

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX. 5—XXXX

镍锰酸锂化学分析方法
第5部分：氯离子含量的测定
离子选择性电极法

Methods for chemical analysis of lithium nickel manganese oxide—
Part 5: Determination of chloride content—
Ion selective electrode method

(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。

本文件是YS/T XXXX《镍锰酸锂化学分析方法》的第5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：广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、金川集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳清华大学研究院、贵州省分析测试研究院、紫金矿业集团股份有限公司、天齐锂业股份有限公司、华友新能源科技（衢州）有限公司、赣州源滙通锂业股份有限公司。

本文件主要起草人：明帮来、余海军、吴奔奔、曾勇、林韶阳、陈玉霞、付海阔、袁慧、张晓、王倩、周耀、骆月英、邓蓓、凌仕刚、秦芳林、谢柏华、周航、刘含笑、陈建军、孙松、张园、邓红云、陈建文、阎戈、陈珍华、黄晓婷。

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杂质氯离子含量的测试方法及其精密度。镍锰酸锂中氯离子含量对正极材料的性能有较大影响，其含量需要严格控制。氯离子选择性电极法具有操作简便、测量范围宽、精密度高、不需要进行分离处理便可直接测定等优点，是一种测定正极材料中氯离子含量较好的方法。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氯离子含量时有据可依，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5部分：氯离子含量的测定

离子选择性电极法

1 范围

本文件规定了镍锰酸锂中氯离子含量的测定方法。

本文件适用于镍锰酸锂中氯离子含量的测定，测定范围（质量分数）：0.010%~0.30%。

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

试料用硝酸和过氧化氢溶解，加入离子强度调节剂，调节pH值为5.5~6.5，在离子测定仪上，采用氯离子选择性电极或氯离子复合电极，以工作曲线法测定氯离子的质量浓度，计算氯离子的含量。

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 硝酸（1+1）。

5.3 离子强度调节剂：称取 294 g 柠檬酸钠（ $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ），置于 500 mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.4 氢氧化钠溶液（250 g/L）。

5.5 氯离子标准贮存溶液：称取 0.164 9 g 氯化钠（基准试剂，预先经过 550 °C 灼烧至恒重，并在干燥器中冷却至室温），置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氯离子。

5.6 氯离子标准溶液：移取 10.00 mL 氯离子标准贮存溶液（5.5）置于 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 氯离子。

6 仪器设备

6.1 离子测定仪，附搅拌装置。

6.2 氯离子选择性电极或氯离子复合电极，要求氯离子浓度在 10^{-4} mol/L ~ 10^{-1} mol/L 范围内电极电位与氯离子质量浓度的对数呈良好线性关系。氯离子选择性电极应配参比电极。

6.3 温度补偿电极。

6.4 pH 计，精度不低于 0.1。

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 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 0.25 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 测定

8.3.1 将试料（8.1）置于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸（5.2）和 1 mL 过氧化氢（5.1），盖上表面皿，置于温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中加热 40 min，冷却至室温。加入 20 mL 离子强度调节剂（5.3），以 pH 计（6.4）检测，用氢氧化钠溶液（5.4）或硝酸（5.2）调节溶液 pH 值为 5.5~6.5，移入 100 mL (V) 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.3.2 打开离子测定仪（6.1），预热 30 min，将待测溶液（8.3.1）倒入干燥的烧杯中，插入氯离子选择性电极或氯离子复合电极（6.2）和温度补偿电极（6.3），在搅拌下测量其平衡电极电位值，自工作曲线上查得试液中氯离子的质量浓度（ ρ ）。

8.4 工作曲线的绘制

8.4.1 分别移入 0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 氯离子标准溶液（5.6），置于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸（5.2）和 1 mL 过氧化氢（5.1），盖上表面皿，置于温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中加热 40 min，冷却至室温。加入 20 mL 离子强度调节剂（5.3），以 pH 计（6.4）检测，用氢氧化钠溶液（5.4）或硝酸（5.2）调节溶液 pH 值为 5.5~6.5，移入 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 打开离子测定仪（6.1），预热 30 min，将系列标准溶液（8.4.1）倒入干燥的烧杯中，插入氯离子选择性电极或氯离子复合电极（6.2）和温度补偿电极（6.3），在搅拌下，按氯离子质量浓度由低

到高的顺序测量系列标准溶液平衡电极电位值。以氯离子的质量浓度的对数值为横坐标，对应的电位值为纵坐标，绘制 E_x (mV) — $\lg \rho$ ($\mu\text{g/mL}$) 工作曲线。

9 试验数据处理

氯离子含量以氯离子的质量分数 w_{Cl^-} 计，按公式 (1) 计算：

$$w_{\text{Cl}^-} = \frac{\rho \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——自工作曲线上查得试液中氯离子的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V ——试液定容的体积，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A。

表1 重复性限

$w_{\text{Cl}^-} / \%$	0.024	0.092	0.30
$r / \%$	0.004	0.011	0.03

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，在以下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A。

表2 再现性限

$w_{\text{Cl}^-} / \%$	0.024	0.092	0.30
$R / \%$	0.006	0.021	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。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是在 2020 年~2021 年，由 18 家实验室对 3 个不同水平的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 A. 1。

表 A. 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	0.024	0.025	0.024	0.023	0.025	0.027	0.022	0.025	0.026	0.027	0.024
	2	0.086	0.102	0.094	0.101	0.099	0.090	0.088	0.092	0.087	0.095	0.090
	3	0.331	0.301	0.302	0.298	0.299	0.325	0.310	0.307	0.299	0.312	0.301
2	1	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.026	0.025	0.026	0.025	0.023	0.023
	2	0.083	0.084	0.083	0.082	0.084	0.086	0.086	0.087	0.084	0.083	0.088
	3	0.287	0.309	0.308	0.292	0.277	0.258	0.269	0.271	0.293	0.254	0.273
3	1	0.025	0.022	0.024	0.025	0.024	0.026	0.023	0.024	0.026	0.023	0.025
	2	0.095	0.089	0.099	0.098	0.097	0.089	0.095	0.096	0.099	0.093	0.091
	3	0.305	0.306	0.299	0.315	0.307	0.295	0.318	0.305	0.308	0.301	0.307
4	1	0.023	0.023	0.025	0.025	0.026	0.023	0.024	0.021	0.021	0.024	0.024
	2	0.095	0.090	0.098	0.099	0.099	0.100	0.106	0.104	0.103	0.103	0.090
	3	0.312	0.316	0.319	0.322	0.322	0.336	0.308	0.315	0.322	0.325	0.338
5	1	0.022	0.025	0.024	0.027	0.027	0.026	0.024	0.021	0.022	0.025	0.023
	2	0.092	0.094	0.090	0.088	0.086	0.085	0.092	0.089	0.103	0.096	0.084
	3	0.280	0.286	0.275	0.302	0.293	0.305	0.281	0.301	0.278	0.329	0.303
6	1	0.023	0.020	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.020	0.023	0.021
	2	0.131*	0.132*	0.124*	0.113*	0.114*	0.121*	0.120*	0.128*	0.129*	0.123*	0.114*
	3	0.325	0.313	0.324	0.328	0.327	0.326	0.323	0.321	0.314	0.320	0.334
7	1	0.024	0.027	0.022	0.025	0.023	0.025	0.026	0.024	0.025	0.027	0.025
	2	0.089	0.090	0.088	0.096	0.092	0.095	0.097	0.093	0.096	0.091	0.093
	3	0.313	0.322	0.307	0.315	0.312	0.315	0.309	0.315	0.319	0.311	0.316
8	1	0.023	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.024	0.025	0.025	0.026	0.026
	2	0.089	0.098	0.097	0.095	0.097	0.094	0.095	0.093	0.094	0.097	0.090
	3	0.321	0.299	0.315	0.303	0.309	0.323	0.306	0.305	0.299	0.306	0.313

表 A.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
9	1	0.019	0.021	0.021	0.021	0.022	0.023	0.019	0.024	0.022	0.024	0.023
	2	0.084	0.091	0.086	0.092	0.089	0.088	0.088	0.092	0.089	0.087	0.093
	3	0.299	0.291	0.303	0.307	0.294	0.297	0.295	0.309	0.301	0.293	0.306
10	1	0.029	0.025	0.024	0.027	0.026	0.025	0.025	0.026	0.025	0.026	0.023
	2	0.101	0.092	0.099	0.089	0.092	0.094	0.09	0.097	0.095	0.093	0.099
	3	0.293	0.310	0.321	0.298	0.301	0.287	0.312	0.308	0.321	0.315	0.329
11	1	0.025	0.026	0.025	0.027	0.028	0.027	0.028	0.023	0.026	0.027	0.028
	2	0.101	0.098	0.093	0.087	0.097	0.095	0.091	0.099	0.102	0.089	0.097
	3	0.296	0.311	0.308	0.319	0.318	0.295	0.306	0.316	0.314	0.329	0.309
12	1	0.023	0.026	0.025	0.022	0.026	0.027	0.024	0.022	0.025	0.022	0.023
	2	0.089	0.096	0.085	0.095	0.098	0.090	0.098	0.102	0.092	0.095	0.092
	3	0.315	0.320	0.305	0.295	0.309	0.295	0.310	0.293	0.298	0.302	0.318
13	1	0.023	0.024	0.023	0.022	0.021	0.022	0.022	0.020	0.024	0.024	0.023
	2	0.080	0.082	0.084	0.087	0.084	0.080	0.083	0.089	0.086	0.082	0.087
	3	0.262	0.284	0.266	0.285	0.276	0.281	0.273	0.259	0.270	0.271	0.282
14	1	0.022	0.024	0.025	0.026	0.025	0.023	0.022	0.023	0.022	0.024	0.025
	2	0.092	0.093	0.099	0.089	0.094	0.097	0.095	0.093	0.102	0.097	0.086
	3	0.311	0.296	0.328	0.308	0.319	0.321	0.291	0.298	0.301	0.312	0.293
15	1	0.023	0.022	0.026	0.025	0.025	0.023	0.023	0.025	0.024	0.025	0.023
	2	0.125*	0.118*	0.125*	0.129*	0.130*	0.116*	0.119*	0.118*	0.110*	0.114*	0.118*
	3	0.350	0.318	0.350	0.340	0.324	0.313	0.324	0.315	0.317	0.320	0.319
16	1	0.023	0.024	0.026	0.025	0.026	0.024	0.027	0.025	0.024	0.023	0.024
	2	0.091	0.094	0.099	0.088	0.092	0.097	0.101	0.097	0.086	0.091	0.098
	3	0.315	0.307	0.322	0.318	0.302	0.296	0.304	0.313	0.292	0.295	0.304
17	1	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.026	0.025	0.026	0.025	0.023	0.023
	2	0.083	0.084	0.083	0.082	0.084	0.086	0.086	0.087	0.084	0.083	0.088
	3	0.287	0.309	0.308	0.292	0.277	0.258	0.269	0.271	0.293	0.254	0.273
18	1	0.022	0.022	0.025	0.022	0.023	0.023	0.024	0.025	0.024	0.023	0.020
	2	0.070	0.077	0.072	0.074	0.069	0.067	0.075	0.073	0.077	0.080	0.076
	3	0.298	0.287	0.279	0.309	0.277	0.310	0.302	0.301	0.300	0.290	0.275

注：标“*”为异常值。