

ICS 71.080.99

CCS G 17

C I E S C

中国化工学会团体标准

T/CIESC 0042—2022

工业用硫酸乙烯酯

Ethylene sulfate for industrial use

2022-09-21 发布

2022-10-21 实施

中国化工学会 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。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：胜华新材料集团股份有限公司、深圳市研一新材料有限责任公司、江苏华盛锂电材料股份有限公司、湖州昆仑亿恩科电池材料有限公司、营口昌成新材料科技有限公司、广州天赐高新材料股份有限公司、河北圣泰材料股份有限公司、河南省法恩莱特新能源科技有限公司、山东永浩新材料科技有限公司、福建邵武创鑫新材料有限公司、山东亘元生物科技有限公司、苏州祺添新材料有限公司、江苏华一新能源科技股份有限公司、江苏三月科技股份有限公司、中国化工情报信息协会、中质标研（北京）标准化服务中心。

本文件主要起草人：郭建军、吕蕾、闫华成、谷洪闪、张强、刘翠、吴永杨、李斌、史锴、杨志勇、赵亚娟、郭营军、吕亮、邵俊华、孔东波、梅银平、张茜、王亚洲、吴茂祥、肖五三、刘超、王莉、云光、范伟贞、刘念滔、艾玉玲、傅人俊、王小龙、管晓东、石宇、姜雪松、付登、刘宇、张长安、张劲松、姚建国、蒋春怡、姚立学、胡海燕。

中国化工学会

IESC

工业用硫酸乙烯酯

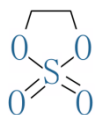
警示——本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了工业用硫酸乙烯酯的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。本文件适用于亚硫酸乙烯酯氧化法生产的工业用硫酸乙烯酯产品。主要用作锂离子电池电解液的添加剂。

化学式： $C_2H_4O_4S$

结构简式：



相对分子质量：124.12（按 2018 年国际相对原子质量）

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 包装储运图示标志
- GB/T 3143 液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位—铂-钴色号）
- GB/T 6324.8 有机化工产品试验方法 第 8 部分：液体产品水分测定 卡尔·费休库仑电量法
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- 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和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 19282-2014 六氟磷酸锂分析方法
- HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的配备 第 2 部分：杂质标准溶液的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

工业用硫酸乙烯酯的技术要求见表 1。

表 1 工业用硫酸乙烯酯的技术要求

项 目	指 标
外观	白色粉末或晶体
硫酸乙烯酯, w/%	≥ 99.50
水分/(mg/kg)	≤ 150
酸度(以 HF 计)/(mg/kg)	≤ 150
硫酸根(以 SO_4^{2-} 计)/(mg/kg)	≤ 150
氯离子(以 Cl^- 计)/(mg/kg)	≤ 10
色度(铂-钴)/号	≤ 40
铁(Fe)/(mg/kg)	≤ 5
钾(K)/(mg/kg)	≤ 5
钠(Na)/(mg/kg)	≤ 5
钙(Ca)/(mg/kg)	≤ 5
镉(Cd)/(mg/kg)	≤ 5
铬(Cr)/(mg/kg)	≤ 5
镁(Mg)/(mg/kg)	≤ 5
铜(Cu)/(mg/kg)	≤ 5
镍(Ni)/(mg/kg)	≤ 5
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 5
砷(As)/(mg/kg)	≤ 5

5 试验方法

警示——试验方法规定的一些过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.1 一般规定

本文件除另有规定,所有试剂的纯度应为分析纯,试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

5.2 外观的测定

取适量试样,放置到透明玻璃烧杯中,在通风橱中目视观察。

5.3 硫酸乙烯酯含量的测定

5.3.1 方法提要

采用气相色谱法。在选定的工作条件下,试样经汽化通过色谱柱,使其中的各组分分离,用氢火焰离子化检测器(FID)检测,采用面积归一化法定量。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 氮气:体积分数不低于 99.999%,经硅胶及分子筛干燥,净化。

5.3.2.2 氢气:体积分数不低于 99.999%,经硅胶及分子筛干燥,净化。

- 5.3.2.3 空气：经硅胶及分子筛干燥，净化。
5.3.2.4 碳酸二甲酯：含量（w/%）≥99.99%。

5.3.3 仪器和设备

- 5.3.3.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器，整机灵敏度应符合 GB/T 9722 的规定。
5.3.3.2 微量进样器。
5.3.3.3 色谱数据工作站。
5.3.3.4 烧杯：50 mL
5.3.2.5 分析天平：感量为 0.01 g

5.3.4 试验条件

推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图和各组分保留时间参见附录 A。其他能达到同等分离效果的色谱柱和色谱条件均可使用。

表 2 色谱柱及典型操作条件

项 目	参 数
色谱柱	石英毛细管柱
固定相	5%苯基-95%甲基聚硅氧烷
柱长×柱内径×液膜厚度	50 m×0.32 mm×0.52 μm
汽化室温度/℃	280
检测器温度/℃	280
柱温/℃	120 ℃，保持2 min，以10 ℃/min速率升温至250 ℃，保持5 min；
载气流量/(mL/min)	1.0
空气/(mL/min)	400
氢气/(mL/min)	40
进样量/μL	1.0
分流比	30:1

5.3.5 试验步骤

- 5.3.5.1 配制试样溶液：称取 1 g±0.05 g 试样至 50mL 烧杯中，再加入 9 g±0.05 g 的碳酸二甲酯，震荡摇匀，使试样完全溶解。
5.3.5.2 色谱仪各部分在达到上述色谱分析条件并稳定之后，即得到一条稳定的基线。
5.3.5.3 注入试样进行色谱分析，用色谱工作站记录各组分的峰面积，采用面积归一化法计算结果。

5.3.6 结果计算

工业用硫酸乙烯酯的含量 w_1 ，以%（质量分数）表示，按式(1)计算：

$$w_1 = \frac{A_1}{\sum A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_1 ——硫酸乙烯酯色谱峰的面积；

$\sum A_i$ ——试样中各组分的色谱峰面积之和（不包括溶剂峰碳酸二甲酯的面积）。

计算结果保留到小数点后两位，取两次平行测定结果的算术平均值为分析结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.05%。

5.4 水分含量的测定

提示——水分检测对环境要求较为严苛，操作者应在充满惰性气体的手套箱中进行检测，手套箱环境应满足：水分 ≤ 0.1 mg/kg，氧含量 ≤ 10 mg/kg。

5.4.1 试剂和材料

碳酸二甲酯：含量（w/%） $\geq 99.99\%$ ，水分 ≤ 20 mg/kg。

5.4.2 仪器

5.4.2.1 手套箱。

5.4.2.2 烧杯：50 mL。

5.4.2.3 分析天平：感量为0.01 g。

5.4.3 试验步骤

5.4.3.1 在手套箱中按GB/T 6324.8的规定测定碳酸二甲酯的水分，记为 G_2 。

5.4.3.2 在手套箱中称取 2.5 ± 0.05 g的试样于烧杯中，向烧杯内加入 7.5 ± 0.05 g的碳酸二甲酯，震荡摇匀，直至试样全部溶解。

5.4.3.3 溶解后的溶液按GB/T 6324.8的规定测定水分，记为 G_1 。

5.4.4 结果计算

硫酸乙烯酯水分含量 w_2 ，以mg/kg计，按式（2）计算：

$$w_2 = \frac{G_1 \times (m_1 + m_2) - G_2 \times m_2}{m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

G_1 ——溶液中的水分，单位为毫克每千克（mg/kg）；

G_2 ——碳酸二甲酯中的水分，单位为毫克每千克（mg/kg）；

m_1 ——称取试样硫酸乙烯酯的质量，单位为克（g）；

m_2 ——称取碳酸二甲酯的质量，单位为克（g）。

计算结果保留小数点后一位小数，取两次平行测定结果的算术平均值为分析结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于20%。

5.5 酸度的测定

5.5.1 方法提要

用氢氧化钠标准滴定溶液滴定硫酸乙烯酯试样中的酸，采用溴百里香酚兰指示液变色来指示滴定终点。根据消耗的氢氧化钠标准溶液的量计算试样的酸度，以氢氟酸（mg/kg）计。

5.5.2 试剂和材料

5.5.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.01$ mol/L。

5.5.2.2 溴百里香酚兰指示剂：1 g/L。

5.5.3 仪器和设备

- 5.5.3.1 手套箱。
 5.5.3.2 电位滴定仪：25 mL 滴定管。
 5.5.3.3 搅拌器：带数字显示。
 5.5.3.4 分析天平：感量为 0.01 g。
 5.5.3.5 螺口瓶：100 mL
 5.5.3.6 烧杯：100 mL
 5.5.3.7 注射器：5 mL

5.5.4 试验步骤

- 5.5.4.1 在手套箱内称量 (30.0 ± 2.0) g 试样与 (70.0 ± 2.0) g 碳酸二甲酯于 100 mL 螺口瓶内溶解，混匀。
 5.5.4.2 加入 25 mL 纯水(控制温度 0 °C 左右)于 100 mL 洁净烧杯中，调节搅拌器转速为 550 rpm，加入 3~5 滴 1 g/L 溴百里香酚兰指示剂，至冰水呈黄色，用 0.01 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定至蓝色，调节滴定仪零点。
 5.5.4.3 采用 5 mL 注射器，用减量法称取 4~5g 混合溶液 (5.5.4.1) 加入烧杯中记为 m_2 ，使其快速混溶。用氢氧化钠标准溶液快速滴定此混合溶液由黄色变成蓝色即为终点。记录下所消耗的氢氧化钠标准溶液体积 V (mL)。

5.5.5 结果计算

硫酸乙烯酯酸度 w_3 (以 HF 计)，以 mg/kg 计，按式 (3) 计算：

$$w_3 = \frac{1000 \times C \times M \times V}{m_1 \times m_2} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- C ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；
 V ——试样滴定所消耗的氢氧化钠标准溶液体积，单位为毫升 (mL)；
 M ——HF 的摩尔质量，20.00 g/mol；
 m_1 ——试样 (约 30%) /碳酸二甲酯混合溶液的质量百分比，%；
 m_2 ——所取的混合溶液质量，单位为克 (g)。

计算结果保留到小数点后两位，取两次平行测定结果的算术平均值为分析结果，两次平行测定结果绝对差值不大于 10 mg/kg。

5.6 硫酸根的测定

5.6.1 方法提要

在盐酸介质中，钡离子与硫酸根离子生成难溶的硫酸钡，当硫酸根离子含量较低时，在一定时间内硫酸钡呈悬浮体，使溶液浑浊，采用目视法判定试样与标准比对溶液的浊度获得测定的结果。

5.6.2 试剂和材料

- 5.6.2.1 硫酸盐标准溶液 [$c(\text{SO}_4^{2-})=0.1$ mg/mL]：用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准储备溶液，置于 100 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后使用。
 5.6.2.2 盐酸溶液 1+1：1 体积的浓盐酸与 1 体积的去离子水混合。
 5.6.2.3 无水乙醇。

5.6.2.4 氯化钡溶液：250 g/L。

5.6.2.5 乙醇溶液 1+1：1 体积的无水乙醇与 1 体积的去离子水混合。

5.6.3 仪器和设备

5.6.3.1 移液管：10 mL。

5.6.3.2 比色管：50 mL。

5.6.3.3 分析天平：感量为 0.01 g。

5.6.3.4 聚乙烯烧杯：100 mL。

5.6.3.5 容量瓶：100 mL。

5.6.3.6 磁力搅拌器：0-1600 rpm。

5.6.3.7 搅拌转子：C30。

5.6.4 试验步骤

5.6.4.1 标准比浊液的制备

分别移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL 硫酸根标准溶液至 50 mL 比色管中，一次加入 0.3 mL 盐酸溶液、3.0 mL 无水乙醇，摇匀后再加入 2.0 mL 氯化钡溶液，定容至 50 mL，摇匀后静置 10 min。

5.6.4.2 测定

称取 5 g 试样，精确至 0.01 g，置于已盛有 30 mL 乙醇溶液（1+1）的聚乙烯烧杯中，使用磁力搅拌器，以 1200 r/min 的转速搅拌 30 min；然后过滤至 50 mL 比色管中，加入 0.3 mL 盐酸溶液、3.0 mL 无水乙醇、摇匀后再加入 2.0 mL 氯化钡溶液，定容至 50 mL，摇匀后静置 10 min，与标准比浊液对比。找出浑浊程度和标准比浊液最接近的试样测定。

5.6.5 结果计算

硫酸根含量 w_4 ，以 mg/kg 计，按式（4）计算：

$$w_4 = \frac{A}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

A ——对应标准比浊液中硫酸根的质量，单位为毫克（mg）；

m ——硫酸乙烯酯的质量，单位为千克（kg）。

计算结果保留到小数点后一位，取两次平行测定结果的算术平均值为分析结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 1.0 mg/kg。

5.7 氯离子的测定

5.7.1 试剂和材料

5.7.1.1 硝酸溶液 1+4：1 体积的浓硝酸溶液与 4 体积的去离子水混合。

5.7.1.2 硝酸银溶液：17 g/L。

5.7.1.3 氯化物标准储备液 [$c(\text{Cl}^-)=0.1 \text{ mg/mL}$]：用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液 [1 mL 溶液含氯 (Cl^-) 1 mg]，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，置于冰箱内保存，有效期 1 个月。

5.7.1.4 氯化物标准溶液 [$c(\text{Cl}^-)=0.010 \text{ mg/mL}$]：用移液管移取 10 mL 氯化物标准储备液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液现用现配。

5.7.2 仪器和设备

- 5.7.2.1 移液管：10 mL。
- 5.7.2.2 比色管：50 mL。
- 5.7.2.3 分析天平：感量为 0.01 g。
- 5.7.2.4 聚乙烯烧杯：100 mL。
- 5.7.2.5 容量瓶：100 mL。
- 5.7.2.6 磁力搅拌器：0-1600 rpm。
- 5.7.2.7 搅拌转子：C30。

5.7.3 试验步骤

5.7.3.1 标准比浊液的制备

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氯化物标准溶液至 50 mL 比色管中，加入 1 mL 硝酸，1 mL 硝酸银溶液，稀释至 50 mL，摇匀后放置 10 min。

5.7.3.2 测定

称取 5 g 试样，精确至 0.01 g，置于已盛有 30 mL 乙醇溶液 (1+1) 的聚乙烯烧杯中使用磁力搅拌器，以 1200 r/min 的转速搅拌 30 min；然后过滤至 50 mL 比色管中，加入 1 mL 硝酸溶液 (1+4)，1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至 50 mL，摇匀后放置 10 min，找出浑浊程度和标准比浊液最接近的试样测定。

5.7.4 结果计算

氯离子含量 w_5 ，以 mg/kg 计，按式 (5) 计算：

$$w_5 = \frac{A}{M} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

A ——对应标准比浊液中氯离子的质量，单位为毫克 (mg)；

M ——硫酸乙烯酯的质量，单位为千克 (kg)。

计算结果保留到小数点后一位，取两次平行测定结果的算术平均值为分析结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.5 mg/kg。

5.8 色度的测定

将硫酸乙烯酯添加到碳酸二甲酯中，以 1:4 质量比进行溶解，采用玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶盛放试样，按照 GB/T 3143 的要求测定。

5.9 金属离子的测定

5.9.1 试剂和材料

- 5.9.1.1 硝酸溶液 (5%)：5% 体积的浓硝酸溶液与 95% 体积的去离子水混合。
- 5.9.1.2 水：电导率 (25 °C) 不大于 0.0055 mS/m 的去离子水。
- 5.9.1.3 金属混标溶液 (Fe、K、Na、Ca、Mg、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、As)：10 mg/kg。

5.9.2 仪器和设备

- 5.9.2.1 分析天平：感量为 0.01 g。
- 5.9.2.2 样品管：50 mL。
- 5.9.2.3 超声波清洗仪。
- 5.9.2.4 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

5.9.3 试样前处理

取 0.5 g 试样（精确至 0.0002 g）于样品管中，加入硝酸溶液至 25 g。超声 20 min 溶解，待测。

5.9.4 试样测定

按照 GB/T 19282-2014 中 3.3.2 进行测试。

取平行测定结果的算术平均值为分析结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 30%。

6 检验规则

6.1 出厂检验

本文件第4章要求规定的全部项目均为出厂检验项目，由生产厂的质量检验部门进行检验。

6.2 组批

产品以相同材料、同一生产工艺、同一生产批次的产品为一个组批。

6.3 采样

工业用硫酸乙烯酯按GB/T 6678中的规定确定采样单元数和采样方法。所取试样总量不少于200 g，将试样混合均匀后，分装于两个清洁、干燥的磨口瓶中，粘贴标签并注明：产品名称、采样日期、批号、采样人姓名等。一瓶供分析检验用，另一瓶保存备查。

6.4 检验判定

检验结果的判定按GB/T 8170修约值比较法进行。检验结果全部符合本文件的技术要求时，则判定该批产品合格。检验结果如有任何一项指标不符合本文件的要求，则应重新采双倍量的样品进行检验。重新检验结果仍不符合本文件规定的，则整批产品应为不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

工业用硫酸乙烯酯包装容器上应有牢固的标志¹⁾，其内容包括：

- a) 产品名称；
- b) 生产厂名称、厂址；
- c) 批号或生产日期；
- d) 净含量；

1) 工业用硫酸乙烯酯安全部分内容参见附录 B。

- e) 质量等级;
- f) 本文件编号;
- g) 显著位置有GB/T 191规定的“向上”、“怕晒”标志。

7.2 包装

7.2.1 本产品使用聚丙烯材料包装，产品检验合格后，称重装桶。

7.2.2 每批出厂的产品包装内都应附有一定格式的质量证明书，内容包括：产品名称、本文件号、生产厂名称、生产日期或批号、产品质量检验结果或检验结论等。

7.3 运输

工业用硫酸乙烯酯装卸及运输时，应按箭头标志摆放稳实，防止碰撞，严禁抛掷，避免激烈震动，撞击和日晒雨淋，应避免高温。

7.4 贮存

工业用硫酸乙烯酯宜贮存在2℃~8℃的环境中，如放置冰箱贮存前应在包装桶外加套塑料袋。切忌靠近水源、火源和暖气，严格掌握先进先出原则。



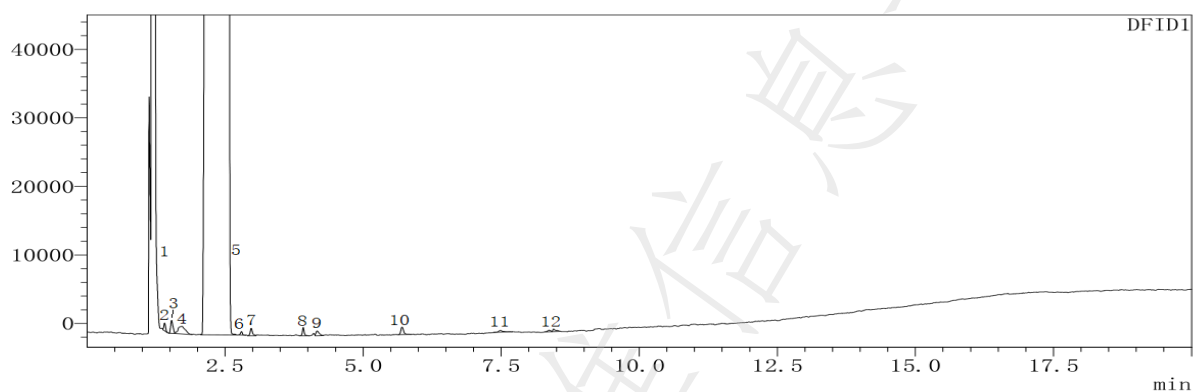
附录 A
(资料性)

硫酸乙烯酯典型色谱图和各组分保留时间

A.1 硫酸乙烯酯典型色谱图

硫酸乙烯酯典型色谱图见图 A.1。

<色谱图>
uV



标引序号说明：

1——碳酸二甲酯（溶剂）；

5——硫酸乙烯酯；

2、3、4、6、7、8、9、10、11、12——未知峰。

图 A.1 硫酸乙烯酯典型色谱图

A.2 各组分保留时间

各组分保留时间见表 A.1。

表 A.1 各组分保留时间

峰序号	组分名称	保留时间/min
1	碳酸二甲酯	1.381
2	未知峰	1.405
3	未知峰	1.531
4	未知峰	1.717
5	硫酸乙烯酯	2.549
6	未知峰	2.798
7	未知峰	2.974
8	未知峰	3.915
9	未知峰	4.167
10	未知峰	5.704
11	未知峰	7.485
12	未知峰	8.447

附录 B

(资料性)

安全

- B.1** 工业用硫酸乙烯酯闪点 78 °C，吞咽有害，会造成严重皮肤灼伤和眼损伤，可能导致皮肤过敏反应。
- B.2** 工业用硫酸乙烯酯操作处置应在具备局部通风或全面通风换气设施的场所进行，使用防爆型的通风系统和设备。操作人员应经过专门培训，严格遵守操作规程。如皮肤接触，脱去污染的衣着，用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤；若有灼伤，就医治疗；如眼睛接触，立即提起眼睑，用大量流动的清水或生理盐水冲洗至少15 min并就医；如吸入，迅速脱离现场至空气新鲜处，保持呼吸通畅，呼吸有困难时给输氧并就医。
- B.3** 若发生燃烧，应采用水雾、干粉、泡沫或二氧化碳灭火剂等灭火。
- B.4** 发生泄漏时，隔离事故现场，禁止无关人员进入。建议应急处理人员戴携气式呼吸器，穿防静电服，戴橡胶耐油手套。尽可能切断泄漏源，消除所有点火源。发生小量泄漏，尽可能将泄漏液体收集在可密闭的容器中。用沙土、活性炭或其他惰性材料吸收，并转移至安全场所，禁止冲入下水道。用防爆工具进行收集，回收或运至废物处理场所处置。

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。

中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层

邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194

网址：www.ciesc.cn