



中华人民共和国国家标准

GB/T 19282—2014
代替 GB/T 19282—2003

六氟磷酸锂产品分析方法

Analytic method for lithium hexafluorophosphate

2014-09-03 发布

2015-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 19282—2003《六氟磷酸锂产品分析方法》，与 GB/T 19282—2003 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 增加鉴别试验 X 射线衍射法和红外光谱法(见 3.2)；
- 删除了六氟磷酸根的测定(见 2003 年版的 3.4)；
- 删除了锂含量的测定(见 2003 年版的 3.6)；
- 增加了氯离子含量的测定(见 3.4 和 3.5)；
- 增加了硫酸盐含量的测定(见 3.4 和 3.6)；
- 修改“二甲氧基乙烷(DME)不溶物的测定”为“碳酸二甲酯(DMC)不溶物的测定”(见 3.8, 2003 年版 3.8)；
- 增加了游离酸含量的测定(见 3.9)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院、天津金牛电源材料有限责任公司、多氟多化工股份有限公司、江苏九九久科技股份有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、广东邦普循环科技有限公司、鹰鹏集团—鹰鹏化工有限公司、国家无机盐产品质量监督检验中心、青岛检验检疫技术发展中心。

本标准主要起草人：王彦、秘军林、杨华春、陆建兵、李仁勇、李长东、谢汛友、王妍、崔鹤。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19282—2003。



六氟磷酸锂产品分析方法

警告:六氟磷酸锂暴露在潮湿空气中会迅速吸潮水解生成烟雾,其烟雾为氟化氢,具有腐蚀性。针对六氟磷酸锂的操作须在手套箱(要求露点 $\leq -40\text{ }^{\circ}\text{C}$)或通风橱中进行。试验中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

1 范围

本标准规定了六氟磷酸锂产品的鉴别和相关理化指标的分析方法。

本标准适用于六氟磷酸锂产品。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6283—2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第1部分:标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分:杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分:制剂及制品的制备

3 分析方法

3.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指优级纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的一级水。试验中所用化学分析用标准溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

3.2 鉴别试验

3.2.1 拉曼光谱法

调整光源功率,待仪器稳定后,取适量试样迅速压入样品池中,将样品池放入样品腔支架上,对准光源,测定。被测样品的吸收峰强度应与谱图库中六氟磷酸锂相符。

3.2.2 X射线衍射法

按照 X 射线衍射仪的操作要求进行测定。调节衍射仪增益使被测晶面衍射峰高度在记录范围内

达到最大值,角度范围从 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$,通过观察测定晶面特征衍射峰的面间距和衍射峰强度应与谱图库中六氟磷酸锂相符。

3.2.3 红外光谱法

将样品与液体石蜡一起研磨使其均匀分散,采用溴化钾晶片涂片方式制样测定其吸收峰,与谱图库中六氟磷酸锂对照判定。

3.3 阳离子含量的测定

3.3.1 标准加入法

3.3.1.1 方法提要

在具有耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)上采用标准加入法测定试样中的各阳离子含量。

3.3.1.2 试剂



3.3.1.2.1 混合标准溶液:1 mL 溶液含阳离子 0.01 mg。移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的各阳离子标准溶液(Al、As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Na、Ni、Pb、Zn),置于同一 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。或用符合国家标准试样的标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)准确稀释。此溶液现用现配。

3.3.1.2.2 水:电导率(25°C)不大于 0.005 5 mS/m 的去离子水。

3.3.1.3 仪器、设备

3.3.1.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES):配有耐氟化物腐蚀的进样系统。

3.3.1.3.2 容量瓶:聚乙烯或其他耐腐材质,容积为 50 mL。每次使用前用硝酸溶液(10%)浸泡并洗净。

3.3.1.3.3 移液枪及枪头:100 $\mu\text{L} \sim 1\,000\, \mu\text{L}$ 。

3.3.1.4 分析步骤

3.3.1.4.1 试验溶液的制备

在手套箱中分别称取 4 份试样,每份约 5.0 g,精确至 0.002 g,从手套箱中取出后分别置于 4 个 50 mL(V)容量瓶中,加入水溶解,再分别准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、2.50 mL 的混合标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

3.3.1.4.2 测定

按电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)操作规程打开仪器,待仪器处于稳定状态后,以水为空白,对工作曲线溶液进行测定,以被测各阳离子浓度为横坐标,对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。将曲线反向延长与横坐标相交,交点即为各被测阳离子的浓度($\mu\text{g/L}$)。

3.3.1.5 结果计算

阳离子含量以质量分数 w_1 计,数值以 mg/kg 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{\rho_x V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_x ——由工作曲线上查得试验溶液中各被测阳离子浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V ——制备工作曲线溶液定容体积的数值，单位为毫升(mL)；

m ——试料质量的数值，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 30%。

3.3.2 工作曲线法

3.3.2.1 方法提要

在具有耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)上采用工作曲线法测定试样中的各阳离子含量。

3.3.2.2 试剂

符合 3.3.1.2 给出的内容。

3.3.2.3 仪器、设备

符合 3.3.1.3 给出的内容。

3.3.2.4 分析步骤

3.3.2.4.1 试验溶液的制备

在手套箱中称取约 5 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 50 mL(V)容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.3.2.4.2 工作曲线溶液的制备

准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、2.50 mL、5.00 mL 的混合标准溶液分别置于 50 mL(V)容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

按电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)操作规程打开仪器，待仪器处于稳定状态后，以水为空白，对工作曲线溶液进行测定，以被测各阳离子浓度为横坐标，对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。

3.3.2.4.3 测定

同样仪器条件下测定试验溶液中各阳离子的响应值，在标准曲线上查出试样溶液中被测阳离子的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

3.3.2.5 结果计算

阳离子含量以质量分数 w_1 计，数值以 mg/kg 表示，按式(2)计算：

$$w_1 = \frac{\rho_x V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_x ——由工作曲线上查得的所取试验溶液中各被测阳离子浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V ——制备试验溶液定容体积的数值，单位为毫升(mL)；

m ——试料质量的数值，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 30%。

3.4 阴离子含量的测定

3.4.1 方法提要

将六氟磷酸锂中氯离子和硫酸根离子通过色谱柱分离,用电导检测器进行检测,以外标法计算出被测阴离子的含量。

3.4.2 试剂

3.4.2.1 水:电导率(25℃)不大于 0.005 5 mS/m 的去离子水。

3.4.2.2 冰水:在水中加入适量冰块,待水温 $\leq 4^{\circ}\text{C}$ 时使用。

3.4.2.3 再生液:根据所用抑制器及其使用方式,参考抑制器使用说明书,选择适合的再生液。

3.4.2.4 氯化物标准使用溶液:1 mL 溶液含氯化物(Cl)1.0 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后用移液管移取 1 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

3.4.2.5 硫酸盐标准使用溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(SO_4)1.0 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后用移液管移取 1 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

3.4.3 仪器、设备

3.4.3.1 离子色谱仪:具有耐氟化物腐蚀的分析系统。

3.4.3.1.1 色谱柱:被检测阴离子的分离度 $R \geq 1.5$ 。

3.4.3.1.2 滤膜: $\leq 0.45 \mu\text{m}$ 。

3.4.3.1.3 检测器:电导检测器,若能确认有同样功能的其他检测器也可使用。

3.4.3.2 容量瓶:聚乙烯或其他耐腐材质,容积为 100 mL。

3.4.4 分析步骤

3.4.4.1 工作曲线溶液的制备

用适宜的移液管按表 2 的规定分别移取各标准使用溶液置于 4 个 100 mL 容量瓶中,用水至刻度,摇匀。

表 2 阴离子标准溶液移取量

标准溶液名称	移取阴离子标准溶液的体积/mL			
	容量瓶编号			
	1	2	3	4
氯化物标准使用溶液	0.50	1.00	3.00	5.00
硫酸盐标准使用溶液	3.00	5.00	10.00	20.00

3.4.4.2 试验溶液的制备

在手套箱中称取约 1 g 试样,精确至 0.001 g,置于 100 mL(V)容量瓶中,从手套箱取出后,迅速加入约 20 mL 冰水,快速摇动至试样溶解。静置,待溶液温度升至室温后,用水稀释至刻度,摇匀。

3.4.4.3 测定

将离子色谱仪调整至最佳工作状态(推荐的操作条件参见附录 A),按仪器操作程序将工作曲线溶液和试验溶液等体积依次进样测定。以工作曲线溶液中被测阴离子浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标绘制工作曲线。根据所测试验溶液的峰面积,在工作曲线上查得各阴离子的浓度($\mu\text{g/L}$)。

3.4.5 结果计算

阴离子含量的质量分数以 w_2 计,数值以 mg/kg 表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{\rho_x V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ_x ——从工作曲线上查得的试验溶液中各阴离子的浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——制备试验溶液定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 10%。

3.5 氯离子含量的测定

3.5.1 试剂



3.5.1.1 硝酸溶液:1+2。

3.5.1.2 硝酸银溶液:17 g/L 。

3.5.1.3 氯化物标准溶液:1 mL 溶液含氯化物(Cl)1 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后用移液管移取 1 mL ,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 30 天。

3.5.2 分析步骤

3.5.2.1 标准比浊溶液的配制

在一系列 50 mL 比色管中,分别加入 0.00 mL 、1.00 mL 、2.00 mL 、4.00 mL 、6.00 mL 、8.00 mL 、10.00 mL 上述稀释的氯化物标准溶液,加入 2 mL 硝酸溶液,1 mL 硝酸银溶液,稀释至 25 mL 摇匀后放置 5 min 。

3.5.2.2 测定

在手套箱中称取约 5 g 试样,精确至 0.01 g ,取出后置于已盛有 15 mL 水的聚乙烯烧杯中,溶解、过滤,将滤液转入 50 mL 比色管中,加入 2 mL 硝酸溶液,1 mL 硝酸银溶液,稀释至 25 mL 摇匀后放置 5 min ,用目视比浊法测定,所呈浊度与标准比浊溶液进行比较。

3.6 硫酸盐含量的测定

3.6.1 方法原理

在盐酸介质中,钡离子与硫酸根离子生成难溶的硫酸钡,当硫酸根离子含量较低时,在一定时间内硫酸钡呈悬浮体,使溶液混浊,可用于硫酸盐的目视比浊法测定。

3.6.2 试剂

3.6.2.1 无水乙醇。

3.6.2.2 盐酸溶液:1+1。

3.6.2.3 氯化钡溶液:250 g/L。

3.6.2.4 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(SO_4)1.0 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后用移液管移取 1 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 30 天。

3.6.3 分析步骤

3.6.3.1 标准比浊溶液的配制

分别移取 0.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 硫酸盐标准溶液至 25 mL 比色管中,依次加入 0.3 mL 盐酸溶液、3 mL 无水乙醇,然后用水稀释至 25 mL,摇匀后再加入 2 mL 氯化钡溶液,摇匀。

3.6.3.2 测定

在手套箱中称取约 5 g 试样,精确至 0.01 g,取出后置于已盛有 15 mL 水的聚乙烯烧杯中,溶解、过滤至 25 mL 比色管中,而后与标准比浊溶液同时同样处理。溶液所呈浊度与标准比浊溶液进行比较。

3.7 水分的测定

3.7.1 方法原理

同 GB/T 6283—2008 第 3 章。

3.7.2 仪器、设备

3.7.2.1 全自动水分测定仪:库仑电量法。

3.7.2.2 手套箱:露点 $\leq -40^{\circ}\text{C}$ 。

3.7.3 分析步骤

分析过程应在手套箱内进行。称取约 0.5 g 试样,精确至 0.001 g,将试样置入全自动水份测定仪测定瓶中待其完全溶解并搅拌均匀后,测定其水分。

3.7.4 结果计算

水分的质量分数 w_3 ,数值以 mg/kg 表示,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ ——水分仪测出的水分质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20%。

3.8 碳酸二甲酯(DMC)不溶物含量的测定

3.8.1 方法提要

以碳酸二甲酯溶解试样,使用膜过滤装置过滤,于 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定。

3.8.2 试剂

碳酸二甲酯(DMC):水分 $\leq 0.001\ 0\%$ 。

3.8.3 仪器、设备

3.8.3.1 膜式过滤装置:1 000 mL,与直径为 50 mm 过滤膜配套。

3.8.3.2 过滤膜:材质为聚四氟乙烯或其他耐氢氟酸的过滤膜,孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$,直径为 50 mm。

3.8.3.3 真空泵与过滤设备。

3.8.3.4 磁力搅拌器。

3.8.3.5 烧杯:具盖,聚乙烯或其他耐腐材质。

3.8.3.6 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $105\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 的防爆型恒温箱。

3.8.4 分析步骤

取已于 $105\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定的称量瓶和过滤膜,质量精确至 $0.000\ 2\ \text{g}$ 。用减量法称取 $10\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.01\ \text{g}$,置于已盛有 $125\ \text{mL}$ 碳酸二甲酯(DMC)的烧杯中,置于磁力搅拌器上搅拌至完全溶解,用膜过滤装置抽滤,再用碳酸二甲酯(DMC)洗涤烧杯 3 次,洗涤过滤装置 5 次。将过滤膜小心取下放入称量瓶中,置于 $105\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $120\ \text{min}$,取出后置于干燥器中冷却至室温,称取称量瓶、过滤膜和碳酸二甲酯(DMC)不溶物的质量(m_2)。

同时进行空白试验。空白试验除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与对试样的操作相同。称取操作后称量瓶和过滤膜的质量(m_1)。

3.8.5 结果计算

碳酸二甲酯(DMC)不溶物含量以质量分数 w_4 计,数值以 mg/kg 表示,按式(5) 计算:

$$w_4 = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^{-6}}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——空白试验中干燥后称量瓶和过滤膜的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后称量瓶、过滤膜和碳酸二甲酯(DMC)不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20% 。

3.9 游离酸含量的测定

3.9.1 方法提要

使用微量滴定管,以溴百里香酚蓝为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样中的游离酸。

3.9.2 试剂

3.9.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.01\ \text{mol/L}$ 。配制:用移液管移取 $100\ \text{mL}$ 按 HG/T 3696.1 配制的氢氧化钠标准溶液,置于 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用无二氧化碳的水稀释至刻度,摇匀。

3.9.2.2 冰水:在水中加入适量冰块,待水温 $\leq 4\ ^\circ\text{C}$ 时使用。

3.9.2.3 溴百里香酚蓝指示液: $1\ \text{g/L}$ 。

3.9.3 仪器、设备

3.9.3.1 烧杯:聚乙烯或其他耐腐材质。

3.9.3.2 微量滴定管:分度值为 0.01 mL 或 0.02 mL。

3.9.4 分析步骤

减量法称取约 10 g 试样,精确至 0.000 2 g,将样品迅速倒入已盛有 100 mL 冰水的烧杯中,摇动烧杯使试样快速溶解后加入 10 滴溴百里香酚蓝指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液快速滴定至浅蓝色(10 s 不褪色),即为终点,终点时溶液温度应仍保持 $\leq 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

同时进行空白试验。空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

3.9.5 结果计算

游离酸含量以氢氟酸(HF)的质量分数 w_5 计,数值以 mg/kg 表示,按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{(V - V_0)cM}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- V —— 滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c —— 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- m —— 试料的质量的数值,单位为克(g);
- M —— 氢氟酸(HF)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=20.01$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20%。

附 录 A
(资料性附录)

推荐的离子色谱仪操作条件

推荐的离子色谱仪操作条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 推荐的离子色谱仪操作条件

项 目	操 作 条 件
色谱柱	氢氧化物选择性,可兼容梯度洗脱的高容量阴离子交换柱,如 Dionex IonPac AS20 4 mm×250 mm(带 IonPac AG20 型保护柱 4 mm×50 mm),或性能相当的离子色谱柱
抑制器	连续自动电解再生膜阴离子抑制器或等效抑制装置
检测器	电导检测器,检测池温度为 35 ℃
进样体积/ μL	25
淋洗液流速/(mL/min)	1.0
淋洗液	氢氧化钾溶液
注: 以上试验条件应采用梯度淋洗,梯度淋洗操作条件见表 A.2。	

表 A.2 梯度淋洗操作条件

时间/min	氢氧化钾溶液的浓度 $[c(\text{KOH})]/(\text{mmol/L})$
0.0	12
20.0	12
20.1	60
35.0	60
35.1	12
40.0	12