

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

六氟磷酸钠电解液

Cell liquor of Sodium Hexafluorophosphate

征求意见稿

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。

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： 。

六氟磷酸钠电解液

警告：本试验方法中试样和使用的部分试剂具有易燃性、毒性或腐蚀性，应在通风橱中小心谨慎操作！如溅到眼睛或皮肤上应立即用水冲洗15 min以上，并立即治疗。使用易燃品时，严禁使用明火加热。

1 范围

本文件规定了六氟磷酸钠电解液的技术要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输和贮存。

本文件适用于不同溶剂体系含六氟磷酸钠的电解液。

注：该电解液应用于钠离子电池，不适用于钠离子超级电容器。

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 605—2006 化学试剂色度测定通用方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示方法和判定

GB/T 19282—2014 六氟磷酸锂产品分析方法

GB/T 36384 无机化工产品中汞的测定 原子荧光光谱法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

4.1 外观：透明液体。

4.2 六氟磷酸钠电解液按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表 1

| 项 目 | 指 标 |
|--|----------------------------|
| 硫酸盐（以 SO_4 计）/（mg/kg） | ≤ 10 |
| 氯化物（以 Cl 计）/（mg/kg） | ≤ 5 |
| 铝（Al）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 砷（As）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 镉（Cd）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 铬（Cr）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 铜（Cu）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 铁（Fe）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 钾（K）/（mg/kg） | ≤ 5 |
| 锂（Li）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 镁（Mg）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 镍（Ni）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 铅（Pb）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 钙（Ca）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 锌（Zn）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 汞（Hg）/（mg/kg） | ≤ 2 |
| 色度/黑曾 | ≤ 100 |
| 密度（20℃）/（g/cm ³ ） | —— ^a ± 0.01 |
| 电导率（25℃）/（ms/cm） | —— ^b ± 0.5 |
| 水分 w/% | ≤ 0.0020 |
| 游离酸（以 HF 计）w/% | ≤ 0.0100 |
| ^a , ^b , 由供需双方协商确定。 | |

5 试验方法

5.1 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.2 外观检验

在通风橱内，用目视法判定外观。

5.3 硫酸盐含量的测定

5.3.1 原理

在盐酸介质中，钡离子与硫酸根离子生成难溶的硫酸钡，采取目视法判定试样溶液与标准比对溶液的浊度获得测定结果。

5.3.2 试剂或材料

5.3.2.1 无水乙醇。

5.3.2.2 盐酸溶液：2+1。

5.3.2.3 氯化钡溶液：10 g/L。

5.3.2.4 硫酸盐标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（ SO_4 ）10 μg 。用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

5.3.3 试验步骤

5.3.3.1 标准比对溶液的制备：在一系列 50 mL 比色管中分别移入 0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL 硫酸盐标准溶液，分别依次加入 0.3 mL 盐酸溶液、3 mL 无水乙醇，用水稀释至 25 mL，摇匀后再分别移入 2 mL 氯化钡溶液，摇匀后放置 1 h，与试样溶液比对。

5.3.3.2 试样溶液的制备：在通风橱中，称取约 2 g 试样，精确至 0.01 g，然后按照 5.3.3.1 中“依次加入 0.3 mL……”至“……摇匀后放置 1 h”进行操作，并与同时制备的标准比对溶液进行目视比浊。

5.3.3.3 判定：试样溶液所呈浊度不应大于含 1.50 mL 硫酸盐标准溶液的标准比对溶液。

5.4 氯化物含量的测定

5.4.1 原理

试样溶解后，在硝酸介质中加入硝酸银，与氯离子生成白色的氯化银悬浊液，与标准进行比浊。

5.4.2 试剂或材料

5.4.2.1 硝酸溶液：1+2。

5.4.2.2 硝酸银溶液：17 g/L。

5.4.2.3 氯化物标准溶液：1 mL 溶液含氯化物（Cl）10 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后用移液管移取 10 mL，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

5.4.3 试验步骤

5.4.3.1 标准比浊溶液的配制：在一系列 50 mL 比色管中，分别加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 氯化物标准溶液，用水稀释至约 20 mL，加入 5 mL 硝酸溶液，1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至 25 mL，摇匀后放置 15 min，与试样溶液比对。

5.4.3.2 试样溶液的制备：在手套箱中称取约 4 g 试样，精确至 0.01 g，取出后置于已盛有 15 mL 水的 50 mL 比色管中，加入 5 mL 硝酸溶液，1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至 25 mL，摇匀后放置 15 min，用目视比浊法测定，所呈浊度与标准比浊溶液进行比较。

5.4.3.3 判定：试样溶液所呈浊度所呈浊度不应大于含 0.50 mL 氯化物标准溶液的标准比浊溶液。

5.5 阴离子含量的测定（仲裁法）

5.5.1 原理

试样经稀释，氯离子和硫酸根离子通过色谱柱分离，用电导检测器进行检测，以外标法计算出被测阴离子的含量。

5.5.2 试剂或材料

5.5.2.1 水：电导率（25℃）不大于 0.005 5 mS/m 的去离子水。

5.5.2.2 冰水：在水中加入适量冰块，待水温 $\leq 4^{\circ}\text{C}$ 时使用。

5.5.2.3 再生液：根据所用抑制器及其使用方式，参考抑制器使用说明书，选择适合的再生液。

5.5.2.4 氯化物标准使用溶液：1 mL 溶液含氯化物（Cl）1.0 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后用移液管移取 1 mL 置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。现配现用。

5.5.2.5 硫酸盐标准使用溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（ SO_4 ）1.0 μg 。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后用移液管移取 1 mL 置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。现配现用。

5.5.3 仪器设备

5.5.3.1 离子色谱仪：具有耐氟化物腐蚀的分析系统。

5.5.3.1.1 色谱柱：被检测阴离子的分离度 $R \geq 1.5$ 。

5.5.3.1.2 滤膜： $\leq 0.45 \mu\text{m}$ 。

5.5.3.1.3 检测器：电导检测器，若能确认有同样功能的其它检测器也可使用。

5.5.3.2 容量瓶：聚乙烯或其他耐腐材质，容积为 100 mL。

5.5.4 试验步骤

5.5.4.1 工作曲线溶液的制备

用适宜的移液管按表2的规定分别移取各标准使用溶液置于4个100 mL容量瓶中，用水至刻度，摇

匀。

表2 阴离子标准溶液移取量及工作曲线浓度范围

| 容量瓶编号 | 移取阴离子标准溶液的体积/mL | | | |
|-----------|------------------------------|------|-------|-------|
| 标准溶液名称 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 硫酸盐标准使用溶液 | 3.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 |
| 氯化物标准使用溶液 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 |
| 工作曲线名称 | 工作曲线浓度范围/($\mu\text{g/L}$) | | | |
| 硫酸盐 | 30 | 50 | 100 | 200 |
| 氯化物 | 5 | 10 | 50 | 100 |

5.5.4.2 试验溶液的制备

在手套箱中称取约 1 g 试样，精确至 0.001 g，置于 100 mL (V) 容量瓶中，从手套箱取出后，迅速加入约 20 mL 冰水，快速摇动至试样溶解。静置，待溶液温度升至室温后，用水稀释至刻度，摇匀。

5.5.4.3 测定

将离子色谱仪调整至最佳工作状态（推荐的操作条件参见附录A），按仪器操作程序将工作曲线溶液和试验溶液等体积依次进样测定。以工作曲线溶液中被测阴离子浓度为横坐标，对应的峰面积为纵坐标绘制工作曲线。根据所测试验溶液的峰面积，在工作曲线上查得各阴离子的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。

5.5.5 结果计算

阴离子含量的质量分数以 w_1 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{\rho_x V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_x ——从工作曲线上查得的试验溶液中各阴离子的浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V ——制备试验溶液定容体积的数值，单位为毫升（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与算术平均值之比不大于 10 %。

5.6 阳离子含量的测定

5.6.1 原理

在具有耐氟化物腐蚀进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）上采用工作曲线法测定试样中的各阳离子含量。

5.6.2 试剂或材料

5.6.2.1 碳酸甲乙酯-无水乙醇溶液：将电子级碳酸甲乙酯、无水乙醇和水按照体积比 1 : 4 : 5 均匀互溶。

5.6.2.2 混合标准溶液：1 mL 溶液含杂质元素 0.010 mg。将市售或按 HG/T 3696.2 配制的各杂质元素标准贮备溶液（Al、As、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Ni、Pb、Ca、Zn）用碳酸甲乙酯-无水乙醇溶液准确稀释进行配制。

5.6.3 仪器设备

5.6.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）：配有耐氟化物腐蚀的进样系统。

5.6.3.2 容量瓶：聚乙烯或其他耐腐材质，容积为 100 mL。每次使用前用硝酸溶液（10%）浸泡并洗净。

5.6.3.3 移液枪及枪头：100 μL～1 000 μL。

5.6.4 试验步骤

5.6.4.1 试样溶液的制备

在手套箱中称取 2 g 试样，精确至 0.002 g，从手套箱中取出后置于 50 mL（V）容量瓶中，加入碳酸甲乙酯-无水乙醇溶液稀释至刻度，摇匀。

5.6.4.2 工作曲线溶液的制备

准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.60 mL、1.00 mL 的混合标准溶液分别置于 50 mL（V）容量瓶中，用碳酸甲乙酯-无水乙醇溶液稀释至刻度，摇匀。

按电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）操作规程打开仪器，待仪器处于稳定状态后，以碳酸甲乙酯-无水乙醇溶液为空白，对工作曲线溶液进行测定，以被测各阳离子质量浓度为横坐标，对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。

5.6.4.3 测定

同样仪器条件下测定试样溶液中各阳离子的响应值，在标准曲线上查出试样溶液中被测阳离子的质量浓度（μg/L）。

5.6.5 试验数据处理

阳离子含量以质量分数 w_2 计，数值以 mg/kg 表示，按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{\rho_x V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_x ——由工作曲线上查得的所取试验溶液中各被测阳离子浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

V ——制备试样溶液定容体积的数值，单位为毫升（mL）；

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与算术平均值之比不大于 30%。

5.7 汞含量的测定

称取约1.0 g试样，精确至0.002 g，按GB/T 36384规定的方法进行测定。

5.8 色度

5.8.1 比色仪法（仲裁法）

5.8.1.1 仪器设备

自动比色仪：测定波长范围420 nm～720 nm，步进10 nm。

5.8.1.2 试验步骤

将样品导入光程为50 mm的比色皿中，倒入体积为比色皿容积的约三分之二处，用镜头纸将比色皿外擦净，将比色皿放入比色仪中，盖上机盖后进行测定，读取测定出的铂-钴数据。

5.8.2 铂-钴标准溶液比色法

5.8.2.1 原理

按一定的比例将氯铂酸钾、氯化钴和盐酸配成水溶液（铂-钴标准溶液），所得溶液的色调与待测样品的色调在多数情况下是相近的，用目视法比较样品与铂-钴标准溶液，可得出样品的色度。

5.8.2.2 试剂或材料

铂-钴标准溶液：100 黑曾。配制：移取20 mL按照GB/T 605—2006配制的500 黑曾单位铂-钴标准溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀。该溶液现用现配。

5.8.2.3 仪器设备

5.8.2.3.1 比色管：50 mL。所选用的比色管玻璃颜色和刻线高度应基本相同。

5.8.2.3.2 标准光源箱。

5.8.2.4 试验步骤

将试样注入比色管中，在标准光源箱中，沿比色管轴线方向用目测法与50 黑曾的铂-钴标准溶液比较。试样颜色不应深于铂-钴标准溶液。

5.9 密度的测定

5.9.1 密度仪法（仲裁法）

5.9.1.1 原理

采用密度仪，在20℃测定电解液的密度。

5.9.2 仪器设备

密度仪：测定范围0 g/mL～3 g/mL，精度为0.001 g/mL。

5.9.2.1 试验步骤

设定仪器测定温度为20℃，将试样注入仪器的测定池，进行测定并读取数据。

5.9.3 密度计法

5.9.3.1 原理

采用密度计法，在 20℃测定电解液的密度。

5.9.3.2 仪器设备

5.9.3.2.1 密度计。

5.9.3.2.2 恒温水浴：能控制温度为 20℃±0.5℃。

5.9.3.3 试验步骤

将约 100 mL 试样放入干燥洁净的具塞量筒后密闭，置于 20℃±0.5℃的恒温水浴中，恒温 30 min 后，打开量筒塞，缓缓插入清洁、干燥的密度计，使其自然下沉，不能与筒壁或筒底接触，保持密度计悬浮状态并且静止、无气泡冒出时，读取密度计与弯液面相切处的刻度，即为被测试样的 20℃密度(ρ)。

5.10 电导率的测定

5.10.1 原理

六氟磷酸钠电解液具有一定的导电性，其电导与溶剂、溶质配比有关，在恒温条件下，用电导仪测定电解液的电导率。

5.10.2 仪器设备

5.10.2.1 电导率仪。

5.10.2.2 恒温水浴：能控制温度为 25℃±0.5℃。

5.10.3 试验步骤

用干燥洁净的耐腐蚀样品瓶取约 100 mL 试样，密闭置于 25℃±0.5℃的恒温水浴中，不时摇动，待试样温度恒定时，用插有电极的胶塞代替样品瓶瓶盖，待温度在 25℃±0.5℃范围内时，读取数据即为被测试样的电导率。

5.11 水分的测定

5.11.1 原理

按 GB/T 19282—2014 中 3.7.1 的规定。

5.11.2 仪器设备

按 GB/T 19282—2014 中 3.7.2 的规定。

5.11.3 试验步骤

在手套箱（要求露点≤-40℃）中进行，称取 1 g 试样，然后按 GB/T 19282—2014 中 3.7.3 进行测定。

5.11.4 试验数据处理

按 GB/T 19282—2014 中 3.5.5 的规定。

5.12 游离酸含量的测定

5.12.1 原理

按 GB/T 19282—2014 中 3.9.1 的规定。

5.12.2 试剂或材料

按 GB/T 19282—2014 中 3.9.2 的规定。

5.12.3 仪器设备

按 GB/T 19282—2014 中 3.9.3 的规定。

5.12.4 试验步骤

减量法称取约 20 g 试样,精确至 0.01 g,将试样迅速倒入已盛有 100 mL 冰水混合物[50 g 冰块($d_{\max} < 2 \text{ cm}$)和 30 mL 冰水(温度 $\leq 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$)]烧杯中,加入 10 滴溴百里酚蓝指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液快速滴定至溶液呈现蓝色,即为终点,终点时溶液中应仍存有冰块。分析过程应控制在 20 s 内完成。

同时进行空白试验。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。

5.12.5 试验数据处理

按 GB/T 19282—2014 中 3.9.5 的规定。

6 检验规则

6.1 本文件采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定:

a) 要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,正常情况下每个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,必须进行型式检验:

- 更新关键设备和生产工艺;
- 主要原料有变化;
- 停产又恢复生产;
- 与上次型式检验有较大的差异;
- 合同规定。

b) 要求中规定的色度、密度、电导率、水分和游离酸为出厂检验项目,应逐批检验。

6.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件生产的六氟磷酸钠电解液或每一储罐六氟磷酸钠电解液为一批。每批产品不超过 20 t。

6.3 采样单元数按照 GB/T 6678 规定确定，采用清洁、干燥耐腐瓶密闭取样，每批产品取样量不少于 200 g。取样后立即密封。瓶上注明：产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶用铝箔纸密封包装，放在阴凉干燥处，保存时间由生产企业根据实际需要确定。

6.4 检验结果有一项不符合本文件要求时，应重新自两倍量的产品中取样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，则整批产品为不合格。

6.5 采用 GB/T 8170 规定修约值比较法判断检验结果是否符合本文件。

7 标志、标签和随行文件

7.1 六氟磷酸钠电解液产品外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、类别、净含量、批号或生产日期、保质期、本文件编号、GB 190—2009 中规定的“毒性物质”标签和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”“怕晒”标志。

7.2 每批出厂的六氟磷酸钠电解液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、类别、净含量、批号或生产日期、保质期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

8 包装、运输和贮存

8.1 六氟磷酸钠电解液应在密闭、干燥条件进行包装。产品采用符合 GB 150（所有部分）要求的不锈钢桶包装，不锈钢桶应耐压能力大于 0.6 MPa。不锈钢桶内充氮气或氩气，25℃下，气压 ≥ 20 kPa 且 ≤ 80 kPa。不锈钢桶的快接接头应无腐蚀痕迹，并加盖防护盖。每桶净重为 20 kg 或 200 kg 或根据用户要求重量进行包装。

8.2 在运输过程中应有遮盖物，避免日晒，严禁雨淋，防止包装破损。特殊产品根据产品附带说明选择适合运输条件。

8.3 保持原包装桶完好和密闭性，置于阴凉、干燥、通风良好的仓库内，禁止日光直接照射。当仓库内温度大于 35℃时应采用降温措施。特殊产品根据产品附带说明选择适合保存条件。

8.4 六氟磷酸钠电解液在符合本文件规定的包装、运输、贮存条件下，自生产之日起保质期不少于 2 个月，逾期检验合格仍可使用。

附 录 A

(资料性)

推荐的离子色谱仪操作条件

推荐的离子色谱仪操作条件见表A.1和表A.2。

表 A.1 推荐的离子色谱仪操作条件

| 项 目 | 操作条件 |
|-------------------------------|---|
| 色谱柱 | 氢氧化物选择性，可兼容梯度洗脱的高容量阴离子交换柱，如 Dionex IonPac AS20 4 mm×250 mm（带 IonPac AG20 型保护柱 4 mm×50 mm），或性能相当的离子色谱柱 |
| 抑制器 | 连续自动电解再生膜阴离子抑制器或等效抑制装置 |
| 检测器 | 电导检测器，检测池温度为 35 °C。 |
| 进样体积/ μL | 25 |
| 淋洗液流速/（mL/min） | 1.0 |
| 淋洗液 | 氢氧化钾溶液 |
| 以上试验条件应采用梯度淋洗，梯度淋洗操作条件见表 A.2。 | |

表 A.2 梯度淋洗操作条件

| 时间/min | 氢氧化钾溶液的浓度 $[c(\text{KOH})]/(\text{mmol/L})$ |
|--------|---|
| 0.0 | 12 |
| 20.0 | 12 |
| 20.1 | 60 |
| 35.0 | 60 |
| 35.1 | 12 |
| 40.0 | 12 |

参考文献

- [1] GB 150（所有部分） 压力容器
 - [2] GB 190—2009 危险货物包装标志
-