

ICS 31.030

CCS L90

T

团体标准

T/CI 236-2023

钠离子电池用电解液

Electrolyte solution used for sodium ion battery

2023-12-21发布

2023-12-21实施

中国国际科技促进会 发布

目次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
4 试验方法.....	3
5 检验规则.....	9
6 标志、包装、运输、储存.....	11
7 附录 A 硫酸根离子 SO_4^{2-} 的测定.....	12
8 附录 B K、Li、Fe、Ca、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 的测定.....	14
9 附录 C 三乙胺滴定法.....	16

全国团体标准信息平台

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这些专利的责任。

本文件由香河昆仑新能源材料股份有限公司、新亚杉杉新材料科技(衢州)有限公司提出。

本文件由中国国际科技促进会归口。

本文件起草单位：香河昆仑新能源材料股份有限公司、新亚杉杉新材料科技(衢州)有限公司、江苏海宝新能源有限公司、天津常兴储能科技有限公司、江苏传艺钠电科技有限公司、洛阳大生新能源开发有限公司、贵州航盛锂能科技有限公司、清华大学、苏州悦钠新能源科技有限公司、深圳珈钠能源科技有限公司、深圳市比亚迪锂电池有限公司、多氟多新能源科技有限公司、上海市质量监督检验技术研究院、国科联盟(北京)国际信息科学研究院。

本文件主要起草人：李新丽、朱学全、沈维新、严振华、康书文、孙春胜、黄慧聪、沈煜婷、赵庆、王杰、杨欢、张和平、周小华、杨海涛、沈智、支岩辉、禹栓成、宋飞、侯建波、金昌勇、冯旭宁、张贵萍、姚培新、曹余良、黄华英、罗传军、马伟元、刘兴福、于小芳、傅朝书。

钠离子电池用电解液

1 范围

本文件规定了钠离子电池用电解液的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和储存。

本文件适用于由电解质钠盐、溶剂等组成的钠离子电池电解液。

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的必不可少的条款。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 3143 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位—铂-钴色号)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 13690 化学品分类和危险性公示通则

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB/T 19282 六氟磷酸锂产品分析方法

GB/T 26125 电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

GB/T 26572 电子电气产品中限用物质的限量要求

GB/T 27502 电导率测量用校准溶液制备方法

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 4067 六氟磷酸锂电解液

SJ/T 11723 锂离子电池用电解液

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

4.1 外观

钠离子电池用电解液应为无沉淀、无悬浮物或无分层的液体。

4.2 技术要求

钠离子电池用电解液的技术参数应符合表1的规定。

表1 技术指标

项目	指标	备注	
色度 ^a Hazen	≤50	比色法或色度仪法	
水分 mg/kg	≤20.0	卡尔·费休测试法	
常规电解液游离酸 ^b (以 HF 计) mg/kg	≤50.0	酸碱滴定法	
含 (DTD/MMDS/TMSP/TMSB/酸酐类) ^c 等特殊 电解液游离酸 ^b (以HF计) mg/kg	≤120.0	三乙胺滴定法	
密度 (25℃) g/cm ³	标称值±0.010	密度计法	
电导率 (25℃) mS/cm	标称值±0.30	电导率仪法	
金属杂质含量 mg/kg	钾 (K)	≤3.0	ICP
	锂 (Li)	≤3.0	ICP
	铁 (Fe)	≤2.0	ICP
	钙 (Ca)	≤2.0	ICP
	铅 (Pb)	≤2.0	ICP
	铜 (Cu)	≤2.0	ICP
	锌 (Zn)	≤2.0	ICP
	镍 (Ni)	≤2.0	ICP
铬 (Cr)	≤2.0	ICP	
氯离子 (Cl ⁻) 含量 mg/kg	≤5.0	电位滴定法	
硫酸根离子 (SO ₄ ²⁻) ^d 含量 mg/kg	≤10.0	比浊法	
<p>^a 特殊组分钠离子电池用电解液的色度可由供需双方协商决定。</p> <p>^b 其他特殊组分钠离子电池用电解液的游离酸值、测试方法可由供需双方协商决定。</p> <p>^c 硫酸乙烯酯简称DTD, 甲烷二磺酸亚甲酯简称MMDS, 三(三甲基硅基)磷酸酯简称TMSP, 三(三甲基硅基)硼酸酯简称为TMSB</p> <p>^d 特殊组分钠离子电池用电解液的硫酸根值可由供需双方协商决定。</p>			

4.3 限用物质限量要求

钠离子电池用电解液中限用物质的限量要求应符合GB/T 26572的规定。

5 试验方法

5.1 一般规定

5.1.1 本标准所用试剂在没有注明其他要求时，应为分析纯试剂。

5.1.2 本标准所用水在没有注明其他要求时，应符合或优于GB/T 6682-2008 中三级水的要求。

5.1.3 试验环境

若无特殊要求，试验环境应满足以下条件：

- a) 温度：(18~30)℃；
- b) 相对湿度：≤70%RH。

5.2 外观检查

钠离子电池用电解液外观采用目视检查。将100mL样品倒入透明的玻璃烧杯中，在日光或日光灯照射下目测，观察样品有无沉淀、悬浮物或分层。

5.3 色度的测定

钠离子电池用电解液的色度应按照GB/T 3143 的规定进行。

5.4 水分的测定

5.4.1 仪器设备

所需仪器设备如下：

- a) 库仑法卡氏水分测定仪：测量范围为10μg~200mg。
- b) 电子天平：有效位数至1mg。
- c) 手套箱：水分含量≤1mg/kg。
- d) 注射器：5mL。

5.4.2 试剂

卡尔-费休试剂(库仑法)，加入含有与试剂中组分有副反应的物质选用相关特殊库仑法卡尔-费休试剂。

5.4.3 测试步骤

5.4.3.1 取样：本试验包装桶装取样需用干燥的取样工具(取样接头、取样针管和针头、针头密封硅胶块)。瓶装小样需在手套箱内取样。

5.4.3.2 库仑法卡氏水分测定仪漂移值平衡到仪器设定值。

5.4.3.3 在电子天平上用减量法称量 $(0.8 \sim 1.2)$ g 试样 (准确至 0.001g), 试样用注射器抽取。

5.4.3.4 将抽取的试样从进样口注入滴定池, 充分搅拌 10s 后开始滴定。

5.4.3.5 滴定结束后, 输入试样质量, 记录试样中的水分含量测定结果。

5.4.3.6 每次检测应做两个平行试验, 平行试验测定值的绝对差值应 ≤ 3 mg/kg。

5.4.4 结果处理

取两次平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.5 游离酸的测定

5.5.1 电位滴定法 (仲裁法)

5.5.1.1 原理

将指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中, 在滴定过程中, 参比电极的电位保持恒定, 指示电极的电位随被测物质浓度的变化而改变。在化学计量点前后, 溶液中被测物质浓度的变化, 会引起指示电极电位的急剧变化, 指示电极电位的突跃点就是滴定终点。

5.5.1.2 仪器设备

所需仪器设备如下:

a) 电位测定仪: 灵敏度为 0.1mV。

b) pH 电极。

c) 电子天平: 有效位数至 1mg。

5.5.1.3 试剂

氢氧化钠标准滴定溶液 (浓度为 0.01mol/L):

a) 配制: 按 HG/T 3696.1 配制浓度为 0.1mol/L 的氢氧化钠标准溶液, 用移液管移取 100mL, 置于 1000mL 容量瓶中, 用无二氧化碳的水稀释至刻度, 摇匀。

b) 标定: 称取在 $(110 \sim 120)$ °C 的烘箱中干燥至恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾 0.396g 溶于 1000mL

水中, 摇匀。量取 50mL 上述邻苯二甲酸氢钾溶液, 在电位测定仪上用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定, 从而标定出氢氧化钠标准滴定溶液的浓度。

5.5.1.4 测试步骤

5.5.1.4.1 测试前将装有样品的塑料瓶放置在装有冰水混合物 $(0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C})$ 的烧杯中保存。

5.5.1.4.2 进行仪器自动校正。

5.5.1.4.3 在电子天平上准确称量 $(20 \sim 30)$ g 试样 (准确至 0.001g), 置于 100mL 洁净的塑料

杯中。

5.5.1.4.4 充分搅拌待测溶液, 将 pH 电极和参比电极 (或复合电极) 同时浸没在待测溶液中。

5.5.1.4.5 将氢氧化钠标准滴定溶液的标定浓度输入电位滴定仪后开始滴定，滴定时间应不超过

5min。

5.5.1.4.6 到达滴定终点时，记录消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

5.5.1.4.7 每次检测应做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应 $\leq 5\text{mg/kg}$ 。

5.5.1.5 结果处理

游离酸的含量以HF计，按照公式(1)计算。

$$C_{\text{HF}} = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{HF}}}{m} \times 1000 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

C_{HF} ——游离酸含量 (以 HF 计)， mg/kg；

C ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度， mol/L；

V ——滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积， mL；

m ——样品质量， g；

M_{HF} ——氟化氢的摩尔质量 (20.006)， g/mol。

取两次试验值的算术平均值作为检测结果。

5.5.2 冰水化学滴定法

5.5.2.1 方法提要

以冰水混合物为溶剂，溴百里酚蓝溶液作为指示剂，利用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样中总的游离酸，以氢氟酸计算。

5.5.2.2 仪器设备

所需仪器设备如下：

- a) 电子天平：有效位数至 1mg；
- b) 碱式滴定管：10mL，最小分度值为 0.01mL；
- c) 注射器：10mL；
- d) 三角瓶：250mL。

5.5.2.3 试剂和材料

所需试剂和材料如下：

a) 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) \approx 0.01\text{mol/L}$ 。按 HG/T 3696.1 配制浓度为0.1 mol/L的氢氧化钠标准溶液，用移液管移取100mL，置于1000mL 容量瓶中，用无二氧化碳的水稀释至刻度，摇匀。

b) 冰块：将水放在冰格中冷冻，得到长宽高均约为 1cm 的立方体备用。

c) 溴百里香酚蓝指示液(1g/L)：称取 0.1g 溴百里香酚蓝，溶于 50mL 乙醇(95%) 中，再用乙醇(95%) 稀释至100mL。

5.5.2.4 测试步骤

量取50mL冷冻到(0~4)℃的水于250mL三角瓶中,加入(3~4)块冰块,再加(2~3)滴溴百里香酚蓝指示液。用注射器取样,采用减量法称取约10g试样(准确读数至0.001g)加入到三角瓶中,充分摇匀。用经标定的0.01mol/L氢氧化钠标准溶液,边摇动三角瓶边滴定,直到溶液由黄色突变为蓝色即为终点,记录滴定所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积。同时做空白试验。

5.5.2.5 结果处理

游离酸的含量以HF计,按照公式(2)计算:

$$C_{HF} = \frac{C \cdot (V - V_0) \cdot M_{HF}}{m} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C_{HF} ——游离酸含量(以HF计), mg/kg;

C ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

M_{HF} ——氟化氢的摩尔质量, 20.006g/mol;

m ——试样质量, g。

5.5.3 仲裁时,游离酸含量的测定应采用电位滴定法。

5.6 密度的测定(密度计法)

5.6.1 方法原理

将样品注入密度计的U型硼硅酸盐玻璃中,U型管受到电子激发以特征频率开始振荡。特征频率可根据样品的密度而发生改变。通过特征频率的测定,可以计算出样品的密度。由于密度值随温度变化而变,样品的温度应精确测量。

5.6.2 仪器

密度计。

5.6.3 试剂

所需试剂如下:

a) 水;

b) 无水乙醇。

5.6.4 测试步骤

测试前,先吸取25℃左右的水校正仪器。校正完成后再吸取待测样品冲洗密度计的U型管(3~4)次,然后吸取待测样品,记录样品在U形管中25.0℃时的密度值。测试完成后

排出样品，先用无水乙醇清洗 U 型管 (3~4) 次，再用水清洗即可。每次检测做两个平行试验。

5.6.5 结果处理

取两个平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.7 电导率的测定

5.7.1 仪器设备

所需仪器设备如下：

- a) 电导率仪：测量范围 (0~100) mS/cm；
- b) 电导电极：电极常数与测量范围匹配；
- c) 温度计：最小分度值为0.1℃。（如仪器自配电极有温度传感器，则不需要）
- d) 恒温水浴槽

5.7.2 试剂

氯化钾(KCl) 电导率标准溶液：0.1mol/L，25℃时电导率值为12.852 mS/cm（国标），或25℃时电导率值为12.88mS/cm（国际标准）

5.7.3 测试步骤

5.7.3.1 打开电导率仪，预热 0.5h。

5.7.3.2 用氯化钾(KCl)电导率标准溶液校正仪器。

5.7.3.3 向 100mL 洁净塑料瓶中加入约 80mL 电解液，恒温水浴槽温度控制在 (25±3)℃，将电极和温度计插入电解液中，待仪器显示温度为(25.0±0.1)℃，读数稳定后即 25℃ 下电解液的电导率。

5.7.3.4 每次检测应做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应≤0.1mS/cm。

5.7.4 结果处理

取两个平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.8 氯离子(Cl⁻)含量的测定

5.8.1 仪器设备

所需仪器设备如下：

- a) 电位滴定仪，灵敏度为0.1mV；
- b) 银离子选择性电极；
- c) 电子天平：最小分度值为1mg。

5.8.2 试剂

硝酸银标准滴定溶液(浓度为0.001mol/L)：

a) 配制：用移液管移取10ml 按HG/T 3696.1 配制的硝酸银标准溶液，用乙醇定容至1000mL， 摇匀。溶液储存于棕色瓶中。

b) 标定：称取0.050g于(500~600)℃的高温炉中灼烧至恒重的基准试剂氯化钠溶于2000mL水中， 摇匀。量取50mL上述氯化钠溶液，在电位滴定仪上用硝酸银标准滴定溶液进行滴定，从而标定出硝酸银标准滴定溶液的浓度。

c) 无水乙醇：AR级

d) 硝酸：水=1：3

5.8.3 测试步骤

5.8.3.1 称取 $60\text{g}\pm 0.5\text{g}$ （准确至0.001g）试样于100mL烧杯中，加入20ml无水乙醇，再加入2ml的1：3硝酸水溶液。

5.8.3.2 选择相应方法，用0.001mol/L硝酸银乙醇标准溶液滴定，当滴定至终点时出现突跃点，根据设定条件自动停止，记录其滴定体积V。

5.8.3.3 每次检测做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应 $\leq 0.5\text{mg/kg}$ 。

5.8.4 结果处理

氯离子(Cl^-)的含量按照公式(4)进行计算：

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{Cl}^-}}{m} \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

C_{Cl^-} ——氯离子(Cl^-)含量，mg/kg；

C——硝酸银标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V——滴定消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

m——样品质量，g；

M_{Cl^-} ——氯离子(Cl^-)的摩尔质量，35.5g/mol。

取两个平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.9 硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 含量的测定

钠离子电池用电解液中硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 含量的测定应按照附录A进行。

5.10 金属杂质含量的测定

钠离子电池用电解液中K、Li、Fe、Ca、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr等金属杂质含量的测定应按照附录B 进行。

5.11 限用物质含量的测定

钠离子电池用电解液中限用物质含量的测定应按照GB/T 26125进行。

6 检验规则

6.1 检验分类

钠离子电池用电解液的检验包括鉴定检验和质量一致性检验(逐批检验、周期检验)。

6.2 鉴定检验

6.2.1 通则

在有下列情况(包括但不限于)之一时,应进行鉴定检验:

- a) 新产品定型时;
- b) 产品转厂生产时;
- c) 原辅材料、生产设备或生产工艺发生较大变动时;
- d) 停产恢复生产时;
- e) 质量一致性检验结果与鉴定检验结果有较大差异时;
- f) 质量技术监督机构提出鉴定检验要求时。

6.2.2 样本

随机抽取(400~500)mL样品,可在产品包装单元中专用取样器密闭取样抽取,也可在线密闭取样。

6.2.3 检验项目

鉴定检验项目应符合表2的规定。

表2 检验项目

检验项目	要求章条号	试验方法章条号	鉴定检验	逐批检验	周期检验
外观	3.1	4.2	●	●	
色度	3.2	4.3	●	●	
水分	3.2	4.4	●	●	
游离酸含量	3.2	4.5	●	●	
密度	3.2	4.6	●	●	
电导率	3.2	4.7	●	●	
氯离子含量	3.2	4.8	●		●
硫酸根离子含量	3.2	4.9	●		●
金属杂质含量	3.2	4.10	●		●
限用物质限量要求	3.3	4.11	●		

注: ●表示需要检验的项目。

6.2.4 合格判定

当所有鉴定检验项目检测结果都合格时，则该产品鉴定检验合格；若任一鉴定检验项目不合格，则该产品鉴定检验不合格。

6.3 质量一致性检验

6.3.1 逐批检验

6.3.1.1 组批

由相同原材料，在相同生产条件下，以相同工艺连续生产的，并同时提交检验的钠离子电池用电解液组成一个检验批。

6.3.1.2 抽样

当每批包装单元数量少于3桶时，全部抽取；当每批包装单元数量大于或等于3桶时，则抽取3桶。原则上抽取每批的第一桶、中间一桶（奇数桶 $n+1/2$ 、偶数桶 $n/2$ ）、最后一桶。

取样前，先用高纯氮气或氩气将取样管道吹扫2min，然后用快速接头与待测产品包装桶的出液口相连，打开阀门，先放出（150~200）mL待测产品（清洗管道），然后再用待测产品润洗取样瓶（2~3）次，之后开始取样。当取样桶数为3桶时，每桶取样量为（150~200）mL；当取样桶数为2桶时，每桶取样量为（200~250）mL；当取样桶数为1桶时，每桶取样量为（400~500）mL。

取样结束后，立即旋紧瓶盖。将所取样品等量混合即为批样品。将批样品一分为二，标明：产品牌号、批号、采样日期和采样者姓名，一份作为检测用，另一份作为留样密封保存。

上述操作需在水分 $\leq 1\text{mg/kg}$ 的环境中进行。

6.3.1.3 检验项目

逐批检验项目包括外观、色度、密度、水分、电导率和游离酸含量，如表2所示。

6.3.1.4 合格判定

当所有逐批检验项目合格时，则该批产品合格；若任一项逐批检验项目不合格，则该批产品不合格。

6.3.2 周期检验

6.3.2.1 抽样

随机抽取（400~500）mL样品，可在产品包装单元中抽取，也可在线密闭取样。

6.3.2.2 检验项目

周期检验项目包括氯离子含量、硫酸根离子含量和金属杂质含量，如表2所示。检验周期为1月或根据与客户签定的技术协议进行。

6.3.2.3 合格判定

当所有周期检验项目检测结果都合格时，则周期检验合格；若任一周期检验项目不合格，则周期检验不合格。

6.3.2.4 不合格处理

若周期检验不合格，供方应立即停止该周期内生产产品的交付，并查清该周期检验项目不合格的原因。根据不合格原因，采取适当措施对该周期内生产的产品进行整改，并重新提交检验，检验合格后方可进行产品交付。

对于已经交付的产品，供方应通知需方周期检验不合格项，由供需双方协商解决。

7 标志、包装、运输、储存

7.1 标志

产品包装上应有牢固清晰的标志，标明生产企业名称、地址、产品名称、牌号、净重、批号、注意事项等，同时应符合GB 15258《化学品安全标签编写规定》的要求。

每批产品都应附有合格证或质量证明书，内容包括：生产厂名、产品名称、牌号、净重、批号、生产日期、保质期等。

7.2 包装

钠离子电池用电解液应用不锈钢桶(带快速接头)包装，充入(0.015~0.025 0.03~0.07)Mpa的高纯氮气或氩气作为保护。

7.3 运输

产品运输时应轻装轻卸，避免日晒、雨淋，防止包装破损，在按照GB 13690及相应标准归类为危险 化学品时应符合《危险化学品安全管理条例》和其他相关规定。

7.4 储存

钠离子电池用电解液应储存于密封良好的高纯氮气或氩气保护容器内，存放于阴凉、通风、干燥的仓库，储存温度为(0~30)℃(含特殊组份除外)之间，避免阳光直射。远离火源、热源。保质期为6个月(自生产日期开始，含特殊组份除外)。含特殊添加剂如DTD/MMDS/TMSP/TMSB等特殊电解液需要低温 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 储存，保质期为3个月。

附 录 A
(规范性附录)
硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 的测定

A.1 范围

本附录规定了测定钠离子电池用电解液中硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 含量的方法。

本附录适用于钠离子电池用电解液中硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 含量的测定。

A.2 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，采用目视法判定溶液与标准比对溶液的浊度获得测定结果。

A.3 仪器设备

所需仪器设备如下：

- a) 比色管：50mL；
- b) 电子天平：有效位数至1mg。

A.4 试剂

所需试剂如下：

- a) 乙醇水溶液： $m_{\text{乙醇}} : m_{\text{水}} = 1 : 2$ ；
- b) 氯化钡水溶液：0.5mol/L，(pH=1，盐酸体系)；
- c) 浓盐酸；
- d) 硫酸根离子标准溶液：100ug/g。

A.5 分析步骤

A.5.1 配制含 $50 \mu\text{g SO}_4^{2-}$ 比对液：精确称取0.5g硫酸根离子标准溶液，加入乙醇水溶液至25mL，混匀，加入5mL 0.5mol/L氯化钡水溶液，混匀，再补加乙醇水溶液至50mL，混匀，反应10 min。

A.5.2 配制含 $100 \mu\text{g SO}_4^{2-}$ 比对液：精确称取1.0g硫酸根离子标准溶液，其他操作与A.5.1步骤一样。

A.5.3 配制含 $150 \mu\text{g SO}_4^{2-}$ 比对液：精确称取1.5g硫酸根离子标准溶液，其他操作与A.5.1步骤一样。

A.5.4 精确称取 $10\text{g} \pm 0.5\text{g}$ 的电解液(精确读数至0.001g)，加入乙醇水溶液至25mL，混匀，加入5mL 0.5mol/L氯化钡水溶液，混匀，再补加乙醇水溶液至50mL，混匀，反应10min后与标准值比较，找出浑浊程度和标准最接近的，根据硫酸根离子的绝对量和样品的质量进行计算。

A.6 结果计算

按照公式(A1) 计算 SO_4^{2-} 含量:

$$X = \frac{A}{m} \dots\dots\dots (A1)$$

式中:

X —— 电解液中的 SO_4^{2-} 含量, $\mu\text{g/g}$;

A —— 对应标准溶液中 SO_4^{2-} 的质量, μg ;

m —— 电解液的质量, g 。

附录 B (规范性附录)

K、Li、Fe、Ca、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

B.1 范围

本附录规定了利用电感耦合等离子体发射光谱法测定钠离子电池用电解液中K、Li、Fe、Ca、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr含量的方法。

本附录适用于钠离子电池用电解液中K、Li、Fe、Ca、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr含量的测定，推荐测定元素的浓度范围为0.01mg/kg~10mg/kg。

B.2 方法提要

样品由载气(氩气)引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶的形式进入等离子体中，在高温和惰性气体氛围中，其中被激发的原子、离子释放出很强的特征电磁辐射，根据不同元素具有不同的辐射谱线和辐射谱线的强弱与元素浓度呈正比的关系进行定量。

B.3 仪器设备

所需仪器设备如下：

- a) 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)：配置一整套耐氢氟酸的进样体系；
- b) 电子天平：有效位数至1mg；
- c) 实验用塑料瓶：材质耐氢氟酸腐蚀。
- d) 消解仪配套消解管(聚四氟乙烯材质)

B.4 试剂

所需试剂如下：

- a) 去离子水：电阻率 $>18.0\text{M}\Omega$
- b) 气体：液氩，纯度不低于99.999%；净化压缩空气或其他仪器要求的气体；
- c) 多元素混合标准溶液：K、Li、Fe、Ca、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr的浓度为100mg/kg，也可以使用其他浓度的标准溶液；
- d) 硝酸：UPS级；

B.5 分析步骤

B.5.1 样品制备

B.5.1.1 往清洗过的消解罐内加3.0g(精确到0.001g)左右样品，再加入5ml硝酸(69-70%浓度)。

B.5.1.2 同时加入3.0g(精确到0.001g)左右超纯水，再加入5ml硝酸(69-70%浓度)做空白。

B.5.1.3 把消解罐编号并拧上盖帽放入消解仪，程序升温(120-150℃，视样品性质适当调整消解温度)消解方法进行消解测试。消解剩余2-3ml时完成消解，分别倒出溶液，用5%硝酸溶液稀释到30g待测。

注：样品的稀释倍数可根据样品中待测元素的含量做适当调整。

B.5.2 工作曲线系列标准溶液制备

工作曲线系列标准溶液的浓度依次为0mg/kg、0.1mg/kg、0.2mg/kg、0.3mg/kg和0.6mg/kg。各梯次浓度准确取（精确到0.001g）多元素混合标准溶液分别加入5个洁净的塑料瓶中，用5%硝酸溶液稀释到100g（精确到0.001g），盖盖摇匀。

注：工作曲线系列标准溶液的浓度范围和绘制工作曲线的点数可根据各仪器的状况和样品中待测元素含量做适当调整，绘制工作曲线的点数通常为(3~5)个。

B.5.3 仪器分析

B.5.3.1 根据仪器要求，选定待测元素的特征谱线波长(见表B.1)，选择标准曲线法。

B.5.3.2 在仪器正常工作条件下依次测试工作曲线系列标准溶液，以特征谱线强度为纵坐标，以浓度为横坐标，绘制标准工作曲线（线性相关系数不低于0.995）。

B.5.3.3 在同样的条件下测试样品溶液和空白溶液。

表B.1 各元素特征谱线波长

元素	波长 nm
钾 (K)	766.491
锂 (Li)	670.783
铁 (Fe)	238.204
钙 (Ca)	396.847
铅 (Pb)	283.305
铜 (Cu)	327.393
锌 (Zn)	213.860
镍 (Ni)	231.604
铬 (Cr)	283.563

B.5.4 结果计算

样品中各金属元素含量按公式(B1) 计算：

$$C = \frac{(S_1 - S_0)f}{k} \dots\dots\dots (B1)$$

式中：

C ——样品中待测元素的含量， mg/kg；

S_1 ——样品中待测元素的强度；

S_0 ——空白溶液中待测元素的强度；

f ——样品的稀释倍数；

k ——待测元素工作曲线的斜率。

附录 C (规范性附录)

三乙胺滴定法

C.1 范围

电解液含有特殊添加剂（DTD/MMDS/TMSP/TMSB/酸酐等）的酸度

C.2 方法提要

电解液中的HF与滴定剂中三乙胺反应生成三乙胺氢氟酸盐

C.3 仪器设备

所需设备如下

- a) 手套箱：水氧含量<10ppm；
- b) 滴定管：10ml
- c) 烧杯：100ml
- d) 电子天平：有效位数至10mg

C.4 试剂

所需试剂如下

- a) 三乙胺/乙腈标准溶液：c三乙胺 \approx 0.05mol/L（水分<10 ppm）
- b) 甲基红试剂：0.1g/100ml（乙腈溶解）
- c) 盐酸标准溶液：0.02mol/L
- d) 分子筛：5A或3A
- e) 乙腈：水分<10ppm

C.5 分析步骤

C.5.1 滴定剂标定（在手套箱中）

C.5.1.1 在手套箱中取2.5g三乙胺溶于500ml乙腈中，其中三乙胺与乙腈已在手套箱中用活化（活化时间为：在马弗炉中550度烘烤1小时）好的5A或3A分子筛吸水12小时（水分<10ppm）；

C.5.1.2 移取10ml 0.02mol/L的盐酸溶液于锥形瓶中，加30ml乙腈混合均匀，加入1-2滴甲基C.4.1.3用三乙胺溶液滴定至红色完全消失（溶液变为亮黄色）；

C.5.1.3 三乙胺浓度计算

$$C_{\text{三乙胺}} = C_{\text{HCL}} * V_{\text{HCL}} / V_{\text{三乙胺}} \quad \text{-----} \quad \text{(C1)}$$

式中

$C_{\text{三乙胺}}$ 三乙胺摩尔浓度 mol/L

C_{HCL} HCL摩尔浓度 mol/L

V_{HCL} HCL体积 ml

$V_{\text{三乙胺}}$ 滴定消耗三乙胺的体积 ml

C.5.2 酸值测试（在手套箱中）

C.5.2.1 在干燥的烧杯中加入20-30g（精确到0.01g）样品，加入甲基红/乙腈指示剂2滴，用三乙胺/乙腈标准溶液滴定至红色完全消失（溶液变为亮黄色），记下滴定的体积V（测试结果以HF计）

C.5.2.2 结果计算：

$$x = C * V1 * M * 1000 / m \quad \text{-----} \quad \text{(C2)}$$

X: 测试结果 (mg/kg)

C: 三乙胺摩尔浓度 mol/L

V1: 加入样品滴定体积 ml

M: HF摩尔质量 20.006g/mol

m: 样品质量 g

C.5.3 使用试剂的注意事项

- a) 含特殊添加剂的电解液滴定酸值的注意事项：
- b) 必须控制相关溶液的水分含量（使用分子筛除去乙腈、三乙胺溶液等的水分）；
- c) 使用的器具必须是在120℃，进行了烘干