

ICS XXXXXXXXX

CCS X XX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—XXXX

磷酸铁锂废料再生产品检测技术规范

Technical specification for detection of recycled products from waste
lithium iron phosphate

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

前言	错误！未定义书签。
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	2
4.1 磷酸铁技术要求	2
4.2 碳酸锂技术要求	2
5 试验方法	3
5.1 一般规定	3
5.2 外观检验	3
5.3 磷酸铁检测	3
5.4 碳酸锂检测	9
附录 A（资料性） 参考仪器工作条件	15
A.1 仪器参考工作参数	15
A.2 分析谱线参考波长	15
表 1 感官要求	2
表 2 理化指标	2
表 3 感官要求	2
表 4 理化指标	3
表 5 氯化物的质量分数	12
表 A.1 工作参数	15
表 A.2 参考波长	15

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》的规则起草。

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这些专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：合肥国轩循环科技有限公司、荆门动力电池再生技术有限公司、深圳鑫茂新能源技术有限公司、广东光华科技股份有限公司、池州西恩新材料科技有限公司、安徽大学绿色产业创新研究院、安徽超越环保科技股份有限公司、哈尔滨巴特瑞资源再生科技有限公司。

本文件主要起草人：王德钊、陈凯、张宇平、黄冬波、艾戊云、孔令超、张林锋、周一朗、赵志安、杨徐峰、刘志启、周自圆、高德堃、蒋龙进、明跃彬、李振宇、钟为、王宇、王登辉、杨阳。

磷酸铁锂废料再生产品检测技术规范

1 范围

本文件规定了磷酸铁锂废料再生产品检测的技术要求和试验方法等。

本文件适用于对应用磷酸铁锂废料再生技术制备的磷酸铁产品和碳酸锂产品的指标要求的检测，及其检测方法的约定。

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，其最新版本适用于本文件。

GB/T 6682-2016 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11064.1-2023 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法

GB/T 11075-2013 碳酸锂

GB/T 19587-2017 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

HG/T 3696.3-2011 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

HG/T 4701-2021 磷酸铁

T/ATCRR 18-2020 无水磷酸铁

YS/T 582-2013 电池级碳酸锂

Q/NT 010-2018 电池级碳酸锂

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

磷酸铁锂废料: spent lithium iron phosphate;

磷酸铁锂电池生产型企业正常生产过程中产生的报废品、残次品、不良过程品及退役磷酸铁锂电池回收得到的磷酸铁锂正极粉、电池粉等。

3.2

磷酸铁 I 型 Iron(III) phosphate;

无水磷酸铁，分子式 FePO_4 ，分子量 150.816。

3.3

磷酸铁 II 型 Iron(III) phosphate dihydrate;

二水磷酸铁，分子式 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，分子量 186.85。

4 技术要求

4.1 磷酸铁技术要求

4.1.1 感官要求：应符合表 1 的规定

表 1 感官要求

项目	指标	
	I 型	II 型
色泽	白色、近白色、米黄色或微黄色	白色
组织状态	晶体粉末或颗粒	晶体粉末或颗粒

4.1.2 理化指标：应符合表 2 的规定

表 2 理化指标

项目	指标	
	I 型	II 型
铁 (Fe) w/%	35.7~36.7	28.5~30.0
磷 (P) w/%	20.0~21.1	16.2~17.2
铁磷比 (Fe: P)	0.96~1.0	0.96~1.02
钙 (Ca) w/% ≤	0.01	0.005
镁 (Mg) w/% ≤	0.06	0.005
钠 (Na) w/% ≤	0.02	0.01
钾 (K) w/% ≤	0.02	0.01
铜 (Cu) w/% ≤	0.003	0.005
锌 (Zn) w/% ≤	0.015	0.005
锰 (Mn) w/% ≤	0.1	0.02
铝 (Al) w/% ≤	0.05	0.03
钛 (Ti) w/% ≤	0.18	0.15
钴 (Co) w/% ≤	—	0.005
铅 (Pb) w/% ≤	—	0.01
铬 (Cr) w/% ≤	—	0.005
硫 (S) w/% ≤	0.03	—
磁性物质 w/% ≤	0.000 25	—
水分 w/% ≤	0.5	19.0~21.0
振实密度/ (g/cm ³) ≥	0.6	0.6
粒度 (D50) /μm	1~9	1~6
比表面积/ (m ² /g)	3~16	—

4.2 碳酸锂技术要求

4.2.1 感官要求：应符合表 3 的规定

表 3 感官要求

项目	指标
----	----

色泽	白色
组织状态	晶体粉末或颗粒

4.2.2 理化指标：应符合表 4 的规定

表 4 理化指标

项目	指标
主含量 \geq	99.50%
水分 w/% \leq	0.15
钾 (K) w/% \leq	0.0022
钠 (Na) w/% \leq	0.025
铁 (Fe) w/% \leq	0.001
钙 (Ca) w/% \leq	0.005
铜 (Cu) w/% \leq	0.0003
铅 (Pb) w/% \leq	0.0003
镍 (Ni) w/% \leq	0.001
锰 (Mn) w/% \leq	0.0003
锌 (Zn) w/% \leq	0.0003
镁 (Mg) w/% \leq	0.008
铝 (Al) w/% \leq	0.001
硼 (B) w/% \leq	0.001
硅 (Si) w/% \leq	0.003
磁性物质 w/% \leq	0.025
氯离子 w/% \leq	0.003
硫酸根 w/% \leq	0.08
氟离子 w/% \leq	0.003
粒度 (D50) / μm	3.0~8.0
振实密度/ (g/cm ³) \geq	0.8
比表面积/ (m ² /g) \geq	0.8

5 试验方法

5.1 一般规定

此标准中用到的水和试剂，在没有注明其他要求情况下，均指优级纯试剂和 GB/T 6682-2016 表 1 中规定的三级水。实验中所用的试剂及制品，在没有注明其它规定时，均按 HG/T3696.3-2011 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下，放在白色衬底的表面皿用目视法判断外观。

5.3 磷酸铁检测

5.3.1 铁含量的检测

5.3.1.1 原理

- a) 强酸条件下，溶液中加入氯化亚锡将大部分的 Fe³⁺还原成 Fe²⁺；
- b) 以钨酸钠溶液作指示剂，用三氯化钛将剩余的 Fe³⁺还原成 Fe²⁺；
- c) 以二苯胺磺酸钠作指示剂，重铬酸钾作滴定溶液，自动滴定仪滴定至电位突越为终点，根据消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积计算得到铁含量。

5.3.1.2 试剂

氯化亚锡（AR级）、盐酸（AR级）、硫酸（AR级）、磷酸（AR级）、钨酸钠指示剂、二苯胺磺酸钠指示剂、重铬酸钾基准试剂、三氯化钛溶液（AR级）、分析实验室用三级水。

5.3.1.3 仪器

平板加热炉、瑞士万通 905 型自动电位滴定仪、Pt 复合电极、分析天平、250mL 烧杯、1000mL 容量瓶、滴瓶、滴管、量筒、玻璃棒。

5.3.1.4 溶液配置

- a) K₂Cr₂O₇ 标准溶液的配制（K₂Cr₂O₇=0.05mol/L）：准确称取 2.45g±0.2gK₂Cr₂O₇ 置于 100mL 中，用去离子水溶解后，定量转移至 1000mL 容量瓶中定容摇匀；

$$C = \frac{m * 1000}{V * M} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m—称取基准重铬酸钾质量，单位为克（g）；

V—重铬酸钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M—重铬酸钾（1/6K₂Cr₂O₇）摩尔质量的数值 49.03，单位为（g/mol）。

- b) TiCl₃ 溶液：取 15%-20%的三氯化钛 5mL，加 10 mL 浓盐酸和 90 mL 去离子水，现用现配；
- c) 钨酸钠溶液：称取 25g 二水钨酸钠溶于（若浑浊需过滤），加 5mL H₃PO₄ 用水稀释至 100 mL；
- d) SnCl₂ 溶液（100g/L）：称取 10g 结晶体溶于 20 mLHCl 中，加热溶解，冷却后用水稀释至 100 mL，现用现配；
- e) H₂SO₄-H₃PO₄ 混酸：将 150mL H₂SO₄ 缓缓倒入 700mL 去离子水中，一边加入，一边搅拌散热，冷却后倒入 150mL H₃PO₄；
- f) 二苯胺磺酸钠指示剂的配置：称取 1.0g 二苯胺磺酸钠，溶解于 140mL 水中，加入 14mLH₃PO₄（15+85），冷却后用水稀释至 200mL 混匀，储存于滴瓶中；
- g) 盐酸（1+1）：500mL 浓盐酸缓慢加入 500mL，去离子水中混匀。

5.3.1.5 试验步骤

平行称取 3 次 0.15g（精确至 0.0001g）磷酸铁试样于 250mL 烧杯中，加入 15mL 盐酸（1+1），放到平板加热炉上加热至微沸，趁热滴加 SnCl₂ 溶液并不断搅拌，直到溶液颜色变成淡黄色（一定不能变成无色），用 40mL 左右去离子水冲洗烧杯内壁，加 10 滴钨酸钠作指示剂，滴加 TiCl₃ 溶液并不断搅拌，直到溶液变成蓝色，再滴加稀 K₂Cr₂O₇ 溶液至无色，加水至 150mL，最后加入 20mL H₂SO₄-H₃PO₄ 混酸，使用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液作为滴定溶液，用自动电位滴定仪滴定至电位突跃为终点，记录滴定体积 V。

5.3.1.6 试验数据处理

按下式计算磷酸铁中铁含量ω%为：

$$\omega\% = \frac{6 \times c \times M \times V}{m \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c——重铬酸钾标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

M——铁的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)(M=55.85 g/mol)；

m——试样的质量，单位为克(g)。

取平行测试结果的算术平均值为检测结果，两次检测结果的绝对差值不大于0.3%。

5.3.2 磷含量的检测

5.3.2.1 原理

在酸性介质中，磷酸盐与喹钼柠酮反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀，经过滤、洗涤、干燥、称量，计算磷含量。

5.3.2.2 试剂

a) 硝酸溶液：1+1（用AR级别硝酸配置）。

b) 盐酸溶液：1+1（用AR级别盐酸配置）。

c) 喹钼柠酮溶液制备：

1) 称取70g钼酸钠（AR级别）溶解于100mL水中；

2) 称取60g柠檬酸（AR级别）溶解于150mL水和85mL硝酸中；

3) 在搅拌下将溶液a倒入溶液b中；

4) 在100mL水中加入35mL硝酸（AR级别）和5mL喹啉（AR级别）；

5) 将溶液d倒入溶液c中，放置12h后，用玻璃漏斗过滤，再加入280mL丙酮（AR级别），用水稀释至1000mL，混匀，并贮存于聚乙烯瓶中，遮光保存。

5.3.2.3 仪器：

100mL烧杯、100mL容量瓶、250mL锥形瓶、玻璃漏斗、砂芯漏斗（G4级别）若干、移液管、量筒、恒温干燥箱、干燥罐、恒温水浴锅、抽滤装置等。

5.3.2.4 实验步骤

称取 $0.1g \pm 0.0003g$ 试样，记为m，置于250mL锥形瓶中，加入20mL盐酸（1+1）溶液，然后置于加热炉上加热煮沸至完全溶解，冷却至室温，作为前处理溶液。将空砂芯漏斗置于 $200^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 的恒温干燥箱中烘干至恒重，取出放入干燥罐中冷却至室温称重，精确至0.0001g，记录空砂芯漏斗质量，记为 m_1 。依次前处理溶液中加入5mL硝酸（1+1）溶液，100mL煮开的纯水，70mL喹钼柠酮溶液，然后置于恒温水浴锅中加热至锥形瓶内的物质达到 $75^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ ，保温2~3分钟沉淀分层，取出锥形瓶，冷却至室温，冷却过程中转动锥形瓶3~4次。过滤完成后，将砂芯漏斗连带沉淀置于 $200^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 的恒温干燥箱中烘干，120分钟后取出置于干燥罐中冷却至室温。称重，精确至0.0001g，记录砂芯漏斗与所生成的磷钼酸喹啉沉淀总质量，记为 m_2 。

5.3.2.5 试验数据处理

以P%表示试样中磷的质量百分含量，计算：

$$P\% = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.01400}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_1 ——空砂芯漏斗烘至恒重的质量，单位为克（g）；

m_2 ——砂芯漏斗与生成的磷钼酸喹啉沉淀烘至恒重的总质量，单位为克（g）；

m——试样的质量，单位为克（g）；

0.01400——磷钼酸喹啉沉淀换算成P质量的系数。

5.3.3 铁磷比（Fe：P）

铁磷比以铁摩尔数与磷摩尔数的比值 M_s 计，按以下公式计算：

$$M_s = \frac{w_1}{w_2} * 0.5545 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

w_1 —— 5.3.1 测得的铁（Fe）的质量分数；

w_2 —— 5.3.2 测得的磷（P）的质量分数；

0.5545—— 磷相对分子质量与铁相对分子质量的比值。

5.3.4 钙、镁、钠、钾、铜、锌、锰、铝、钛、钴、铅、铬元素的检测

5.3.4.1 试样用盐酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪检测待测元素（钙、镁、钠、钾、铜、锌、锰、铝、钛、钴、铅、铬）特征谱线的强度，建立工作曲线法定量。

5.3.4.2 试剂

盐酸（优级纯）、水（GB/T6682-2016 表 1 中规定的一级水）。

5.3.4.3 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪（PE ICP-Avio200）、电加热板、分析天平。

5.3.4.4 工作曲线的绘制

用移液枪从国家标准物质的混合溶液（1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）的标准溶液中移去 0 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 分别放入 100mL 容量瓶中，容量瓶中加入 2% 的硝酸，定容、振荡摇匀，制成标曲溶液浓度为标曲浓度为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测，分析谱线波长和仪器工作条件见附录 A。以标准溶液的质量浓度（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）为横坐标，对应的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

5.3.4.5 试验步骤

- a) 称取 0.5 g 试样，精确至 0.0001g，置于 100mL 烧杯中，用少量水润湿；
- b) 加入 12mL 盐酸，盖上表面皿在通风橱中低温加热至近干，冷却后转移至 100mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀；
- c) 导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照 5.3.4.4 相同条件检测相应待测元素的发射强度值。如果测得样品溶液的光谱强度超出工作曲线的范围，则应对溶液进行适当稀释，并保持酸度与稀释前一致；
- d) 在标准曲线上查出试验溶液中待测元素的质量浓度。同时做空白试验，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。

5.3.4.6 试验数据处理

$$\text{元素含量} = \frac{C * 100}{M} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

C—— ICP 检测的元素的含量，单位为微克每升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

M—— 试样的质量，单位为克（g）。

以此测得元素的含量，单位为（ppm）。

5.3.5 硫含量检测

5.3.5.1 原理

试样在高频感应炉的氧气流中加热燃烧，生成的二氧化硫由氧气载到红外线分析器的测量室，二氧化硫能吸收某特定波长的红外能，其吸收能与其浓度成正比，根据检测器接受能量的变化可测得硫含量。

5.3.5.2 试剂

标准样品、钨助熔剂。

5.3.5.3 仪器

高频红外碳硫分析仪、碳硫坩埚。

5.3.5.4 试验步骤

将 0.2g 硫标物，放入 0.5g 钨助熔剂进行测试，测试结果作硫标准曲线，称取 0.4g 试样，精确至 0.0001g，加入 1.5g 钨助熔剂，进行测试。

5.3.5.5 试验数据处理

从校准曲线上得出硫的含量。

5.3.6 磁性物质含量的检测

5.3.6.1 原理

试样中的磁性物质以磁棒吸附后用王水溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪检测磁性物质元素（铁、锌、镍、铬）特征谱线的强度，以工作曲线法定量，通过计算得到磁性物质含量。

5.3.6.2 试剂

去离子水（UP）、硝酸（GR）、盐酸（GR）、无水乙醇（AR）。

5.3.6.3 仪器

100mL 容量瓶、250mL 烧杯、250mL 锥形瓶、250mL 广口 PP 瓶、5mL 量筒、10mL 量筒、磁棒（磁性 6000-6500 高斯）、罐磨机，电子天平、超声仪、加热炉、PE ICP-Avio200 型电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.3.6.4 工作曲线的绘制

- a) 用移液枪从国家标准物质的混合溶液（1000 μ g/mL）的标准溶液中移去 0 μ L、50 μ L、100 μ L、150 μ L、200 μ L 分别放入 100mL 容量瓶中；
- b) 容量瓶中加入 2% 的硝酸，定容、振荡摇匀，制成标曲溶液，标曲浓度为 0 μ g/mL、0.5 μ g/mL、1.0 μ g/mL、1.5 μ g/mL、2.0 μ g/mL；
- c) 导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测，分析谱线波长和仪器工作条件见附录 A。以标准溶液的质量浓度（ μ g/mL）为横坐标，对应的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

5.3.6.5 试验

- a) 将磁棒放入 250mL 的锥形瓶中，加入去离子水浸没磁棒；
- b) 加入浓盐酸（GR）6mL、浓硝酸（GR）2mL，放置加热炉上加热，加热过程中经常摇荡锥形瓶；
- c) 加热至锥形瓶中溶液约剩余 10mL 左右，将锥形瓶拿下来冷却，倒掉里面溶液并用去离子水将磁棒与锥形瓶冲洗干净（冲洗时可用旧磁棒在烧杯外壁吸附固定住里面的磁棒，使磁棒冲洗时不易滚动掉落）将预处理过的磁棒放入 250mL 广口 PP 瓶中；
- d) 准确称取 190g \pm 10g 石墨样品于 250mL 广口 PP 瓶中，加入无水乙醇（AR）近满，用保鲜膜封口再旋紧瓶盖，防止转动过程中出现漏液；
- e) 将加好样品的塑料瓶放在罐磨机上以 100 \pm 5r/min 旋转 30min。旋转结束后将磁棒取出，用去离子水洗去沾在磁棒上的物料；
- f) 将磁棒放入 250mL 烧杯中加入去离子水浸没磁棒，超声 5min，将烧杯内水倒掉，用去离子

水冲洗磁棒和烧杯壁，重复超声（至少三次）清洗干净；

g) 将洗净的磁棒放入 250mL 的锥形瓶中，加入去离子水浸没磁棒，再加入浓盐酸（GR）9mL、浓硝酸（GR）3mL，放加热炉上加热，加热过程中不断摇荡锥形瓶；

h) 加热至锥形瓶中溶液约剩余 10mL 左右，将锥形瓶拿下来冷却至室温，将溶液定容至 100mL 容量瓶中。

5.3.6.6 试验结果处理

$$\text{元素含量} = \frac{C * 100}{M} \dots\dots\dots(6)$$

式中：

C—— ICP 检测的元素的含量，单位为微克每升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

M—— 试样的质量，单位为克（g）。

以此测得元素的含量，单位为（ppm）。

5.3.7 水分的检测

5.3.7.1 仪器设备

称量皿（70mm*35mm）、高温干燥箱。

5.3.7.2 试验步骤

称取 2.5g 试样，精确至 0.0001g，放在 $300 \pm 5^\circ\text{C}$ 的高温干燥箱中 2h，稍冷取出置于干燥器中，冷却至室温后称重。

5.3.7.3 试验数据处理

水分以质量分数 w 计。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100\% \dots\dots\dots(7)$$

式中：

m_0 —— 烘干前称量皿的重量，单位为克（g）；

m_1 —— 烘干前试样与称量皿的重量，单位为克（g）；

m_2 —— 烘干后试样与称量皿的重量，单位为克（g）。

取平行检测结果的算数平均值为检测结果，两次平行检测结果的绝对差值不大于 0.2%。

5.3.8 振实密度的检测

5.3.8.1 试剂

丙酮

5.3.8.2 设备

100mL 量筒、电子天平、振实密度仪。

5.3.8.3 试验步骤

a) 准确称取对应 $100\text{g} \pm 0.5\text{g}$ 样品至干净量筒中，记录样品质量 m；

b) 将样品安装于振实密度仪上，振幅为 3mm，频率为 200 次/min，次数为 3000 次，应注意使粉末的表面处于水平状态；

c) 如果振实后粉末表面是水平的，可直接读数。如果振实后粉末的表面不是水平的，则读出最高值和最低值，计算它们的平均值得到振实体积。读数时，精确到 0.5cm^3 。

5.3.8.4 试验结果处理

$$\rho_t = \frac{m}{v} \dots\dots\dots (8)$$

式中：

ρ_t —— 样品振实密度，单位为 g/cm^3 ；

m —— 样品质量，单位为 g ；

v —— 样品振实体积，单位为 cm^3 。

5.3.9 粒度的测试

5.3.9.1 试剂

无水乙醇。

5.3.9.2 设备

激光粒度分析仪、超声波分散仪。

5.3.9.3 试验步骤

称取一定量的样品，加入 100mL 无水乙醇，将试样溶液置于超声波分散仪上，超声 3min，按激光粒度分析仪的操作步骤检测试样的粒径分布测得 D50，折射率为 2.940。

5.3.10 比表面积的检测

按照 GB/ 19587-2017 规定的方法进行检测。吸附气体为氮气，脱气条件，180°C，1h。

5.4 碳酸锂检测

5.4.1 碳酸锂含量的检测

按 GB/T 11064.1-2013 规定的方法进行检测。

5.4.2 水分的检测

5.4.2.1 仪器设备

称量皿（70mm*35mm）；高温干燥箱。

5.4.2.2 试验步骤

称取 $10\text{g}\pm 0.2\text{g}$ 试样，精确至 0.0001g，放在 $120\pm 5^\circ\text{C}$ 的高温干燥箱中 4h，稍冷取出置于干燥器中，冷却至室温后称重。

5.4.2.3 试验数据处理

水分以质量分数 w 计。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：

m_0 —— 烘干前称量皿的重量，单位为克（g）；

m_1 —— 烘干前试样与称量皿的重量，单位为克（g）；

m_2 —— 烘干后试样与称量皿的重量，单位为克（g）。

取平行检测结果的算数平均值为检测结果，两次平行检测结果的绝对差值不大于 0.2%。

5.4.3 钾、钠、铁、钙、铜、铅、镍、锰、锌、镁、铝、硼、硅元素的检测

5.4.3.1 试样用盐酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪检测待测元素（钾、钠、铁、钙、铜、铅、镍、锰、锌、镁、铝、硼、硅）特征谱线的强度，建立工作曲线法定量。

5.4.3.2 试剂和仪器

试剂：盐酸（优级纯），水（GB/T6682-2016 表 1 中规定的一级水）。

仪器：电感耦合等离子体发射光谱仪（PE ICP-Avio200）、电加热板、分析天平。

5.4.3.3 工作曲线的绘制

- a) 用移液枪从国家标准物质的混合溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）的标准溶液中移取 0 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 分别放入 100mL 容量瓶中；
- b) 容量瓶中加入 2% 的硝酸，定容、振荡摇匀，制成标曲溶液。标曲浓度为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.5 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ ；
- c) 导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测，分析谱线波长和仪器工作条件见附录 A；
- d) 以标准溶液的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

5.4.3.4 试验

- a) 称取 1 \pm 0.1g 试样，精确至 0.0001 g，置于 50mL 聚四氟乙烯烧杯中；
- b) 用少量水润湿，加入 12 mL 盐酸，盖上表面皿在通风橱中低温加热至近干；
- c) 冷却后转移至 100 mL 塑料容量瓶中，稀释至刻度，摇匀；
- d) 导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照 5.3.4.3 相同条件检测相应待测元素的发射强度值。如果测得样品溶液的光谱强度超出工作曲线的范围，则应对溶液进行适当稀释，并保持酸度与稀释前一致。
- e) 在标准曲线上查出试验溶液中待测元素的质量浓度。同时做空白试验，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。

5.4.3.5 试验数据处理

$$\text{元素含量} = \frac{C \times 100}{M} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

C—— ICP 检测的元素的含量，单位为微克每升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

M—— 试样的质量，单位为克（g）。

以此测得元素的含量，单位为（ppm）。

5.4.4 磁性物质含量的检测

5.4.4.1 原理

试样中的磁性物质以磁棒吸附后用王水溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪检测磁性物质元素（铁、锌、镍、铬）特征谱线的强度，以工作曲线法定量，通过计算得到磁性物质含量。

5.4.4.2 试剂

去离子水（UP）、硝酸（GR）、盐酸（GR）、无水乙醇（AR）。

5.4.4.3 仪器

100mL 塑料容量瓶、250mL 聚四氟乙烯烧杯、250mL 锥形瓶、250mL 广口聚四氟乙烯瓶、5mL 量筒、10mL 量筒、磁棒（磁性 6000-6500 高斯）、罐磨机，电子天平、超声仪、加热炉、PE ICP-Avio200 型电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.4.4.4 工作曲线的绘制

- a) 用移液枪从国家标准物质的混合溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）的标准溶液中移取 0 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 分别放入 100 mL 容量瓶中；
- b) 容量瓶中加入 2% 的硝酸，定容、振荡摇匀，制成标曲溶液浓度为标曲浓度为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.5 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ ；

- c) 导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测，分析谱线波长和仪器工作条件见附录 A；
- d) 以标准溶液的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标，对应的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

5.4.4.5 试验

- a) 将磁棒放入 250mL 的锥形瓶中，加入去离子水浸没磁棒；
- b) 加入浓盐酸 (GR) 6mL、浓硝酸 (GR) 2mL，放置加热炉上加热，加热过程中经常摇荡锥形瓶；
- c) 加热至锥形瓶中溶液约剩余 10mL 左右，将锥形瓶拿下来冷却，倒掉里面溶液并用去离子水将磁棒与锥形瓶冲洗干净（冲洗时可用旧磁棒在烧杯外壁吸附固定住里面的磁棒，使磁棒冲洗时不易滚动掉落）；
- d) 将预处理过的磁棒放入 250mL 广口聚四氟乙烯瓶中，准确称取 $200\text{g}\pm 10\text{g}$ 石墨样品于 250mL 广口 PP 瓶中，加入无水乙醇 (AR) 近满，用保鲜膜封口再旋紧瓶盖，防止转动过程中出现漏液；
- e) 将加好样品的塑料瓶放在罐磨机上以 $100\pm 5\text{r}/\text{min}$ 旋转 30min。旋转结束后将磁棒取出，用去离子水洗去沾在磁棒上的物料；
- f) 将磁棒放入 250mL 聚四氟乙烯烧杯中加入去离子水浸没磁棒，超声 5min，将烧杯内水倒掉，用去离子水冲洗磁棒和烧杯壁，重复超声（至少三次）清洗干净；
- g) 将洗净的磁棒放入 250mL 的锥形瓶中，加入去离子水浸没磁棒，再加入浓盐酸 (GR) 6mL、浓硝酸 (GR) 2mL，放加热炉上加热，加热过程中不断摇荡锥形瓶；
- h) 加热至锥形瓶中溶液约剩余 10mL 左右，将锥形瓶拿下来冷却至室温，将溶液定容至 100mL 塑料容量瓶中。

5.4.4.6 试验结果处理

$$\text{元素含量} = \frac{C \times 100}{M} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

C—— ICP 检测的元素的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

M—— 试样的质量，单位为克 (g)

以此测得元素的含量，单位为 (ppm)。

5.4.5 氯离子的检测

5.4.5.1 试剂

- a) 硝酸溶液 (1+1)
- b) 硝酸银溶液 (34g/L)：称取 34.0g 硝酸银于烧杯中加水溶解，移入 1000mL 棕色容量瓶中，滴加硝酸 (3.1) 使溶液透明，以水稀释至刻度，摇匀，存于暗处。
- c) 氢氧化钠溶液 (100g/L)：称取 10g 氢氧化钠置于 250mL 塑料烧杯中，加入 100mL 去二氧化碳水溶解，保存于塑料瓶中。
- d) 对硝基酚指示剂 (1g/L)，称取 0.10 g 对硝基酚溶于 100 mL 乙醇中；
- e) 氯标准贮存溶液 (1mg/mL)：称取 1.6484g 预先在 500°C 灼烧至恒重的氯化钠 (基准物质) 于 500mL 烧杯中，以水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中定容、摇匀。此溶液 1mL 含 1mg 氯；
- f) 氯标准溶液 A：移取 25.00mL 氯标准贮存溶液 (3.5)，置于 250mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液为 1mL 含 100 μg 氯；
- g) 氯标准溶液 B：取 A 液(3.6)25mL 置于 250mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液

1mL 含 10 μ g 氯。

5.4.5.2 设备

分光光度计。

5.4.5.3 试验步骤

- a) 碳酸锂试样预先在 250~260 $^{\circ}$ C 烘 2 小时，置于干燥器中冷至室温；
- b) 按表 5 称取试样，精确至 0.0001g 于 250mL 烧杯中，加少量水和 1 滴对硝基酚指示剂，滴加硝酸溶液至完全分家（黄色消失），加热煮沸，驱除二氧化碳，冷却，按表 5 移入容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。按表 5 分取试液置于 100mL 比色管中；
- c) 用氢氧化钠溶液调至溶液呈黄色，再用硝酸溶液滴至无色并过量，加入 2mL 硝酸银溶液，以水稀释至刻度，摇匀。放置 15min；
- d) 将部分溶液 3) 移入比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长 420nm 处测量其吸光值，减去空白吸光值，从工作曲线上查出相应的氯量；
- e) 工作曲线的绘制：移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氯标准溶液 B，分别置于一组 100mL 比色管中，以水稀释，加 1 滴对硝基酚指示剂，以下按 3) 进行。将部分溶液移入比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长 420nm 处测量其吸光值，以氯量为横坐标，吸光值为纵坐标，绘制工作曲线。

5.4.5.4 计算结果

氯的含量以质量分数 $w(\text{Cl})$ 计，数值以%表示，按下式计算：

$$W\% = \frac{(m_1 - m_0) V \times 10^{-6}}{M V_1} \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

式中：

m_0 —— 检测试液中测得的氯量，单位为微克 (μg)；

m_1 —— 检测空白溶液中测得的氯量，单位为微克 (μg)；

M —— 试料的质量，单位为克 (g)；

V —— 试液的总体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 —— 分取试液的体积，单位为毫升 (mL)。

表 5 氯化物的质量分数

氯化物的质量分数 %	试料 g	容量瓶 mL	分取试样量 mL
0.0010~0.0050	5.00	50	10.00
>0.0050~0.01	5.00	100	10.00
>0.01~0.05	2.00	100	5.00
>0.05~0.10	1.00	100	2.00

5.4.6 粒度的测试

5.4.6.1 试剂

无水乙醇。

5.4.6.2 设备

激光粒度分析仪、超声波分散仪。

5.4.6.3 试验步骤

称取一定量的样品，加入100ml无水乙醇，将试样溶液置于超声波分散仪上，超声3分钟，按激光粒度分析仪的操作步骤检测试样的粒径分布测得D50，折射率为1.567。

5.4.7 硫酸根

5.4.7.1 原理

试样在高频感应炉的氧气流中加热燃烧，生成的二氧化硫由氧气载到红外线分析器的测量室，二氧化硫能吸收某特定波长的红外能，其吸收能与其浓度成正比，根据检测器接受能量的变化可测得硫含量。

5.4.7.2 试剂

标准样品、钨助熔剂。

5.4.7.3 仪器

高频红外碳硫分析仪，碳硫坩埚。

5.4.7.4 试验步骤

将0.2g硫标物，放入0.5g钨助熔剂进行测试，测试结果作硫标准曲线，称取0.05g试样，精确至0.0001g，加入1.5g钨助熔剂，进行测试。

5.4.7.5 试验数据处理

从校准曲线上得出硫的含量。

$$\text{硫酸根} = \frac{\text{测得硫含量}}{0.3331} \times 100\% \dots\dots\dots(13)$$

5.4.8 氟离子

5.4.8.1 试剂

- a) 盐酸（50%）；
- b) 乙酸钠溶液（30%）：称取 150g 乙酸钠溶于水，定容到 500mL 容量瓶中；
- c) 总离子强度缓冲溶液（TISAB）：称取 58.8g 二水和柠檬酸钠和 85g 硝酸钠，加水溶解，用盐酸（50%）调节 pH 至 5~6，转入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀；
- d) 氟离子标准溶液（100 μ g/mL）：根据溶液中氟离子浓度来配置，本方法中标液为 5 μ g/mL、10 μ g/mL、20 μ g/mL。用氟离子标准贮备液稀释得来，贮存在聚乙烯瓶中。

5.4.8.2 设备

- a) 电位滴定仪：带磁力搅拌装置和搅拌子；
- b) 氟离子选择性电极：应和电位滴定仪配套；
- c) 饱和甘汞电极；
- d) 酸度计（pH 计）；
- e) 聚乙烯烧杯：50mL。

5.4.8.3 试验步骤

- a) 将氟离子选择性电极和饱和甘汞电极分别与电位滴定仪相连接，开启仪器开关，预热仪器；
- b) 清洗电极：每次测量之前要用去离子水清洗电极；取去离子水 50~60mL 至 100mL 的烧杯中，放入搅拌磁子，插入氟电极和饱和甘汞电极。开启搅拌器，2~3min 后，若读数小于 370mv，则更换去离子水，继续清洗，直至读数至 370mv 以上，充分活化氟离子电极。测试前，试液应达室温，并与标准溶液温度一致（温差不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）；
- c) 标准溶液的配制：分别准确移取 12.50mL、25.00mL、50.00mL 100 μ g/mL 的氟离子标准溶液于 250mL 容量瓶中，加入 10mL 总离子强度缓冲溶液（TISAB），用去离子水稀释至刻度，摇匀；

- d) 标准溶液的检测：将标准溶液分别倒出部分于聚乙烯烧杯中，放入搅拌磁子，插入经洗净的电极，一直搅拌，待读数稳定后，读取电位值。按顺序从低至高浓度依次测量，每测量1份试液，无需清洗电极，只需用滤纸沾去电极上的水珠。记录测试结果，做电位和浓度对数的标准曲线；
- e) 样品的检测：取适量试液置于500mL烧杯中，加入少量水，控制体积在100mL以下，用乙酸钠调节至pH5~7，加入10mL总离子强度缓冲溶液(TISAB)，转入250mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。倒出部分于50mL聚乙烯烧杯中，放入搅拌子，插入清洗干净的电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，读取稳定的电位值，从标准曲线上查出待测液氟化物得含量。

5.4.8.4 试验结果处理

根据从标准曲线上查出的待测液的浓度和稀释倍数即可算出氟化物的含量。

5.4.9 振实密度的检测

5.4.9.1 试剂

试剂：丙酮。

5.4.9.2 设备

100mL量筒、电子天平、振实密度仪。

5.4.9.3 试验步骤

- a) 准确称取对应20mL样品至干净量筒中，记录样品质量m；
- b) 将样品安装于振实密度仪上，振幅为3mm，频率为250次/min，次数为3000次，应注意使粉末的表面处于水平状态；
- c) 如果振实后粉末表面是水平的，可直接读数。如果振实后粉末的表面不是水平的，则读出最高值和最低值，计算它们的平均值得到振实体积。读数时，精确到0.5cm³。

5.4.9.4 试验结果处理

$$\rho_t = \frac{m}{v} \dots\dots\dots(14)$$

式中：

ρ_t —— 样品振实密度，单位为g/cm³；

m—— 样品质量，单位为g；

v—— 样品振实体积，单位为cm³。

5.4.10 比表面积的检测

按照GB/19587-2017规定的方法进行检测。吸附气体为氮气，脱气条件，180℃，1h。

附录 A

(资料性)

参考仪器工作条件

A.1 仪器参考工作参数

使用电感耦合等离子体光谱仪检测待测元素含量的仪器工作条件。

表 A.1 工作参数

项目	参数
功率	1400W
辅助气流量	0.5L/min
雾化气流量	0.6L/min
等离子气流量	15L/min
蠕动泵转速	1.5L/min
峰处理方式	峰面积积分
观测模式	水平(轴向)

A.2 分析谱线参考波长

使用电感耦合等离子体光谱仪检测元素的分析谱线波长。

表 A.2 参考波长

元素	波长/nm
Ca	393.366
Cu	224.700
Fe	259.940
Mg	280.270
Mn	257.610
Ni	231.604
Zn	205.548
Na	589.592
S	182.034
Si	212.412
K	766.490
Al	396.152
Cr	267.716
Co	228.616
Ti	334.941
Pb	220.353