锂业集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、宜春天卓新材料有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限责任公司、盛新锂能集团股份有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、宜春市锂电产业研究院（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、宁都县赣锋锂业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司等多家公司相关技术人员就《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的可行性进行了初次的讨论，大家一致认为，有必要对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 酸碱滴定法》进行修订，引入电位滴定法。

3.2 立项阶段

2022年4月，江西赣锋锂业股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分会（SAC/TC243/SC3）提交行业标准《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》项目建议书。

2022年11月1-11月4日在福建省厦门市召开的全有有色金属标准化技术委员会年会上通过专家论证。

2022年12月，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2022年第四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〔2022〕51号），国家标准《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》，立项成功。

2023年5月，全国有色金属标准化技术委员会在云南大理组织召开了有色标准工作会议，来自江西赣锋锂

业集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、宜春天卓新材料有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限责任公司、盛新锂能集团股份有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、宜春市锂电产业研究院（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、宁都县赣锋锂业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖北万润新能源科技股份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1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》进行了任务落实。

1.3.3 起草阶段

本标准依据我国碳酸锂行业市场情况进行修订，在起草阶段进行了大量的数据收集，同时兼顾全国碳酸锂生产厂家及下游使用厂家的现状。

1、2023年5月，江西赣锋锂业集团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1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》标准编制工作组，并明确了工作职责和任务。

2、2023年6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。

3、2023年6月，江西赣锋锂业集团股份有限公司联合瑞士万通中国有限公司、广东省科学院工业分析检测中心分别就《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的手工滴定法和电位滴定法进行实验验证，形成初步实验报告。

4、2023年6月，标准编制工作组召开了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的网络讨论会议。来自江西赣锋锂业集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、宜春天卓新材料有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限责任公司、盛新锂能集团股份有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江苏容汇通用锂业股份有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、宜春市锂电产业研究院（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、宁都县赣锋锂业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司等单位的40余位专家参加了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的讨论，形成如下会议纪要：

1:国家标准 GB 11064.1 部分和国际标准 ISO/WD10662 保持一致,方法中不再单独扣钙指标,只是注明如果以碳酸盐形式存在,需要进行相应的扣减。

2:样品量手工滴定和电位滴定保持一致,称取 0.3 克。

3:采用 95%、96%、98%、99.5% 牌号做梯度实验。

4:电位滴定增加预加实验验证是否对测试有干扰。

5、2023 年 7 月,标准编制工作组召开了《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法第 1 部分:碳酸锂含量的测定 滴定法》的网络讨论会议。来自江西赣锋锂业集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司、天齐锂业新能源材料(苏州)有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、宜春天卓新材料有限公司、格林美(无锡)能源材料有限公司、山东瑞福锂业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、雅化锂业(雅安)有限公司、新疆有色金属研究所、江西东鹏新材料有限责任公司、盛新锂能集团股份有限公司等单位的 30 余位专家对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 1 部分:碳酸锂含量的测定 滴定法》的实验报告进行了仔细、认真的讨论,形成如下会议纪要。

1:为与国际标准接轨,盐酸标准滴定溶液浓度改成 0.5mol/L。

2:样品量手工滴定和电位滴定保持一致,称取 0.5 克。

6、2023 年 7 月,江西赣锋锂业集团股份有限公司将样品分别发往一验单位宜春银锂新能源有限责任公司、广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、瑞士万通中国有限公司、天齐锂业新能源材料(苏州)有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、宜春天卓新材料有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业(雅安)有限公司进行实验条件的确认。

7、2023 年 7 月,编制组收集一验单位反馈的条件实验,起草单位协同广东省科学院工业分析检测中心、瑞士万通中国有限公司共同完成的条件实验均无问题。

8、2023 年 7 月,江西赣锋锂业集团股份有限公司将样品分别发往江苏容汇通用锂业股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、宜春市锂电产业研究院(江西省锂电产品质量监督检验中心)、浙江华友钴业股份有限公司、格林美(无锡)能源材料有限公司、唐山鑫丰锂业有限公司、成都开飞高能化学工业有限公司、乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、盛兴锂能集团股份有限公司、宁都县赣锋锂业有限公司、江西东鹏新材料有限责任公司进行精密度实验。

9、2023 年 8 月,所有单位均完成实验并提交验证报告,编制组进行数据汇总及报告编制,现成征求意见稿。

1.3.4 征求意见阶段

1、标准编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 1 部分:碳酸锂含量的测定 滴定法》征求意见稿征询意见。

2、2023 年 9 月,全国有色金属标准化技术委员会在江西省宜春市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1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的征求意见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，意见汇总如下：

文本的修改意见如下：

- 1) 封面翻译英文版和中文有出入；
- 2) 前言应按照最新的文本进行格式调整；
- 3) 引言应按照最新的文本进行格式调整；
- 4) 5.3 中盐酸的标定手工和电位滴定法修改表示；
- 5) 10 中的重复性和再现性数据应该体现在表格中；
- 6) 附录增加实验室间试验结果得到的统计数据；

3、在征求意见阶段，共发函 26 家相关生产应用单位和科研院所，回函的单位共 26 家、回函并有建议或意见的单位共 7 家、没有回函的单位共 0 家（征求意见情况详见《标准征求意见稿意见汇总处理表》）。

4、2023 年 11 月，本标准编制组依据各单位提出的意见和建议，继续对征求意见稿进行了修改和完善，形成了标准预审稿及其编制说明，并提交标委会对标准预审稿进行审查。

5、2023 年 12 月，全国有色金属标准化技术委员会在四川省成都市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1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》的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，并得出修改方案，具体内容如下：

- 1) 关于碳酸锂含量中金属杂质的扣减需要在一个合适的地方指出，公式里说明不太合适；
- 2) 标准溶液的描述需要再进行修改；
- 3) 精密度标识是否可以考虑容许差计算

1.3.5. 审查阶段

1.3.6. 报批阶段

二、标准编制原则

2.1 符合性：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》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

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：本文件涉及的内容，技术水平包含当前国际标准 ISO 10662 水平。

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) 根据国内外碳酸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

酸碱滴定法一直以来是各个实验室测定碳酸锂产品中碳酸锂含量常规方法，其优点是测定准确，结果稳定。GB 11064.1-2013 采用传统的滴定法（指示剂法）测定碳酸锂中碳酸锂含量，该方法采用指示剂颜色的变化来评定滴定终点，由于不同的人眼对颜色变化的灵敏度不一致，故会导致结果的不同。且随着行业技术发展，目前越来越多的上下游采用电位滴定法来测试碳酸锂中碳酸锂含量。电位滴定法测试碳酸锂含量，通过 pH 电位变化来判断滴定终点，可以有效的解决不同人眼对颜色终点变化评定不一致而导致的误差，且采用自动电位滴定可以通过快速预加盐酸（20mL），可以快速完成滴定。

2.1 修订主要变化

表 4 原标准和新标准的比较

序号	内容	原标准	新标准	备注（皆指新标准讨论稿）
1	文件名称	《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂量的测定 酸碱滴定法》	《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》	/
2	引言	无	有	符合 GB/T 1.1—2020 的要求
3	规范性引用文件	无	有	详见第 2 章 规范性引用文件
4	术语和定义	无	有	详见第 3 章 术语和定义
5	原理	只有酸碱滴定	增加电位滴定原理	详见第 4 章
6	试剂或材料	盐酸标准滴定溶液 [c(HCl)=0.30 mol/L]	盐酸标准滴定溶液 [c(HCl)=0.50 mol/L]	详见第 5.3 条
7	仪器设备	无	增加电位滴定仪	详见第 8.3 条
8	空白试验	无	有	详见第 8.3 条
9	测定	只有酸碱滴定	增加电位滴定方法	详见第 8.4 条
10	试验数据处理	扣减钙	更改为当有其它碳酸盐形式存在时，需要进行相应的扣减	详见第 9 章

2.2 测定范围的确定

标准编制组广泛征求上下游企业及同行的意见，以确保标准中的测定范围的代表性和适用性。标准编制组共发出多份《碳酸锂主含量调研表》，其中电池级厂家的碳酸锂产品碳酸锂含量要求≥99.50%，其他非电池级碳

酸锂要求>95.00%，为了于市场相适应，最终确定测定范围为大于 95.00%。

3. 起草单位江西赣锋锂业集团股份有限公司和广东工业分析测试中心手工酸碱滴定试验报告情况分析

3.1 指示剂用量选择实验

表 5 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 4 可以看出，甲基红—溴甲酚绿指示剂的用量选择在 8-10 滴左右终点突跃明显。

一验单位广东省科学院工业分析检测中心、宜春天卓新材料有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司验证结果均表明甲基红—溴甲酚绿指示剂的用量选择在 8-10 滴左右终点突跃明显。

3.2 溶样时无二氧化碳水的用量

在 150 mL 和 250 mL 烧杯内分别加入 20 mL 和 150 mL 无二氧化碳水后加入 10 滴甲基红—溴甲酚绿指示剂，用盐酸标准滴定溶液滴定至试液由绿色变为酒红色，煮沸 2min，驱除二氧化碳，用少量无二氧化碳水吹洗杯壁，冷却，继续滴定至溶液呈酒红色为终点。

表 6 无二氧化碳水的用量

无二氧化碳水（mL）	样品编号	结果（%）
20	1	94.42
	2	95.73
	3	97.48
	4	97.82
	5	99.58
150	1	94.50
	2	95.77
	3	97.55
	4	97.90
	5	99.70

从表 6 得出，溶样时加入 20 mL 和 150 mL 无二氧化碳水所得结果无差异。

一验单位广东省科学院工业分析检测中心、宜春天卓新材料有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司验证结果均表明无二氧化碳水所得结果无差异

3.3 称样量的选择

结合样品称样量、标准溶液消耗体积、与样品时效性原则，本试验采用 0.3g、0.4g、0.5g、0.6g、0.7g（精确至 0.0001g）称样量分别进行碳酸锂主含量测试，其平均值、极差、RSD 等结果见下表 7-1 及表 7-2。

表 7-1 98%碳酸锂不同称样量测试结果对比

样品编号	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %
98%	0.3007	97.79	0.4021	97.74	0.5008	97.86	0.6015	97.75	0.7007	97.92
	0.3000	98.02	0.4014	97.68	0.5029	97.83	0.6021	97.48	0.7028	97.9
	0.3022	97.96	0.4015	97.65	0.5018	97.85	0.6000	97.67	0.7000	97.86
	0.3003	97.91	0.4011	97.76	0.5019	97.82	0.6018	98.05	0.7004	97.95
	0.3006	98.12	0.4017	98.11	0.5005	97.9	0.6013	97.61	0.7005	97.78
	0.3000	97.68	0.4012	97.72	0.5012	97.78	0.6017	97.72	0.7012	98.12
Max (%)	98.12		98.11		97.9		98.05		98.12	
Min (%)	97.68		97.65		97.78		97.48		97.78	
极差 (%)	0.44		0.46		0.12		0.57		0.34	
平均值 (%)	97.91		97.78		97.84		97.71		97.92	
S (%)	0.159		0.168		0.040		0.191		0.114	
RSD (%)	0.162		0.172		0.041		0.195		0.116	

表7-2 99.50%碳酸锂的不同称样量测试结果对比

样品编号	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %	称样量 g	测试结果 %
99.50%	0.3002	99.25	0.4009	99.54	0.5101	99.43	0.6050	99.45	0.7050	99.47
	0.3048	99.58	0.4043	99.62	0.5085	99.38	0.6015	99.44	0.7042	99.37
	0.3051	99.11	0.4101	99.52	0.5005	99.49	0.6046	99.48	0.7057	99.5
	0.306	99.25	0.4019	99.52	0.5018	99.45	0.6005	99.3	0.7002	99.49
	0.3087	99.28	0.4055	99.55	0.5011	99.41	0.6003	99.33	0.7014	99.48
	0.3039	99.26	0.4007	99.41	0.5057	99.53	0.6009	99.48	0.7026	99.55
Max (%)	99.58		99.62		99.53		99.48		99.55	
Min (%)	99.11		99.41		99.38		99.3		99.37	
极差 (%)	0.47		0.21		0.15		0.18		0.18	
平均值 (%)	99.29		99.53		99.45		99.41		99.48	
S (%)	0.155		0.068		0.055		0.078		0.059	

RSD (%)	0.156	0.068	0.055	0.079	0.060
---------	-------	-------	-------	-------	-------

由表 7-1 和表 7-2 得出, 当标准滴定溶液的摩尔浓度约为 0.50 mol/L 时, 称取 0.30 g (精确至 0.0001g) 的极差较大, S 和 RSD 也较大。当称样量在 0.40 g~0.70 g (精确至 0.0001g) 时, 不同的称样量对结果没有影响。采用 0.5g 称样量时碳酸锂主含量数据 RSD 最小, 本试验选择 0.5g (精确至 0.0001g) 称样量。

一验单位广东省科学院工业分析检测中心、宜春天卓新材料有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业(雅安)有限公司验证结果均表明 0.5g 样品为最佳称样量。

3.4 共存离子的影响

碳酸锂中主要杂质成分为: 钠、钾、钙、镁、硫酸根, 产品标准允许最高量: 钠 0.2%、钾 0.001%、钙 0.07%、镁 0.015%、硫酸根 0.5%。按照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 倍进行实验。

称取试样于一系列 250 mL 三角瓶中, 加入 20 mL 无二氧化碳水, 分别移取各杂质元素相应量的溶液, 继续进行测定。测定结果见表 8。

表 8 共存离子的影响

共存离子	样品名称	加入形式	加入量/mg	样品量 (g)	测定结果 (%)	相对误差%
SO ₄ ²⁻	4#	10mg/mL 硫酸根溶液	12.50	0.5003	97.93	0.0016
			25.00	0.5009	97.82	0.0005
			50.00	0.5007	97.85	0.0008
			75.00	0.5033	97.76	-0.0001
Na ⁺	4#	10mg/mL 钠离子溶液	5.00	0.5023	97.75	-0.0002
			10.00	0.5016	97.91	0.0014
			20.00	0.5003	97.75	-0.0002
			30.00	0.5026	97.69	-0.0008
K ⁺	4#	0.1mg/mL 钾离子溶液	0.025	0.5033	97.77	0.0000
			0.05	0.5000	97.79	0.0002
			0.10	0.5003	97.73	-0.0004
			0.15	0.5003	97.93	0.0016
Ca ²⁺	4#	10mg/mL 钙离子溶液	1.75	0.5005	97.72	-0.0005
			3.50	0.5009	97.63	-0.0015
			7.00	0.5003	97.74	-0.0003
			10.50	0.5001	97.59	-0.0019
Mg ²⁺	4#	1mg/mL 镁离子溶液	0.375	0.5005	97.89	0.0012
			0.75	0.5005	97.72	-0.0005

			1.50	0.5005	97.69	-0.0008
			2.25	0.5002	97.78	0.0001

从表 8 得出，在原试样中分别加入 5 倍、10 倍、20 倍、30 倍的干扰元素钠、钾、钙、镁、硫酸根干扰元素进行测定，测定结果没有产生明显的增强和降低。

一验单位广东省科学院工业分析检测中心、宜春天卓新材料有限公司、新疆有色金属研究所、山东瑞福锂业有限公司、雅化锂业（雅安）有限公司验证结果均表明共存离子对测定结果无影响。

3.5 方法准确性

3.5.1 试验结果数据分析

称取试样采用拟定的分析方法进行 11 次独立地测定。测定结果见表 9。

表 9 测试结果

碳酸锂含量					
序号	1	2	3	4	5
结果	94.48	95.68	97.62	97.95	99.73
	94.48	95.69	97.55	97.90	99.68
	94.50	95.80	97.58	98.02	99.76
	94.48	95.75	97.58	97.97	99.66
	94.47	95.78	97.63	98.04	99.60
	94.47	95.72	97.64	97.88	99.60
	94.54	95.77	97.60	97.95	99.59
	94.47	95.82	97.60	97.94	99.77
	94.42	95.84	97.59	98.00	99.64
	94.49	95.73	97.64	98.04	99.66
	94.49	95.79	97.67	97.94	99.64
Max (%)	94.54	95.84	97.64	98.04	99.77
Min (%)	94.42	95.68	97.55	97.88	99.59
极差 (%)	0.12	0.16	0.09	0.16	0.18
平均值 (%)	94.48	95.76	97.61	97.97	99.67
RSD (%)	0.030	0.054	0.035	0.055	0.063

采用格拉布斯检验方法，对表 9 数据进行异常值情况分析，结果见表 10。 $G_1 = \frac{\overline{X} - x_1}{S}$ ， $G_n = \frac{x_n - \overline{X}}{S}$
（其中， x_1 为最小值， x_n 为最大值）。

表 10 不同碳酸锂含量分析结果异常值分析

样品编号	$\overline{X}$ %	标准偏差 (S) %	G_1	G_n	舍弃界限值 n=11, a=0.05	结论
1#	94.48	0.028	2.1413	2.0774	2.234	无异常值

2#	95.76	0.052	1.5602	1.5252	2.234	无异常值
3#	97.61	0.034	1.7136	0.8964	2.234	无异常值
4#	97.97	0.053	1.6134	1.3756	2.234	无异常值
5#	99.67	0.063	1.2096	1.6416	2.234	无异常值

根据格拉布斯检验方法， $n=11$ ， $\alpha=0.05$ 时舍弃界限为 2.234。由表 10 数据可知，不同碳酸锂含量水平样品的 11 次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

3.5.2 回收率实验

表 11 加标回收率试验

样品编号	称样量/g	样品含碳酸锂量/mg	加入碳酸锂量/mg	测得碳酸锂量/mg	回收率/%
1#	0.2500	236.20	100.00	335.35	99.2
			200.00	436.80	100.3
			300.00	535.77	99.8
5#	0.2500	249.18	100.00	348.89	99.7
			200.00	450.50	100.7
			300.00	550.28	100.4

由表 9 和表 11 得出：本方法的相对标准偏差为 0.028 %~0.063 %，回收率在 99.2%~100.7 %之间，该方法精密度好，测定结果准确、可行。

3.6 验证单位试验数据

3.6.1 广东省科学院工业分析检测中心

表 12 广东省科学院工业分析检测中心精密度实验结果

序号	碳酸锂含量				
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%	99.50%
1	94.48	95.68	97.62	97.95	99.73
2	94.48	95.69	97.55	97.90	99.68
3	94.50	95.80	97.58	98.02	99.76
4	94.48	95.75	97.58	97.97	99.66
5	94.47	95.78	97.63	98.04	99.60

6	94.47	95.72	97.64	97.88	99.60
7	94.54	95.77	97.60	97.95	99.59
8	94.47	95.82	97.60	97.94	99.77
9	94.42	95.84	97.59	98.00	99.64
10	94.49	95.73	97.64	98.04	99.66
11	94.49	95.79	97.67	97.94	99.64
Max (%)	94.54	95.84	97.67	98.04	99.77
Min (%)	94.42	95.68	97.55	97.88	99.59
极差 (%)	0.12	0.16	0.12	0.16	0.18
平均值 (%)	94.48	95.76	97.61	97.97	99.67
S (%)	0.028	0.052	0.034	0.054	0.063
RSD (%)	0.030	0.054	0.035	0.055	0.063

3.6.2 宜春天卓新材料有限公司

表 13 宜春天卓新材料有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量				
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%	99.50%
1	94.52	96.18	98.74	98.19	99.69
2	94.53	96.16	98.73	98.27	99.71
3	94.45	96.14	98.68	98.24	99.62
4	94.44	96.25	98.74	98.20	99.65
5	94.41	96.14	98.72	98.19	99.61
6	94.54	96.18	98.73	98.23	99.68
7	94.46	96.21	98.69	98.28	99.66
8	94.48	96.15	98.76	98.28	99.72
9	94.47	96.15	98.65	98.18	99.73
10	94.53	96.17	98.72	98.16	99.67
11	94.47	96.15	98.75	98.29	99.64
Max (%)	94.54	96.25	98.76	98.29	99.73

Min (%)	94.41	96.14	98.65	98.16	99.61
极差 (%)	0.13	0.11	0.11	0.13	0.12
平均值 (%)	94.48	96.17	98.72	98.23	99.67
S (%)	0.043	0.034	0.033	0.047	0.040
RSD (%)	0.045	0.035	0.033	0.047	0.040

3.6.3 新疆有色金属研究所

表 14 新疆有色金属研究所精密度实验结果

序号	碳酸锂含量				
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%	99.50%
1	94.64	95.85	97.62	97.91	99.51
2	94.45	95.74	97.73	97.85	99.58
3	94.51	95.81	97.75	98.10	99.65
4	94.45	95.94	97.84	97.86	99.46
5	94.41	95.75	97.65	97.91	99.68
6	94.54	95.93	97.79	98.05	99.67
7	94.48	95.72	97.83	98.02	99.72
8	94.43	95.85	97.72	97.88	99.61
9	94.51	95.80	97.68	98.03	99.67
10	94.41	95.75	97.84	97.88	99.59
11	94.68	95.92	97.83	97.81	99.64
Max (%)	94.68	95.94	97.84	98.10	99.72
Min (%)	94.41	95.72	97.62	97.81	99.46
极差 (%)	0.27	0.22	0.22	0.29	0.26
平均值 (%)	94.50	95.82	97.75	97.94	99.62
S (%)	0.090	0.081	0.080	0.096	0.077
RSD (%)	0.095	0.084	0.082	0.098	0.078

3.6.4 山东瑞福锂业有限公司

表 15 山东瑞福锂业有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量				
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%	99.50%
1	94.51	96.01	98.52	98.00	99.66
2	94.43	95.88	98.66	97.97	99.60
3	94.35	96.04	98.64	98.04	99.65
4	94.46	95.86	98.72	97.87	99.52
5	94.34	95.91	98.52	98.09	99.69
6	94.44	95.87	98.56	97.94	99.51
7	94.32	95.90	98.49	97.93	99.63
8	94.39	95.95	98.48	97.89	99.71
Max (%)	94.51	96.04	98.72	98.09	99.71
Min (%)	94.32	95.86	98.48	97.87	99.51
极差 (%)	0.19	0.18	0.24	0.22	0.20
平均值 (%)	94.41	95.93	98.57	97.97	99.62
S (%)	0.066	0.067	0.089	0.075	0.074
RSD (%)	0.070	0.070	0.090	0.076	0.074

3.6.5 雅化锂业（雅安）有限公司

表 16 雅化锂业（雅安）有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量				
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%	99.50%
1	94.39	95.92	98.76	98.06	99.67
2	94.40	95.81	98.63	98.06	99.71
3	94.47	95.90	98.70	98.11	99.77
4	94.48	95.97	98.82	98.24	99.83
5	94.38	95.95	98.71	98.22	99.83
6	94.46	95.98	98.66	98.26	99.72

7	94.51	95.96	98.69	98.24	99.73
8	94.51	95.92	98.76	98.24	99.78
9	94.37	95.90	98.80	98.15	99.76
10	94.55	95.88	98.87	98.16	99.72
11	94.57	95.87	98.81	98.08	99.86
Max (%)	94.57	95.98	98.87	98.26	99.86
Min (%)	94.37	95.81	98.63	98.06	99.67
极差 (%)	0.20	0.17	0.24	0.20	0.19
平均值 (%)	94.46	95.91	98.75	98.17	99.76
S (%)	0.070	0.050	0.075	0.078	0.059
RSD (%)	0.074	0.052	0.076	0.080	0.059

从一验单位反馈的数据来看，3号样品的数据存在一定差异，三家单位结果为97.6%，两家结果为98.6%，且RSD均符合要求，故在二验证过程中，去掉3号样品。

3.6.6 宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）

表 17 宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.39	95.80	97.83	99.56
2	94.33	95.85	98.06	99.56
3	94.20	95.80	98.02	99.50
4	94.39	95.80	98.10	99.50
5	94.39	95.76	97.73	99.46
6	94.33	95.90	97.85	99.42
7	94.29	95.57	98.00	99.46
8	94.05	95.83	98.31	99.73
9	94.09	95.63	97.98	99.34
10	94.37	95.87	98.08	99.21

11	94.35	95.81	97.87	99.52
平均值(%)	94.29	95.78	97.98	99.48
最大值(%)	94.39	95.90	98.31	99.73
最小值(%)	94.05	95.57	97.73	99.21
极差(%)	0.34	0.33	0.58	0.52
S(%)	0.12	0.10	0.16	0.13
RSD(%)	0.13	0.10	0.16	0.13

3.6.7 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司

表 18 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量(%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.39	95.94	97.83	99.57
2	94.32	95.86	97.91	99.43
3	94.44	95.96	97.97	99.51
4	94.30	95.88	97.95	99.54
5	94.34	95.91	98.02	99.47
6	94.46	95.98	97.88	99.53
7	94.38	95.84	97.93	99.54
8	94.33	95.92	97.90	99.45
9	94.37	95.97	97.91	99.42
10	94.37	95.90	97.89	99.51
11	94.38	95.92	97.98	99.56
平均值(%)	94.37	95.92	97.92	99.50
最大值(%)	94.46	95.98	98.02	99.57
最小值(%)	94.30	95.84	97.83	99.42
极差(%)	0.16	0.14	0.19	0.15
S(%)	0.048	0.045	0.053	0.052
RSD(%)	0.051	0.047	0.054	0.053

3.6.8 成都开飞高能化学工业有限公司

表 19 成都开飞高能化学工业有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.33	96.11	98.06	99.51
2	94.48	96.08	98.06	99.54
3	94.42	95.98	98.03	99.46
4	94.44	96.01	97.95	99.56
5	94.36	96.03	97.95	99.52
6	94.46	96.04	98.02	99.59
7	94.32	96.13	97.97	99.61
8	94.52	96.03	98.18	99.50
9	94.39	95.95	98.12	99.62
10	94.46	96.05	98.18	99.51
11	94.48	95.94	98.11	99.62
平均值 (%)	94.42	96.03	98.06	99.55
最大值 (%)	94.52	96.13	98.18	99.62
最小值 (%)	94.32	95.94	97.95	99.46
极差 (%)	0.20	0.19	0.23	0.16
S (%)	0.066	0.061	0.083	0.055
RSD (%)	0.070	0.063	0.085	0.055

3.6.9 宜春银锂新能源有限责任公司

表 20 宜春银锂新能源有限责任公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.27	95.73	97.93	99.67
2	94.27	95.76	98.00	99.72

3	94.29	95.79	97.99	99.63
4	94.24	95.65	97.96	99.66
5	94.26	95.74	97.96	99.74
6	94.23	95.71	97.99	99.79
7	94.22	95.69	97.95	99.68
8	94.27	95.72	97.92	99.63
9	94.27	95.73	98.03	99.65
10	94.31	95.77	98.01	99.65
11	94.23	95.78	98.01	99.73
平均值(%)	94.26	95.73	97.98	99.69
最大值(%)	94.31	95.79	98.03	99.79
最小值(%)	94.22	95.65	97.92	99.63
极差(%)	0.09	0.14	0.11	0.16
S (%)	0.028	0.041	0.036	0.052
RSD (%)	0.029	0.043	0.036	0.052

3.6.10 湖北万润新能源科技有限公司

表 21 湖北万润新能源科技有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.32	95.91	98.09	99.76
2	94.30	95.97	98.03	99.68
3	94.29	95.91	98.03	99.72
4	94.31	95.92	98.06	99.76
5	94.27	95.90	98.00	99.74
6	94.41	95.94	98.03	99.78
7	94.30	95.93	98.11	99.77
8	94.28	95.94	97.94	99.71
9	94.31	95.92	98.11	99.73

10	94.30	95.95	97.99	99.76
11	94.38	95.91	98.09	99.79
平均值(%)	94.32	95.93	98.04	99.75
最大值(%)	94.41	95.97	98.11	99.79
最小值(%)	94.27	95.90	97.94	99.68
极差(%)	0.14	0.07	0.17	0.11
S (%)	0.042	0.021	0.054	0.033
RSD (%)	0.045	0.022	0.055	0.033

3.6.11 江苏容汇通用锂业股份有限公司

表 22 江苏容汇通用锂业股份有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.42	96.00	98.27	99.82
2	94.42	96.02	98.28	99.81
3	94.31	96.00	98.18	99.79
4	94.42	95.99	98.19	99.81
5	94.32	96.02	98.18	99.79
6	94.34	96.01	98.23	99.79
7	94.40	95.99	98.22	99.81
8	94.31	96.01	98.21	99.79
9	94.38	95.99	98.21	99.79
10	94.40	95.97	98.24	99.82
11	94.42	95.98	98.22	99.80
平均值(%)	94.38	96.00	98.22	99.80
最大值(%)	94.42	96.02	98.28	99.82
最小值(%)	94.31	95.97	98.18	99.79
极差(%)	0.11	0.05	0.10	0.03
S (%)	0.047	0.016	0.033	0.013

RSD (%)	0.050	0.017	0.034	0.013
---------	-------	-------	-------	-------

3.6.12 荆门格林美新材料有限公司

表 23 荆门格林美新材料有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.52	96.01	98.25	99.44
2	94.53	96.07	98.20	99.53
3	94.61	96.02	98.17	99.64
4	94.57	95.90	98.07	99.52
5	94.62	95.99	98.10	99.68
6	94.61	95.97	98.08	99.47
7	94.63	95.93	98.27	99.49
8	94.76	95.98	98.14	99.52
9	94.62	96.11	98.06	99.59
10	94.51	95.98	98.14	99.43
11	94.71	95.99	98.13	99.60
Max (%)	94.76	96.11	98.27	99.68
Min (%)	94.51	95.90	98.06	99.43
极差 (%)	0.25	0.21	0.21	0.25
平均值 (%)	94.61	96.00	98.15	99.54
S (%)	0.077	0.058	0.070	0.081
RSD (%)	0.081	0.061	0.072	0.082

3.6.13 唐山鑫丰锂业有限公司

表 24 唐山鑫丰锂业有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.33	95.94	98.01	99.52

2	94.35	95.92	98.04	99.53
3	94.33	95.94	98.03	99.50
4	94.32	95.96	97.99	99.54
5	94.33	95.93	97.98	99.52
6	94.33	95.91	98.01	99.54
7	94.31	95.90	98.04	99.54
8	94.37	95.92	98.05	99.53
9	94.33	95.95	98.04	99.52
10	94.31	95.95	98.03	99.55
11	94.35	95.94	98.00	99.54
平均值(%)	94.33	95.93	98.02	99.53
最大值(%)	94.37	95.96	98.05	99.55
最小值(%)	94.31	95.90	97.98	99.50
极差(%)	0.06	0.06	0.07	0.05
s (%)	0.018	0.018	0.023	0.014
RSD(%)	0.019	0.019	0.024	0.014

3.6.14 乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司

表 25 乌鲁木齐市亚欧稀有金属有限责任公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量(%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.37	95.93	98.39	99.73
2	94.42	95.94	98.31	99.68
3	94.34	95.96	98.29	99.55
4	94.59	96.03	98.17	99.58
5	94.40	95.93	98.31	99.61
6	94.31	96.20	98.42	99.64
7	94.53	95.87	98.21	99.58
8	94.43	96.18	98.25	99.67

9	94.52	96.09	98.23	99.61
10	94.50	95.91	98.37	99.76
11	94.52	96.12	98.03	99.77
平均值 (%)	94.45	96.01	98.27	99.65
最大值 (%)	94.59	96.20	98.42	99.77
最小值 (%)	94.31	95.87	98.03	99.55
极差 (%)	0.28	0.33	0.39	0.22
s (%)	0.090	0.116	0.111	0.076
RSD (%)	0.095	0.120	0.113	0.076

3.6.15 广东邦普循环科技有限公司

表 26 广东邦普循环科技有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.15	95.72	98.14	99.76
2	94.34	95.92	98.13	99.59
3	94.26	95.66	98.25	99.42
4	94.29	95.76	98.01	99.62
5	94.50	95.64	98.36	99.57
6	94.40	95.93	98.19	99.69
7	94.22	95.86	98.32	99.71
8	94.46	95.82	98.04	99.78
9	94.47	95.86	98.29	99.67
10	94.29	95.61	98.22	99.82
11	94.18	95.63	98.31	99.79
平均值 (%)	94.32	95.76	98.21	99.67
最大值 (%)	94.50	95.93	98.36	99.82

最小值(%)	94.15	95.61	98.01	99.42
极差(%)	0.35	0.32	0.35	0.40
S (%)	0.12	0.12	0.12	0.12
RSD (%)	0.13	0.12	0.12	0.12

3.6.16 浙江华友钴业股份有限公司

表 27 浙江华友钴业股份有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.07	95.80	97.97	99.62
2	94.23	96.25	98.16	99.72
3	94.14	95.89	98.09	99.59
4	94.26	95.78	98.08	99.59
5	94.35	96.21	97.98	99.73
6	94.10	95.84	98.01	99.83
7	94.23	95.76	98.04	99.83
8	94.34	95.85	97.95	99.55
9	94.04	96.14	98.31	99.71
10	94.25	95.88	98.03	99.65
11	94.24	95.78	98.11	99.62
平均值(%)	94.20	95.93	98.07	99.68
最大值(%)	94.35	96.25	98.31	99.83
最小值(%)	94.04	95.76	97.95	99.55
极差(%)	0.31	0.49	0.36	0.28
S (%)	0.10	0.18	0.10	0.10
RSD (%)	0.11	0.19	0.11	0.10

3.6.17 盛新锂能集团股份有限公司

表 28 盛新锂能集团股份有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量（%）			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.32	95.93	98.15	99.73
2	94.29	95.90	98.17	99.73
3	94.37	95.93	98.17	99.73
4	94.32	95.95	98.19	99.77
5	94.31	95.90	98.11	99.72
6	94.35	95.99	98.13	99.74
7	94.36	95.98	98.12	99.73
8	94.30	95.89	98.10	99.71
9	94.31	95.94	98.18	99.76
10	94.36	95.92	98.16	99.72
11	94.30	95.91	98.16	99.74
平均值（%）	94.33	95.93	98.15	99.73
最大值（%）	94.37	95.99	98.19	99.77
最小值（%）	94.29	95.89	98.10	99.71
极差（%）	0.08	0.10	0.09	0.06
S（%）	0.028	0.032	0.030	0.018
RSD（%）	0.030	0.034	0.030	0.018

3.6.18 衢州华友钴新材料有限公司

表 29 衢州华友钴新材料有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量（%）			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.43	96.08	98.20	99.82
2	94.49	96.12	98.16	99.83
3	94.41	96.01	98.27	99.75
4	94.43	96.11	98.18	99.85
5	94.47	96.06	98.19	99.75

6	94.39	96.12	98.26	99.85
7	94.53	96.00	98.26	99.77
8	94.43	96.08	98.22	99.88
9	94.40	96.12	98.29	99.75
10	94.39	96.05	98.26	99.77
11	94.47	96.12	98.22	99.84
平均值(%)	94.44	96.08	98.23	99.81
最大值(%)	94.53	96.12	98.29	99.88
最小值(%)	94.39	96.00	98.16	99.75
极差(%)	0.14	0.12	0.13	0.13
S (%)	0.045	0.045	0.042	0.048
RSD (%)	0.048	0.046	0.043	0.048

3.6.19 国标（北京）检验认证有限公司

表 30 国标（北京）检验认证有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.25	95.59	97.82	99.55
2	94.44	95.52	97.77	99.53
3	94.29	95.52	97.63	99.63
4	94.46	95.45	97.67	99.65
5	94.38	95.60	97.78	99.58
6	94.29	95.48	97.69	99.58
7	94.33	95.57	97.76	99.67
8	94.37	95.50	97.68	99.53
9	94.48	95.62	97.79	99.59
10	94.31	95.64	97.70	99.62
11	94.40	95.59	97.84	99.59
平均值 (%)	94.36	95.55	97.74	99.59

最大值 (%)	94.48	95.64	97.84	99.67
最小值 (%)	94.25	95.45	97.63	99.53
极差 (%)	0.23	0.19	0.21	0.14
S (%)	0.076	0.062	0.068	0.046
RSD (%)	0.081	0.065	0.070	0.046

3.7 精密度计算

表 31 平均值统计

实验室 p_i \ 水平 q_j		94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
广东省科学院工业分析中心	平均值%	94.48	95.76	97.97	99.67
	S%	0.028	0.052	0.053	0.063
	RSD%	0.030	0.054	0.055	0.063
雅化锂业（雅安）有限公司	平均值%	94.46	95.91	98.17	99.76
	S%	0.070	0.050	0.078	0.059
	RSD%	0.074	0.052	0.080	0.059
志存（宜春天卓）锂电集团有限公司	平均值%	94.48	96.17	98.23	99.67
	S%	0.043	0.034	0.047	0.040
	RSD%	0.045	0.035	0.047	0.040
新疆有色金属研究所	平均值%	94.50	95.82	97.94	99.62
	S%	0.09	0.081	0.096	0.077
	RSD%	0.095	0.084	0.098	0.078
山东瑞福锂业有限公司	平均值%	94.41	95.93	97.97	99.62
	S%	0.066	0.067	0.075	0.074
	RSD%	0.070	0.070	0.076	0.074
浙江华友钴业股份有限公司	平均值%	94.20	95.93	98.07	99.68
	S%	0.104	0.183	0.103	0.095
	RSD%	0.11	0.19	0.11	0.10
唐山鑫丰锂业有限公司	平均值%	94.33	95.93	98.02	99.53
	S%	0.018	0.018	0.023	0.014

	RSD%	0.019	0.019	0.024	0.014
中国有色桂林矿产地 质研究院有限公司	平均值%	94.37	95.92	97.92	99.50
	S%	0.048	0.045	0.053	0.052
	RSD%	0.051	0.047	0.054	0.053
江苏容汇通用锂业股 份有限公司	平均值%	94.38	96.00	98.22	99.80
	S%	0.047	0.016	0.033	0.013
	RSD%	0.05	0.017	0.034	0.013
衢州华友钴新材料有 限公司	平均值%	94.44	96.08	98.23	99.81
	S%	0.045	0.045	0.042	0.048
	RSD%	0.048	0.046	0.043	0.048
宜春市锂电产业研究 院（江西省锂电产品质 量监督检验中心）	平均值%	94.29	95.78	97.98	99.48
	S%	0.12	0.10	0.16	0.13
	RSD%	0.13	0.11	0.16	0.13
广东邦普循环科技有 限公司	平均值%	94.32	95.76	98.21	99.67
	S%	0.12	0.12	0.12	0.12
	RSD%	0.13	0.12	0.12	0.12
湖北万润新能源科技 股份有限公司	平均值%	94.32	95.93	98.04	99.75
	S%	0.043	0.022	0.054	0.032
	RSD%	0.045	0.023	0.055	0.032
荆门格林美新材料有 限公司	平均值%	94.61	96.00	98.15	99.54
	S%	0.077	0.058	0.070	0.081
	RSD%	0.081	0.061	0.072	0.082
乌鲁木齐市亚欧稀有 金属有限责任公司	平均值%	94.45	96.01	98.27	99.65
	S%	0.090	0.12	0.11	0.076
	RSD%	0.095	0.12	0.11	0.076
盛新锂能集团股份有 限公司	平均值%	94.33	95.93	98.15	99.74
	S%	0.028	0.032	0.030	0.018
	RSD%	0.030	0.034	0.030	0.018
宜春银锂新能源有限	平均值%	94.26	95.73	97.98	99.69

责任公司	S%	0.028	0.041	0.036	0.052
	RSD%	0.029	0.043	0.036	0.052
成都开飞高能化学有限公司	平均值%	94.42	96.03	98.06	99.55
	S%	0.066	0.061	0.083	0.055
	RSD%	0.070	0.063	0.085	0.055
国标（北京）检验认证有限公司	平均值%	94.36	95.55	97.74	99.59
	S%	0.076	0.062	0.068	0.046
	RSD%	0.081	0.065	0.07	0.046

对上述数据进行柯克伦检验：对 $n=6$ ， $p=19$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.181，1%临界值为 0.214（柯克伦检验没有 $n=11$ 时的临界值可查询，按 $n=6$ 时的临界值进行离群值的排除）。检验数据见下表。柯克伦检验的结果：水平 2 有离群值。

表 32 柯克伦检验异常统计

水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
S_{max}	0.1220	0.1828	0.1184	0.0993
$\sum S^2$	0.0908	0.1060	0.0992	0.0719
统计量 c	0.1640	0.3151	0.1412	0.1372
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	Y	N	N

剔除水平 95.95%的离群值 0.1828 后重新计算，所得结果无离群值，具体计算结果如下表所示。

表 32-1 柯克伦检验的二次计算结果

水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
S_{max}	0.1220	0.1197	0.1184	0.0993
$\sum S^2$	0.0908	0.0726	0.0992	0.0662
统计量 c	0.1640	0.1973	0.1412	0.1491
歧离值 (Y/N)	N	Y	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N

考虑格拉布斯检验：对 $p=19$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.657，1%临界值为 2.932。检验结果见表 33。格拉布斯检验的结果表明，既无歧离值也无离群值。柯克伦检验异常值暂时保留。

表 33 格拉布斯检验统计

水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
均值最大值	94.608	96.171	98.271	99.805
均值最小值	94.205	95.707	97.812	99.461
均值	94.388	95.921	98.059	99.642
S	0.098	0.119	0.127	0.108
G_{max}	2.242	2.101	1.668	1.522
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N
G_{min}	1.8703	1.8015	1.9482	1.6808
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N

表 34 重复性限和再现性限计算情况

水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
均值	94.3878	95.9213	98.0592	99.6417
T1	19443.844	19759.767	20200.465	20526.261
T2	1835259.493	1895383.277	1980870.972	2045280.977
T3	206	206	206	206
T4	2242	2242	2242	2242
T5	0.89485617	0.71282878	0.97540036	0.70287733
S_e^2	0.00478533	0.00381192	0.00521604	0.00375870
S_L^2	0.00930032	0.01396896	0.01574021	0.01139367
S_g^2	0.01408565	0.01778088	0.02095625	0.01515237
S_e	0.06917606	0.06174074	0.07222219	0.06130826
S_g	0.11868297	0.13334496	0.14476274	0.12309497

表 35 重复性限和再现性限计算结果

水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
r	0.194	0.173	0.202	0.172
R	0.332	0.373	0.405	0.345

3.8 结论

采用传统酸碱滴定法测定碳酸锂中碳酸锂含量，共存元素对滴定无干扰。方法简便，快速、准确，重现性好，可以作为碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂产品中碳酸锂量测定的国家标准分析方法。

4. 起草单位江西赣锋锂业集团股份有限公司和瑞士万通中国有限公司共同进行的电位滴定试验报告

4.1 滴定模式的选择

常见的滴定模式有：DET（动态滴定）模式即每一滴的体积大小不同，由前面滴加过程的电位变化确定，电位变化大，则滴入体积小，否则体积大；MET（等体积滴定）模式即每一滴的体积相同；SET（设定滴定）模式到等当点即停止加液。

由于 SET（设定滴定）模式在碳酸锂主含量滴定过程中不适用，本试验采用 pH 电极，以盐酸为滴定剂，比较电位滴定仪 DET U 模式和 MET U 模式对碳酸锂含量测定的影响。

4.1.1 空白测试结果

表36 空白测试结果表

模式	空白（mL）	平均值（mL）	模式	空白（mL）	平均值（mL）
DET U	0.06	0.06	MET U	0.06	0.06
	0.05			0.06	

4.1.2 盐酸标定结果

表37 滴定剂标定结果表

模式	碳酸钠质量（g）	结果（mol/L）	平均值（mol/L）	RSD（%）
DET U	0.65	0.50	0.50	0.01
	0.65	0.50		
	0.65	0.50		

	0.65	0.50		
MET U	0.65	0.50	0.50	0.04
	0.65	0.50		
	0.65	0.50		
	0.65	0.50		

由表37结果得出，当称样量为0.65g左右时，两种模式所消耗的盐酸滴定剂的浓度相近，均为0.5mol/L左右，RSD较小。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果两种滴定模式下，盐酸滴定剂消耗量相近，且RSD在0.008%~0.17%之间，误差较小。

4.1.3 样品的测试结果

表38 碳酸锂样品测试结果

98%碳酸锂样品			
DET U		MET U	
样品量（g）	结果（%）	样品量（g）	结果（%）
0.5065	98.03%	0.5058	97.81%
0.5027	97.76%	0.5026	98.06%
0.5033	97.86%	0.5076	97.87%
0.5013	98.13%	0.5010	98.09%
0.5061	97.84%	0.5051	97.76%
0.5036	98.01%	0.5073	97.93%
0.5020	97.73%	0.5019	98.04%
0.5034	97.93%	0.5044	97.80%
0.5051	98.09%	0.5043	97.91%
0.5047	97.77%	0.5016	98.04%
0.5009	97.81%	0.5069	97.79%
平均值（%）	97.90%	平均值（%）	97.92%
RSD（%）	0.14	RSD（%）	0.13

注：消耗的滴定剂体积中已经扣除空白。

由表38结果得出，当称样量为0.5g左右时，两种模式所测得的样品含量为97.9%左右，RSD较小。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果均表明两种滴定模式下，所测得的样品含量一致，RSD较小，无明显差异。

4.1.4 加标回收率

利用滴定不同质量的碳酸锂消耗不同体积的盐酸标准溶液，以碳酸锂自身做为标准，以消耗不同的盐酸标准溶液的体积计算回收率，结果见下表 39。

表39 碳酸锂样品回收率测试结果

样品及模式	样品量（g）	消耗滴定剂体积（mL）	回收率（%）
碳酸锂-1 DET U 模式	0	0.00	— —
	0.2006	15.70	— —
	0.3059	23.90	99.81
	0.4027	31.71	100.77
	0.5049	39.65	99.73
碳酸锂-1 MET U 模式	0	0.00	— —
	0.2038	16.23	— —
	0.3008	23.99	100.13
	0.4007	31.97	100.05
	0.501	39.83	99.65

注：消耗的滴定剂体积中已经扣除空白。

由表39结果得出，两种滴定模式下，样品的回收率在99.65%~100.77%之间，两种模式的精密度均较好，测定结果准确。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果均表明两种滴定模式下的回收率在99.68%~100.29%之间。

4.1.5 小结

由表 36、表 37、表 38、表 39 可知，采用 DET U 和 MET U 两种模式下测得的样品空白、盐酸标准溶液的标

定浓度以及碳酸锂含量结果基本一致，且回收率都在 99.5%以上，但在实际测试中发现 MET U 模式由于不能自动调整滴定剂使样品测试时间远远大于 DET U，本实验采用 DET U 模式进行。

4.2 称样量的选择

结合样品称样量、标准溶液消耗体积、与样品时效性原则，本试验采用 0.3g、0.4g、0.5g、0.6g、0.7g（精确至 0.0001g）称样量分别进行碳酸锂主含量测试，其平均值、极差、RSD 等结果见表 39。

表 40 不同称样量测试结果对比

序号	称样量(g)	消耗 滴定 剂 体 积 (mL)	测试结 果 (%)	Max (%)	Min (%)	极差 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	0.3048	15.9771	97.92	98.06	97.73	0.33	97.88	0.14
2	0.3029	15.8544	97.78					
3	0.3063	16.0724	98.02					
4	0.3043	15.9197	97.73					
5	0.3063	16.0790	98.06					
6	0.3059	16.0169	97.81					
1	0.4077	21.4119	98.02	98.11	97.75	0.36	97.91	0.14
2	0.4049	21.2231	97.83					
3	0.4030	21.1059	97.75					
4	0.4043	21.1916	97.83					
5	0.4064	21.3631	98.11					
6	0.4051	21.2467	97.89					
1	0.5046	26.4872	97.92	98.09	97.72	0.37	97.93	0.13
2	0.5039	26.4152	97.79					
3	0.5065	26.5763	97.88					
4	0.5043	26.5039	98.04					
5	0.5027	26.3927	97.94					
6	0.5055	26.5807	98.09					
1	0.6072	31.9169	98.02	98.02	97.63	0.38	97.85	0.17
2	0.6026	31.5517	97.64					
3	0.6017	31.6273	98.02					

4	0.6067	31.7765	97.67					
5	0.6074	31.8622	97.82					
6	0.6052	31.7759	97.91					
1	0.7073	37.0473	97.65	98.06	97.63	0.43	97.84	0.19
2	0.7041	37.0194	98.02					
3	0.7059	37.0801	97.93					
4	0.7057	36.9975	97.74					
5	0.7032	36.9871	98.06					
6	0.7058	36.9610	97.63					

由表 40 中可以看出，分别称取 0.3g、0.4g、0.5g、0.6g、0.7g（精确至 0.0001g）样品进行碳酸锂含量的滴定实验，称取 0.6g 和 0.7g 时测试结果偏小且 RSD 较大；采用 0.5g 称样量时碳酸锂主含量测试结果最准确，且 RSD 最小，本试验选择 0.5g（精确至 0.0001g）称样量。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果均表明 0.5g 样品为最佳称样量。

4.3 滴定杯材质的选择

实验室常见烧杯材质为玻璃或者塑料，本试验旨在探究不同材质烧杯对碳酸锂主含量测试的影响，采用塑料杯及玻璃杯分别进行碳酸锂主含量测试，其平均值、极差、RSD 等结果见下表 41。

表 41 不同滴定杯测试结果对比

序号	塑料烧杯		玻璃烧杯	
	称样量（g）	结果（%）	称样量（g）	结果（%）
1	0.5017	97.91	0.5019	97.69
2	0.5048	97.79	0.5030	97.92
3	0.5032	98.02	0.5054	98.03
4	0.5053	97.88	0.5034	97.84
5	0.5074	98.05	0.5045	98.02
6	0.5034	97.74	0.5065	97.81
Max（%）	98.05		98.03	
Min（%）	97.74		97.69	
极差（%）	0.31		0.34	
平均值（%）	97.89		97.88	
RSD（%）	0.13		0.14	

由表 41 中可以看出,对比塑料杯、玻璃杯进行实验,其平均值、极差、RSD 等结果基本无差异,采用玻璃或者塑料烧杯对碳酸锂主含量测试无影响。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料(苏州)有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果均表明烧杯材质对碳酸锂主含量测试无影响。

4.4 共存离子的干扰试验

碳酸锂中主要杂质成分为:钠、钾、钙、镁、硫酸根,产品标准允许最高量:钠 0.2%、钾 0.001%、钙 0.07%、镁 0.015%、硫酸根 0.5%。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 42。

表 42 共存离子的干扰

共存离子	样品含量/%	加入形式	加入量/mg	样品量	测定结果(%)	相对误差%
SO_4^{2-}	98	10mg/mL 硫酸根溶液	12.50	0.5025	97.92	-0.08
			25.00	0.5037	98.06	0.06
			50.00	0.5082	98.18	0.18
			75.00	0.5039	98.65	0.66
Na^+	98	10mg/mL 钠离子溶液	5.00	0.5085	97.91	-0.09
			10.00	0.5073	98.05	0.05
			20.00	0.5024	97.79	-0.20
			30.00	0.5013	97.83	-0.17
K^+	98	0.1mg/mL 钾离子溶液	0.025	0.5087	98.10	0.10
			0.05	0.5056	97.95	-0.05
			0.10	0.5035	97.83	-0.17
			0.15	0.5068	98.06	0.06
Ca^{2+}	98	10mg/mL 钙离子溶液	1.75	0.5033	98.03	0.03
			3.50	0.5084	97.69	-0.32
			7.00	0.5043	97.49	-0.52
			10.50	0.5038	97.52	-0.49
Mg^{2+}	98	1mg/mL 镁离子溶液	0.375	0.5048	97.93	-0.07
			0.75	0.5025	98.07	0.07
			1.50	0.5011	97.91	-0.09
			2.25	0.5029	97.88	-0.12

由表 42 可以看出,当样品中共存离子钠离子,硫酸根,镁离子,钾离子的含量在产品最高标准的 30 倍以内,即钠离子 $\leq 6\%$,硫酸根离子 $\leq 15\%$,镁离子 $\leq 0.45\%$,钾离子 $\leq 0.03\%$ 时对碳酸锂的含量测定没有影响;当钙

离子的含量在产品最高标准的 5 倍以内,即钙离子 $\leq 0.35\%$ 时对碳酸锂的含量测定基本没有影响,随着钙离子含量的增加,测试谱图波动变大,影响 EP 点的确定,测试结果偏差变大,可能是由于钙离子与碳酸锂中的碳酸根离子结合形成碳酸钙对测试造成的影响。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果均表明当样品中共存离子钠离子,硫酸根,镁离子,钾离子的含量在产品最高标准的 30 倍以内时对碳酸锂的含量测定没有影响,当钙离子含量增加时,测试结果偏差变大。

4.5 预加盐酸体积

4.5.1 有无预加体积对测试结果的影响

称取 0.5g 样品于一次性烧杯中,加入 50mL 水溶解,采用相同的滴定参数,对比滴定剂预加体积 20mL 及 0mL 的测试结果。

表 43 有无预加体积对测试结果的影响

序号	有预加体积		无预加体积	
	称样量 (g)	结果 (%)	称样量 (g)	结果 (%)
1	0.5033	98.09	0.5064	97.91
2	0.5058	97.73	0.5051	97.83
3	0.5068	97.95	0.5028	98.13
4	0.5055	97.83	0.5021	97.79
5	0.5037	97.85	0.5041	97.84
6	0.5057	98.01	0.5058	97.76
7	0.5023	97.79	0.5035	98.10
Max (%)	98.09		98.13	
Min (%)	97.73		97.76	
极差 (%)	0.36		0.37	
平均值 (%)	97.91		97.88	
RSD (%)	0.13		0.14	
滴定时间平均值 (s)	约400		约1600	

由表 43 可知,采用相同滴定参数,滴定剂有预加体积或者无预加体积时,对滴定测试结果基本无影响;但无预加体积的滴定时间约是有预加体积的 4 倍,当样品量较大时,无预加体积的滴定时间远远大于有预加体积的滴定时间。依据本实验方案,盐酸标准滴定溶液的滴定体积在 25 mL~32mL 之间,结合电位滴定的滴定管一管体积在 20mL,本方法采用预加 20mL 盐酸标准滴定溶液进行滴定。

一验单位广东邦普循环科技有限公司、江西永兴特钢新能源科技有限公司、天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司、宜春银锂新能源有限责任公司验证结果均表明预加 20mL 盐酸标准滴定溶液可缩短滴定时间,且对测定结果无影响。

4.6 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:

4.6.1

向0.5g的碳酸锂中分别加入0.00mL、8.00mL、10.00mL、12.00mL、14.00mL 10mg/mL的碳酸钠标准溶液，以此作为碳酸锂的标准溶液，通过碳酸根质量计算回收率，进行四次重复独立试验，结果见下表44。

表44 以碳酸根质量为标准的回收率试验

样品	测定离子	试样质量/g	试样中碳酸根/g	碳酸根加入量/g	碳酸根测得总量/g	回收率/%
99.5%	碳酸根	0.5054	0.40925	0.08033	0.48831	99.74
		0.5010	0.40569	0.10162	0.50553	99.65
		0.5025	0.40690	0.12037	0.52901	100.33
		0.5081	0.41144	0.13965	0.54674	99.21
		碳酸锂样品含量99.32%				
98%	碳酸根	0.5013	0.39735	0.07943	0.47401	99.42
		0.5028	0.39854	0.09954	0.49365	99.11
		0.5017	0.39767	0.12006	0.51457	99.39
		0.5037	0.39926	0.14011	0.54309	100.69
		碳酸锂样品含量97.60%				
95.95%	碳酸根	0.5065	0.39495	0.08025	0.47453	99.86
		0.5051	0.39386	0.10312	0.49375	99.35
		0.5039	0.39292	0.11993	0.51321	100.07
		0.5028	0.39206	0.14019	0.52655	98.93
		碳酸锂样品含量95.86%				
94.37%	碳酸根	0.5017	0.38547	0.08037	0.46691	100.23
		0.5048	0.38785	0.09993	0.48641	99.72
		0.5035	0.38685	0.12033	0.50622	99.81
		0.5016	0.38539	0.139890	0.52764	100.45
		碳酸锂样品含量94.11%				

由表44可以看出，本试验回收率在99%—101%，满足分析要求。

4.6.2

不同质量的碳酸锂消耗不同的盐酸标准溶液体积，以碳酸锂自身做为标准，以消耗不同的盐酸标准溶液体积计算回收率，进行四次重复独立试验，结果见下表45。

表45 以消耗盐酸标准溶液体积为标准的回收率试验

样品	试样质量/g	消耗的滴定剂体积/mL	回收率/%
99.50%	0.203	16.51	— —
	0.3019	24.53	99.91
	0.4033	32.82	100.14
	0.5034	40.91	99.88
95%	0.2038	16.29	— —
	0.3008	24.05	100.01
	0.4007	32.03	99.98
	0.501	39.89	99.61
98%	0.2062	16.58	— —
	0.3078	24.73	99.95
	0.4076	32.78	100.09
	0.5018	40.30	99.85
94%	0.2006	15.76	— —
	0.3059	23.96	99.69
	0.4027	31.76	100.71
	0.5049	39.70	99.7

备注：每个样品的碳酸锂含量为测试回收率时的实测值。

由表 45 可以看出，本试验回收率在 99%—101%，满足分析要求。

4.6.3 方法精密度试验

称取试样并采用拟定的分析方法进行 11 次独立测定，测定结果见表 46。

表46 方法精密度试验

序号	碳酸锂含量				
	94.37%	95.95%	97.50%	98%	99.50%
1	94.3	95.88	97.69	98.07	99.68
2	94.29	95.9	97.6	98.02	99.67
3	94.3	95.96	97.63	98.06	99.68
4	94.33	95.96	97.68	98.02	99.66

5	94.3	95.91	97.68	98.03	99.64
6	94.38	95.85	97.63	98.08	99.67
7	94.28	95.99	97.68	98.03	99.77
8	94.27	95.91	97.69	98.02	99.75
9	94.25	95.93	97.67	98.07	99.71
10	94.29	95.95	97.67	97.98	99.73
11	94.27	95.88	97.7	97.93	99.7
Max (%)	94.38	95.99	97.70	98.08	99.77
Min (%)	94.25	95.85	97.60	97.93	99.64
极差 (%)	0.13	0.14	0.10	0.15	0.13
平均值 (%)	94.30	95.92	97.67	98.03	99.70
SD	0.035	0.042	0.031	0.044	0.040
RSD (%)	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04

对碳酸锂样品 1、2、3、4、5 试验数据进行格拉布斯异常值判定，结果见下表 47： $G_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$ ，

$$G_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S} \quad (\text{其中，} X_1 \text{ 为最小值，} X_n \text{ 为最大值})。$$

表47 精密度试验数据异常值结果

样品编号	可疑值/%		G _i		G (0.05, 11)	G (0.01, 11)	检验结果
	极大值	极小值	极大值	极小值			
94.37%	94.38	94.25	2.30	0.98	2.36	2.56	无异常值
95.95%	95.99	95.85	1.66	0.98			无异常值
97.5%	97.7	97.6	0.95	0.99			无异常值
98%	98.08	97.93	1.14	0.99			无异常值
99.5%	99.77	99.64	1.75	0.98			无异常值

由方法精密度试验表 46 可以看出 5 批次的碳酸锂样品，即碳酸锂-94.37%、碳酸锂-95.95%、碳酸锂-97.5%、碳酸锂-98%、碳酸锂-99.5%数据结果的 RSD 均小于 0.2%，能满足分析要求。

根据格拉布斯检验方法，n=11，a=0.05时舍弃界限为 2.234。由表 47 数据可知，不同碳酸锂含量水平样品的 11 次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

4.7 验证单位试验数据

4.7.1 广东邦普循环科技有限公司

表 48 广东邦普循环科技有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量（%）				
	94.37%	95.95%	97.5%	98.00%	99.5%
1	94.15	95.81	97.48	98.23	99.43
2	94.26	95.92	97.63	98.31	99.81
3	94.55	96.16	97.42	97.99	99.74
4	94.07	95.91	97.88	98.15	99.69
5	94.48	95.89	97.65	98.28	99.90
6	94.53	95.85	97.79	97.91	99.66
7	94.19	96.02	97.69	98.14	99.84
8	94.33	96.17	97.47	98.19	99.59
9	94.34	95.73	97.54	98.39	99.74
10	94.21	95.79	97.63	98.09	99.80
11	94.39	95.83	97.59	98.01	99.79
Max（%）	94.55	96.17	97.88	98.39	99.90
Min（%）	94.07	95.73	97.42	97.91	99.46
极差（%）	0.48	0.44	0.46	0.48	0.44
平均值（%）	94.32	95.92	97.62	98.16	99.73
S（%）	0.16	0.15	0.14	0.15	0.13
RSD（%）	0.17	0.15	0.14	0.15	0.13

4.7.2 江西永兴特钢新能源科技有限公司

表 49 江西永兴特钢新能源科技有限公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量（%）				
	94.37%	95.95%	97.5%	98.00%	99.5%
1	94.32	96.01	97.41	98.08	99.68
2	94.27	96.01	97.50	98.07	99.75
3	94.23	95.86	97.40	98.12	99.68
4	94.23	95.90	97.48	98.12	99.69
5	94.21	95.92	97.41	98.17	99.74
6	94.33	95.86	97.52	98.05	99.70

7	94.23	95.89	97.52	98.17	99.75
8	94.18	95.89	97.41	98.07	99.68
9	94.23	96.01	97.43	98.10	99.73
10	94.18	95.93	97.47	98.15	99.65
11	94.23	95.86	97.40	98.16	99.74
Max (%)	94.33	96.01	97.52	98.17	99.75
Min (%)	94.18	95.86	97.40	98.05	99.65
极差 (%)	0.15	0.15	0.12	0.12	0.10
平均值 (%)	94.24	95.92	97.45	98.11	99.71
S (%)	0.049	0.061	0.049	0.044	0.035
RSD (%)	0.052	0.064	0.050	0.045	0.035

4.7.3 宜春银锂新能源有限责任公司

表 50 宜春银锂新能源有限责任公司精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)				
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%	99.50%
1	94.37	95.89	97.65	97.97	99.77
2	94.37	95.89	97.63	98.04	99.69
3	94.28	95.76	97.52	98.11	99.61
4	94.32	95.79	97.69	98.02	99.76
5	94.19	95.83	97.68	98.04	99.72
6	94.29	95.89	97.70	98.13	99.68
7	94.32	95.89	97.74	97.96	99.72
8	94.33	95.94	97.65	98.02	99.69
9	94.39	95.99	97.64	97.98	99.74
10	94.23	95.88	97.69	97.98	99.79
11	94.40	95.89	97.56	97.97	99.74
Max (%)	94.40	95.94	97.74	98.13	99.79
Min (%)	94.19	95.76	97.52	97.96	99.61
极差 (%)	0.21	0.18	0.22	0.17	0.18

平均值 (%)	94.32	95.88	97.65	98.02	99.72
S (%)	0.066	0.063	0.063	0.058	0.049
RSD (%)	0.070	0.066	0.065	0.059	0.049

由于酸碱滴定中二验单位去掉了 3 号样品，故电位滴定的二验单位同样去除 3 号样品。

4.7.4 新疆有色金属研究所

表 51 新疆有色金属研究所精密度实验结果

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.23	95.83	98.18	99.65
2	94.38	95.70	98.10	99.69
3	94.42	96.02	98.23	99.74
4	94.35	95.95	98.28	99.71
5	94.48	95.80	98.10	99.65
6	94.36	95.72	98.12	99.75
7	94.29	95.77	98.05	99.74
8	94.31	95.74	98.12	99.61
9	94.33	95.72	98.04	99.68
10	94.44	95.75	98.03	99.65
11	94.43	95.81	98.10	99.72
平均值 (%)	94.37	95.80	98.12	99.69
最大值 (%)	94.48	96.02	98.28	99.75
最小值 (%)	94.23	95.70	98.03	99.61
极差 (%)	0.25	0.32	0.25	0.14
S (%)	0.074	0.10	0.079	0.046
RSD (%)	0.078	0.11	0.080	0.046

4.7.5 湖北万润新能源科技股份有限公司

表 52 湖北万润新能源科技股份有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)
----	-----------

	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.56	95.88	98.29	99.64
2	94.66	95.87	98.14	99.67
3	94.61	96.01	98.20	99.65
4	94.54	95.98	98.20	99.67
5	94.63	95.95	98.08	99.74
6	94.66	95.98	98.25	99.72
7	94.65	95.90	98.22	99.64
8	94.56	95.98	98.24	99.78
9	94.60	96.01	98.19	99.80
10	94.54	96.01	98.10	99.68
11	94.53	96.04	98.23	99.81
平均值 (%)	94.59	95.96	98.19	99.71
最大值 (%)	94.66	96.04	98.29	99.81
最小值 (%)	94.53	95.87	98.08	99.64
极差 (%)	0.13	0.17	0.21	0.17
S (%)	0.051	0.058	0.064	0.064
RSD (%)	0.054	0.060	0.065	0.065

4.7.6 江西东鹏新材料有限责任公司

表 53 江西东鹏新材料有限责任公司精密度实验数据

序号	碳酸锂结果 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.19	95.86	98.03	99.65
2	94.32	95.92	98.04	99.67
3	94.20	95.91	97.87	99.74
4	94.24	95.85	97.94	99.60
5	94.28	95.87	97.95	99.65
6	94.34	95.88	97.95	99.69

7	94.30	95.85	97.95	99.73
8	94.34	95.97	98.06	99.65
9	94.26	95.92	98.03	99.70
10	94.23	96.01	98.04	99.61
11	94.18	95.91	98.07	99.69
平均值 (%)	94.26	95.90	97.99	99.67
最大值 (%)	94.34	96.01	98.07	99.74
最小值 (%)	94.18	95.85	97.87	99.60
极差 (%)	0.16	0.17	0.19	0.14
S (%)	0.058	0.051	0.063	0.044
RSD (%)	0.062	0.053	0.064	0.044

4.7.7 江苏容汇通用锂业股份有限公司

表 54 江苏容汇通用锂业股份有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.51	96.08	98.31	99.80
2	94.42	96.00	98.24	99.83
3	94.47	96.05	98.20	99.84
4	94.43	96.01	98.26	99.78
5	94.47	96.02	98.26	99.81
6	94.60	96.02	98.21	99.76
7	94.46	95.97	98.26	99.82
8	94.49	95.99	98.34	99.87
9	94.46	96.00	98.31	99.81
10	94.41	96.05	98.27	99.85
11	94.53	96.05	98.25	99.85
平均值 (%)	94.48	96.02	98.27	99.82
最大值 (%)	94.60	96.08	98.34	99.87

最小值 (%)	94.41	95.97	98.20	99.76
极差 (%)	0.18	0.12	0.14	0.11
S (%)	0.055	0.033	0.042	0.033
RSD (%)	0.058	0.034	0.043	0.033

4.7.8 广东省工业分析检测中心

表 55 广东省工业分析检测中心精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.40	95.68	97.96	99.68
2	94.39	95.74	98.05	99.59
3	94.49	95.66	98.02	99.59
4	94.42	95.69	97.88	99.70
5	94.50	95.70	97.98	99.62
6	94.42	95.68	97.86	99.66
7	94.48	95.75	97.95	99.69
8	94.47	95.72	98.02	99.58
9	94.37	95.74	98.04	99.74
10	94.49	95.69	97.90	99.60
11	94.40	95.73	97.97	99.62
平均值 (%)	94.44	95.71	97.97	99.64
最大值 (%)	94.50	95.75	98.05	99.74
最小值 (%)	94.37	95.66	97.86	99.58
极差 (%)	0.13	0.09	0.19	0.16
S (%)	0.047	0.030	0.065	0.054
RSD (%)	0.050	0.031	0.066	0.054

4.7.9 格林美（无锡）能源材料有限公司

表 56 格林美（无锡）能源材料有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%

1	94.41	96.12	98.15	99.76
2	94.41	95.98	98.17	99.71
3	94.45	96.06	98.14	99.71
4	94.46	95.98	98.13	99.76
5	94.41	96.08	98.11	99.72
6	94.43	96.04	98.17	99.74
7	94.41	96.05	98.15	99.73
8	94.45	96.08	98.10	99.76
9	94.48	96.02	98.12	99.72
10	94.46	96.05	98.15	99.70
11	94.45	96.10	98.12	99.74
平均值 (%)	94.44	96.05	98.14	99.73
最大值 (%)	94.48	96.12	98.17	99.76
最小值 (%)	94.41	95.98	98.10	99.70
极差 (%)	0.07	0.14	0.07	0.06
S (%)	0.025	0.045	0.023	0.022
RSD (%)	0.027	0.047	0.024	0.022

4.7.10 雅化锂业（雅安）有限公司

表 57 雅化锂业（雅安）有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.56	96.13	98.18	99.79
2	94.52	96.10	98.22	99.72
3	94.49	96.07	98.15	99.84
4	94.51	96.06	98.13	99.84
5	94.51	96.12	98.11	99.77
6	94.45	96.11	98.12	99.73
7	94.39	96.04	98.24	99.71
8	94.44	96.12	98.15	99.71

9	94.52	96.06	98.15	99.78
10	94.46	96.01	98.13	99.76
11	94.53	96.02	98.10	99.71
平均值 (%)	94.49	96.08	98.15	99.76
最大值 (%)	94.56	96.13	98.24	99.84
最小值 (%)	94.39	96.01	98.10	99.71
极差 (%)	0.17	0.12	0.14	0.13
S (%)	0.049	0.042	0.044	0.049
RSD (%)	0.052	0.044	0.045	0.049

4.7.11 志存（宜春天卓）锂业集团有限公司

表 58 志存（宜春天卓）锂业集团有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.53	96.11	98.15	99.73
2	94.46	96.10	98.11	99.73
3	94.48	96.16	98.19	99.69
4	94.44	96.08	98.13	99.68
5	94.44	96.10	98.11	99.72
6	94.55	96.10	98.19	99.72
7	94.55	96.16	98.21	99.75
8	94.47	96.09	98.17	99.67
9	94.48	96.09	98.12	99.72
10	94.54	96.19	98.13	99.75
11	94.49	96.18	98.20	99.66
平均值 (%)	94.49	96.12	98.16	99.71
最大值 (%)	94.55	96.19	98.21	99.75
最小值 (%)	94.44	96.08	98.11	99.66
极差 (%)	0.11	0.11	0.10	0.09
S (%)	0.042	0.040	0.038	0.031

RSD (%)	0.044	0.042	0.038	0.031
---------	-------	-------	-------	-------

4.7.12 盛新锂能集团股份有限公司

表 59 盛新锂能集团股份有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.34	95.97	98.18	99.74
2	94.26	95.93	98.11	99.72
3	94.32	95.90	98.16	99.75
4	94.30	95.95	98.15	99.73
5	94.29	95.94	98.16	99.76
6	94.31	95.89	98.15	99.77
7	94.30	95.90	98.14	99.76
8	94.28	95.93	98.15	99.77
9	94.29	95.94	98.14	99.72
10	94.31	95.89	98.15	99.75
11	94.27	95.94	98.12	99.72
平均值 (%)	94.30	95.93	98.15	99.74
最大值 (%)	94.34	95.97	98.18	99.77
最小值 (%)	94.26	95.89	98.11	99.72
极差 (%)	0.08	0.08	0.07	0.05
S (%)	0.023	0.027	0.019	0.020
RSD (%)	0.024	0.028	0.019	0.020

4.7.13 成都开飞高能化学工业有限公司

表 60 成都开飞高能化学工业有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.36	96.09	97.96	99.65
2	94.25	96.06	97.97	99.57
3	94.40	96.08	97.98	99.64

4	94.29	96.09	98.01	99.64
5	94.31	96.07	98.00	99.62
6	94.34	96.07	97.98	99.69
7	94.34	96.13	97.98	99.60
8	94.28	96.12	97.95	99.53
9	94.27	96.03	98.04	99.68
10	94.34	95.96	97.92	99.64
11	94.39	95.99	97.98	99.66
平均值 (%)	94.32	96.06	97.98	99.63
最大值 (%)	94.40	96.13	98.04	99.69
最小值 (%)	94.25	95.96	97.92	99.53
极差 (%)	0.15	0.17	0.12	0.16
S (%)	0.049	0.052	0.031	0.047
RSD (%)	0.052	0.054	0.032	0.047

4.7.14 天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司

表 61 天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司 精密度实验数据

序号	碳酸锂含量			
	94.37%	95.95%	97.50%	98.00%
1	94.44	96.07	98.11	99.96
2	94.54	96.19	98.24	99.97
3	94.40	96.17	98.14	99.96
4	94.42	96.26	98.15	99.83
5	94.32	96.25	98.24	99.89
6	94.41	96.23	98.22	99.85
7	94.54	96.19	98.16	99.86
8	94.49	96.24	98.28	99.97
9	94.45	96.12	98.09	99.85
10	94.36	96.18	98.22	99.96
11	94.42	96.21	98.10	99.81

最大值 (%)	94.54	96.26	98.28	99.97
最小值 (%)	94.32	96.07	98.09	99.81
极差 (%)	0.22	0.19	0.19	0.16
平均值 (%)	94.44	96.19	98.18	99.90
S (%)	0.068	0.057	0.065	0.063
RSD (%)	0.072	0.060	0.066	0.064

4.7.15 国标（北京）检验认证有限公司

表 62 国标（北京）检验认证有限公司精密度实验数据

序号	碳酸锂含量 (%)			
	94.37%	95.95%	98.00%	99.50%
1	94.44	96.05	98.02	99.63
2	94.31	95.99	98.09	99.76
3	94.28	95.87	98.09	99.78
4	94.33	95.89	98.00	99.72
5	94.29	95.88	97.94	99.72
6	94.37	96.02	98.05	99.78
7	94.35	95.93	97.89	99.70
8	94.33	95.88	97.98	99.69
9	94.26	95.95	97.93	99.73
10	94.29	95.86	97.92	99.65
11	94.28	95.87	98.01	99.76
平均值 (%)	94.32	95.93	97.99	99.72
最大值 (%)	94.44	96.05	98.09	99.78
最小值 (%)	94.26	95.86	97.89	99.63
极差 (%)	0.18	0.19	0.20	0.15
S (%)	0.052	0.067	0.068	0.050
RSD (%)	0.055	0.070	0.069	0.050

4.8 精密度计算

表 63 平均值统计

实验室 p_i \ 水平 q_i		94.37%	95.95%	98%	99.50%
广东省科学院工业分析中心	平均值%	94.44	95.71	97.97	99.64
	S %	0.047	0.030	0.065	0.054
	RSD%	0.050	0.031	0.066	0.054
广东邦普循环科技有限公司	平均值%	94.32	95.92	98.16	99.73
	S %	0.16	0.15	0.15	0.13
	RSD%	0.17	0.15	0.15	0.13
江西永兴特钢新能源科技有限公司	平均值%	94.24	95.92	98.11	99.71
	S %	0.049	0.061	0.044	0.035
	RSD%	0.05	0.06	0.04	0.03
瑞士万通中国有限公司	平均值%	94.3	95.92	98.03	99.7
	S %	0.035	0.042	0.044	0.04
	RSD%	0.04	0.04	0.04	0.04
天齐锂业新能源材料（苏州）有限公司	平均值%	94.44	96.19	98.18	99.9
	S %	0.068	0.057	0.065	0.063
	RSD%	0.072	0.06	0.066	0.064
宜春银锂新能源责任有限公司	平均值%	94.32	95.88	98.02	99.72
	S %	0.066	0.063	0.058	0.049
	RSD%	0.07	0.066	0.059	0.049
无锡格林美股份有限公司	平均值%	94.44	96.05	98.14	99.73
	S %	0.025	0.045	0.023	0.022
	RSD%	0.027	0.047	0.024	0.022
江苏容汇通用锂业股份有限公司	平均值%	94.48	96.02	98.27	99.82
	S %	0.055	0.033	0.042	0.033
	RSD%	0.058	0.034	0.043	0.033
江西东鹏新材料有限责任	平均值%	94.26	95.90	97.99	99.67

公司	S %	0.058	0.051	0.063	0.044
	RSD%	0.062	0.053	0.064	0.044
湖北万润新能源科技股份有限公司	平均值%	94.59	95.96	98.19	99.71
	S %	0.051	0.058	0.064	0.064
	RSD%	0.054	0.06	0.065	0.065
志存（宜春天卓）锂业集团有限公司	平均值%	94.49	96.12	98.16	99.71
	S %	0.042	0.040	0.038	0.031
	RSD%	0.044	0.042	0.038	0.031
雅化锂业（雅安）有限公司	平均值%	94.49	96.08	98.15	99.76
	S %	0.049	0.042	0.044	0.049
	RSD%	0.052	0.044	0.046	0.049
新疆有色金属研究所	平均值%	94.37	95.80	98.12	99.69
	S %	0.074	0.1	0.079	0.046
	RSD%	0.078	0.11	0.080	0.046
盛新锂能集团股份有限公司	平均值%	94.30	95.93	98.15	99.75
	S %	0.023	0.027	0.019	0.020
	RSD%	0.024	0.028	0.019	0.020
成都开飞高能化学有限公司	平均值%	94.32	96.06	97.98	99.63
	S %	0.049	0.052	0.031	0.047
	RSD%	0.052	0.054	0.032	0.047
国标（北京）检验认证有限公司	平均值%	94.32	95.93	97.99	99.72
	S %	0.052	0.067	0.068	0.050
	RSD%	0.055	0.07	0.069	0.050

由于广东邦普各水平数据均与其他实验室测定结果差异特别大，直接判断为离群实验室，予以剔除。

剔除离群实验室数据后，进行柯克伦检验：对 $n=6$ ， $p=15$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.220，1%临界值为 0.259（柯克伦检验没有 $n=11$ 时的临界值可查询，按 $n=6$ 时的临界值进行离群值的排除）。检验数据见下表。柯克伦检验的结果：水平 2 有岐离值。

表 64 柯克伦检验统计

样品水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
$S_{\max}$	0.0739	0.1008	0.0786	0.0647
ΣS^2	0.0397	0.0442	0.0416	0.0304
统计量 c	0.1377	0.2301	0.1485	0.1374
歧离值 (Y/N)	N	Y	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N

考虑格拉布斯检验：对 $p=16$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.585，1%临界值为 2.852。检验结果见表 65。格拉布斯检验的结果表明无离群值。柯克伦检验异常值暂时保留。

表 65 格拉布斯检验

样品水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
均值最大值	94.595	96.192	98.265	99.901
均值最小值	94.240	95.707	97.966	99.629
均值	94.382	95.962	98.100	99.724
s	0.101	0.122	0.090	0.065
$G_{\max}$	2.120	1.883	1.835	2.724
歧离值 (Y/N)	N	N	N	Y
离群值 (Y/N)	N	N	N	N
$G_{\min}$	1.4093	2.0885	1.4822	1.4561
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N

表 66 重复性限和再现性限计算情况

样品水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
均值	94.3819	95.9621	98.0999	99.7238
T1	16611.212	16889.326	17265.581	17551.385
T2	1567799.164	1620737.242	1693752.977	1750291.058
T3	176	176	176	176
T4	1936	1936	1936	1936

T5	0.39710602	0.44188811	0.41624197	0.30448125
S_1^2	0.00248191	0.00276180	0.00260151	0.00190301
S_L^2	0.00991082	0.01463327	0.00787933	0.00405533
S_B^2	0.01239273	0.01739507	0.01048084	0.00595834
S_1	0.04981880	0.05255284	0.05100502	0.04362348
S_B	0.11132265	0.13189037	0.10237596	0.07719026

表 67 重复性限和再现性限计算结果

样品水平	94.37%	95.95%	98%	99.50%
r	0.139	0.147	0.143	0.122
R	0.312	0.369	0.287	0.216

4.9 结论

表 68 酸碱滴定-电位滴定法结果对比

序号 \ 样品水平	94.37%		95.95%		98%		99.50%	
	酸碱滴定	电位滴定	酸碱滴定	电位滴定	酸碱滴定	电位滴定	酸碱滴定	电位滴定
1	94.41	94.32	95.93	95.92	97.97	98.15	99.62	99.73
2	94.48	94.24	95.71	95.92	97.97	98.11	99.64	99.71
3	94.48	94.30	96.17	95.92	98.23	98.03	99.67	99.70
4	94.50	94.32	95.82	95.88	97.94	98.02	99.62	99.72
5	94.46	94.37	95.91	95.80	98.17	98.12	99.76	99.69
6	94.45	94.60	96.01	95.97	98.27	98.19	99.65	99.71
7	94.32	94.26	95.93	95.91	98.04	97.99	99.75	99.67
8	94.37	94.48	95.92	96.02	97.92	98.27	99.50	99.82
9	94.29	94.44	95.78	95.71	97.98	97.97	99.48	99.64
10	94.61	94.44	96.00	96.05	98.15	98.14	99.54	99.73
11	94.32	94.49	95.76	96.08	97.81	98.15	99.46	99.76
12	94.37	94.49	96.00	96.12	98.22	98.16	99.80	99.71

13	94.33	94.30	95.93	95.93	98.02	98.15	99.53	99.74
14	94.20	94.32	95.93	96.06	98.07	97.98	99.68	99.63
15	94.33	94.44	95.93	96.19	98.15	98.18	99.73	99.90
16	94.44		96.08		98.23		99.81	
17	94.26		95.73		97.98		99.69	
18	94.42		96.03		98.06		99.55	
均值	94.39	94.39	95.92	95.97	98.06	98.11	99.64	99.72
方法误差(%)	0.00		0.052		0.051		0.080	

采用酸碱滴定/电位滴定法进行碳酸锂量的测定时，两种方法所得结果相近，系统误差较小，测试结果无明显区别，且碳酸锂中共存离子钠、钾、钙、硫酸根、在钠离子 $\leq 6\%$ ，硫酸根离子 $\leq 15\%$ ，镁离子 $\leq 0.45\%$ ，钾离子 $\leq 0.03\%$ ，钙离子 $\leq 0.35\%$ 对滴定无干扰。此方法简便、快速、准确、重现性好，可以作为碳酸锂产品中碳酸锂量测定的国家标准分析方法。

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，国内关于碳酸锂主含量的分析标准有 GB/T 11064.1—2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 酸碱滴定法》，该标准适用于碳酸锂中碳酸锂量大于 95.00%的测定。

GB/T 11064.1-2013 标准在数据处理时扣减钙量的方式未能准确反应出产品碳酸锂主含量的数值，同时正在制定的国际标准 ISO 10662 中也未进行扣减，为保证分析结果的准确性，我们建议能形成碳酸盐的金属离子由供需双方协商进行扣减，修改 GB/T 11064.1 的计算公式。

GB/T 11064.1-2013 标准经过长时间的运行，越来越多的锂电上下游企业开始采用电位滴定仪进行碳酸锂含量的测试，且 ISO 10662 中也采用的是电位滴定法，故有必要在 GB11064.1 中引入电位滴定法测试碳酸锂中碳酸锂含量的测定。

因此，为了同国际先进的检测方法与时俱进，修订 GB/T 11064.1-2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法第1部分：碳酸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

江西赣锋锂业牵头制定了锂、锂带、电池级氟化锂、电池级硅酸锂、电池级氧化锂、锂镁合金等标准，完成国家、行业和团体标准等 40 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，增加了电位滴定法，与国际标准相结合，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1部分：碳酸锂含量的测定 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

本标准规定了碳酸锂中碳酸锂含量的测定方法，体现行业发展的最新水平，分析方法满足各种原料生产的碳酸锂产品，检测方法科学可靠。

本标准作为碳酸锂生产企业、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1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》分析方法的修订和实施，进一步促进了碳酸锂在锂电行业，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

目前由中国牵头正在起草制定的国际标准 ISO 10662 《Determination of main content of lithium carbonate — Potentiometric titration》，该方法采用电位滴定法测试碳酸锂中碳酸锂含量，主要内容和本文件中的电位滴定法基本一致。本文件与 ISO 10662 相比，不单有仪器法（电位滴定法）测定碳酸锂中碳酸锂含量，还具有传统的滴定法（手工滴定）法测定碳酸锂中碳酸锂含量，满足不同客户需求，水平达到国际领先水平。

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中碳酸锂含量的测定，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 11064.1—2013《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分：碳酸锂含量的测定 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》

GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》；

GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》。

江西赣锋锂业集团股份有限公司

《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法

第1部分：碳酸锂含量的测定 滴定法》

国家标准编制小组

2024年02月