|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 77.150.99 |
| CCS  | H 69 |

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX



锂离子电池用再生黑粉

Recycled black mass for lithium ion battery

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

（本草案完成时间：2024.10.31）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

`

1. 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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属工业标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：广东邦普循环科技有限公司等。

本文件主要起草人：

锂离子电池用再生黑粉

* 1. 范围

本文件规定锂离子电池再生用黑粉的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存以及订货单（或合同）内容。

本文件适用于锂离子电池废料回收制得并用于后续再生利用的电池黑粉（电极材料粉）。

* 1. 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 包装储运图示标志

GB/T 6682 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

YS/T 1342.1 二次电池废料化学分析方法 第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法和火焰原子吸收光谱法

YS/T 1342.2 二次电池废料化学分析方法 第2部分：钴含量的测定 电位滴定法和火焰原子吸收光谱法

YS/T 1342.3 二次电池废料化学分析方法 第3部分：锰含量的测定 电位滴定法和火焰原子吸收光谱法

YS/T 1342.4 二次电池废料化学分析方法 第4部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

锂离子电池废料 lithium ion battery scraps

废旧的锂离子电池及其废元（器）件、废零（部）件和废原材料。包括工业生产过程中产生的报废锂离子电池、报废的半成品、废元（器）件、零（部）件和废原材料，以及日常生活或者流通领域中产生的失去使用价值的锂离子电池。

黑粉 black mass

将锂离子电池废料经放电、拆解、热解、破碎和分选等一道或多道工序处理后，得到以锂、镍、钴等一种或多种有价成分构成的粉料。

[来源：QC/T 1156—2021，3.4，有修改]

酸不溶物 acid-insoluble substance

黑粉（3.2）中不溶于酸的物质，包括石墨、隔膜、粘结剂等夹杂物。

* 1. 分类分级
		1. 分类

根据生产产品的原料中正极材料的不同，将产品分为Ⅰ类、Ⅱ类。

1. Ⅰ类：以含有镍或（和）钴元素的锂离子电池废料为原料生产产品。
2. Ⅱ类：以含有磷酸铁锂的锂离子电池废料为原料生产产品。
	* 1. 分级

根据生产产品的原料来源不同，将产品分为一级、二级。

1. 一级：以正极极片废料为原料的生产产品。
2. 二级：以废旧电池废料为原料的生产产品。
	1. 技术要求
		1. 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。

1. 化学成分（干基）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 化学成分 | I类 | II类 |
| 一级 | 二级 | 一级 | 二级 |
| 主元素（质量分数）/% | 锂（Li） | ≥6.00 | ≥4.00 | ≥4.00 | ≥2.00 |
| 主元素摩尔比 | 锂：镍钴锰合量 | 0.95~1.10 | / |
| 锂：磷 | / | 0.95~1.10 |
| 锂：铁 | / | 0.95~1.10 |
| 杂质元素（质量分数）/% | 锌（Zn） | ≤0.10 |
| 水溶性氟（F） | ≤0.10 |
| 有机物（水溶性TOC） | ≤0.10 |
| 镍钴总量（Ni+Co） | / | ≤1.00 |
| 磷（P） | ≤0.80 | / |
| 铅（Pb） | ≤0.01 |
| 镉（Cd） | ≤0.01 |
| 铬（Cr） | ≤0.01 |
| 砷（As） | ≤0.01 |
| 酸不溶物 | ≤5.00 | ≤35.00 | ≤5.00 | ≤45.00 |

* + 1. 干燥失重量

产品中的干燥失重含量应不大于2.0%。

* + 1. 粒度

产品的粒度应不大于0.25 mm。

* + 1. 外观质量

产品外观应为黑色或灰黑色粉末，无目视可见夹杂物。

* + 1. 其他

如需方对产品有其他要求，由供需双方协商确定并在订货单（或合同）中注明。

* 1. 试验方法
		1. 化学成分

产品中镍、钴、锰、锂、磷、铁、铝、锌、铅、铬、镉、砷含量的测定按附录A的规定进行。产品主元素镍、钴、锰、锂含量以YS/T 1342.1、YS/T 1342.2、YS/T 1342.3、YS/T 1342.4为仲裁测定法，主元素磷、铁含量以附录B和附录C为仲裁测定法。

产品中酸不溶物的测定按附录D的规定进行，或由供需双方协商确定。

产品中水溶性氟化物含量的测定按附录E的规定进行。

产品中水溶性TOC的测定按附录F的规定进行。

产品中干燥失重含量的测定按附录G的规定进行。

* + 1. 粒度

产品粒度的测定按附录H的规定进行。

* + 1. 外观质量

产品的外观质量由目视法检测。

* 1. 检验规则
		1. 检查与验收

产品由供方或第三方检验部门进行检验，供方应保证产品质量符合本文件或订货单的规定。

需方可对收到的产品按本文件的规定进行检验，如检验结果与本文件或订货单的规定不符时，应在收到产品之日起30天内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，应由供需双方在需方共同取样或协商确定。

* + 1. 组批

每批产品应由同一类别、同一品级的产品组成，每批产品不超过32 t，组批方式按供方来料批次进行或由供需双方现场协商确定。

* + 1. 检验项目

每批产品应进行化学成分、水分、粒度和外观质量的检验。检验项目和取样规定应符合表2的规定。

1. 检验项目和取样规定

| 检验项目 | 取样和制样方法 | 要求的章条号 | 试验方法的章条号 |
| --- | --- | --- | --- |
| 化学成分 | 7.4 | 5.1 | 6.1 |
| 干燥失重 | 5.2 | 6.2 |
| 粒度 | 5.3 | 6.3 |
| 外观质量 | 5.4 | 6.4 |

* + 1. 取样与制样

每批产品应每袋取样。

采样时，每袋抽取份样的点位应按包装袋侧面任一对角线均匀分布成顶部、中间、底部三个点，样钎（规格：长约800 mm，内径约φ50 mm ± 2 mm）应平插入至料层深度的3/4处采样，将样钎旋转180°抽出，样钎装料应饱满。每钎样品应及时装入塑料袋中并封口。

每批次的所有样品应充分混匀，按四分法缩分至不少于2 kg，按附录G的规定进行干燥失重含量的测定。

测完干燥失重含量的样品全部混匀，平均分为4份，装至四个洁净密封容器中，并附以标签（注明编号、类别、品级、产地、取样和制样人员、取样日期、分析项目），用于化学成分、粒度的测定。一份为验收分析样，一份为需方样，一份为供方样，一份双方现场签字确认为仲裁样。仲裁样由需方保存，保存期限一般为三个月。

* + 1. 检验结果的判定

检验结果的数值按GB/T 8170的规定进行修约，并采用修约值比较法判定。

检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，判该批产品不合格。

* 1. 标志、包装、运输、贮存
		1. 标志

产品外包装袋上应有牢固清晰的标志。内容包括：供方名称、厂址、产品名称、类别、品级、净重、批号、生产日期、本文件编号，并有GB/T 191中规定的“怕雨”标志。

* + 1. 包装

产品采用集装袋（吨袋）内衬聚乙烯薄膜袋双层包装，并封口，每袋净重为0.8 t～1.2 t，或根据需方要求协商确定包装方式和容量。

* + 1. 运输

产品在运输过程中应做好防护，防止包装破裂、防止渗漏及抛撒、防止雨水浸湿、防止阳光暴晒、防止平移等，且应与其他物品分开堆放运输。

* + 1. 贮存

产品应贮存在干燥、通风、无腐蚀性物品的库房中，不得与酸、碱、油类等化学品混贮，且防止雨淋、腐蚀、受潮等。

* 1. 订货单（或合同）内容

需方可根据自身需求，在订购本文件所列产品的订货单内，至少应列出如下内容：

1. 产品名称；
2. 类别和品级；
3. 化学成分；
4. 净重；
5. 包装要求；
6. 本文件编号。

1. （规范性）
黑粉中镍、钴、锰、锂、磷、铁、铝、锌、铅、镉、铬和砷含量的测定
电感耦合等离子体发射光谱法
	1. 概要

本附录适用于黑粉中镍、钴、锰、锂、磷、铁、铝、锌、铅、镉、铬、砷元素含量的测定。测定范围见表A.1。

* 1. 测定范围

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元 素 | 镍钴锰酸锂材料的质量分数/% | 磷酸铁锂材料的质量分数/% |
| 镍 | 0.000 1 ~ 55.00 | 0.002 0 ~ 1.00 |
| 钴 | 0.002 0 ~ 60.00 | 0.002 0 ~ 1.00 |
| 锰 | 0.002 0 ~ 50.00 | 0.002 0 ~ 1.00 |
| 锂 | 1.00 ~ 10.00 | 1.00 ~ 10.00 |
| 磷 | 0.002 0 ~ 5.00 | 10.00 ~ 25.00 |
| 铁 | 0.002 0 ~ 10.00 | 18.00 ~ 40.00 |
| 铝 | 0.002 0 ~ 10.00 | 0.002 0 ~ 10.00 |
| 锌 | 0.000 1 ~ 0.30 | 0.000 1 ~ 0.30 |
| 铅 | 0.000 1 ~ 0.20 | 0.000 1 ~ 0.20 |
| 镉 | 0.000 1 ~ 0.20 | 0.000 1 ~ 0.20 |
| 铬 | 0.000 1 ~ 0.20 | 0.000 1 ~ 0.20 |
| 砷 | 0.000 1 ~ 0.20 | 0.000 1 ~ 0.20 |

* 1. 原理

试料用盐酸溶解，在盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定镍、钴、锰、锂、磷、铁、铝、锌、铅、镉、铬、砷的发射强度，在工作曲线上查得各元素浓度并计算质量分数。

* 1. 试剂

除非另有说明，本文件所用试剂均为优级纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

盐酸（*ρ*=1.19g/mL）。

硝酸（*ρ*=1.42g/mL）。

硝酸（1+1）：1份纯水+1份硝酸（A 3.2）。

王水：3份盐酸（2.1）+1份硝酸（A 3.2）

铁标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铁。

铝标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铝。

锌标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg锌。

镉标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg镉。

铅标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铅。

砷标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg砷。

磷标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg磷。

铬标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铬。

镍标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg镍。

钴标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg钴。

锰标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg锰。

锂标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg锂。

铁、铝、锂混合标准溶液：各移取10.00 mL铁标准贮存溶液（A.3.5）、铝标准贮存溶液（A.3.6）、锂标准贮存溶液（A.3.16）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铁、铝、锂各100 μg。

镍、钴、锰混合标准溶液：各移取10.00 mL镍标准贮存溶液（A.3.13）、钴标准贮存溶液（A.3.14）、锰标准贮存溶液（A.3.15）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含镍、钴、锰各100 μg。

锌、镉、铅、砷、磷、铬混合标准溶液：各移取10.00 mL锌标准贮存溶液（A.3.7）、镉标准贮存溶液（A.3.8）、铅标准贮存溶液（A.3.9）、砷标准贮存溶液（A.3.10）、磷标准贮存溶液（A.3.11）、铬标准贮存溶液（A.3.12）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含各元素各100 μg。

铝、锂混合标准溶液：各移取10.00 mL铝标准贮存溶液（A.3.6）、锂标准贮存溶液（A.3.16）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铝、锂各100 μg。

铁、磷混合标准溶液：各移取10.00 mL铁标准贮存溶液（A.3.5）、磷标准贮存溶液（A.3.11））置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铁、磷各100 μg。

锌、镉、铅、砷、铬、镍、钴、锰混合标准溶液：各移取10.00 mL锌标准贮存溶液（A.3.7）、镉标准贮存溶液（A.3.8）、铅标准贮存溶液（A.3.9）、砷标准贮存溶液（A.3.10）、铬标准贮存溶液（A.3.12）、镍标准贮存溶液（A.3.13）、钴标准贮存溶液（A.3.14）、锰标准贮存溶液（A.3.15）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含各元素各100 μg。

* 1. 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。标液配置和上机测试溶液硝酸体积分数2%。参考工作条件见表A.3。

* 1. 参考工作条件

| RF功率W | 辅助器流量L/min | 雾化器气体流量L/min | 泵速r/min | 冲洗时间s | 曝光时间s |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1150 | 0.5 | 0.65 | 45 | 30 | 15 |

推荐的分析谱线见表C.2。

* 1. 推荐的分析谱线

| 元 素 | 分析谱线/nm |
| --- | --- |
| 铁 | 240.488 |
| 铝 | 396.152 |
| 锌 | 206.200 |
| 镉 | 214.438、228.802 |
| 铅 | 182.205 |
| 砷 | 189.042 |
| 磷 | 178.284、214.914 |
| 铬 | 283.563、284.984 |
| 镍 | 216.556、221.648 |
| 钴 | 228.615、237.862 |
| 锰 | 257.610、259.373 |
| 锂 | 610.362、670.784 |

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.100 mm。

分析样品预先按供需双方协商的条件进行烘干，从烘箱中取出即迅速置于干燥器中，冷却至室温后立即称取。

* 1. 试验步骤
		1. 试料
			1. 常规消解

称取2.0000±0.0050 g样品（A.5）。

* + - 1. 微波消解

称取0.1000±0.0050 g样品（A.5）。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定
			1. 常规消解
				1. 将试料（A.6.1.1）置于1000 mL烧杯中，用少量水润湿，加入60 mL王水（A.3.4），加盖表面皿，加热至完全溶解，冷却至室温，移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，得到试液1。
				2. 滤纸过滤试液1（A.6.4.1.1），得到滤液。分取2mL试液1（A.6.4.1.1）滤液置于200 mL容量瓶中，加入8 mL硝酸（A.3.3），以水稀释至刻度，混匀，得到试液2。稀释倍数100倍。
				3. 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪（A.4.1）上，测定空白试液（A.6.3）、试液1（A.6.4.1.1）滤液、试液2（A.6.4.1.2）中铁、铝、锌、镉、铅、砷、磷、铬、镍、钴、锰、锂的发射强度。从工作曲线上计算经空白校正的各被测元素的质量浓度（ρ）。
			2. 微波消解
				1. 将试料（A.6.1.2）置于消解罐内，加入10mL王水（A.3.4），密封后放入微波消解仪中进行消解，消解完成后，移入200mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，得试液3。
				2. 滤纸过滤试液3（A.6.4.2.1），得到滤液。分取5mL试液3（A.6.4.2.1）滤液置于200 mL容量瓶中，加入8 mL硝酸（A.3.3），以水稀释至刻度，混匀，得到试液4。稀释倍数40倍。
				3. 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪（A.4.1）上，测定空白试液（A.6.2）、试液3（A.6.4.2.1）滤液、试液4（A.6.4.2.2）中铁、铝、锌、镉、铅、砷、磷、铬、镍、钴、锰、锂的发射强度。从工作曲线上计算经空白校正的各被测元素的质量浓度（ρ）。
	1. 工作曲线的绘制
		1. 镍钴锰酸锂类型

分别移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL铁、铝、锂混合标准溶液（A.3.17）置于一组100 mL的容量瓶中，分别移取0 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL镍、钴、锰混合标准溶液（A.3.18）置于上述一组100 mL的容量瓶中，分别移取0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL锌、镉、铅、砷、磷、铬混合标准溶液（A.3.19）置于上述一组100mL的容量瓶中，各加入4 mL硝酸（A.3.3），以水稀释至刻度，混匀，移入干燥聚乙烯瓶中。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定系列标准溶液中铁、铝、锌、镉、铅、砷、磷、铬、镍、钴、锰、锂的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度（减去“零”溶液的激发强度）为纵坐标，绘制工作曲线。

* + 1. 磷酸铁锂类型

分别移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL铝、锂混合标准溶液（A.3.20）置于一组100 mL的容量瓶中，分别移取0 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL铁、磷混合标准溶液（A.3.21）置于上述一组100 mL的容量瓶中，分别移取0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL锌、镉、铅、砷、铬、镍、钴、锰混合标准溶液（A.3.22）置于上述一组100mL的容量瓶中，各加入4 mL硝酸（A.3.3），以水稀释至刻度，混匀，移入干燥聚乙烯瓶中。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定系列标准溶液中铁、铝、锌、镉、铅、砷、磷、铬、镍、钴、锰、锂的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度（减去“零”溶液的激发强度）为纵坐标，绘制工作曲线。

* 1. 试验数据处理

各元素含量以该元素的质量分数$w\_{x}$计，按式（A.1）计算：

 $w\_{x}=\frac{\left(ρ-ρ\_{0}\right)⋅V\_{1}⋅n×10^{-6}}{m}×100\%$ (A.1)

式中：

*x* ——镍、钴、锰、锂、磷、铁、铝、锌、铅、铬、镉、砷；

*ρ* ——试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ0* ——空白试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V1* ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

*n* ——试液稀释倍数；

*m*  ——试料的质量，单位为克（g）。

结果保留至小数点后四位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中磷元素含量的测定
磷钼酸喹啉重量法
	1. 概要

本附录适用于以磷酸铁锂为原料的黑粉中磷含量的测定，测定范围为6%～25%。

* 1. 原理

在酸性介质中，正磷酸根与喹钼柠酮沉淀剂反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀经过滤、洗涤、干燥、称量，即可求出磷含量。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的三级及以上纯度的水。

盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

喹钼柠酮试剂：

1. 溶液A——称取70 g二水合钼酸钠（Na2MoO4·2H2O）于400 mL烧杯中，用100 mL水溶解；
2. 溶液B──称取60 g一水合柠檬酸（C6H8O7·H2O）于1000 mL烧杯中，用150 mL水溶解，加入85 mL硝酸（1.2.3）；
3. 溶液C──将溶液A加到溶液B中，混匀；
4. 溶液D──将35 mL硝酸（1.2.3）和100 mL水在400 mL烧杯中混匀，加5 mL喹啉；
5. 溶液E──将溶液D加到溶液C中，混匀。静置过夜，用玻璃坩埚或滤纸过滤，于滤液中加入280 mL丙酮，用水稀释至1 000 mL，贮存于聚乙烯瓶或桶中。
6. 将该试剂置于暗处，避光避热。
	1. 仪器设备

烘箱：附温度自动控制器，能控制温度180 ℃ ± 5 ℃。

抽滤装置。

玻璃砂芯坩埚：G4 30mL。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

称取3.0000 g±0.0050 g样品。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

将试料（B.6.1）分别置于250 mL烧杯中，用少量水润湿，加盖表面皿，加入25mL盐酸，轻晃摇匀，掀开表面皿，用玻璃棒充分搅拌摇匀，加水至烧杯100 mL刻度线，再次加盖表面皿，在200 ℃电热板上加热20 min，冷却至室温，用少量水吹洗表面皿，用快速滤纸过滤，并用水洗涤烧杯及滤纸5 ~ 7次，滤液收集于250 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀，待用。此为待测液A，同时用于铁含量的测定。

按表B.1移取一定体积的待测液A（B.6.4.1）至250 mL烧杯中，用水稀释至50 mL，盖上表面皿，轻晃，混匀，在通风橱内于200 ℃电热板上加热煮沸，用量筒加50 mL喹钼柠酮试剂（B.3.3），于200 ℃电热板上加热保持微沸5 min，静置冷却至室温。用预先干燥至恒重的玻璃砂芯坩埚（B.4.3）抽滤，先将上层清液滤完，用倾泻法洗涤沉淀5 ~ 6次，每次用水约20 mL，将沉淀转移至玻璃砂芯坩埚中，继续用去离子水洗涤3 ~ 4次。将玻璃砂芯坩埚连同沉淀置于180 ℃±5 ℃烘箱（B.4.1）内，烘至45 min后取出置于干燥器中冷却30 min，称量。

* 1. 质量分数与移取体积对应表

| 质量分数/% | 移取体积/mL |
| --- | --- |
| 6 ~ 12 | 10.00 |
| 12 ~ 25 | 5.00 |

* 1. 分析结果的计算

磷含量以该元素的其质量分数 *wx* 计，数值以%表示，按式（B.1）计算：

 $w\_{x}=\frac{\left[\left(m\_{1}-m\_{2}\right)-\left(m\_{3}-m\_{4}\right)\right]×0.0140}{m×V/V\_{0}}×100$ (B.1)

式中：

$m\_{1}$——磷钼酸喹啉沉淀和坩埚的质量，单位为克（g）；

$m\_{2}$——坩埚的质量，单位为克（g）；

$m\_{3}$——空白试验沉淀和坩埚的质量，单位为克（g）。

$m\_{4}$——空白试验坩埚的质量，单位为克（g）；

$V\_{0}$——试液的总体积，单位为毫升（mL）；

$m\_{2}$——分区试液的体积，单位为毫升（mL）；

$m$——试料的质量，单位为克（g）。

0.0140——磷钼酸喹啉换算成磷的换算因数。

结果保留至小数点后两位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中铁元素含量的测定
三氯化钛还原－重铬酸钾滴定法
	1. 概要

本附录适用于以磷酸铁锂为原料的黑粉中铁含量的测定，测定范围为10%～45%。

* 1. 原理

试料以盐酸溶解后，以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛将少量三价铁还原成二价铁至生成“钨蓝”，以重铬酸钾标准溶液氧化过量的三价钛，在硫酸-磷酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

硫酸—磷酸混合溶液：将15 mL硫酸（*ρ* 约1.84 g/mL）缓慢加至70 mL水中，冷却后加入15 mL磷酸（*ρ* 约1.69 g/mL）混匀。

三氯化钛溶液（1+9）：取10 mL三氯化钛溶液（约 15%的三氯化钛溶液），加入30 mL盐酸（1+1）,加水稀释至100 mL，混匀。

重铬酸钾标准滴定溶液[*c*（1/6K2Cr2O7）=0.0500 mol/L]：称取2.4516 g基准重铬酸钾（预先经140 ℃ ~ 150 ℃烘干2 h后，置于干燥器中，冷却至室温）溶于水后，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

钨酸钠溶液（10%）：称取10 g钨酸钠溶于适量水中，加5 mL磷酸，用水稀释至100 mL，混匀。

二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5 g/L）：称取0.50 g二苯胺磺酸钠溶于水中，用水稀释至100 mL，混匀，保存在棕色瓶中。

* 1. 仪器设备

25 mL数显瓶口滴定器或酸式滴定管。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

称取3.0000 g±0.0050 g样品。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

将试料（C.6.1）分别置于250 mL烧杯中，用少量水润湿，加盖表面皿，加入25mL盐酸，轻晃摇匀，掀开表面皿，用玻璃棒充分搅拌摇匀，加水至烧杯100 mL刻度线，再次加盖表面皿，在200 ℃电热板上加热20 min，冷却至室温，用少量水吹洗表面皿，用快速滤纸过滤，并用水洗涤烧杯及滤纸5 ~ 7次，滤液收集于250 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀，待用。此为待测液A。

按表C.1移取一定体积的待测液A（C.6.4.1）至250 mL烧杯中，用少量水冲洗锥形瓶内壁，加入5 mL盐酸（C.3.1），在通风柜中于电热板上加热至近沸，趁热边摇动锥形瓶边逐滴加入4滴钨酸钠指示液（C.3.5），边摇动边滴加三氯化钛溶液（C.3.3），至溶液呈浅蓝色。放置于冷水槽中冷却至室温，用重铬酸钾标准溶液（C.3.4）滴定至蓝色刚好褪去（试液中铜浓度较高时，即使不滴加重铬酸钾蓝色也会很快褪去），不计重铬酸钾标准溶液（C.3.4）的消耗体积。加入50 mL水、10 mL硫酸-磷酸混合溶液（C.3.2）、4滴二苯胺磺酸钠指示液（C.3.6），用重铬酸钾标准溶液（C.3.4）滴定至稳定的紫色（30s不消失）为终点。

* 1. 质量分数与移取体积对应表

| 质量分数/% | 移取体积/mL |
| --- | --- |
| 10 ~ 20 | 25.00 |
| 20 ~ 45 | 10.00 |

* 1. 分析结果的计算

铁含量以该元素的其质量分数 *wx* 计，数值以%表示，按式（C.1）计算：

 $ω\_{x}=\frac{c×(V-V\_{0})×M\_{(Fe）}×V\_{1}}{m×V\_{2}×1000}×100$ (C.1)

式中：

*C*——重铬酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V$——滴定试液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{0}$——滴定空白溶液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{1}$——试液总体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{2}$——测定时分取试液体积，单位为毫升（mL）；

$M\_{(Fe)}$——铁的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）[*M(Fe)=*55.85 g/mol]；

$m$——试料的质量，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中酸不溶物含量的测定
重量法
	1. 概要

本附录适用于黑粉中酸不溶物含量的测定，极片粉测定范围为2%～20%，电池粉测定范围为≥10%。

* 1. 原理

试料试料用王水溶解，加热煮沸，使用玻璃砂芯坩埚抽滤，沉淀经水洗后置于120 ℃的电热恒温干燥箱内，干燥至恒重，计算酸不溶物的含量。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

王水：将100 mL硝酸与300 mL盐酸混合。

硝酸银溶液（20 g/L）:称取3 g硝酸银溶解于80 mL水中，加入1 mL硝酸（1+1），定容至100 mL，如有浑浊则过滤使用，储存于棕色瓶中。

* 1. 仪器设备

电热恒温干燥箱：附温度自动控制器，能控制温度120 ℃ ± 1 ℃。

电子天平：最大量程220 g，精度不小于0.0001 g。

干燥器。

玻璃砂芯坩埚：G4 30mL。

烧杯：250mL。

电热板：可调节温度至250 ℃。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

* 1. 试验步骤
		1. 试料
			1. 电池粉

称取1.0000 g±0.0500 g样品。

* + - 1. 极片粉

称取5.0000 g±0.0500 g样品。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

将试料（D.6.1）置于烧杯中（D.4.5），用20 mL水润湿试料，盖上表面皿，缓慢加入20 mL王水（D.4.3），于电热板（D.4.6）上加热煮沸20~30 min，取下，冲洗表面皿，稍冷。

用已恒重（前后两次称重质量之差 ≤ 0.2 mg)的玻璃砂芯坩埚（D.4.4）抽滤，用水洗涤烧杯（如酸不溶物粘壁，用带胶头的玻璃棒将其擦下），洗涤滤渣至滤出液用硝酸银溶液（D.4.4）检查无氯离子为止。将盛有酸不溶物的玻璃砂芯坩埚置于120 ℃的电热恒温干燥箱中干燥2 h.取出置于干燥器中冷却至室温，称重，反复操作至恒重（前后两次称重质量之差 ≤ 1 mg)。

* 1. 分析结果的计算

酸不溶物的含量以其质量分数 *w* 计，按式（D.1）计算：

 $w=\frac{m\_{2}-m\_{1}}{m}×100\%$ (D.1)

式中：

$m\_{1}$——恒重后玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

$m\_{2}$——恒重后酸不溶物和玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

$m$——试料质量的数值，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中水溶性氟化物含量的测定
氟离子选择性电极法
	1. 概要

本附录适用于黑粉中水溶性氟化物（以氟离子计）含量的测定，测定范围为≥0.0001%。

* 1. 原理

将试料和纯水按1:10混合后，在全自动翻转振荡仪上振荡，过滤后得到滤液，用氟离子选择电极法测试该滤液中的氟化物（以氟离子计）。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

氟标准贮存溶液 Ⅰ：购买国家有证标准溶液，1000mg/L。

氟标准贮存溶液 Ⅱ：移取10mL氟标准贮备液 Ⅰ 于100mL容量瓶中，定容至刻度线，此溶液中氟的浓度为100mg/L。

氟标准贮存溶液 Ⅲ：移取10mL氟标准贮备液 Ⅱ于100mL容量瓶中，定容至刻度线，此溶液中氟的浓度为10mg/L。

柠檬酸三钠。

硝酸钠。

总离子强度调节剂（TISAB）：称取58.8 g柠檬酸三钠和85 g硝酸钠，溶解于800 mL水中，用硝酸调节pH为5.0 ~ 6.0，用水稀释至1000 mL，摇匀。

* 1. 仪器设备

离子计：配备氟离子选择电极，显示精度0.01 mV。

全自动翻转式振荡器：转速为30±2r/min的翻转式装置。

提取瓶：2L具旋盖和内盖的广口瓶，由不能浸出或吸附所含成分的惰性材料（玻璃或聚乙烯等）制成。

天平：最大量程不小于110 g，精度不低于±0.01 g。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

称取100.00±1.00 g样品。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定
			1. 将试料（E.6.1）置于2L提取瓶（E.4.3）中，用量筒量取1000 mL纯水加入到提取瓶中，盖紧内盖，拧紧瓶盖后垂直固定在全自动翻转式振荡器（E.4.2）上。
			2. 将振荡频次设置为30 r/min，时间设置为18±0.5 h，启动全自动翻转式振荡器（E.4.2）。
			3. 待振荡完毕后，将浸提瓶取下，将试样摇匀，用慢速定量滤纸过滤，弃去初滤液，得到的滤液为待测液B，同时用于水溶性TOC的测定；
			4. 准确移取一定体积的待测液B（E.6.4.3）于50mL容量瓶中，加入10 mL总离子强度调节剂（E.3.7），用纯水定容至刻度线，摇匀。
			5. 将溶液倒入洁净干燥的100 mL烧杯中，放入搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入氟离子选择电极和甘汞电极，测试溶液电位值，根据氟离子工作曲线计算氟离子浓度。
		2. 工作曲线绘制

取6个50 mL容量瓶，加入一定体积纯水和10mL总离子强度调节剂（E.3.7），前3个容量瓶依次分别加入0.5 mL、2.5 mL、5 mL氟标准贮存溶液 Ⅲ（E.3.4），后3个容量瓶依次分别加入2.5 mL、5 mL、15 mL氟标准贮存溶液 Ⅱ（E.3.3），定容至刻度线。

按氟离子浓度从低到高，将溶液倒入洁净干燥的100 mL烧杯中，放入搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入氟离子选择电极和甘汞电极，测试溶液电位值。当电位值达到平衡时（电位变化在5min内不大于0.5mV）停止搅拌，并记录电位值Ex、以氟离子浓度CF的对数为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制Ex（mV）- 1ogCF（mg/L）工作曲线。

* 1. 分析结果的计算

水溶性氟化物（以氟离子计）的含量以其质量分数*w水溶性*F计，按式（E.1）计算：

 $w\_{水溶性F}=\frac{\left(ρ-ρ\_{0}\right)⋅V\_{1}⋅V\_{3}×10^{-6}}{m⋅V\_{2}}×100\%$ (E.1)

式中：

*ρ* ——试液中F元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ0* ——空白试液中F元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V1* ——用于浸提的纯水的体积，单位为毫升（mL）；

*V2* ——所移取的待测液B的体积，单位为毫升（mL）；

*V3* ——待测液B定容的体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）。

结果保留至小数点后四位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中水浸出性总有机碳含量的测定
燃烧氧化-非分散红外吸收法
	1. 概要

本附录适用于黑粉中浸出性总有机物（水浸出性TOC）含量的测定，测定范围为≥0.0005%。

* 1. 原理

将试料和纯水按1:10混合后，在全自动翻转振荡仪上振荡，过滤后得到滤液，用TOC仪测试该滤液中的总有机碳。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

硫酸（*ρ*=1.84 g/mL）。

邻苯二甲酸氢钾（KHC8H4O4）。

无水碳酸钠（Na2CO3）。

碳酸氢钠（NaHCO3）。

有机碳标准贮备液（*ρ*=400mg/L）：准确称取邻苯二甲酸氢钾（预先在110 ℃~120 ℃下干燥至恒重）0.8502 g，置于烧杯中，加水溶解后，转移此溶液于1000 mL容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。在4 ℃条件下可保存两个月。

无机碳标准贮备液（*ρ*=400mg/L）：准确称取无水碳酸钠（预先在105 ℃下干燥至恒重）1.7634 g和碳酸氢钠（预先在干燥器内干燥）1.4000 g，置于烧杯内，加水溶解后，转移此溶液于1000 mL容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。在4 ℃条件下可保存两周。

差减法标液使用液：*ρ*（总碳，C）=200 mg/L，*ρ*（无机碳，C）=100 mg/L用单标线移液管分别吸取25.00 mL有机碳标准贮备液和无机碳标准贮备液于100 mL容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。在4℃条件下可保存两周。

* 1. 仪器设备

非分散红外吸收TOC分析仪。

全自动翻转式振荡器：转速为30 ± 2 r/min的翻转式装置。

提取瓶：2 L具旋盖和内盖的广口瓶，由不能浸出或吸附所含成分的惰性材料（玻璃或聚乙烯等）制成。

天平：最大量程不小于110 g，精度不低于 ± 0.01 g。

针头式过滤器：孔径0.22 μm，材质聚四氟乙烯。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

称取100.00±1.00 g样品（F.5.1）。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定
			1. 将试料（F.6.1）置于2L提取瓶（F.4.3）中，用量筒量取1000 mL纯水加入到提取瓶中，盖紧内盖，拧紧瓶盖后垂直固定在全自动翻转式振荡器（F.4.2）上。
			2. 将振荡频次设置为30 r/min，时间设置为18 ± 0.5 h，启动全自动翻转式振荡器（F.4.2）。
			3. 待振荡完毕后，将浸提瓶取下，将试样摇匀，用慢速定量滤纸过滤，弃去初滤液，得到的滤液为待测液B；
			4. 用塑料注射器吸取待测液B（F.6.4.3），接上针头式过滤器（F.4.5）后挤压过滤，得到清液。

准确移取一定体积的清液（F.6.4.4）于一定体积的容量瓶中，酸化至pH ≤ 2，定容至刻度线（若试样中碳酸盐较多可预先超声后再定容），经曝气除去无机碳后导入高温氧化炉，用差减法测定TOC，记录其相应的浓度。

* + 1. 工作曲线绘制

按TOC分析仪说明书设定条件参数进行调试。

在一组七个100 mL容量瓶中，分别加入0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、100.00mL差减法标准使用液（F.3.7），用水稀释至标线，混匀。配制成总碳浓度为0mg/L、4.0mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L、40.0mg/L、80.0mg/L、200.0mg/L和无机碳浓度为0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L、40.0mg/L、100.0mg/L的标准系列溶液。按照TOC仪器说明书绘制标准曲线（也可用固定浓度校准法绘制工作曲线）。

* 1. 分析结果的计算

水浸出性TOC的含量以其质量分数*w水浸出性TOC*计，按式（F.1）计算：

 $w\_{（水浸出性TOC）}=\frac{\left(ρ-ρ\_{0}\right)⋅V\_{1}⋅V\_{3}×10^{-6}}{m⋅V\_{2}}×100\%$ (F.1)

式中：

*ρ* ——试液中TOC的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ0* ——空白试液中TOC的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V1* ——用于浸提的纯水的体积，单位为毫升（mL）；

*V2* ——所移取的清液体积，单位为毫升（mL）；

*V3* ——清液定容的体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）。

结果保留至小数点后四位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中干燥失重含量的测定
干燥失重法
	1. 概要

本附录适用于黑粉中干燥失重含量的测定。

* 1. 原理

试料在特定温度下干燥至恒重所失去的物质的重量，其与干燥前物料重量之比称为干燥失重。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

* 1. 仪器设备

天平：感量0.0001 g。

电热恒温干燥箱：工作温度为105 ℃。

干燥器

称量瓶：直径75 mm，高度35 mm。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.250 mm。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

称取10.0000±0.1000 g样品（G.5.1）。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定
			1. 将试样平铺于已在105 ℃下恒重的称量瓶（G.4.4）中，盖紧盖子称量后，打开盖子，瓶盖斜盖在称量瓶（G.4.4）上。
			2. 将装有试料的称量瓶（G.4.4）放入105 ℃电热恒温干燥箱（G.4.3）中，加热干燥1 h，取出，盖紧盖子，放入干燥器内冷却0.5 h后取出称量。然后再次放入105 ℃电热恒温干燥箱（G.4.2）中干燥0.5 h，取出，盖紧盖子，放入干燥器内冷却0.5 h后再取出称量。如此重复，至前后两次质量差不超过5 mg即为恒重。
	1. 分析结果的计算

试样干燥失重以质量分数计，按式（G.1）计算：

 $w=\frac{m\_{2}-m\_{1}}{m\_{1}-m\_{0}}×100\%$ (G.1)

式中：

$m\_{0}$——干燥称量瓶的质量，单位为克（g）；

$m\_{1}$——称量瓶和试样的总质量，单位为克（g）；

$m\_{2}$——称量瓶和干燥后试样的总质量，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。当质量分数小于0.10%时，计算结果表示至小数点后三位。当质量分数小于0.010%时，计算结果表示至小数点后四位。按GB/T 8170的规定进行修约。

1. （规范性）
黑粉中粒度的测定
筛分称重法
	1. 概要

本附录适用于黑粉中粒度的测定。测定范围为≥0.01%。

* 1. 原理

称取一定重量的试料，在一定条件下用60目孔径的筛子筛分，称量筛上物重量，计算其与试料总重量的比值。

* 1. 仪器设备

天平：感量0.01 g，量程不小于60 g。

天平：感量0.001 g，量程不小于60 g。

试验筛：60 目，直径20 cm ~ 30 cm，配套接料底盘及盖子。

* 1. 样品

测试样品预先按供需双方协商的条件进行烘干后称取。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

称取50.00 g样品（H.4.1），精确至0.01 g。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 测定
			1. 用天平（H.3.1）准确称取试样（H.5.1）于试样筛（H.3.3）中，盖上盖子，以1 cm～10 cm的振幅、100 r/m～1500 r/m的频率振荡5 min，静置1 min后将接料底盘中的物料全部清出。继续振荡1 min，静置1 min后将接料底盘中的物料全部清出，用天平（H.3.2）称量，如遇团聚现象，可用羊毛刷子反复轻刷，如此重复，直至物料质量小于0.01 g。整个过程禁止挤压试样使其通过筛网。
			2. 将筛上物收集，用天平（H.3.2）称量，记录其质量。
	1. 分析结果的计算

试样筛分称重以质量分数计，按式（H.1）计算：

 $w=\frac{m\_{1}}{m\_{0}}×100\%$ (H.1)

式中：

$m\_{0}$——试样的总质量，单位为克（g）；

$m\_{1}$——60目筛上物的质量，单位为克（g）；

结果保留至小数点后一位。当质量分数小于0.10%时，计算结果表示至小数点后两位。按GB/T 8170的规定进行修约。

