

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4部分：阴离子含量的测定  
离子色谱法

Methods for chemical analysis of crude lithium carbonate—  
Part 4: Determination of anion contents—  
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《粗碳酸锂化学分析方法》的第4部分。YS/T XXXX已经发布了以下部分：

- 第1部分：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、北矿检测技术有限公司、江西赣锋锂业股份有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、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、江西省锂电产品质量监督检验中心。

本文件主要起草人：明帮来、谢堂锋、张朋军、王涛、周航、阮桂色、刘敏、蔡雨华、张锦梅、王港、王倩、邢鹭、江虎成、李仕红、冯均利、吴景武、吴开洪、杜仁君、彭桂香、邓蓓。

## 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。

本文件的目的在于规范粗碳酸锂中硫酸根、氟离子和氯离子等阴离子含量的测试方法及其精密度。离子色谱法具有检出限低、操作简单、可同时测定多种阴离子等优点，是测定硫酸根、氟离子和氯离子含量的理想方法。本文件的制定为科学、准确的测定粗碳酸锂的硫酸根、氟离子和氯离子等阴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4部分：阴离子含量的测定

### 离子色谱法

#### 1 范围

本文件规定了粗碳酸锂中阴离子含量的测定方法。

本文件适用于粗碳酸锂中硫酸根、氟离子、氯离子等阴离子含量的测定。测定范围见表1。

表1 测定范围

阴离子	测定范围/%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.10 ~ 4.00
F <sup>-</sup>	0.050 ~ 1.00
Cl <sup>-</sup>	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，溶液经干过滤后缓慢通过固相萃取柱、滤膜，滤出液直接进样，于离子色谱仪测定其响应值（峰面积或峰高），扣除试剂空白，从工作曲线查得硫酸根、氟离子、氯离子等阴离子的质量浓度，计算其含量。

#### 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 硫酸根标准贮存溶液: 称取 0.907 5 g 硫酸钾 [ $w(\text{K}_2\text{SO}_4) \geq 99.99\%$ ], 预先在  $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  烘 2h 并置于干燥器中冷却至室温, 置于 250 mL 烧杯中, 以水溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 硫酸根。
- 5.5 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  $120^\circ\text{C}$  烘 2h 并置于干燥器中冷却至室温, 置于 250 mL 烧杯中, 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。
- 5.6 氯离子标准贮存溶液: 称取 1.648 5 g 氯化钠 [ $w(\text{NaCl}) \geq 99.99\%$ ], 预先在  $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  灼烧至恒重并置于干燥器中冷却至室温, 置于 250 mL 烧杯中, 以水溶解, 移入 1000 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。
- 5.7 硫酸根标准溶液: 移取 10.00 mL 硫酸根标准贮存溶液 (5.4) 于 100 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  硫酸根。
- 5.8 氟离子标准溶液: 移取 10.00 mL 氟离子标准贮存溶液 (5.5) 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  $\mu\text{g}$  氟离子。
- 5.9 氯离子标准溶液: 移取 10.00 mL 氯离子标准贮存溶液 (5.6) 于 100 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  氯离子。

## 6 仪器设备

- 6.1 离子色谱仪: 配电导检测器, 配自动进样器或手动进样器, 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, 使用前用水清洗 3~5 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 滤膜: 推荐孔径  $0.22 \mu\text{m} \sim 0.45 \mu\text{m}$ 。

## 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  $250^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$  烘干 2 h, 取出, 稍冷后研磨, 再于  $250^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$  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  $0.25 \text{ g}$  ( $m$ ) 样品 (7), 精确至  $0.0001 \text{ g}$ 。

### 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，缓慢加入 2 mL 硝酸（5.3）、4~5 滴过氧化氢（5.2），待试料（8.1）溶解后，移入 250 mL（ $V_1$ ）容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。干过滤。

8.4.2 当待测硫酸根含量  $w_{\text{so}_4^{2-}} \geq 2.00\%$  时，移取 25.00 mL（ $V_2$ ）试液（8.4.1），置于 100 mL（ $V_3$ ）容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.3 将溶液（8.3、8.4.1 或 8.4.2）缓慢通过固相萃取柱（6.3）、滤膜（6.5），弃去前 3 mL 滤出液，获取后续 2 mL 滤出液直接进样，用离子色谱仪（6.1）测定其峰面积或峰高，测试条件参考附录 A，也可根据自身仪器条件调整。自工作曲线上查得空白试液中被测阴离子的质量浓度（ $\rho_0$ ）和试液中被测阴离子的质量浓度（ $\rho$ ）。

#### 8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 按表 2 移取标准溶液，分别置于一组 100 mL 的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。

8.5.2 用离子色谱仪（6.1）测定试液（8.5.1）的峰面积或峰高，以待测阴离子的质量浓度为横坐标，对应的峰面积或峰高为纵坐标绘制硫酸根、氟离子、氯离子等阴离子的工作曲线。

表 2 移取体积表

标准溶液	移取体积 mL					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
硫酸根标准溶液（5.7）	0	1.00	2.50	5.00	10.00	20.00
氟离子标准溶液（5.8）	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00
氯离子标准溶液（5.9）	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00

### 9 试验数据处理

阴离子的含量以其质量分数  $w_x$  表示，按式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V_1 \cdot V_3 \times 10^{-6}}{m \cdot V_2} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $\rho$ ——自工作曲线上查得试液中被测阴离子的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $\rho_0$ ——自工作曲线上查得空白试液中被测阴离子的质量浓度，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  $w_x \geq 0.10\%$  时表示到小数点后两位，当  $w_x < 0.10\%$  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3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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 重复性限

阴离子	$w/\%$	$r/\%$
$\text{SO}_4^{2-}$	0.11	0.01
	0.26	0.03
	0.82	0.05
	2.18	0.12
	3.29	0.15
$\text{F}^-$	0.052	0.007
	0.093	0.014
	0.22	0.02
	0.49	0.05
	0.84	0.06
$\text{Cl}^-$	0.050	0.006
	0.11	0.02
	0.25	0.03
	0.52	0.04
	0.93	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4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4数据采用线性内插法或外延法求得。实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据见附录B。

表4 再现性限

阴离子	$w/\%$	$R/\%$
$\text{SO}_4^{2-}$	0.11	0.02
	0.26	0.05
	0.82	0.08
	2.18	0.21
	3.29	0.27
$\text{F}^-$	0.052	0.013
	0.093	0.026
	0.22	0.04
	0.49	0.08

表 4 再现性限 (续)

阴离子	w/%	R/%
F <sup>-</sup>	0.84	0.10
Cl <sup>-</sup>	0.050	0.012
	0.11	0.03
	0.25	0.04
	0.52	0.05
	0.93	0.07

## 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)

## 色谱柱、固相萃取柱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。
- A.2 固相萃取柱：填料类型为 H 型、Na 型阳离子交换树脂，全交换容量 $\geq 4.5$  mmol/g (干)，平均粒度 70 $\mu$ m，或选用性能相当的固相萃取柱。
- A.3 淋洗液： $4.5 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.8 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{NaHCO}_3$ ，或配备淋洗液自动发生器使用。
- A.4 抑制器：阴离子抑制器。
- A.5 柱温箱温度：30  $^{\circ}\text{C}$ ~35  $^{\circ}\text{C}$ 。
- A.6 淋洗液流速：0.6 mL/min~1.0 mL/min。
- A.7 进样体积：20 $\mu$ L~25  $\mu$ L。

## 附录 B

(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据

统计结果是在 2021 年至 2022 年由 8 家或 9 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。测定的统计结果见表 B.1~B.3。

表 B.1 硫酸根统计结果表

水平	1	2	3	4	5
参加试验室的数目	9	9	9	9	9
可接受结果的数目	9	9	8	9	9
平均值/ (质量分数, %)	0.11	0.26	0.82	2.2	3.3
重复性标准差 ( $s_r$ )	0.0021	0.0089	0.015	0.044	0.044
重复性变异系数 (%)	1.9	3.4	1.9	2.0	1.3
重复性限 ( $r$ ) ( $2.8 \times s_r$ )	0.0060	0.026	0.044	0.13	0.13
再现性标准差 ( $s_R$ )	0.0061	0.014	0.025	0.072	0.096
再现性变异系数 (%)	5.4	5.5	3.1	3.3	2.9
再现性限 ( $R$ ) ( $2.8 \times s_R$ )	0.018	0.041	0.071	0.21	0.27

表 B.2 氟离子统计结果表

水平	1	2	3	4	5
参加试验室的数目	9	9	9	9	9
可接受结果的数目	9	9	9	9	9
平均值/ (质量分数, %)	0.052	0.093	0.22	0.49	0.84
重复性标准差 ( $s_r$ )	0.0017	0.0031	0.0072	0.015	0.017
重复性变异系数 (%)	3.3	3.4	3.2	3.1	2.0
重复性限 ( $r$ ) ( $2.8 \times s_r$ )	0.0049	0.0088	0.021	0.044	0.048
再现性标准差 ( $s_R$ )	0.0045	0.0092	0.014	0.017	0.034
再现性变异系数 (%)	8.7	9.9	6.3	3.5	4.0
再现性限 ( $R$ ) ( $2.8 \times s_R$ )	0.013	0.026	0.040	0.049	0.096

表 B.3 氯离子统计结果表

水平	1	2	3	4	5
参加试验室的数目	9	9	9	9	9
可接受结果的数目	7	8	7	8	8
平均值/ (质量分数, %)	0.049	0.11	0.24	0.52	0.93
重复性标准差 ( $s_r$ )	0.0017	0.0037	0.0052	0.011	0.0094
重复性变异系数 (%)	3.4	3.4	2.1	2.1	1.0
重复性限 ( $r$ ) ( $2.8 \times s_r$ )	0.0047	0.011	0.015	0.031	0.027

表 B.3 氯离子统计结果表 (续)

再现性标准差 ( $s_R$ )	0.0041	0.0077	0.010	0.012	0.023
再现性变异系数 (%)	8.5	7.2	4.3	2.3	2.4
再现性限 (R) ( $2.8 \times s_R$ )	0.012	0.022	0.030	0.035	0.064