

ICS 77.120.99

CCS H 14

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX—202X

全钒液流电池用电解液化学分析方法  
第1部分：钒含量的测定  
电位滴定法

Methods for chemical analysis of electrolyte for vanadium redox  
flow battery—

Part 1: Determination of vanadium content—  
Potentiometric titration

(送审稿)

202X-XX-XX发布

202X-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。

本文件是YS/T XXXX《全钒液流电池用电解液化学分析方法》的第1部分。YS/T XXXX已经发布了以下部分:

——第1部分:钒含量的测定 电位滴定法;

——第2部分:硫酸根含量的测定 重量法。

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)提出并归口。

本文件起草单位:大连融科储能集团股份有限公司、中国科学院大连化学物理研究所、广东省科学院工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司、国合通用(青岛)测试评价有限公司、瑞士万通中国有限公司、梅特勒托利多科技(中国)有限公司、上海微谱检测科技集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、大连融科储能技术发展有限公司、攀钢集团钒钛资源股份有限公司、四川钒融储能科技有限公司、有研资源环境技术研究院(北京)有限公司。

本文件主要起草人:曾繁武、姜雪莲、李先锋、杜翠娟、刘智宁、孙佳伟、蒋佳洁、熊小斌、杨雪茹、刘斌华、袁春伟、韦春伟、李超、王良、荣涛、杨伊涵、杨鑫龙。

## 引 言

全钒氧化还原液流电池作为一种新型的大规模高效电化学储能技术，具有可快速充放电，充放电效率高、循环寿命长、自放电小、环境友好、结构简单、电池设计灵活、使用安全等优点。钒电解液作为全钒液流电池核心组成之一，被称为电池的血液。然而，目前与钒电解液产品标准GB/T 37204-2018《全钒液流电池用电解液》相配套的化学分析方法标准仍缺乏。因此，亟需建立一套针对全钒液流电池用电解液化学成分的分析方法标准，完善全钒液流电池用电解液的标准体系，以满足材料生产、应用和检测的迫切需求。

YS/T XXXX《全钒液流电池用电解液化学分析方法》由两个部分构成。

- 第1部分：钒含量的测定 电位滴定法；
- 第2部分：硫酸根含量的测定 重量法。

本文件填补了国内外在全钒液流电池用电解液中钒含量检测方法标准空白，为实现电解液中的钒含量的控制提供了基础，对于提升电解液质量控制水平具有重要的指导意义。

# 全钒液流电池用电解液化学分析方法

## 第1部分：钒含量的测定

### 电位滴定法

#### 1 范围

本文件规定了全钒液流电池用电解液中三价钒及全钒含量的测定方法。

本文件适用于全钒液流电池用电解液中三价钒及全钒含量的测定。三价钒含量测定范围：大于0.200 mol/L；全钒含量测定范围：大于0.200 mol/L。

#### 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 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

#### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

#### 4 原理

试料在磷酸介质条件下，采用电位滴定仪，以高锰酸钾标准滴定溶液滴定至不同的电位突跃点对应消耗的高锰酸钾标准滴定溶液体积计算三价钒和全钒的含量。根据第一个电位突跃点对应消耗的高锰酸钾标准溶液体积计算三价钒的含量，根据第一个至第二个电位突跃点间对应消耗的高锰酸钾标准溶液体积计算全钒的含量。

#### 5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 磷酸（ $\rho=1.69$  g/mL）。

5.3 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(\text{KMnO}_4) \approx 0.03$  mol/L]

5.3.1 配制：称取13.0 g高锰酸钾于5 L烧杯中，加水至3 L，加热至沸腾并保持微沸1 h，冷却到室温，再补水至3 L。于暗处放置两周后，采用在同样浓度的高锰酸钾溶液中缓缓煮沸5 min的砂芯漏斗过滤。滤液于棕色试剂瓶中置于暗处常温保存。

5.3.2 标定：准确称取0.08 g（精确至0.00001 g）于105℃~110℃烘箱中干燥至恒重的草酸钠基准试剂于250 mL烧杯中，加入60 mL硫酸（8+92），使其溶解，补水至150 mL左右，在水浴锅中加热至65℃，采用电位滴定仪中的“动态”模式下以高锰酸钾标准滴定溶液趁热滴定至电位突跃点。同时做空白试验。平行标定（ $\text{CR}_{0.95}(4)r < 0.15\%$ ）。

高锰酸钾标准溶液的浓度以摩尔浓度 $c_{\text{MnO}_4^-}$ 计，数值以mol/L表示，按公式（1）计算：

$$C_{KMnO_4} = \frac{0.4 \times m \cdot P \times 10^3}{M \cdot (V_1 - V_0)} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

0.4 —— 高锰酸钾与草酸钠反应摩尔比；

$m$  —— 称取草酸钠基准试剂的质量，单位为克（g）；

$P$  —— 草酸钠基准试剂的纯度，单位为百分含量（%）；

$M$  —— 草酸钠的摩尔质量 134.00，单位为克每摩尔（g/mol）；

$V_1$  —— 标定过程消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_0$  —— 空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

计算结果表示至小数点后五位。数值修约按GB/T 8170的规定执行。

## 6 仪器设备

电位滴定仪：配有铂环复合电极。

## 7 样品

试料为液体，取样后可直接检测。

## 8 试验步骤

### 8.1 试料

移取 5.00 mL 样品。

### 8.2 平行试验

平行做两份试验。

### 8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

### 8.4 测定

8.4.1 将试料（8.1）置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 移取 10.00 mL 上述溶液（8.4.1）于已经加入 10 mL 磷酸（5.2）的 250 mL 烧杯中。用少量水冲洗杯壁，加水至 150 mL 左右。

8.4.3 采用电位滴定仪中的“等体积”模式并在“滴定体积”参数为 0.050 mL 下以高锰酸钾标准滴定溶液（5.3）滴定至第一个电位突跃点，记录对应消耗的高锰酸钾标准滴定溶液体积  $V_3$ ；继续滴定至第二个电位突跃点，并记录对应的滴定体积  $V_4$ 。

注：因三价钒不稳定，在空气中容易氧化，对三价钒的测定从原液分取到完成滴定，应在 20 min 内完成。

## 9 试验数据处理

三价钒含量以摩尔浓度  $c_{V^{3+}}$  计，数值以 mol/L 表示，按公式（2）计算；全钒含量以摩尔浓度  $c_V$  计，数值以 mol/L 表示，按公式（3）计算：

$$C_{V^{3+}} = \frac{(V_3 - V_4) \cdot C_{KMnO_4} \times 5 \times 10^2}{V_2 \cdot V_3} \dots\dots\dots (2)$$

$$C_T = \frac{(V_6 - V_5 - V_4) \cdot C_{KMnO_4} \times 5 \times 10^2}{V_2 \cdot V_3} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $V_2$  —— 试料体积，单位为毫升（mL）；
- $V_3$  —— 分取试液体积，单位为毫升（mL）；
- $V_4$  —— 空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- $V_5$  —— 至第一个电位突跃点对应消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- $V_6$  —— 至第二个电位突跃点对应消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- $C_{KMnO_4}$  —— 高锰酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- 5 —— 高锰酸钾标准溶液与钽反应的摩尔比；

计算结果表示至小数点后三位。数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

## 10 精密度

### 10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表1给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）的情况不超过5%，重复性限（ $r$ ）按表1数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验数据统计结果见附录A。

表 1 重复性限

$C_{12}$ / (mol/L)	0.763	0.583	0.378	0.203
$r$ / (mol/L)	0.008	0.007	0.006	0.003
$C$ / (mol/L)	1.043	1.204	1.514	1.803
$r$ / (mol/L)	0.007	0.009	0.012	0.013

### 10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ $R$ ），超过再现性限（ $R$ ）的情况不超过5%，再现性限（ $R$ ）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验数据统计结果见附录A。

表 2 再现性限

$C_{12}$ / (mol/L)	0.763	0.583	0.378	0.203
$R$ / (mol/L)	0.033	0.028	0.021	0.014
$C$ / (mol/L)	1.043	1.204	1.514	1.803
$R$ / (mol/L)	0.026	0.020	0.023	0.026

## 11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；

- 使用的方法；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附 录 A  
(资料性)  
精密度试验数据统计

精密度数据是由9家实验室对三价钒含量和全钒含量的4个不同水平样品进行共同试验确定的,每个实验室对每个水平的三价钒和全钒含量在重复性条件下独立测定11次。数据统计结果表A.1。

表 A.1 精密度试验数据统计结果

元素	水平	可接受实验室个数	可接受数据个数	平均值 mol/L	重复性标准差 ( $S_r$ ) mol/L	重复性限 ( $r$ ) mol/L	再现性标准差 ( $S_R$ ) mol/L	再现性限 ( $R$ ) mol/L
V <sup>3+</sup>	1#	9	99	0.763	0.003	0.008	0.011	0.033
	2#	9	99	0.583	0.002	0.007	0.010	0.028
	3#	8	88	0.378	0.002	0.006	0.007	0.021
	4#	8	88	0.203	0.001	0.003	0.005	0.014
V	1#	8	88	1.043	0.002	0.007	0.009	0.026
	2#	8	88	1.204	0.003	0.009	0.007	0.020
	3#	9	99	1.514	0.004	0.012	0.008	0.023
	4#	9	99	1.803	0.004	0.013	0.009	0.026