

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4823—XXXX  
代替 HG/T 4823-2015

电池用硫酸锰

Manganese sulfate for battery materials

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

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。

本文件代替HG/T 4823-2015《电池用硫酸锰》。与HG/T 4823-2015相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了产品分类（见第5章）；
- 更改了“外观”的描述，并增加了溶液的外观描述；（见6.1，2015年版的4.1）；
- 增加了I类产品铬、铝、氯、磁性异物、油分指标，调整了钾、钙、镁、pH指标，增加了II类产品指标；（见6.2，2015年版的4.2）；
- 调整了铁、锌、铜、镉、钾、钠、钙、镁、镍、钴含量的测定方法（见7.4，2015年版的5.4）；
- 增加了铬、铝、氯、磁性异物、油分的测定方法（见7.4、7.6、7.12、7.13）；
- 增加了采用电感耦合等离子体发射光谱法测定铅含量和硅含量的方法（见7.4、7.10.2）；
- 增加了离子色谱法氟含量的测定（见7.11.2）；
- 调整了产品的组批限量（见8.2，2015年版的6.2）；
- 增加了电池用硫酸锰溶液的取样的描述（见8.3，2015年版的6.3）；
- 增加了电池用硫酸锰溶液的包装要求（见10.2）。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由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：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——本文件于2015年首次发布，本次为第一次修订。

# 电池用硫酸锰

## 1 范围

本文件规定了电池用硫酸锰的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。  
本文件适用于电池用硫酸锰。

注：本产品主要用于制备二次锂电池正极材料前驱体（镍钴锰三元素复合氢氧化物、镍锰二元素氢氧化物等），也可用于制造其他锰盐。

## 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 6003.1—2012 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

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方法和判定

GB/T 8946 塑料编织袋通用技术要求

HG/T 2962—2010 工业硫酸锰

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 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： $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：169.01（按2018年国际相对原子质量）

## 5 分类

根据产品存在的形态电池用硫酸锰产品分为两类：

——I类：电池用硫酸锰固体；

——Ⅱ类：电池用硫酸锰溶液。

6 要求

- 6.1 外观：Ⅰ类为浅粉红色粉末。Ⅱ类为浅红色溶液。
- 6.2 Ⅰ类电池用硫酸锰按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 技术要求。

表1 技术要求

项目			指标	
			一等品	合格品
硫酸锰	(以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计) $w/\%$	$\geq$	99.0	98.5
	(以 Mn 计) $w/\%$	$\geq$	32.2	32.0
铁 (Fe) $w/\%$		$\leq$	0.001	0.002
锌 (Zn) $w/\%$		$\leq$	0.001	0.002
铜 (Cu) $w/\%$		$\leq$	0.001	0.002
铅 (Pb) $w/\%$		$\leq$	0.001 0	0.001 5
镉 (Cd) $w/\%$		$\leq$	0.000 5	0.001 0
铬 (Cr) $w/\%$		$\leq$	0.0010	0.001 5
钾 (K) $w/\%$		$\leq$	0.003	0.005
钠 (Na) $w/\%$		$\leq$	0.01	0.01
钙 (Ca) $w/\%$		$\leq$	0.005	0.01
镁 (Mg) $w/\%$		$\leq$	0.005	0.01
镍 (Ni) $w/\%$		$\leq$	0.005	—
钴 (Co) $w/\%$		$\leq$	0.005	—
铝 (Al) $w/\%$		$\leq$	0.001	0.003
氯化物 (Cl <sup>-</sup> ) $w/\%$		$\leq$	0.01	0.02
水不溶物 $w/\%$		$\leq$	0.01	
pH (100 g/L 溶液, 25℃)			3.0~7.0	
细度 (通过 400 $\mu\text{m}$ 试验筛) $w/\%$			全部通过	
硅 (Si) $w/\%$			供需协商	
氟 (F) $w/\%$			供需协商	
磁性异物 $w/\%$		$\leq$	0.000 01	
油分 $w/\%$		$\leq$	0.001	

- 6.3 Ⅱ类电池用硫酸锰按本文件规定的试验方法检测应符合表 2 技术要求。

表2 技术要求

项目	指标
硫酸锰 (以 Mn 计) /(g/L)	$\geq 100.0$
铁 (Fe) /(g/L)	$\leq 0.002$
锌 (Zn) /(g/L)	$\leq 0.002$
铜 (Cu) /(g/L)	$\leq 0.002$
铅 (Pb) /(g/L)	$\leq 0.01$
镉 (Cd) /(g/L)	$\leq 0.007$
铬 (Cr) /(g/L)	$\leq 0.001$
钾 (K) /(g/L)	$\leq 0.005$
钠 (Na) /(g/L)	$\leq 2.0$
钙 (Ca) /(g/L)	$\leq 0.01$
镁 (Mg) /(g/L)	$\leq 0.01$
镍 (Ni) /(g/L)	$\leq 0.5$
钴 (Co) /(g/L)	$\leq 0.5$
铝 (Al) /(g/L)	$\leq 0.002$

表 2 （续）

项目	指标
氯化物（Cl <sup>-</sup> ）/(g/L)	≤ 0.05
pH	1.0~6.0
硅（Si）/(g/L)	供需协商
氟（F）/(g/L)	供需协商
磁性异物/(g/L)	≤ 0.000 02
油分/(g/L)	≤ 0.01

7 试验方法

警告——本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性，操作时应小心谨慎！如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。本试验方法中使用高压氩气钢瓶，应按高压钢瓶安全操作规定操作；点燃等离子体后，应尽量少开屏蔽门，防止高频辐射伤害身体。

7.1 一般规定

本标准所用的试剂和水，在没有注明其它要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 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、制剂和制品，在没有注明其它规定时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

7.2 外观检验

在自然光下，将Ⅰ类置于白色衬底的表面皿或白瓷板上、Ⅱ类置于玻璃杯中，用目视法判定外观。

7.3 硫酸锰含量的测定

7.3.1 原理

在pH约为10的氨-氯化铵缓冲溶液中，以铬黑T为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点，根据标准滴定溶液消耗量计算硫酸锰含量。

7.3.2 试剂或材料

- 7.3.2.1 抗坏血酸。
- 7.3.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液甲：pH≈10。
- 7.3.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液：c（EDTA）≈0.05 mol/L。
- 7.3.2.4 铬黑 T 指示液：5 g/L。

7.3.3 试验步骤

7.3.3.1 固体试样试验步骤

称取约 0.2 g 硫酸锰固体试样，精确至 0.000 2 g，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 100 mL 水溶解，加 0.1 g 抗坏血酸，摇匀。用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至终点前约 1 mL 时，加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲和 5 滴铬黑 T 指示液，继续滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色，并保持 30 s 不褪色即为终点。

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（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

### 7.3.3.2 液体试样试验步骤

用移液管移取 10.00 mL 硫酸锰溶液，置于 100 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀。准确移取 5.00 mL 的该溶液于锥形瓶中，加 100 mL 水、0.1 g 抗坏血酸，摇匀。用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至终点前约 1 mL 时，加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲和 5 滴铬黑 T 指示液，继续滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色，并保持 30 s 不褪色即为终点。

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(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

### 7.3.4 试验数据处理

#### 7.3.4.1 固体试样数据处理

硫酸锰含量以硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 的质量分数  $w_1$  计，按公式 (1) 计算：

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0)cM_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

硫酸锰含量以锰 (Mn) 的质量分数  $w_2$  计，按公式 (2) 计算：

$$w_2 = \frac{(V_1 - V_0)cM_2 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$V_0$ ——滴定空白试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$V_1$ ——滴定试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$c$ ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$m$ ——固体试料的质量的数值，单位为克 (g)；

$M_1$ ——硫酸锰的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ( $M=169.01$ )；

$M_2$ ——锰的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ( $M=54.94$ )。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。以硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 计，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.5 %；以锰 (Mn) 计，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2 %。

#### 7.3.4.2 液体试样数据处理

硫酸锰含量以锰 (Mn) 的质量浓度  $\rho_1$  计，数值以克每升表示 (g/L)，按公式 (3) 计算：

$$\rho_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times cM_2}{V \times 5/100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$V_1$ ——滴定试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二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乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$c$ ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$V$ ——移取液体试料体积的准确数值，单位为克 (g)；

$M_2$ ——锰的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ( $M=54.94$ )。

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 %。

#### 7.4 铁含量、锌含量、铜含量、铅含量、镉含量、铬含量、钾含量、钠含量、钙含量、镁含量、镍含量、钴含量、铝含量的测定

##### 7.4.1 原理

试样以硝酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素（铁、锌、铜、铅、镉、铬、钾、钠、钙、镁、镍、钴、铝）特征谱线的强度，以工作曲线法定量。

##### 7.4.2 试剂或材料

7.4.2.1 硝酸溶液：1+1。

7.4.2.2 硝酸溶液：2+98。

7.4.2.3 混合标准溶液：1 mL 溶液含阳离子（铁、锌、铜、铅、镉、铬、钾、钠、钙、镁、镍、钴、铝）0.010 mg。分别移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁（Fe）、锌（Zn）、铜（Cu）、铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、钾（K）、钠（Na）、钙（Ca）、镁（Mg）、镍（Ni）、钴（Co）、铝（Al）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 7.4.2.2）稀释至刻度，摇匀。也可选用有证系列国家标准物质的溶液准确稀释。该溶液使用前配制。

7.4.2.4 水：符合 GB/T6682—2008 中二级水规格。

##### 7.4.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

##### 7.4.4 试验步骤

###### 7.4.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL 混合标准溶液置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 7.4.2.2）稀释至刻度，摇匀。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，以标准空白溶液调零，将上述标准溶液导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，分析谱线波长按附录 A（或按仪器说明书选择）。以标准溶液中待测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标，分别绘制各待测元素工作曲线。

###### 7.4.4.2 试验溶液的制备

###### 7.4.4.2.1 固体试样试验溶液的制备

称取约 1.0 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 4 mL 硝酸溶液（见 7.4.2.1），盖上表面皿，于调压电炉上低温加热蒸至近干，冷却后加少量水溶解，将溶液洗入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

###### 7.4.4.2.2 液体试样试验溶液的制备

用移液管移取 5.00 mL 试样置于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液（见 7.4.2.1），用水稀释至刻度，摇匀。根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

###### 7.4.4.3 测定

按照7.4.4.2相同条件测定试验溶液中各待测元素的光谱强度，通过工作曲线得到各待测元素的质量浓度。

#### 7.4.5 试验数据处理

##### 7.4.5.1 固体试样数据处理

待测元素含量以待测元素的质量分数 $w_3$ 计，按公式（4）计算：

$$w_3 = \frac{\rho_i \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\rho_i$ ——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，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——固体试料的质量的数值，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20 %。

##### 7.4.5.2 液体试样数据处理

待测元素的质量浓度 $\rho$ 计，数值以克每升表示（g/L），按公式（5）计算：

$$\rho = \frac{\rho_i \times 100 \times 10^{-3}}{V} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$\rho_i$ ——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，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20 %。

#### 7.5 铅含量的测定 原子吸收法（仲裁法）

##### 7.5.1 试剂或材料

7.5.1.1 三氯甲烷。

7.5.1.2 盐酸。

7.5.1.3 硝酸。

7.5.1.4 硝酸溶液：2+98。

7.5.1.5 氢氧化钠溶液：250 g/L。

7.5.1.6 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）溶液：20 g/L。使用前过滤。

7.5.1.7 铅标准溶液：1 mL 溶液含铅（Pb）0.010 mg，移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅（Pb）、标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。也可选用有证系列国家标准物质的溶液准确稀释。该溶液使用前配制。

7.5.1.8 水：符合 GB/T 6682—2008 中二级水规格。

##### 7.5.2 仪器设备

原子吸收分光光度计：配有铅空心阴极灯。

##### 7.5.3 试验步骤

###### 7.5.3.1 工作曲线的绘制



移取一系列的铅标准溶液0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL分别置于150 mL烧杯中，加30 mL水，加入1 mL盐酸，盖上表面皿加热煮沸5 min。冷却，用水稀释至100 mL。用氢氧化钠溶液调整溶液pH为1.0~1.5（用精密pH试纸检验）。将此溶液转移至250 mL分液漏斗中，用水稀释至约200 mL。加2 mL吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）溶液，混合。用三氯甲烷萃取两次，每次加入20 mL，收集萃取液（即有机相）于50 mL烧杯中，在蒸汽浴上蒸发至干（此操作须在通风橱中进行），于残渣中加入3 mL硝酸，继续蒸发至近干。加入0.5 mL硝酸和10 mL水，加热直至溶液体积约3 mL~5 mL。转移至10 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

将原子吸收分光光度计调至最佳工作条件，以标准空白溶液调零，于波长283.3 nm处，测定标准溶液的吸光度。以铅质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

### 7.5.3.2 试验溶液的制备

称取约1 g固体试样，精确至0.000 2 g，（或准确移取液体试样2.00 mL），置于150 mL烧杯中，加30 mL水，以下操作同7.5.3.1中“加入1 mL盐酸。盖上表面皿加热煮沸5 min.....转移至10 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀”。

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。

### 7.5.3.3 测定

在原子吸收分光光度计上，分别测定此试验溶液和空白试验溶液中铅元素的吸光度，并根据测得的吸光度，从工作曲线上查出相应的铅的质量浓度。

## 7.5.4 试验数据处理

### 7.5.4.1 固体试样数据处理

铅含量以铅的质量分数 $w_4$ 计，按公式（6）计算：

$$w_4 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 10 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——固体试料的的质量的数值，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20 %。

### 7.5.4.2 液体试样数据处理

铅的质量浓度 $\rho_{\text{Pb}}$ 计，数值以克每升表示（g/L），按公式（7）计算：

$$\rho_{\text{Pb}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 10 \times 10^{-3}}{V} \quad (7)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20 %。

## 7.6 氯化物含量的测定

### 7.6.1 分光光度法（仲裁法）

#### 7.6.1.1 原理

在稀硝酸介质中，氯离子在一定浓度下与硝酸银形成悬浮体，于分光光度计波长380nm处测定吸光度，在工作曲线上查得氯离子的含量。

#### 7.6.1.2 试剂或材料

##### 7.6.1.2.1 乙醇。

##### 7.6.1.2.2 硝酸溶液：1+1。

##### 7.6.1.2.3 硝酸银溶液（17 g/L）。

7.6.1.2.4 氯（Cl）标准溶液：1 mL 溶液含氯（Cl）0.02 mg，用移液管移取 2 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

#### 7.6.1.3 仪器设备

可见分光光度计，配有2 cm比色皿。

#### 7.6.1.4 试验步骤

##### 7.6.1.4.1 工作曲线的绘制

移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL氯（Cl）标准溶液，分别置于6个50 mL容量瓶中，依次加入5 mL硝酸溶液、2 mL硝酸银溶液，加入1 mL~2 mL乙醇，用水稀释至刻度，混匀。于暗处放置10 min。移取部分溶液于2 cm比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长380 nm处测量其吸光度。以氯质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

##### 7.6.1.4.2 试验溶液的制备

###### 7.6.1.4.2.1 固体试样试验溶液的制备

称取2.50 g固体试样，精确至0.000 2 g，加水溶解，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将溶液用中速定量滤纸干过滤，弃去初滤液，保留中段滤液。分别移取5.00 mL滤液置于两个50 mL容量瓶中，一份加入5 mL硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，作为试剂空白溶液，于暗处放置10 min。另一份溶液加入5 mL硝酸溶液、2 mL硝酸银溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于暗处放置10 min。

###### 7.6.1.4.2.2 液体试样试验溶液的制备

分别移取1.00 mL的液体试样，置于2个50 mL容量瓶中，一份加入5 mL硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，作为试剂空白溶液，于暗处放置10 min。另一份溶液加入5 mL硝酸溶液、2 mL硝酸银溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于暗处放置10 min。

##### 7.6.1.4.3 测定

移取上述试验溶液于2 cm吸收皿，以水为参比，于分光光度计波长380 nm处分别测定试验溶液和空白试验溶液的吸光度。从工作曲线上查得相应的氯的质量浓度（溶液保证在50 min内完成测定）。

### 7.6.1.5 试验数据处理

#### 7.6.1.5.1 固体试验数据处理

氯化物含量以氯（Cl）的质量分数 $w_5$ 计，按公式（7）计算：

$$w_5 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50 \times 10^{-6}}{m \times 5/100} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中氯质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中氯质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$m$ ——固体试料质量的数值，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算术平均值的20%。

#### 7.6.1.5.2 液体试验数据处理

氯化物含量以氯（Cl）的质量浓度 $\rho_{Cl}$ 计，数值以克每升表示（g/L），按公式（8）计算：

$$\rho_{Cl} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50 \times 10^{-3}}{V} \quad (8)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液氯质量浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液氯质量浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）。

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20%。

### 7.6.2 离子色谱法

#### 7.6.2.1 原理

试样用水溶解，采用离子色谱仪，阴离子交换柱分离，抑制电导法检测，外标法（峰面积/峰高）定量，从工作曲线查得氯的质量浓度，计算其含量。

#### 7.6.2.2 试剂或材料

7.6.2.2.1 水：电阻率（25℃）不小于18.2 MΩ·cm的去离子水。

7.6.2.2.2 氯（Cl）标准溶液：1 mL溶液含氯（Cl）50 μg。移取5.00 mL按HG/T 3696.2配制的氯标准溶液置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

#### 7.6.2.3 仪器设备

7.6.2.3.1 离子色谱仪：配电导检测器。

7.6.2.3.2 微孔滤膜：推荐孔径0.22 μm~0.45 μm。

7.6.2.3.3 色谱柱：阴离子色谱柱，被检测阴离子与相邻离子的分离度 $R \geq 1.5$ 。

#### 7.6.2.4 试验步骤

##### 7.6.2.4.1 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL氯（Cl）标准溶液置于6个100 mL容量瓶中，加水至刻度，摇匀。将此系列标准溶液按质量浓度由低至高的顺序依次经过微孔滤膜，弃去初始的10 mL滤液。

将离子色谱仪调整至最佳工作状态（推荐的仪器操作条件参见附录B），记录峰高或峰面积。以氯的质量浓度为横坐标，对应的峰高或峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

#### 7.6.2.4.2 试验溶液的制备

称取约1.0 g固体试样，精确至0.000 2 g，置于100 mL烧杯中，用水溶解（或用移液管移取5.00 mL液体试样）。转移至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。。

#### 7.6.2.4.3 测定

将试验溶液经过微孔滤膜，弃去初始10 mL滤液，注入离子色谱仪，记录峰高或峰面积。根据峰高或峰面积，在工作曲线上查出氯（Cl）质量浓度。

#### 7.6.2.5 试验数据处理

##### 7.6.2.5.1 固体试样数据处理

氯化物含量以氯（Cl）的质量分数  $w_4$  计，按公式（6）计算：

$$w_4 = \frac{\rho_1 \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$\rho_1$ ——由工作曲线上查得的试验溶液中氯的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

##### 7.6.2.5.2 液体试样数据处理

氯化物含量以氯（Cl）的质量浓度  $\rho_{\text{Cl}}$  计，数值以克每升表示（g/L），按公式（7）计算：

$$\rho_{\text{Cl}} = \frac{\rho_2 \times 100 \times 10^{-3}}{V} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$\rho_2$ ——由工作曲线上查得的试验溶液中氯的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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 %。

#### 7.7 水不溶物含量的测定

按HG/T 2962—2010，5.7进行测定。

#### 7.8 pH的测定

##### 7.8.1 仪器设备

酸度计：分度值为0.2 pH单位，配有pH电极和甘汞电极。

##### 7.8.2 试验步骤

固体产品按HG/T 2962—2010, 5.8进行测定。

溶液产品取50 mL的溶液试样置于干燥的烧杯中, 用酸度计测定pH。

## 7.9 细度的测定

### 7.9.1 仪器设备

试验筛:  $\phi 200\text{mm} \times 50\text{mm}$ —0.4/0.25 GB/T 6003.1—2012, 配有筛盖和筛底。

### 7.9.2 试验步骤

称取约  $50 \pm 0.1$  g 试样, 放入试验筛中, 装上筛盖和筛底进行手动筛分, 筛上无筛余物存留即为全部通过。

## 7.10 硅含量的测定

### 7.10.1 分光光度法(仲裁法)

#### 7.10.1.1 原理

试样用硫酸处理, 硅酸与钼酸铵生成硅钼杂多酸, 加入氢氟酸溶硅并消除部分杂质的影响, 用硫酸亚铁铵还原生成硅钼蓝, 于分光光度计波长810 nm处测量吸光度。

#### 7.10.1.2 试剂或材料

7.10.1.2.1 硫酸溶液: 6+94。

7.10.1.2.2 氢氟酸溶液: 1+9。

7.10.1.2.3 钼酸铵溶液: 75 g/L, 称取 75 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于温水中, 冷却后用水稀释至 1000 mL, 使用时再过滤。

7.10.1.2.4 硫酸亚铁铵溶液: 150 g/L, 称取 150 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于 500 mL 水中, 加入 100 mL 硫酸溶液(1+9), 用水稀释至 1000 mL, 摇匀。

7.10.1.2.5 硅标准溶液: 1 mL 溶液含硅(Si) 0.010 mg, 移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硅(Si) 标准溶液, 置于 100 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液使用前配制。

#### 7.10.1.3 仪器设备

7.10.1.3.1 分光光度计: 配有光程 1 cm 的比色皿。

7.10.1.3.2 恒温水浴: 温度能控制在  $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

7.10.1.3.3 烧杯(聚四氟乙烯)。

7.10.1.3.4 容量瓶(聚四氟乙烯)。

#### 7.10.1.4 试验步骤

##### 7.10.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL硅标准溶液置于6个100 mL容量瓶中, 分别加入9 mL硫酸溶液, 用水稀释至约40 mL, 然后置于 $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温水浴中, 待瓶内温度为 $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 时, 边摇动边加入10 mL钼酸铵溶液, 并用少量水冲洗附着于瓶内壁上的钼酸铵溶液, 在 $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温水浴中保温5 min, 并不时摇动, 取下用流动水冷却至室温。加入15 mL氢氟酸溶液, 混匀, 并在30 s内加入5 mL硫酸亚铁铵溶液, 混匀, 用水稀释至刻度, 静置15 min。然后移

入一组比色皿中，以试剂空白为参比，于波长810 nm处测量其吸光度。以硅的质量浓度（mg/L）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

#### 7.10.1.4.2 试验溶液的制备

##### 7.10.1.4.2.1 固体试验溶液的制备

称取约2.0 g固体试样，精确至0.000 2 g，置于200 mL烧杯中，加50 mL水，盖上表面皿，于水浴中低温加热溶解试样，冷却后将溶液洗入100 mL容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

同时同样处理空白试验溶液。

##### 7.10.1.4.2.2 液体试验溶液的制备

用移液管移取2.00 mL液体试样置于100 mL容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

#### 7.10.1.4.3 测定

移取适量试验溶液于100 mL容量瓶中（使硅含量在曲线范围内），以下按7.10.1.4.1从“分别加入9 mL硫酸溶液，用水稀释至40 mL……”开始进行操作，于波长810 nm处测量试验溶液和空白试验溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的硅质量浓度。

#### 7.10.1.5 试验数据处理

##### 7.10.1.5.1 固体试样数据处理

硅含量以硅（Si）的质量分数 $w_6$ 计，按公式（9）计算：

$$w_6 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 100 \times 10^{-6}}{m \times 25/100} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中硅质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中硅质量浓度的数值，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绝对差值不大于算术平均值的20 %。

##### 7.10.1.5.2 液体试样数据处理

硅含量以硅（Si）的质量浓度 $\rho_{Si}$ 计，数值以克每升表示（g/L），按公式（10）计算：

$$\rho_{Si} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 100 \times 10^{-3}}{V \times 25/100} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中硅质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中硅质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20 %。

## 7.10.2 电感耦合等离子体发射光谱法

### 7.10.2.1 原理

试样以硝酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定硅特征谱线的强度，以工作曲线法定量。

### 7.10.2.2 试剂或材料

7.10.2.2.1 硝酸溶液：1+1。

7.10.2.2.2 硝酸溶液：2+98。

7.10.2.2.3 硅标准溶液：1 mL 溶液硅 0.010 mg。移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硅（Si）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 7.10.2.2.2）稀释至刻度，摇匀。也可选用有证系列国家标准物质的溶液准确稀释。该溶液现用现配。

7.10.2.2.4 水：符合 GB/T6682—2008 中二级水规格。

### 7.10.2.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

### 7.10.2.4 试验步骤

#### 7.10.2.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL 硅标准溶液置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 7.10.2.2.2）稀释至刻度，摇匀。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，以标准空白溶液调零，将硅标准溶液导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，分析谱线波长按附录 A（或按仪器说明书选择）。以标准溶液中硅元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标，绘制硅元素工作曲线。

#### 7.10.2.4.2 试验溶液的制备

##### 7.10.2.4.2.1 固体试样试验溶液的制备

称取约 1.0 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 4 mL 硝酸溶液（见 7.10.2.2.1），盖上表面皿，于调压电炉上低温加热蒸至近干，冷却后加少量水溶解，将溶液洗入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

##### 7.10.2.4.2.2 液体试样试验溶液的制备

用移液管移取 5.00 mL 试样，置于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液（见 7.10.2.2.1）用水稀释至刻度，摇匀。根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

#### 7.10.2.4.3 测定

按照 7.10.2.4.2 相同条件测定试验溶液中硅元素的光谱强度，通过工作曲线得到硅元素的质量浓度。

### 7.10.2.5 试验数据处理

#### 7.10.2.5.1 固体试样数据处理

硅含量以硅的质量分数  $w_7$  计，按公式（11）计算：

$$w_7 = \frac{\rho \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中：

$\rho_i$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中硅的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——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20 %。

#### 7.10.2.5.2 液体试样数据处理

硅的质量浓度 $\rho_{\text{Si}}$ 计，数值以克每升表示（g/L），按公式（12）计算：

$$\rho_{\text{Si}} = \frac{\rho \times 100 \times 10^{-3}}{V} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

$\rho$ ——从工作曲线上查出的试验溶液中硅的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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20 %。

### 7.11 氟含量的测定

#### 7.11.1 氟离子选择电极法（仲裁法）

##### 7.11.1.1 原理

在总离子强度调节剂的存在下，以离子选择性电极为指示电极和饱和甘汞电极为参比电极，用氟离子选择电极测定氟离子含量。

##### 7.11.1.2 试剂或材料

7.11.1.2.1 盐酸溶液：1+4。

7.11.1.2.2 硝酸溶液：1+15。

7.11.1.2.3 氢氧化钠溶液：100 g/L。

7.11.1.2.4 缓冲溶液：溶解 270 g 二水柠檬酸钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和 24 g 柠檬酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）于 800 mL 水中，然后用水稀释至 1000 mL。

7.11.1.2.5 氟化物标准溶液：1mL 溶液含氟（F）0.01 mg，移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氟化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液使用前配制。

7.11.1.2.6 溴甲酚绿指示液：1 g/L。

##### 7.11.1.3 仪器设备

7.11.1.3.1 氟离子选择电极。

7.11.1.3.2 饱和甘汞电极。

7.11.1.3.3 电位计。

7.11.1.3.4 电磁搅拌器和搅拌子。

##### 7.11.1.4 试验步骤



## 7.11.1.4.1 工作曲线的绘制

根据试样中的氟含量用移液管移取适量氟化物标准溶液，分别置于一组50 mL容量瓶中，加1 mL盐酸溶液、5 滴缓冲溶液、2 滴溴甲酚绿指示剂。用氢氧化钠溶液和硝酸溶液调节至溶液恰为黄色，加20 mL缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

将溶液倒入清洁干燥的50 mL烧杯中，置于电磁搅拌器上，放入搅拌子，将连接电位计的氟离子选择电极及饱和甘汞电极插入溶液中，开动搅拌器，测量溶液电位值，记录平衡时的电位值。以氟离子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。

## 7.11.1.4.2 试验溶液的制备

## 7.11.1.4.2.1 固体试样试验溶液的制备

称取约 0.5 g 固体试样，精确至 0.000 2 g，置于 50 mL 烧杯中，加 10 mL 水溶解样品，然后转移至 50 mL 容量瓶中。

## 7.11.1.4.2.2 液体试样试验溶液的制备

用移液管移取 10.00mL 液体试样，置于 50 mL 容量瓶中。

## 7.11.1.4.3 测定

按 7.11.1.4.1 中自“加 1 mL 盐酸溶液……”至“……记录平衡时的电位值”止。从工作曲线上查出相应的氟离子质量浓度的对数，求反对数得到氟离子质量浓度。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。

## 7.11.1.5 试验数据处理

## 7.11.1.5.1 固体试样数据处理

氟含量以氟（F）的质量分数  $w_8$  计，按公式（13）计算：

$$w_8 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (13)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出并求得的试验溶液氟离子质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出并求得的空白试验溶液氟离子质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——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 20 %。

## 7.11.1.5.2 液体试样数据处理

氟含量以氟（F）的质量浓度  $\rho_F$  计，数值以克每升表示（g/L），按公式（14）计算：

$$\rho_F = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50 \times 10^{-3}}{V_0} \quad (14)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查出并求得的试验溶液氟离子质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查出并求得的空白试验溶液氟离子质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V_0$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）。

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20%。

## 7.11.2 离子色谱法

### 7.11.2.1 原理

试样用水溶解，采用离子色谱仪，阴离子交换柱分离，抑制电导法检测，外标法（峰面积/峰高）定量，从工作曲线查得氟的质量浓度，计算其含量。

### 7.11.2.2 试剂或材料

7.11.2.2.1 水：电阻率（25℃）不小于  $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的去离子水。

7.11.2.2.2 氟标准溶液：1 mL 溶液含氟离子 50  $\mu\text{g}$ 。移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氟离子标准溶液置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

### 7.11.2.3 仪器设备

7.11.2.3.1 离子色谱仪：配电导检测器。

7.11.2.3.2 微孔滤膜：推荐孔径 0.22  $\mu\text{m}$ ~0.45  $\mu\text{m}$ 。

7.11.2.3.3 色谱柱：阴离子色谱柱，被检测阴离子与相邻离子的分离度  $R \geq 1.5$ 。

### 7.11.2.4 试验步骤

#### 7.11.2.4.1 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 氟离子标准溶液置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。将此系列标准溶液按质量浓度由低至高的顺序依次经过微孔滤膜，弃去初始的 10 mL 滤液。

将离子色谱仪调整至最佳工作状态（推荐的仪器操作条件参见附录 B），记录峰高或峰面积。以氟的质量浓度为横坐标，对应的峰高或峰面积为纵坐标绘制工作曲线。

#### 7.11.2.4.2 试验溶液的制备

称取约 1.0 g 固体试样，精确至 0.000 2 g，用水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。得试验溶液 A。

用移液管移取 5.00 mL 液体试样置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。得试验溶液 B。

#### 7.11.2.4.3 测定

将试验溶液经过微孔滤膜，弃去初始 10 mL 滤液，注入离子色谱仪，记录峰高或峰面积。根据峰高或峰面积，在工作曲线上查出氟的质量浓度。同时同样做空白试验。

### 7.11.2.5 试验数据处理

#### 7.11.2.5.1 固体试样数据处理

氟的含量以氟（F）的质量分数  $w_4$  计，按公式（6）计算：

$$w_4 = \frac{\rho_1 \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$\rho_1$ ——由工作曲线上查得的试验溶液A中氟的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

#### 7.11.2.5.2 液体试样数据处理

氟的含量以氟（F）的质量浓度  $\rho_F$  计，数值以克每升表示（g/L），按公式（7）计算：

$$\rho_F = \frac{\rho_2 \times 100 \times 10^{-3}}{V} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$\rho_2$ ——由工作曲线上查得的试验溶液中B氟的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ ——移取液体试料的体积的数值，单位为毫升（mL）。

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 %。

### 7.12 磁性异物含量的测定

#### 7.12.1 原理

试样中的磁性物质以磁棒吸附后，用盐酸、硝酸溶解，采用工作曲线法，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定镍、铁、锌和铬含量，通过计算得到磁性异物含量。

#### 7.12.2 试剂或材料

7.12.2.1 硝酸：优级纯。

7.12.2.2 盐酸：优级纯。

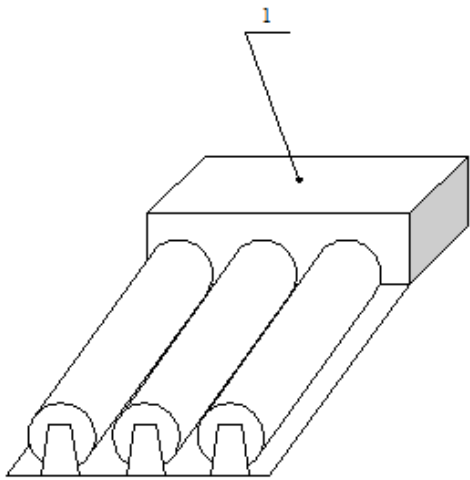
7.12.2.3 硝酸溶液：1+1。

7.12.2.4 镍、铁、锌、铬混合标准溶液：1 mL 溶液含镍（Ni）、铁（Fe）、锌（Zn）、铬（Cr）各 0.01 mg。用移液管分别移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镍、铁、锌、铬标准溶液，置于同一个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，或选用有证系列国家标准物质的混合溶液或单标溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）准确稀释，此溶液现用现配。

7.12.2.5 水：按 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的二级水。

#### 7.12.3 仪器设备

7.12.3.1 混样器，如图 1 所示，或具有同样混样功能的混样器。



标引序号说明：  
1——驱动及控制模块。

图1 混样器示意图

7. 12. 3. 2 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  $5\text{ A/m}$ 。

7. 12. 3. 3 电感耦合等离子体发射光谱仪。

7. 12. 4 试验步骤

7. 12. 4. 1 标准曲线的绘制

用移液管分别移取  $0.00\text{ mL}$ 、 $0.25\text{ mL}$ 、 $0.50\text{ mL}$ 、 $1.00\text{ mL}$ 、 $2.00\text{ mL}$ 、 $4.00\text{ mL}$  混合标准溶液，置于 6 个  $50\text{ mL}$  容量瓶中， $2\text{ mL}$  硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，以标准空白溶液调零，于表 2 中给出的各待测元素测定波长处，测定其标准溶液的光谱强度。以每个标准溶液中待测元素的质量浓度为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标，分别绘制各待测元素标准曲线。

表 2 待测元素测定波长

磁性元素	镍	铁	锌	铬
测定波长/nm	221.647	259.940	206.191	267.716

7. 12. 4. 2 试验

称取  $200\text{ g}\pm 0.1\text{ g}$  固体试样（或用移液管移取  $200\text{ mL}$  液体试样），精确至  $0.1\text{ g}$ ，置于  $500\text{ mL}$  可密封的塑料瓶中，加入约  $300\text{ mL}$  水，放入磁棒，盖上瓶盖拧紧，手摇  $1\text{ min}$  后，置于混样器上混匀  $30\text{ min}$ （转速为  $100\text{ r/min}$ ）。

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。用水冲洗干净磁棒和塑料瓶内壁，加水超过磁棒，用超声波洗涤  $10\text{ s}$ ，弃去超声洗涤水，再如此重复洗涤三次。

将磁棒转入聚四氟乙烯烧杯中，加入  $10\text{ mL}$  盐酸， $3.3\text{ mL}$  硝酸，加入  $40\text{ mL}$  水，盖上表面皿，低温加热至微沸，至  $20\text{ mL}$  左右时（约  $45\text{ min}$ ）取下，冷却至室温后，将溶液全部转移至  $50\text{ mL}$  容量瓶

中，用少量水清洗磁棒 3 次，倒入容量瓶中，最后用水稀释至刻度，摇匀。同时同样做空白试验。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，以空白试验溶液调零，测定试验溶液中各待测元素的光谱强度，并根据测得的光谱强度，分别从标准曲线上查出相应的各待测元素的质量浓度。

### 7.12.5 试验数据处理

#### 7.12.5.1 固体试样数据处理

磁性异物含量以质量分数  $w_9$  计，按公式（15）计算：

$$w_9 = \frac{(\rho_{Ni} + \rho_{Fe} + \rho_{Zn} + \rho_{Cr}) \times 50 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (15)$$

式中：

$\rho_{Ni}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中镍的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_{Fe}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中铁的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_{Zn}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中锌的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_{Cr}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$  ——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不大于算术平均值的 10 %。

#### 7.12.5.2 液体试样数据处理

磁性异物含量以质量浓度  $\rho_{\text{磁}}$  计，数值以克每升表示（g/L），按公式（16）计算：

$$\rho_{\text{磁}} = \frac{(\rho_{Ni} + \rho_{Fe} + \rho_{Zn} + \rho_{Cr}) \times 50 \times 10^{-3}}{V_0} \quad (16)$$

式中：

$\rho_{Ni}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中镍的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_{Fe}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中铁的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_{Zn}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中锌的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_{Cr}$ ——从标准曲线上查出的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V_0$  ——移取溶液试样体积的数值，单位为毫升（mL）。

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 %。

### 7.13 油分含量的测定

#### 7.13.1 试剂或材料

##### 7.13.1.1 四氯乙烯。

##### 7.13.1.2 无水硫酸钠。

#### 7.13.2 仪器设备

红外分光测油仪。

### 7.13.3 试验步骤

#### 7.13.3.1 固体试样试验步骤

称取约10 g试样，精确至0.01 g，置于200 mL烧杯中，加20 mL水溶解试样，全部移入分液漏斗中，用移液管移取20 mL四氯乙烯，萃取2 min，静置分层后，全部倒入已加入1 cm~2 cm厚无水硫酸钠的脱水柱中，脱水至25 mL的比色管中，盖上盖子备用。

将红外分光测油仪调至最佳工作条件，按照仪器操作流程测定，输入试样质量、四氯乙烯准确体积，从仪器上直接读出试样中油分含量。

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 %。

#### 7.13.3.2 液体试样试验步骤

移取20 mL液体试样全部移入分液漏斗中，用移液管移取20 mL四氯乙烯，萃取2 min，静置分层后，全部倒入已加入1 cm~2 cm厚无水硫酸钠的脱水柱中，脱水至25 mL的比色管中，盖上盖子备用。

将红外分光测油仪调至最佳工作条件，按照仪器操作流程测定，输入试样质量浓度、四氯乙烯准确体积，从仪器上直接读出液体试样中油分的质量浓度。

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 %。

## 8 检验规则

8.1 本标准要求中规定的全部项目为出厂检验项目，应逐批检验。

8.2 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同一类型、同一等级的电池用硫酸锰为一批。每批产品不超过 50 t。

8.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。固体产品采样时，将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分至不少于 1500 g。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中，密封；溶液产品采样时，将采样玻璃管插入至容器深度的 2/3 处采样将采得的样品混匀，总量不少于 1000 mL，分装于两个清洁干燥的塑料瓶中，密封。并粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、类型、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间根据生产企业需求确定。

8.4 检验结果如有一项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，复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时，则整批产品为不合格。

8.5 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。

## 9 标志和随行文件

9.1 电池用硫酸锰包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”、“怕晒”标志。

9.2 每批出厂的电池用硫酸锰产品都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本标准编号。

## 10 包装、运输、贮存

10.1 电池用硫酸锰固体产品采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋；外包装采用塑料编织袋，包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，或用与其相当的其他方式封口；外袋采用缝包机缝合，缝合牢固，无漏缝或跳线现象。每袋净含量为 25 kg、50 kg。也可根据用户要求进行包装。

10.2 电池用硫酸锰溶液产品采用专用槽车或聚乙烯桶包装。每桶净含量为 1000 kg，也可根据用户要求进行包装。

10.3 电池用硫酸锰运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

10.4 电池用硫酸锰应贮存于阴凉、干燥的仓库内，防止雨淋、受潮。

示例：

附 录 A  
(资料性)  
分析谱线参考波长

表A.1给出了使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素（铁、锌、铜、铅、镉、铬、钾、钠、钙、镁、镍、钴、铝、硅）含量的分析谱线波长。

表 A. 1 分析谱线波长

待测元素	测定波长/nm
Fe	238.204、259.940
Zn	206.191
Cu	324.754、327.393
Pb	283.306
Cd	214.438
Cr	267.716
K	766.490
Na	589.592
Ca	393.366、396.847
Mg	279.553、285.213
Ni	218.467
Co	228.616
Al	396.153
Si	212.412、251.611



附 录 B  
(资料性)  
推荐的离子色谱仪操作条件

表B.1给出了推荐的离子色谱仪操作条件。

表 B. 1 推荐的离子色谱仪操作条件

项 目	操作条件
色谱柱	阴离子分离柱（填料为聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵 或烷醇季铵功能团）和阴离子保护柱。如 SH-AC-4（4.6*250 mm）或其他性能相当的离子色谱柱
抑制器	阴离子抑制器
检测器类型	电导检测器（CD）
检测器温度	35 °C
色谱柱温度	35 °C
淋洗液	碳酸钠+碳酸氢钠溶液
淋洗液/流动相组成	（2.0+10.0）mmol/L
淋洗液流速/（mL/min）	1.5
进样体积/μL	25

