

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX—XXXX

粗碳酸锂化学分析方法
第3部分：氟离子含量的测定
离子选择性电极法

Methods for chemical analysis of crude lithium carbonate—
Part 3: Determination of fluoride ion 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。

本文件为YS/T XXXX《粗碳酸锂化学分析方法》的第3部分。YS/T XXXX已经发布了以下部分：

- 第1部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第2部分：镍、钴、锰、铜、铝、铁、钙、镁、钠、钾、铅、镉、铬、砷、磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第3部分：氟离子含量的测定 离子选择性电极法；
- 第4部分：阴离子含量的测定 离子色谱法；
- 第5部分：氯离子含量的测定 氯化银比浊法；
- 第6部分：酸不溶物含量的测定 重量法。

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、浙江华友钴业股份有限公司、格林美股份有限公司、江西赣锋锂业股份有限公司、金驰能源材料有限公司、天齐锂业（射洪）有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、湖南邦普循环科技有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、广东佳纳能源科技有限公司。

本文件主要起草人：谢英豪、阮丁山、陈若葵、季师青、谢柏华、范娟惠、魏琼、吕炳洪、程潇莹、黄海兵、赵鑫宇、邓原胜、杨艳辉、廖仕英、冯均利、余淑媛、刘勇奇、李长东、惠升、徐建青、骆月英、陈珍华。

引 言

粗碳酸锂是由含锂矿物、锂离子电池废料及其他含锂物料加工回收得到的湿法冶炼中间产品，主要用于生产电池级碳酸锂、氢氧化锂等锂盐。粗碳酸锂中碳酸锂、镍、钴、锰、铜、铝、铁、钙、镁、钠、钾、铅、镉、铬、砷、磷、氟离子、氯离子、硫酸根等含量直接影响粗碳酸锂产品的品质，也对下游锂盐加工企业的生产工艺具有影响。准确测定粗碳酸锂产品的化学成分是开展产品贸易的基础，也可为下游加工企业提供数据支撑。因此，建立一套针对粗碳酸锂化学成分的分析方法标准是十分必要的。

YS/T XXXX《粗碳酸锂化学分析方法》由六个部分构成。

- 第1部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法。目的在于确立锂含量的测定方法。
- 第2部分：镍、钴、锰、铜、铝、铁、钙、镁、钠、钾、铅、镉、铬、砷、磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立杂质元素含量的测定方法。
- 第3部分：氟离子含量的测定 离子选择性电极法。目的在于确立氟离子含量的测定方法。
- 第4部分：阴离子含量的测定 离子色谱法。目的在于确立阴离子含量的测定方法。
- 第5部分：氯离子含量的测定 氯化银比浊法。目的在于确立氯离子含量的测定方法。
- 第6部分：酸不溶物含量的测定 重量法。目的在于确立酸不溶物含量的测定方法。

氟离子对下游加工企业的设备管道具有较强的腐蚀作用，需要控制其含量。本文件的目的在于规范粗碳酸锂中氟离子含量的测试方法及其精密度。离子选择性电极法具有操作简单，干扰较小的特点，被广泛应用于氟离子含量的测定。本文件的制定为科学、准确的测定粗碳酸锂的氟离子含量提供了依据，对于提高粗碳酸锂产品质量、促进粗碳酸锂产业化发展及减少供需双方之间因检测误差造成的商业纠纷具有重要作用。

粗碳酸锂化学分析方法

第3部分：氟离子含量的测定

离子选择性电极法

1 范围

本文件规定了粗碳酸锂中氟离子含量的测定方法。

本文件适用于粗碳酸锂中氟离子含量的测定。测定范围：0.050 %~1.00 %。

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
- GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语
- YS/T 1552 粗碳酸锂

3 术语和定义

GB/T 17433界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

试料用硝酸、过氧化氢溶解，以柠檬酸钠-硝酸钾溶液作离子强度调节剂，在pH值为5.0~6.0的条件下，采用工作曲线法，用氟离子选择性电极测定氟离子的质量浓度，计算氟离子的含量。

5 试剂和材料

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。

- 5.1 水，GB/T 6682，三级。
- 5.2 过氧化氢（质量分数 30%）。
- 5.3 硝酸（1+1）。
- 5.4 柠檬酸钠-硝酸钾溶液：称取 294 g 柠檬酸钠和 20 g 硝酸钾，置于 1000 mL 烧杯中，加入 800 mL 水溶解后，用硝酸（5.3）调节 pH 值为 6.0~7.0，移入 1000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。
- 5.5 氢氧化钠溶液：250 g/L。

5.6 氟离子标准贮存溶液：称取 2.211 0 g 氟化钠 [$w(\text{NaF}) \geq 99.99\%$ ，预先在 120 °C 烘 2 h 并置于干燥器中冷却至室温]，以水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 1 mg 氟离子。

5.7 氟离子标准溶液 A：移取 10.00 mL 氟离子标准贮存溶液（5.6）于 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 100 μg 氟离子。

5.8 氟离子标准溶液 B：移取 25.00 mL 氟离子标准溶液 A（5.7）于 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 25 μg 氟离子。

6 仪器设备

6.1 pH 计，精度不低于 0.1。

6.2 离子计：精度不低于 0.1 mV，附电磁搅拌器和聚乙烯或聚四氟乙烯的搅拌棒。

6.3 氟离子选择性电极：氟离子浓度在 $10^{-4} \text{ mol/L} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ 时，电极电位与氟离子质量浓度的对数呈良好线性关系。氟离子选择性电极应配参比电极。

6.4 温度补偿电极。

7 样品

7.1 按 YS/T 1552 的要求进行取样与制样。

7.2 样品分析前应于 250 °C ~ 260 °C 烘干 2 h，取出，稍冷后研磨，再于 250 °C ~ 260 °C 烘干 1 h，置于干燥器中冷却至室温后称取。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.50 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 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，缓慢加入 5 mL 硝酸（5.3）和 4~5 滴过氧化氢（5.2），溶解后移入 100 mL (V_1) 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。干过滤。

8.4.2 分取 10.00 mL (V_2) 滤液（8.4.1）置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 柠檬酸钠-硝酸钾溶液（5.4），以 pH 计（6.1）检测，用硝酸（5.3）或氢氧化钠溶液（5.5）调节 pH 值至 5.0~6.0。移入 100 mL (V_3) 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.3 将试液（8.3 或 8.4.2）全部倒入干燥的聚乙烯烧杯中，放入搅拌棒，插入氟离子选择性电极（6.3）和温度补偿电极（6.4），在搅拌下测量其平衡电极电位值，自工作曲线上查得空白试液中氟离子的质量浓度 (ρ_0) 和试液中氟离子的质量浓度 (ρ)。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 分别移取 1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 氟离子标准溶液 B (5.8) 置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 柠檬酸钠—硝酸钾溶液 (5.4)，以 pH 计 (6.1) 检测，用硝酸 (5.3) 或氢氧化钠溶液 (5.5) 调节 pH 值至 5.0~6.0。移入 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.5.2 打开离子计 (6.2)，预热 30 min，将试液 (8.5.1) 全部倒入干燥的聚乙烯烧杯中，放入搅拌棒，插入氟离子选择性电极 (6.3) 和温度补偿电极 (6.4)，在搅拌下测量其平衡电极电位值。以氟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) — $\lg C$ ($\mu\text{g/mL}$) 工作曲线。

9 试验数据处理

氟离子的含量以氟离子的质量分数 w_{F^-} 表示，按式 (1) 计算：

$$w_{\text{F}^-} = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V_1 \cdot V_3 \times 10^{-6}}{m \cdot V_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

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

ρ_0 ——自工作曲线上查得空白试液中氟离子的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V_1 ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

V_3 ——分取试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——样品的质量的数值，单位为克 (g)；

V_2 ——分取试液的体积，单位为毫升 (mL)。

当 $w_{\text{F}^-} \geq 0.10\%$ 时表示到小数点后两位，当 $w_{\text{F}^-} < 0.10\%$ 时表示到小数点后三位，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，这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

$w_{\text{F}^-}/\%$	0.047	0.10	0.23	0.51	0.83
$r/\%$	0.008	0.02	0.03	0.04	0.05

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，这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。

表 2 再现性限

$w_F/\%$	0.047	0.10	0.23	0.51	0.83
$R/\%$	0.015	0.03	0.04	0.07	0.09

11 试验报告

试验报告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)

精密度试验原始数据

精密度数据是在 2021 年由 10 家实验室对 5 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	WF-% (n=11)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.045	0.047	0.048	0.046	0.044	0.047	0.046	0.046	0.045	0.045	0.046
	2	0.098	0.102	0.100	0.100	0.098	0.097	0.096	0.098	0.099	0.101	0.097
	3	0.229	0.238	0.230	0.235	0.234	0.247	0.238	0.233	0.242	0.231	0.227
	4	0.496	0.512	0.515	0.507	0.515	0.516	0.508	0.517	0.510	0.503	0.511
	5	0.843	0.864	0.853	0.860	0.858	0.853	0.855	0.821	0.837	0.861	0.840
2	1	0.054	0.053	0.054	0.052	0.053	0.052	0.053	0.052	0.052	0.052	0.052
	2	0.109	0.114	0.115	0.111	0.114	0.110	0.114	0.113	0.110	0.114	0.110
	3	0.245	0.235	0.238	0.231	0.245	0.239	0.250	0.245	0.239	0.246	0.244
	4	0.536	0.544	0.543	0.528	0.533	0.525	0.537	0.529	0.536	0.532	0.538
	5	0.813	0.795	0.804	0.790	0.818	0.820	0.795	0.805	0.798	0.812	0.801
3	1	0.040	0.040	0.041	0.042	0.044	0.040	0.041	0.041	0.039	0.043	0.043
	2	0.116	0.117	0.122	0.120	0.115	0.119	0.112	0.119	0.116	0.114	0.110
	3	0.246	0.248	0.225	0.238	0.258	0.238	0.247	0.249	0.251	0.246	0.247
	4	0.508	0.509	0.513	0.506	0.532	0.488	0.498	0.501	0.510	0.511	0.506
	5	0.818	0.819	0.810	0.825	0.818	0.808	0.831	0.825	0.818	0.809	0.832
4	1	0.049	0.050	0.047	0.048	0.049	0.047	0.048	0.049	0.050	0.049	0.050
	2	0.095	0.094	0.093	0.093	0.093	0.098	0.095	0.097	0.098	0.093	0.095
	3	0.229	0.232	0.227	0.227	0.222	0.228	0.228	0.227	0.221	0.226	0.229
	4	0.474	0.471	0.479	0.479	0.469	0.471	0.481	0.495	0.471	0.485	0.470
	5	0.788	0.796	0.778	0.774	0.785	0.800	0.798	0.799	0.810	0.785	0.797
5	1	0.037	0.037	0.036	0.036	0.038	0.038	0.039	0.038	0.037	0.038	0.037
	2	0.078	0.078	0.082	0.083	0.082	0.082	0.081	0.083	0.083	0.083	0.082
	3	0.202	0.201	0.203	0.204	0.199	0.199	0.203	0.202	0.198	0.197	0.196

表 A.1 精密度试验原始数据 (续)

实验室	水平	$w_F/\%$ ($n=11$)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	4	0.451	0.450	0.456	0.454	0.481	0.483	0.471	0.464	0.454	0.459	0.455
	5	0.802	0.799	0.786	0.783	0.789	0.786	0.764	0.767	0.810	0.806	0.802
6	1	0.042	0.048	0.047	0.048	0.046	0.046	0.041	0.045	0.044	0.045	0.045
	2	0.101	0.095	0.104	0.101	0.097	0.104	0.101	0.104	0.101	0.098	0.099
	3	0.231	0.229	0.225	0.223	0.224	0.241	0.232	0.243	0.237	0.226	0.229
	4	0.521	0.520	0.519	0.517	0.512	0.523	0.507	0.529	0.517	0.509	0.519
	5	0.831	0.837	0.835	0.841	0.839	0.826	0.841	0.812	0.829	0.843	0.818
7	1	0.047	0.049	0.048	0.049	0.047	0.047	0.047	0.047	0.045	0.047	0.046
	2	0.102	0.101	0.106	0.102	0.098	0.105	0.102	0.105	0.102	0.100	0.099
	3	0.237	0.237	0.227	0.226	0.227	0.248	0.237	0.249	0.242	0.230	0.233
	4	0.540	0.542	0.538	0.560	0.543	0.546	0.537	0.543	0.541	0.532	0.529
	5	0.836	0.832	0.837	0.841	0.838	0.836	0.806	0.809	0.829	0.842	0.828
8	1	0.055	0.054	0.055	0.052	0.056	0.053	0.054	0.056	0.055	0.052	0.055
	2	0.109	0.105	0.105	0.108	0.102	0.105	0.106	0.108	0.109	0.107	0.105
	3	0.251	0.246	0.249	0.265	0.248	0.246	0.246	0.249	0.255	0.245	0.240
	4	0.533	0.532	0.530	0.549	0.526	0.549	0.544	0.531	0.543	0.546	0.534
	5	0.856	0.857	0.859	0.863	0.854	0.851	0.863	0.874	0.841	0.884	0.834
9	1	0.047	0.049	0.046	0.045	0.046	0.043	0.048	0.047	0.045	0.049	0.048
	2	0.098	0.097	0.099	0.096	0.098	0.103	0.104	0.096	0.103	0.107	0.098
	3	0.223	0.229	0.230	0.237	0.234	0.228	0.240	0.245	0.237	0.228	0.239
	4	0.511	0.509	0.513	0.518	0.503	0.498	0.501	0.523	0.518	0.513	0.519
	5	0.871	0.865	0.857	0.861	0.859	0.846	0.854	0.862	0.855	0.857	0.868
10	1	0.048	0.049	0.049	0.048	0.047	0.048	0.047	0.049	0.049	0.049	0.048
	2	0.099	0.102	0.099	0.098	0.101	0.098	0.098	0.099	0.098	0.098	0.099
	3	0.231	0.221	0.210	0.238	0.237	0.226	0.229	0.248	0.240	0.238	0.233
	4	0.512	0.511	0.519	0.520	0.524	0.516	0.523	0.517	0.524	0.521	0.509
	5	0.814	0.840	0.824	0.816	0.829	0.840	0.834	0.839	0.841	0.835	0.824