

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

电池用磷酸二氢钠

Sodium dihydrogen phosphate for battery materials

征求意见稿

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。

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

电池用磷酸二氢钠

1 范围

本文件规定了电池用磷酸二氢钠的要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件以及包装、运输、贮存。

本文件适用于电池用磷酸二氢钠。

注：本产品主要用于制造钠离子电池正极材料。

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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 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 23947.1 无机化工产品中砷测定的通用方法 第1部分：二乙基二硫代氨基甲酸银光度法

GB/T 23947.2 无机化工产品中砷测定的通用方法 第2部分：砷斑法

GB/T 23947.3 无机化工产品中砷测定的通用方法 第3部分：原子荧光光谱法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和相对分子质量

分子式： $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：156.01（按2022年国际相对原子质量）

5 要求

5.1 外观：白色晶体，目视无杂物。

5.2 电池用磷酸二氢钠按照本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表1

| 项目 | 指标 |
|---|-----------|
| 主含量（以 NaH_2PO_4 计）（以干基计）w/% | 98~103 |
| 干燥减量 w/% | 20.0~25.0 |
| 水不溶物 w/% \leq | 0.1 |
| pH(10g / L 溶液) | 4.1~4.7 |
| 砷 (As) / (mg/kg) \leq | 3 |
| 锰 (Mn) / (mg/kg) \leq | 5 |
| 铁 (Fe) / (mg/kg) \leq | 10 |
| 铝 (Al) / (mg/kg) \leq | 10 |
| 镍 (Ni) / (mg/kg) \leq | 5 |
| 铬 (Cr) / (mg/kg) \leq | 5 |
| 铜 (Cu) / (mg/kg) \leq | 2 |
| 锌 (Zn) / (mg/kg) \leq | 2 |
| 镉 (Cd) / (mg/kg) \leq | 2 |
| 钴 (Co) / (mg/kg) \leq | 5 |
| 钙 (Ca) / (mg/kg) \leq | 20 |
| 镁 (Mg) / (mg/kg) \leq | 10 |
| 钾 (K) / (mg/kg) \leq | 100 |
| 氟化物（以 F 计）/ (mg/kg) \leq | 15 |
| 硫化合物（以 SO_4 计）/ (mg/kg) \leq | 50 |
| 氯化物（以 Cl 计）/ (mg/kg) \leq | 30 |
| 磁性物质/ (mg/kg) \leq | 0.25 |

6 试验方法

警示：本试验方法中使用的部分试剂具有毒性和腐蚀性，一些试验过程可能导致危险情况，操作者应采取适当的的安全和健康措施，操作时应小心谨慎！

6.1 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按照 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

6.2 外观检验

在自然光下用目视法进行判定。

6.3 主含量的测定

6.3.1 重量法（仲裁法）

6.3.1.1 原理

在酸性介质中，喹钼柠酮沉淀剂与磷酸根生成磷钼酸喹啉沉淀，沉淀经过滤、烘干、称量后，计算试样中磷酸二氢钠含量。

6.3.1.2 试剂或材料

6.3.1.2.1 硝酸溶液：1+1。

6.3.1.2.2 喹钼柠酮溶液。

6.3.1.3 仪器设备

6.3.1.3.1 玻璃砂坩埚：滤板孔径为 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

6.3.1.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $180\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 。

6.3.1.4 试验步骤

6.3.1.4.1 试验溶液的制备

称取 1 g 已按 6.4 干燥后的试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，加少量水溶解，转移至 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。干过滤后使用（弃去最初 20 mL 滤液）。

6.3.1.4.2 试验

用移液管移取 10 mL 试验溶液，置于 250 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸溶液，加水至总体积约 100 mL，盖上表面皿，加热至微沸，取下。趁热加入 35 mL 喹钼柠酮溶液（加入试剂及加热过程不得使用明火，不得搅拌，以免凝结成块），调节温度至约 $75\ ^\circ\text{C}$ ，于水浴中保温 30 s。冷却至室温，在冷却过程中搅拌 3 次~4 次，用预先在 $180\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 45 min 的玻璃砂坩埚抽滤。先将上层清液过滤，以倾析法用洗瓶冲洗沉淀 6 次，每次用水约 30 mL，最后将沉淀移入玻璃砂坩埚中，用水洗涤沉淀 4 次。将玻璃砂坩埚连同沉淀置于电热恒温干燥箱中，从温度稳定开始计时，在 $180\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 45 min。取出稍冷后，置于干燥器中冷却，称量。

同时做空白试验。空白试验除不加试料外，其他加入的试剂种类和量与试验溶液完全相同，并与试验溶液同样处理。

6.3.1.5 试验数据处理

主含量以磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 的质量分数 w_1 计，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.05422}{m \times (10/500)} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——试验溶液生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——空白试验溶液生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克（g）；

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不大于0.2 %。

6.3.2 酸碱滴定法

6.3.2.1 原理

在试样中准确加入过量的盐酸标准滴定溶液，用氢氧化钠标准溶液滴定过量的盐酸标准滴定溶液，以酸度计指示突跃点，根据氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量，计算磷酸二氢钠含量。

6.3.2.2 试剂或材料

6.3.2.2.1 盐酸标准滴定溶液： $c(\text{HCl}) \approx 1 \text{ mol/L}$ 。

6.3.2.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) \approx 1 \text{ mol/L}$ 。

6.3.2.2.3 无二氧化碳的水。

6.3.2.3 仪器设备

6.3.2.3.1 酸度计：分辨率 0.01 pH，配有玻璃电极和饱和甘汞电极（或复合电极）。

6.3.2.3.2 电磁搅拌器：配有搅拌转子。

6.3.2.4 试验步骤

称取 5 g 已按 6.4 干燥后的试样，精确至 0.0002g，置于 250 mL 烧杯中，加入 5.0 mL 盐酸标准滴定溶液和 100mL 无二氧化碳的水。然后置于电磁搅拌器上，放入搅拌转子，搅拌至试样完全溶解。然后将已校准的酸度计的电极放入试验溶液中，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量的盐酸标准滴定溶液，直至 $\text{pH} \approx 4.0$ 出现突跃点，记录滴定读数（ V ），计算试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积（ V_1 ）。用氢氧化钠标准滴定溶液继续滴定至 $\text{pH} \approx 8.8$ 出现突跃点，记录滴定读数，计算在这两个突跃点（ $\text{pH} \approx 4.0 \sim \text{pH} \approx 8.8$ ）之间滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积（ V_2 ）。

6.3.2.5 试验数据处理

试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积（ V_1 ），按公式（2）计算：

$$V_1 = \frac{5.0 \times c_1 - V \times c_2}{c_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

5.0——加入盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_1 ——盐酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——滴定至 $\text{pH} \approx 4.0$ 出现突跃点时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

当 $V_1 < 0$ 时, 主含量以磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 的质量分数 w_1 计, 按公式 (3) 计算:

$$w_1 = \frac{V_2 \times c_2 \times M \times 10^{-3}}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

当 $V_1 \geq 0$ 时, 主含量以磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 的质量分数 w_1 计, 按公式 (4) 计算:

$$w_1 = \frac{(V_2 \times c_2 - V_1 \times c_1) \times M \times 10^{-3}}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_2 ——pH \approx 4.0~pH \approx 8.8 之间滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V_1 ——滴定至 pH \approx 4.0 出现突跃点时消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

c_1 ——盐酸标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

m ——试样的质量, 单位为克 (g);

M ——磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=119.98$)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.2 %。

6.4 干燥减量的测定

6.4.1 仪器设备

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

6.4.2 试验步骤

用已于 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定的称量瓶称取约 8 g 试样, 精确至 0.0002 g, 置于 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中, 干燥 4 h, 将称量瓶置于干燥器冷却至室温, 称量。

6.4.3 试验数据处理

干燥减量以质量分数 w_2 计, 按公式 (5) 计算:

$$w_2 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_0 ——试样的质量, 单位为克 (g);

m_1 ——干燥后试样的质量, 单位为克 (g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值为不大于 0.1 %。

6.5 水不溶物的测定

6.5.1 仪器设备

6.5.1.1 玻璃砂坩埚: 滤板孔径为 $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 。

6.5.1.2 电热恒温干燥箱: 温度能控制在 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.5.2 试验步骤

称取约 10 g 试样, 精确至 0.01 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加 100 mL 水并加热煮沸, 趁热用预先在

105℃±2℃电热恒温干燥箱烘至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤，用 200 mL 热水分 10 次洗涤水不溶物。将玻璃砂坩埚连同水不溶物置于 105℃±2℃电热恒温干燥箱中至质量恒定。

6.5.3 试验数据处理

水不溶物以质量分数 w_3 计，按公式（6）计算：

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m \times (100\% - w_2)} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

m_1 ——玻璃砂坩埚的质量，单位为克（g）；

m_2 ——水不溶物和玻璃砂坩埚的质量，单位为克（g）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

w_2 ——按 6.4 测定所得干燥减量的质量分数，%。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.01 %。

6.6 pH(10g / L 溶液)的测定

6.6.1 试剂或材料

无二氧化碳的水。

6.6.2 仪器设备

酸度计：分辨率 0.01 pH，配有玻璃电极和饱和甘汞电极（或复合电极）。

6.6.3 试验步骤

称取 1.00 g±0.01g 试样，置于 100mL 烧杯中，用无二氧化碳的水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用无二氧化碳的水稀释至刻度，摇匀。倒入 100 mL 干燥的烧杯中，用已校准的酸度计测定试样溶液的 pH。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.1。

6.7 砷含量的测定

6.7.1 电感耦合等离子体发射光谱法

按照 6.8 规定的方法进行测定。

6.7.2 分光光度法(仲裁法)

称取 1.00 g±0.01 g 试样，置于测砷瓶中，加少量水溶解后，按 GB/T 23947.1 进行测定。

6.7.3 砷斑法

称取 1.00 g±0.01 g 试样，置于锥形瓶中，加少量水溶解后，按 GB/T 23947.2 进行测定。

6.7.4 原子荧光光谱法

称取 1.00 g±0.01 g 试样，置于锥形瓶中，加少量水溶解后，按 GB/T 23947.3 进行测定。

6.8 砷、锰、铁、铝、镍、铬、铜、锌、镉、钴、钙、镁、钾含量的测定

6.8.1 原理

试样经酸溶解后，注入电感耦合等离子体发射光谱仪，由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线，根据元素浓度与元素特征谱线强度的正比关系，采用工作曲线法对相应元素进行定量分析。

6.8.2 试剂或材料

6.8.2.1 盐酸溶液：1+1，用优级纯试剂配制。

6.8.2.2 砷、锰、铁、铝、镍、铬、铜、锌、镉、钴、钙、镁、钾标准贮备溶液：1 mL 溶液含砷（As）、锰（Mn）、铁（Fe）、铝（Al）、镍（Ni）、铬（Cr）、铜（Cu）、锌（Zn）、镉（Cd）、钴（Co）、钙（Ca）、镁（Mg）、钾（K）分别为 1 mg，按 HG/T 3696.2 配制各元素标准贮备溶液，或者采用经国家认证并授予标准物质证书的元素标准贮备溶液。

6.8.2.3 砷标准溶液、锰标准溶液、铁标准溶液、铝标准溶液、镍标准溶液、铬标准溶液、铜标准溶液、锌标准溶液、镉标准溶液、钴标准溶液、钙标准溶液、镁标准溶液、钾标准溶液：1 mL 溶液含待测元素 0.01 mg。分别用移液管移取各待测元素标准贮备溶液（见 6.7.2.2）分别置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此系列溶液使用前配制。

6.8.2.4 水：按 GB/T 6682—2008 中表 1 规定的一级水。

6.8.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）：配备双向观测方式。

6.8.4 试验步骤

6.8.4.1 标准曲线的绘制

按表 2 的规定分别移取相应的杂质元素标准溶液，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

表2

| 杂质元素 | 移取标准溶液的体积/mL | | | | | |
|------|--------------|------|------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 砷 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 锰 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 铁 | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 1.00 | 2.00 |
| 铝 | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 1.00 | 2.00 |
| 镍 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 铬 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 铜 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 锌 | 0.00 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 |
| 镉 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 钴 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 钙 | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 |
| 镁 | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 1.00 | 2.00 |
| 钾 | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 |

调试电感耦合等离子体发射光谱仪（砷含量测定使用轴向观测方式），按表3给出的杂质元素测定波长，测定标准溶液中各杂质元素的发射强度，以杂质元素标准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的发射强度为纵坐标绘制标准曲线。

表3

| 元素 | 分析谱线波长/nm | 元素 | 分析谱线波长/nm | 元素 | 分析谱线波长/nm |
|------------------|-----------|----|-----------|----|-----------|
| 砷 | 188.980 | 锰 | 259.610 | 铁 | 238.204 |
| 铝 | 396.152 | 镍 | 231.604 | 铬 | 267.716 |
| 铜 | 324.754 | 锌 | 206.200 | 镉 | 214.439 |
| 钴 | 228.615 | 钙 | 396.847 | 镁 | 285.213 |
| 钾 | 766.491 | | | | |
| 可根据仪器优化各元素的分析谱线。 | | | | | |

6.8.4.2 试验

称取约 1.0 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 水和 5 mL 盐酸溶液，搅拌至样品溶解后转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。按照 6.7.4.1 相同条件测定试验溶液 C 中各杂质元素的发射强度。从标准曲线上查出杂质元素的质量浓度（mg/L）。

同时同样做空白试验，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。

6.8.5 试验数据处理

待测元素含量以质量分数 w_x 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（7）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times 0.1}{m \times 10^{-3}} \dots \dots \dots (7)$$

式中：

ρ_x ——试验溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——空白试验溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——试样质量的数值，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相对偏差不大于 20 %。

6.9 氟化物含量的测定——氟离子选择性电极法

6.9.1 原理

试样溶解后，在 pH 5.5～pH 6.0 的酸性介质中，以饱和甘汞电极为参比电极，以氟离子选择电极为测定电极，用工作曲线法测定氟化物含量。

6.9.2 试剂或材料

6.9.2.1 硝酸溶液：1+5。

6.9.2.2 氢氧化钠溶液：40 g/L。

6.9.2.3 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液：pH 5.5~pH 6.0。称取 270 g 柠檬酸三钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和 24 g 柠檬酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），溶于 800 mL 水中，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

6.9.2.4 氟标准溶液 I：1 mL 溶液含氟（F）0.10 mg，用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氟标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中。

6.9.2.5 氟标准溶液 II：1 mL 溶液含氟（F）0.005 mg，用移液管移取 5 mL 氟标准溶液 I，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

6.9.2.6 溴甲酚绿指示液：1g/L。

6.9.3 仪器设备

6.9.3.1 氟离子选择电极。

6.9.3.2 饱和甘汞电极。

6.9.3.3 电磁搅拌器：配有聚乙烯转子。

6.9.3.4 电位计：分度值 0.01 mV。

6.9.4 试验步骤

6.9.4.1 仪器的调整

将氟离子选择电极（按说明书活化）和饱和甘汞电极与测量仪器的负端与正端相连接，电极插入盛有水的塑料杯中，在电磁搅拌中（使用聚乙烯转子），读取平衡电位值，更换 2~3 次水后，待电位值平衡后，即可进行测定。

6.9.4.2 工作曲线的绘制

在 5 个 50 mL 容量瓶中分别移入 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氟标准溶液 II，氟的质量浓度分别为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L。加水至约 10 mL，加入 2 滴溴甲酚绿指示液，用硝酸溶液调节至溶液为黄色，再滴加氢氧化钠溶液调节至溶液为蓝色，加 20 mL 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液，用水稀释到刻度，摇匀。按氟的质量浓度从低到高的顺序，倒入 50 mL 干燥的塑料烧杯中，置于电磁搅拌器上，插入氟离子选择电极和饱和甘汞电极，搅拌溶液，当电位值达到平衡时停止搅拌，记录电位值。以氟的质量浓度的对数值为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制工作曲线。

6.9.4.3 试验

称取约 1 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 50 mL 烧杯中，加 10 mL 水溶解，转移至 50 mL 容量瓶中，以下按照 6.9.4.2 中“加入 2 滴溴甲酚绿指示剂，……当电位值达到平衡时停止搅拌，记录电位值。”进行操作。根据测得的试验溶液的电位值在工作曲线上查得相应的氟的质量浓度的对数值，求反对数得到氟的质量浓度。

6.9.5 试验数据处理

氟化物含量以氟（F）的质量分数 w_4 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（8）计算：

$$w_4 = \frac{\rho \times 0.05}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (8)$$

式中：

ρ ——试验溶液中氟的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

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不大于 2 mg/kg。

6.10 硫化物含量的测定——电感耦合等离子体发射光谱法

6.10.1 原理

试样经酸溶解后，注入电感耦合等离子体发射光谱仪，由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出硫元素的特征谱线，根据硫酸根浓度与硫元素特征谱线强度的正比关系，采用工作曲线法对硫酸根进行定量分析。

6.10.2 试剂或材料

6.10.2.1 硝酸溶液：1+99，使用优级纯硝酸配制。

6.10.2.2 硫酸盐标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（以 SO_4 计）0.10 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准贮备溶液，或者采用经国家认证并授予标准物质证书的硫酸盐标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

6.10.2.3 水，GB/T 6682—2008，二级水。

6.10.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）。

6.10.4 试验步骤

6.10.4.1 工作曲线的绘制

在 6 个 100 mL 容量瓶中分别移入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 的硫酸盐标准溶液，硫酸盐的质量浓度分别为 0 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L。用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。在仪器最佳的测定条件下，推荐的分析谱线为 182.034 nm，按质量浓度由低至高的顺序对标准系列溶液进行测定，仪器根据硫酸盐质量浓度和谱线强度绘制工作曲线。

注：测定前，接通通向检测器的氩气管路，用氩气吹扫检测器至少 30 min。

6.10.4.2 试验

称取约 10 g 试样，精确至 0.001 g，置于 50 mL 烧杯中，加硝酸溶液溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。在仪器最佳的测定条件下对试验溶液进行测定，由仪器自动计算出试验溶液中硫酸盐的质量浓度。

6.10.5 试验数据处理

硫化物含量以硫酸根（ SO_4 ）的质量分数 w_5 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（9）计算：

$$w_5 = \frac{\rho \times 0.1}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

ρ ——试验溶液中硫酸盐质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

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不大于10 mg/kg。

6.11 氯化物含量的测定——目视比浊法

6.11.1 原理

在酸性介质中，氯化物与硝酸银形成氯化银白色胶状沉淀，当氯离子含量低时形成混浊液，与标准比浊溶液以目视法比较浊度。

6.11.2 试剂或材料

6.11.2.1 硝酸溶液：1+1。

6.11.2.2 硝酸银溶液：17 g/L。

6.11.2.3 氯化物标准溶液：1mL 溶液含氯（Cl）0.03 mg，用移液管取 3 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准储备溶液，置于 100 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

6.11.3 试验步骤

6.11.3.1 标准比浊溶液的制备

用移液管移取 1 mL 氯化物标准溶液，置于 25 mL 比色管中，加水至约 15 mL，加入 1 mL 硝酸溶液和 1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至刻度，摇匀。于暗处静置 10 min。

6.11.3.2 试验

称取 1.00 g±0.01 g 试样，置于 25 mL 的比色管中，加 15 mL 水溶解，加入 1 mL 硝酸溶液和 1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至刻度，摇匀。于暗处静置 10 min。与标准比浊溶液同时同样处理。

将试验溶液比色管和标准比浊溶液比色管同时置于黑色背景上，在自然光下，自上向下观察，其浊度不得大于标准比浊溶液。

6.12 氯、氟和硫酸根含量的测定——离子色谱法（仲裁法）

6.12.1 原理

采用色谱柱分离技术将待测组分保留在浓缩柱中，与磷酸根分离，然后浓缩柱中的氯离子、氟离子、硫酸根进入色谱柱，经分离，用检测器进行检测，以标准曲线法计算出被测各种阴离子的含量。

6.12.2 试剂或材料

6.12.2.1 氯化物标准储备溶液：1 mL 溶液含氯（Cl）1.0 mg。市售或按 HG/T 3696.2 配制。

6.12.2.2 氟化物标准储备溶液：1 mL 溶液含氟（F）1.0 mg。市售或按 HG/T 3696.2 配制。

6.12.2.3 硫酸盐标准储备溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（SO₄）1.0 mg。市售或按 HG/T 3696.2 配制。

6.12.2.4 阴离子混合标准使用溶液：1mL 溶液含氯（Cl）和硫酸盐（SO₄）各 100 μg、含氟（F）10 μg。用移液管（枪）移取氯化物标准储备溶液、溴化物标准储备溶液和硫酸盐标准储备溶液各 10 mL、移取氟化物标准储备溶液 1 mL，置于同一 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.12.2.5 水：电导率（25℃）不大于 0.005 5 mS/m（相当于 18.2 MΩ·cm）的去离子水。

6.12.3 仪器设备

6.12.3.1 离子色谱仪：

- 离子色谱仪精密度：RSD<5 %；
- 基体消除装置：浓缩柱、定量进样功能模块或相应基体消除功能模块；
- 色谱柱：高容量阴离子交换柱；
- 检测器：电导检测器，若能确认有同样功能的其它检测器也可使用；
- 抑制器：高容量阴离子抑制器或者电化学自再生阴离子膜抑制器。

6.12.3.2 移液枪及枪头：0.5 mL~5 mL，或移液管。

6.12.4 试验步骤

6.12.4.1 工作曲线溶液的配制

用移液管或移液枪，分别移取0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL阴离子混合标准使用溶液，置于一系列100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.12.4.2 试验

称取0.5 g试样，精确至0.0002g，置于100 mL容量瓶中，加入10 mL甲醇进行溶解；待充分溶解后，用水定容至100mL。静置10min后离心取其上清液，过0.22 μm滤膜后直接进样分析。

根据离子色谱仪的浓缩柱性能不同，可选择适合溶剂和稀释比例。

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质量浓度为横坐标，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，从工作曲线上查得各阴离子的质量浓度。

同时做空白试验，除不加试样外，其他加入的试剂量与试样完全相同，并与试样同时同样处理并测定。

6.12.5 试验数据处理

各阴离子的质量分数以 w_4 计，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times 0.1 \times 10^{-6}}{m \times f} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

式中：

ρ_i ——从工作曲线上查得的试验溶液中各阴离子质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中各阴离子质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

0.1——试验溶液和空白试验溶液定容体积的数值，单位为升（L）；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）；

f ——试料的稀释系数（若称取试样溶解后直接测定，则 $f=1$ ；若溶解后经稀释测定，则 $f<1$ ）。

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相对偏差值不大于20 %。

6.13 磁性物质含量的测定

6.13.1 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测定磁性物质元素（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。

6.13.2 试剂或材料

6.13.2.1 王水：用优级纯盐酸和优级纯硝酸配制。

6.13.2.2 无水乙醇。

6.13.2.3 磁性物质标准溶液（铁、锌、镍、铬混合标准溶液）：1 mL 溶液含（Fe、Zn、Ni、Cr）0.01 mg。按 HG/T 3696.2 配制各元素标准贮备溶液，或者采用经国家认证并授予标准物质证书的元素标准贮备溶液，经准确稀释配制，此溶液现用现配。

6.13.2.4 水：按 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的一级水。

6.13.3 仪器设备

6.13.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.13.3.2 罐磨机。

6.13.3.3 磁棒：圆柱形， $\phi 17\text{ mm} \times L52\text{ mm}$ ，聚四氟乙烯涂层密封，磁力强度 6000 Gs。

6.13.4 试验步骤

6.13.4.1 工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 磁性物质标准溶液分别置于 6 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 2 mL 盐酸，用水稀释至刻度，摇匀。导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定，分析谱线波长见表 2。以标准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

6.13.4.2 试验

称取 150 g 试样，精确至 0.01 g，置于可密封的 500 mL 塑料瓶中，加入 150 mL 无水乙醇和 300 mL 水，放入干净磁棒，盖上瓶盖拧紧，用罐磨机（转速 110 rpm）滚动 30 min。混合吸附结束后，用磁铁在容器外侧将磁棒吸附住，倒掉溶液，用水冲洗干净磁棒（必要时可超声清洗 30 s）。将磁棒转入 250 mL 烧杯中，加 15 mL 王水，再加 40 mL 水，盖上表面皿，在加热板上加热微沸至 10 mL~20 mL 左右时取下，冷却至室温后，将溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中，用少量水清洗磁棒三次倒入容量瓶中，最后用水稀释至刻度，摇匀。导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照 6.12.4.1 相同条件测定相应待测元素的发射强度值。在标准曲线上查出试验溶液中待测元素的质量浓度（mg/L）。

同时同样做空白试验，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。

6.13.5 试验数据处理

待测元素（铁、锌、镍、铬、磷）的含量以待测元素（Fe、Zn、Ni、Cr、P）的质量分数 w_i 计，按公式（10）计算：

$$w_j = \frac{(\rho_j - \rho_0) \times 0.1}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (10)$$

磁性物质含量以质量分数 w_6 计，按公式（11）计算：

$$w_6 = w_{Fe} + w_{Zn} + w_{Ni} + w_{Cr} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

w_{Fe} 、 w_{Zn} 、 w_{Ni} 、 w_{Cr} ——磁性物质（铁、锌、镍、铬）的含量，按公式（10）计算；

ρ_j ——从工作曲线上查出的试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

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不大于算术平均值的10 %。

7 检验规则

7.1 本标准采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定：

- a) 要求中规定的所有指标项目为型式检验项目，在正常生产情况下，每三个月至少进行一次型式检验。在下列情况之一时，应进行型式检验：
 - 更新关键生产工艺；
 - 主要原料有变化；
 - 停产又恢复生产；
 - 与上次型式检验有较大差异；
 - 合同规定。
- b) 要求中规定的主含量（以 NaH_2PO_4 计）、干燥减量、水不溶物、pH (10g / L 溶液)、砷、锰、铁、铝、镍、铬、铜、锌、镉、钴、钙、镁、钾、氟化物、氯化物 19 项指标为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的电池用磷酸二氢钠为一批。每批产品不超过 120 t。

7.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时，将采样器自包装袋的上方插入至料层深度的 3/4 处采样。将所采的样品混匀，用四分法缩分至约 500 g，分装入两个干燥、清洁的容器中，密封。粘贴标签，注明：生产厂名称、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一份用于检验，另一份保存备查，保存时间由生产厂根据实际情况确定。

7.4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7.5 检验结果如有指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求时，则整批产品为不合格。

8 标志、标签

8.1 电池用磷酸二氢钠包装袋上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号（或生产日期）、本标准编号及 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”、“怕晒”标志。

8.2 每批出厂的电池用磷酸二氢钠都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号（或生产日期）、本标准编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 电池用磷酸二氢钠采用双层包装，内袋包装采用聚乙烯塑料薄膜袋，外包装采用塑料编织袋。内、外袋包装时应严密不漏。每袋净含量为 25 kg、50 kg 或与客户协商确定包装方式和净含量。

9.2 电池用磷酸二氢钠在运输过程中应有遮盖物，防止雨淋，包装不得破损，防止受潮。

9.3 电池用磷酸二氢钠应贮存于干燥、通风库房内，防止受潮。
