团体标准

《三氟甲磺酸锂中杂质的检测》

（报批稿）

编制说明

《三氟甲磺酸锂中杂质的检测》标准编制组

二O二一年六月

一、项目背景

1．任务来源

2021年4月河北省标准化协会办公室下达“《2021年度第二批协会标准制订计划》的通知”，批准“三氟甲磺酸锂中杂质的检测”标准立项，由中船重工（邯郸）派瑞特种气体有限公司承担标准制定任务。

2．工作简要过程

本标准制定工作于2021年4月开始启动，中船重工（邯郸）派瑞特种气体有限公司收到标准制定任务通知后，成立了标准编制组，确定了人员分工和工作计划。

2021年4月至2021年5月，编制组查阅了相关资料，细化了标准制定的要点，编制了标准草案；

2021年5月至2021年6月，标准编制组通过标准试验验证解决了标准制定工作中相关技术问题。根据试验验证结果，制定了标准征求意见初稿。

2021年6月至2021年7月，标准编制组向相关单位发送标准征求意见稿，并征求意见。

2021年7月至2021年8月，编制组根据各单位提出的修改意见和建议，进一步修改完善标准征求意见稿。邀请相关专家，开展专家审定会，对标准征求意见稿进行了研讨。

2021年8月至2021年9月，编制组根据专家审定会提出的修改意见和建议，进一步修改完善，形成标准征求意见终稿及编制说明，最后完成报批稿的上报。

二、制定标准的必要性和意义

三氟甲磺酸锂是一种常见的锂盐，在一次锂离子电池领域应用广泛。锂一次电池（Primary lithium battery）是一种高能化学原电池，这类电池价格低廉，可以制成硬币型、柱形或方形，适用于电压滞后要求高、能在瞬间以较大电流放电的设备。在商业（含家用）领域主要用作自动照相机、电子计算器、收音机、电筒、电动玩具、手表等的电源。在工业领域中，主要用于海上救生器、水/电气用付费率智能表、定位发射器的电源及仪器的极易设备电源。在军事领域主要用于通信电台、保密机、夜视仪、小型干扰机、地雷、水雷等的电源。目前市场上通用的一次锂离子电池常见的是锂-二氧化锰电池（CR）和锂-氟化碳（BR）电池。常用的锂无机盐包括LiClO4、LiBF4 、LiAsF6、LiCl、LiBr等。与这些锂盐相比，CF3SO3Li具有稳定性好、无毒、电导率较高等优点，市场前景广阔。

由于三氟甲磺酸锂在产品应用不可取代性，随着商业、工业、军事领域等行业发展需求越来越大，江西国化、苏威、中船重工（邯郸）派瑞特种气体有限公司（718所下属子公司，以下简称派瑞特气）和日本森田化工都碎该产品进行了生产和扩产部署。其中国内最大生产商派瑞特气，采用具有国际先进水平的合成工艺，产品质量好，成本低。

为明确三氟甲磺酸锂标准，查询了相关行业、国家、国际标准，目前并未有相关标准正式发布。国内外均缺乏三氟甲磺酸锂标准，为规范产品生产、销售和市场竞争秩序，维护企业、用户权益，为国内企业建立统一的规范性标准文件，保障产品品质及竞争力，促进行业发展，特申请制定三氟甲磺酸锂中杂质的测定标准。

经过查阅相关文献，结合用户的使用标准，目前常见的三氟甲磺酸锂产品技术指标如下表1所示：

表1 三氟甲磺酸锂技术指标

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 指标要求 |
| 三氟甲磺酸锂纯度，10-2 ≥ | 99.9 |
| SO42-,10-6 ≤ | 40 |
| H2O-,10-6 ≤ | 150 |
| Cl-,10-6 ≤ | 5 |
| Na,10-6 ≤ | 10 |
| K,10-6 ≤ | 5 |
| Ca,10-6 ≤ | 5 |
| Fe,10-6 ≤ | 2 |
| Pb,10-6 ≤ | 15 |
| Cu,10-6 ≤ | 1 |
| Cr,10-6 ≤ | 1 |
| Cd,10-6 ≤ | 1 |
| 透过率（75%水溶液）,%≤ | 99 |
| 色度（10%DME）,10-6 ≤ | 50 |
| 浊度（10%DME）, NTU ≤ | 50 |
| 性状（10%水溶液） | 无色透明 |
| 注：表中的纯度和含量均系质量分数 | |

三、主要技术内容

标准主要内容规定了三氟甲磺酸锂中杂质的测定方法，包括测定原理、测定条件、测定步骤及测定结果处理等。采取的主要分析方法如下：

1.三氟甲磺酸锂含量的测定

采用差减法计算三氟甲磺酸锂纯度。

2、硫酸根含量的测定

采用分光光度计进行分析。三氟甲磺酸锂极易溶于水，适量的三氟甲磺酸锂溶于水后，向其加入适量的氯化钡，溶液中的硫酸根与钡离子结合生成硫酸钡沉淀，同时用高纯水做空白，在420nm波长下检测其吸光度。

标准曲线法。配制一系列不同浓度的硫酸根标准，分别测定其吸光度，以吸光度为横坐标，标准溶液加入量为纵坐标，绘制标准曲线，R2≥0.99，待测样品检测的吸光度根据该标准曲线来计算硫酸根的含量。

3、水分含量的测定

待测样品中水分参与碘对二氧化硫的氧化，第一步是与水反应，第二步是将第一步的产物亚砷酸-三氧化二砷络合物与甲醇反应，以促进第一步的反应。

卡尔费休水分仪滴定过程是由两端供电的双铂电极完成，而卡尔费休水分测定仪从去极化双铂电极中获得的电流信号控制滴定，当溶液中只有碘时，没有电流通过点击极化。当达到滴定终点时（水反应完成），溶液中的游离碘存在，使电极去极化，电流突然增加，从而使一个电极的碘氧化，另一个电极上的碘（I2）的量减少，此时，样品可根据消耗的卡尔费休试验剂量计算产品中的含水量。

4、氯离子含量的测定

同硫酸根检测原理，吸光度检测波长为430nm。

5、金属含量的测定

采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICPOES）进行测定。

6、透过率的测定

采用可见光远的入射光强和透过被测物质后的光强，透过光强与入射光强的比值即为透过率。

7、色度的测定

用铂-钴溶液配制成标准系列，测定其吸光度，得出标准色度-吸光度曲线方程，通过检测样品的吸光度，计算出其色度。

8、浊度的测定

采用90°散射光原理。

四、主要试验或验证情况说明

1、三氟甲磺酸锂中硫酸根含量的测定

（1）标准曲线的建立

试验配制了6个不同浓度的标准溶液进行验证，加入硫酸钾标准溶液（0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50）mL 。

采用的测试条件为：在420nm波长下，测定上述系列标准溶液的吸光度以吸光度为纵坐标，硫酸钾标准溶液加入量（mL）为横坐标，绘制标准曲线。相关系数R2≥99.9，否则重新配制标准溶液。

标准曲线及相关系数：y=0.0171x+0.0005，R2=99.9

通过实验证明，该标准曲线能够满足测定要求。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸锂中硫酸根的含量进行检测，以验证检测方法对测定结果的差异性，验证结果见表2。

表2 三氟甲磺酸锂中硫酸根含量的比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(M/M) | 测定值2  /10-6(M/M) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| SO42- | 1.5 | 1.4 | 1.45 | 3.4 |

对于杂质组分的检测，不同单位检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

2、三氟甲磺酸锂中水分的测定

（1）仪器条件的确定

按照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）建立检测条件。

（2）对比检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸锂中水分含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表3。

表3 三氟甲磺酸锂中水分含量比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| H2O | 25.3 | 25.5 | 25.4 | 0.39 |

3、三氟甲磺酸锂中氯离子的测定

（1）三氟甲磺酸锂溶液加入量试验

试验配制了6个不同浓度的标准溶液进行验证，加入硫酸钾标准溶液（0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50）mL 。

采用的测试条件为：在430nm波长下，测定上述系列标准溶液的吸光度以吸光度为纵坐标，氯化钠标准溶液加入量（mL）为横坐标，绘制标准曲线。相关系数R2≥99.9，否则重新配制标准溶液。

标准曲线及相关系数：y=0.0152x-0.0005，R2=99.94

通过实验证明，该标准曲线能够满足测定要求。

配制好的10%的水溶液，设定5ml、10ml、20ml、直接加入样品定容。查看实验结果是否在标准曲线范围之内，确定最终样品加入量，每个加入量做3个平行样进行检测。

采用的测定条件：430nm的波长下检测，三氟甲磺酸锂中中氯离子含量检测结果见表4。

表4 三氟甲磺酸锂中中氯离子含量的试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品加入量/ml | 5 | | | 10 | | | 20 | | | 直接定容至刻度 | | |
| Cl-含量/ppm | 1.8 | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.0 | 1.7 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |

通过试验说明，直接定容至比色管刻度检测结果稳定，且操作步骤简单。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸锂中中氟离子含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表5。

表5 三氟甲磺酸锂中中氯离子含量比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /%(M/M) | 测定值2  /%(M/M) | 平均值  /% (V/V) | 相对偏差  /% |
| Cl- | 4.6 | 4.8 | 4.7 | 2.2 |

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

4、三氟甲磺酸锂中金属含量的测定

（1）仪器条件的确定

配制4个不同浓度的混合标准溶液（0ppm，0.05ppm，0.10ppm，0.20ppm），仪器检测要求运行校正标准。R2≥0.999为合格

在上述检测条件下，进行校准，校准检测结果见表6。

表6 金属元素校准检测结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 金属元素 | 线性曲线 | R2 |
| Ca | y=359829x+42113 | 0.9999 |
| Cd | y=33240.4x+3.1201 | 0.9998 |
| Cu | y=3380.4x+3.1543 | 0.9999 |
| Fe | y=2042.2x+115.51 | 0.9999 |
| K | y=200520x+3191.5 | 0.9999 |
| Cr | y=72326x+2672.8 | 0.9999 |
| Na | y=206496x+31955 | 0.9999 |
| Pb | y=127.15x+0.6768 | 0.9999 |

由校准结果，说明仪器条件可行。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸锂中金属含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表7。

表7 三氟甲磺酸锂中金属含量对比试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| Ca | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 0% |
| Cd | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0 |
| Cu | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0% |
| Fe | 0.46 | 0.44 | 0.45 | 2.22% |
| K | 0.52 | 0.54 | 0.53 | 1.9% |
| Cr | 0.24 | 0.25 | 0.245 | 2% |
| Na | 0.40 | 0.42 | 0.41 | 2.4% |
| Pb | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0% |

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行

5、三氟甲磺酸锂中透过率的测定

（1）仪器条件的确定

检测条件：配制75%的三氟甲磺酸锂溶液，在660nm波长下进行测定。

在上述检测条件下，取3个批次的三氟甲磺酸锂样品，测定3个平行样，平行性检测结果见表8。

表8 75%的三氟甲磺酸锂溶液透过率平行性试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 检测结果 | 样品1 | 样品2 | 样品3 |
| 第一次 | 99.9 | 99.6 | 99.9 |
| 第二次 | 99.8 | 99.6 | 99.9 |
| 第三次 | 99.9 | 99.5 | 99.9 |

由上面试验结果，说明检测结果稳定，仪器条件可行。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次75%的三氟甲磺酸锂溶液透过率进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表9。

表9 75%的三氟甲磺酸锂溶液透过率对比试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| 75%透过率 | 99.9 | 99.8 | 99.85 | 0.05% |

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

6、三氟甲磺酸锂中色度的测定

（1）仪器条件的确定

配制5个不同黑曾的标准溶液（0-50黑曾），按照500黑曾标准溶液符合的波长，测定标准溶液的吸光度。以标准溶液浓度和吸光度为坐标建立标准曲线，要求R2≥0.99合格。

校准条件：色度标准溶液浓度：5黑曾、10黑曾、15黑曾、20黑曾、30黑曾、40黑曾，

在上述检测条件下，校正曲线为y=0.0003x-0.0021，R2=0.9956，说明仪器条件可行。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次配制的10%DME三氟甲磺酸锂溶液中色度进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表10。

表10 配制的10%DME三氟甲磺酸锂中色度比对试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| 25%DME | 5.3 | 5.2 | 5.25 | 0.95 |

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

7、 三氟甲磺酸锂中浊度的测定

（1）仪器条件的确定

5个不同浓度的标准溶液＜0.1，20，200，1000，4000NTU，仪器检测要求进行校准。

在上述检测条件下，进行校准，校准检测结果见表11。

表11 浊度校准检测结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准浓度/NTU | ＜0.1 | 20 | 200 | 1000 | 4000 |
| 校准结果/NTU | 0 | 20 | 200 | 1000 | 4000 |

由校准结果，说明仪器条件可行。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次10%DME三氟甲磺酸锂溶液中浊度进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表12。

表12 10%DME三氟甲磺酸锂浊度对比试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| 10%DME | 1.05 | 1.06 | 1.055 | 0.47 |

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

五、征求意见情况

2021年4月制定的“三氟甲磺酸锂中杂质的检测”标准开始征求意见，征求单位包括：浙江中肖康鹏化学有限公司、芜湖纽科伦医药科技有限公司、上海康拓化工有限公司、河北工程大学、上海威方精细化工有限公司、山东省标准化研究院等共计6家，共征集意见5条，均按照意见对标准做了相应的修改，见“征求意见汇总处理表”。

六、重大分歧意见的解决过程和结果

无重大分歧意见。

七、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

八、与现行的法律、法规及国家标准、行业标准的关系

本标准为新制定标准，标准制定过程中依据国家法律、法规和有关标准规定，没有相互冲突的条款。

九、实施标准的要求和措施建议

标准实施后，应加强对使用单位的宣贯，特别是三氟甲磺酸锂生产单位和使用单位，使其了解标准的内容，测定步骤，规范三氟甲磺酸锂的生产和使用，做到有章可循。