

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX. 4—XXXX

镍锰酸锂化学分析方法
第4部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法

Methods for chemical analysis of lithium nickel manganese oxide—

Part 4: Determination of sulfate content—Ion chromatography

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

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》的规定起草。

本文件为YS/T XXXX《镍锰酸锂化学分析方法》的第4部分。YS/T XXXX已经发布了以下部分：

- 第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；
- 第2部分：锰含量的测定 电位滴定法；
- 第3部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第4部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法；
- 第5部分：氯离子含量的测定 离子选择性电极法；
- 第6部分：钾、钠、钙、铁、铜、铬和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、金川集团股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、广东省科学院工业分析检测中心、紫金矿业集团股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、赣州源滙通锂业股份有限公司、深圳清华大学研究院、贵州省分析测试研究院、南通金通储能动力新材料有限公司、天齐锂业股份有限公司。

本文件主要起草人：周航、阮桂色、明帮来、王倩、吴开洪、高扬、付海阔、胡胭脂、文定强、郭晶、刘含笑、符招弟、彭桂香、张天姣、林英玲、周春仙、凌仕刚、阎戈、陈建军、李松、陈小兵、廖仕英、蔡燕霞、黄雄、张晓娟、邓蓓、张永进、闵杰、胡小芬。

引 言

镍锰酸锂是一种新型的尖晶石型锂离子电池正极材料，具有4.7 V的高电压平台，其理论比容量高达 146.7 mAh/g，具有输出电压高、成本低、环境友好等特点，在电动汽车、无人机、军工等领域具有广阔的应用前景。产品标准GB/T 37202—2018《镍锰酸锂》已于2018年12月28日发布，并于2019年11月1日实施。镍锰酸锂产品的化学成分直接影响到产品质量的好坏，然而由于缺少与产品标准配套的化学成分分析方法标准，在产品标准中规定其化学成分分析方法由供需双方协商，这对于把控产品质量是非常不利的。因此，建立一套针对镍锰酸锂化学成分的分析方法标准是十分必要的。

YS/T XXXX《镍锰酸锂化学分析方法》由六个部分构成：

- 第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；
- 第2部分：锰含量的测定 电位滴定法；
- 第3部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第4部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法；
- 第5部分：氯离子含量的测定 离子选择性电极法；
- 第6部分：钾、钠、钙、铁、铜、铬和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件目的在于规定镍锰酸锂中硫酸根含量的测试方法及其精密度。硫酸根作为镍锰酸锂中的杂质，目前检测准确度较高的方法为离子色谱法，该方法具有检出限低、操作简单等优点，是测定硫酸根含量的理想方法。本文件的制定为镍锰酸锂生产企业、研发企业、使用企业及第三方检测机构在测定镍锰酸锂中硫酸根含量时有据可依，对于提高镍锰酸锂产品质量及减少供需之间因检测误差造成的商业纠纷具有重要作用，有力地促进了镍锰酸锂产业化发展。

镍锰酸锂化学分析方法

第4部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法

1 范围

本文件规定了镍锰酸锂中硫酸根含量的测定方法。

本文件适用于镍锰酸锂中硫酸根含量的测定，测定范围（质量分数）：0.010%~0.70%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料用盐酸和过氧化氢溶解，经阳离子交换树脂（固相萃取柱）去除溶液中的金属离子，于离子色谱仪测定硫酸根的响应值（峰面积或峰高），扣除试剂空白，从工作曲线查得硫酸根的质量浓度，计算硫酸根含量。

5 试剂或材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

5.1 过氧化氢（30%，质量分数）。

5.2 盐酸（1+1）。

5.3 硫酸根标准贮存溶液：称取 0.9075 g 优级纯硫酸钾（预先在 105 °C~110 °C 干燥 2 h，并置于干燥器中冷却至室温）置于 250 mL 烧杯中，加水至溶解完全，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 硫酸根。

5.4 硫酸根标准溶液 A：移取 10.00 mL 硫酸根标准贮存溶液（5.3）于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 硫酸根。

5.5 硫酸根标准溶液 B：移取 10.00 mL 硫酸根标准贮存溶液 A（5.4）于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 硫酸根。

6 仪器设备

- 6.1 离子色谱仪：配电导检测器、自动进样器或 2 mL 注射器，参考色谱条件见附录 A。
- 6.2 色谱柱：在仪器的最佳工作条件下，选用性能相当的高容量阴离子交换柱，参考类型见附录 A。
- 6.3 固相萃取柱：H 柱、Na 柱、Ag 柱或 H/Ag 柱、Na/Ag 柱复合型萃取柱，使用前用水清洗 3 次~5 次，参考类型见附录 A。
- 6.4 淋洗液：在仪器的最佳工作条件下，根据色谱柱的类型，选择相应的淋洗液种类和浓度，参考淋洗液见附录 A，或配自动淋洗发生器。
- 6.5 尼龙滤膜：推荐孔径为 0.22 μm ~0.45 μm 。

7 样品

- 7.1 样品粒度应不大于 0.150 mm。
- 7.2 样品分析前应在 105 $^{\circ}\text{C}$ \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.20 g (m) 样品 (7)，精确至 0.000 1 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料 (8.1) 置于 50 mL 烧杯中，加入 6 mL 盐酸 (5.2)、0.5 mL 过氧化氢 (5.1)，摇匀，低温加热至溶解完全，加热蒸发至近干，取下冷却，沿杯壁吹入少量水，继续加热溶解盐类，冷却至室温，移入 100 mL (V) 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 将溶液缓慢通过 H 型或 Na 型固相萃取柱 (6.3)，弃去前 2 mL 滤出液，获取后续 2 mL~3 mL 滤出液，将滤液过尼龙滤膜 (6.5)，备用。

注：当氯离子干扰硫酸根在色谱柱上出峰时，可使用 Ag 柱、H/Ag 柱或 Na/Ag 柱交换溶液中大部分氯离子。

8.4.3 于离子色谱仪 (6.1) 上，根据保留时间定性，测定空白试液 (8.3) 和试液 (8.4.2) 的峰面积值 (或峰高)，自工作曲线上查得空白试液 (8.3) 中硫酸根的质量浓度 (ρ_2) 和试液 (8.4.2) 中硫酸根的质量浓度 (记为 ρ_1)。

8.5 工作曲线的绘制

移取 0 mL、1.00 mL、5.00 mL 硫酸根标准溶液 B (5.5)，1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 硫酸根标准溶液 A (5.4)，分别置于一组 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。于离子色谱仪 (6.1) 上，测定系列标准溶液的峰面积值 (或峰高)。以硫酸根质量浓度为横坐标，对应的峰面积值 (或峰高) 为纵坐标，绘制硫酸根的工作曲线。

9 试验数据处理

硫酸根含量以硫酸根 (SO_4^{2-}) 的质量分数 $w_{\text{SO}_4^{2-}}$ 计, 按公式 (1) 计算:

$$w_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——从工作曲线上查得试液中硫酸根的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

ρ_2 ——从工作曲线上查得空白试液中硫酸根的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液定容的总体积, 单位为毫升 (mL);

m ——试料的质量, 单位为克 (g)。

计算结果保留两位有效数字, 按 GB/T 8170 的规定进行修约。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表1给出的平均值范围内, 两个测试结果的绝对差值不超过重复性限 (r); 超过重复性限 (r) 的情况不超过5%, 重复性限 (r) 按表1数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录B。

表 1 重复性限

$w_{\text{SO}_4^{2-}} / \%$	0.048	0.12	0.30	0.66
$r / \%$	0.011	0.02	0.03	0.04

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表 2 给出的平均值范围内, 两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 (R), 超过再现性限 (R) 的情况不超过 5%, 再现性限 (R) 按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录 B。

表 2 再现性限

$w_{\text{SO}_4^{2-}} / \%$	0.048	0.12	0.30	0.66
$R / \%$	0.015	0.03	0.04	0.05

11 试验报告

试验报告至少应包含以下几个方面的内容:

- 试验对象;
- 本文件编号;
- 分析结果及其表示;
- 与基本分析步骤的差异;
- 观察到的异常现象;
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

色谱柱、固相萃取柱、淋洗液参考类型和参考色谱条件

- A.1 色谱柱：亲水型阴离子色谱柱，烷基季胺基质，碳酸盐或氢氧根分离体系。理论塔板数 $>15\,000$ (SO_4^{2-}) m，填料粒径 $10\ \mu\text{m}$ 。或选用性能相当的高容量阴离子色谱柱。
- A.2 固相萃取柱：填料类型为 H 型、Na 型、Ag 型强酸性阳离子交换树脂，全交换容量 $\geq 4.5\ \text{mmol/g}$ (干)，平均粒度 $70\ \mu\text{m}$ ，或选用性能相当的固相萃取柱。
- A.3 淋洗液：碳酸盐体系参考淋洗液浓度为 $2.0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3 + 8.0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 。氢氧根体系参考淋洗液浓度为 $2.0 \times 10^{-2}\ \text{mol/L NaOH}$ ，或配备淋洗液自动发生器使用。
- A.4 抑制器：阴离子抑制器，适用 pH 范围为 $0 \sim 14$ ，死体积 $< 50\ \mu\text{L}$ 。
- A.5 柱温箱温度： $35\ ^\circ\text{C}$ 。
- A.6 淋洗液流速： $1.0\ \text{mL/min}$ 。
- A.7 进样体积： $25\ \mu\text{L}$ 。

附录 B

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是在 2020 年~2021 年, 由 19 家实验室对 4 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的样品在重复性条件下独立测定 11 次。测定的原始数据见表 B. 1。

表 B. 1 精密度试验原始数据

实验室	水平数	测定次数 n										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1#	0.0457	0.0505	0.0480	0.0521	0.0470	0.0484	0.0490	0.0447	0.0509	0.0461	0.0516
	2#	0.128	0.119	0.121	0.119	0.118	0.110	0.120	0.119	0.128	0.116	0.129
	3#	0.301	0.315	0.325	0.310	0.311	0.301	0.307	0.297	0.291	0.295	0.288
	4#	0.659	0.686	0.647	0.655	0.674	0.673	0.697	0.693	0.687	0.671	0.699
2	1#	0.0446	0.0453	0.0498	0.0463	0.0421	0.0435	0.0462	0.0454	0.0476	0.0457	0.0481
	2#	0.112	0.103	0.116	0.107	0.113	0.120	0.106	0.109	0.115	0.110	0.113
	3#	0.298	0.275	0.286	0.293	0.290	0.269	0.278	0.284	0.293	0.288	0.271
	4#	0.642	0.631	0.645	0.664	0.652	0.636	0.628	0.655	0.634	0.637	0.623
3	1#	0.0495	0.0461	0.0477	0.0453	0.0519	0.0505	0.0456	0.0497	0.0451	0.0499	0.0521
	2#	0.119	0.114	0.121	0.124	0.109	0.112	0.117	0.116	0.112	0.123	0.109
	3#	0.303	0.297	0.295	0.295	0.307	0.306	0.290	0.293	0.298	0.299	0.309
	4#	0.661	0.662	0.662	0.657	0.638	0.639	0.655	0.660	0.646	0.645	0.621
4	1#	0.0470	0.0469	0.0451	0.0461	0.0475	0.0463	0.0476	0.0487	0.0467	0.0480	0.0478
	2#	0.127	0.130	0.140	0.125	0.130	0.126	0.128	0.121	0.125	0.124	0.128
	3#	0.325	0.317	0.328	0.312	0.320	0.305	0.306	0.310	0.314	0.308	0.307
	4#	0.661	0.662	0.666	0.671	0.676	0.681	0.668	0.678	0.683	0.668	0.673
5	1#	0.0470	0.0471	0.0487	0.0438	0.0448	0.0470	0.0512	0.0443	0.0494	0.0451	0.0470
	2#	0.105	0.100	0.102	0.108	0.103	0.105	0.113	0.108	0.110	0.118	0.114
	3#	0.315	0.290	0.292	0.311	0.286	0.298	0.315	0.290	0.292	0.311	0.286
	4#	0.659	0.651	0.689	0.648	0.663	0.699	0.659	0.651	0.689	0.648	0.663
6	1#	0.0643*	0.0579*	0.0567*	0.0539*	0.0595*	0.0613*	0.0618*	0.0605*	0.0534*	0.0554*	0.0585*
	2#	0.112	0.118	0.118	0.116	0.114	0.114	0.115	0.113	0.116	0.111	0.115
	3#	0.318	0.303	0.308	0.317	0.323	0.318	0.313	0.316	0.309	0.304	0.328
	4#	0.652	0.632	0.655	0.650	0.632	0.623	0.635	0.643	0.634	0.626	0.638
7	1#	0.0495	0.0483	0.0503	0.0469	0.0492	0.0481	0.0488	0.0474	0.0485	0.0496	0.0505
	2#	0.123	0.118	0.117	0.121	0.119	0.123	0.120	0.119	0.118	0.121	0.123
	3#	0.301	0.305	0.299	0.303	0.306	0.302	0.309	0.305	0.308	0.301	0.307
	4#	0.674	0.669	0.671	0.675	0.679	0.664	0.675	0.683	0.677	0.679	0.672

表 B.1 精密度试验原始数据 (续)

实验室	水平数	测定次数 n										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	1#	0.0502	0.0481	0.0497	0.0497	0.0497	0.0532	0.0505	0.0466	0.0478	0.0487	0.0494
	2#	0.116	0.114	0.121	0.118	0.116	0.123	0.118	0.117	0.121	0.115	0.119
	3#	0.295	0.298	0.299	0.302	0.297	0.307	0.298	0.302	0.297	0.298	0.297
	4#	0.665	0.674	0.662	0.672	0.661	0.663	0.666	0.659	0.662	0.659	0.673
9	1#	0.0472	0.0493	0.0465	0.0488	0.0499	0.0512	0.0507	0.0511	0.0492	0.0516	0.0503
	2#	0.123	0.119	0.118	0.121	0.125	0.117	0.118	0.122	0.117	0.119	0.119
	3#	0.288	0.312	0.299	0.307	0.302	0.302	0.308	0.290	0.295	0.296	0.295
	4#	0.667	0.678	0.673	0.669	0.685	0.665	0.682	0.671	0.669	0.670	0.661
10	1#	0.0477	0.0525	0.0483	0.0485	0.0519	0.0501	0.0498	0.0468	0.0467	0.0506	0.0513
	2#	0.129	0.135	0.123	0.131	0.122	0.132	0.126	0.124	0.127	0.128	0.133
	3#	0.322	0.303	0.313	0.306	0.309	0.312	0.307	0.311	0.308	0.303	0.321
	4#	0.634	0.648	0.654	0.645	0.659	0.654	0.643	0.637	0.659	0.648	0.655
11	1#	0.0516	0.0507	0.0493	0.0462	0.0509	0.0513	0.0507	0.0495	0.0473	0.0490	0.0499
	2#	0.117	0.113	0.125	0.112	0.119	0.125	0.115	0.126	0.113	0.119	0.126
	3#	0.290	0.297	0.306	0.311	0.322	0.295	0.287	0.299	0.305	0.309	0.298
	4#	0.649	0.693	0.697	0.681	0.647	0.667	0.689	0.691	0.661	0.695	0.702
12	1#	0.0488	0.0469	0.0474	0.0511	0.0467	0.0485	0.0493	0.0479	0.0503	0.0496	0.0511
	2#	0.122	0.126	0.115	0.127	0.126	0.123	0.118	0.121	0.125	0.128	0.126
	3#	0.303	0.306	0.311	0.314	0.317	0.299	0.305	0.296	0.299	0.308	0.305
	4#	0.658	0.662	0.687	0.674	0.656	0.663	0.672	0.677	0.664	0.680	0.685
13	1#	0.0502	0.0498	0.0503	0.0497	0.0496	0.0502	0.0512	0.0499	0.0492	0.0512	0.0494
	2#	0.119	0.117	0.116	0.118	0.119	0.121	0.120	0.119	0.121	0.119	0.120
	3#	0.302	0.297	0.301	0.294	0.296	0.298	0.302	0.301	0.305	0.298	0.301
	4#	0.663	0.659	0.661	0.662	0.661	0.666	0.660	0.661	0.664	0.661	0.659
14	1#	0.0477	0.0493	0.0481	0.0502	0.0489	0.0509	0.0490	0.0447	0.0509	0.0461	0.0516
	2#	0.122	0.117	0.120	0.119	0.120	0.117	0.120	0.119	0.128	0.116	0.129
	3#	0.295	0.308	0.308	0.306	0.303	0.303	0.307	0.297	0.291	0.295	0.288
	4#	0.664	0.680	0.660	0.666	0.673	0.667	0.697	0.693	0.687	0.671	0.699
15	1#	0.0502	0.0462	0.0462	0.0466	0.0499	0.0497	0.0468	0.0492	0.0466	0.0422	0.0464
	2#	0.122	0.126	0.116	0.122	0.125	0.124	0.127	0.124	0.120	0.122	0.122
	3#	0.306	0.296	0.282	0.306	0.310	0.306	0.302	0.303	0.315	0.306	0.302
	4#	0.647	0.672	0.653	0.653	0.653	0.652	0.657	0.670	0.665	0.664	0.665
16	1#	0.0555*	0.0519*	0.0543*	0.0525*	0.0484*	0.0517*	0.0523*	0.0566*	0.0543*	0.0571*	0.0521*
	2#	0.124	0.114	0.120	0.115	0.117	0.126	0.118	0.121	0.133	0.120	0.116
	3#	0.272	0.285	0.286	0.293	0.305	0.296	0.302	0.311	0.290	0.294	0.285
	4#	0.558*	0.570*	0.571*	0.565*	0.592*	0.581*	0.602*	0.598*	0.611*	0.589*	0.578*

表 B.1 精密度试验原始数据 (续)

实验室	样品水平	测定次数 n										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
17	1#	0.0466	0.0473	0.0492	0.0461	0.0474	0.0455	0.0448	0.0478	0.0486	0.0483	0.0477
	2#	0.121	0.114	0.108	0.127	0.122	0.115	0.118	0.116	0.124	0.122	0.109
	3#	0.296	0.305	0.299	0.314	0.316	0.305	0.293	0.288	0.276	0.282	0.295
	4#	0.665	0.657	0.678	0.691	0.663	0.668	0.662	0.671	0.684	0.677	0.661
18	1#	0.0508	0.0515	0.0467	0.0509	0.0516	0.0509	0.0526	0.0498	0.0506	0.0484	0.0509
	2#	0.129	0.130	0.126	0.122	0.116	0.114	0.118	0.121	0.120	0.124	0.122
	3#	0.301	0.306	0.306	0.318	0.314	0.317	0.312	0.303	0.316	0.311	0.314
	4#	0.676	0.668	0.648	0.687	0.675	0.637	0.661	0.680	0.671	0.674	0.688
19	1#	0.0477	0.0465	0.0483	0.0459	0.0462	0.0471	0.0493	0.0482	0.0464	0.0472	0.0479
	2#	0.108	0.121	0.115	0.126	0.118	0.106	0.109	0.113	0.129	0.131	0.121
	3#	0.294	0.296	0.284	0.297	0.307	0.314	0.283	0.296	0.289	0.293	0.296
	4#	0.663	0.654	0.675	0.688	0.692	0.683	0.664	0.651	0.662	0.661	0.655

注：标“*”为异常值。