

# 全钒液流电池用电解液化学分析方法

## 第 2 部分：硫酸根含量的测定

### 重量法

#### 编制说明

(送审稿)

主编单位：大连融科储能集团股份有限公司

2024 年 7 月

# 目 录

<b>一、工作简况</b> .....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 项目背景.....	1
1.3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作.....	1
1.3.1 主要参加单位工作介绍.....	1
1.3.2 主要工作成员工作介绍.....	2
1.4 主要工作过程.....	3
1.4.1 预研阶段.....	3
1.4.2 立项阶段.....	3
1.4.3 起草阶段.....	3
1.4.4 征求意见阶段.....	4
1.4.5 审查阶段.....	5
<b>二、标准编制原则</b> .....	5
2.1 符合性.....	5
2.2 适用性和先进性.....	5
<b>三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析</b> .....	5
3.1 测定方法的确定.....	6
3.2 元素测定范围的确定.....	6
3.3 试料取样方式的确定.....	6
3.4 pH 值范围的选择.....	6
3.5 氯化钡溶液加入速度的选择.....	6
3.6 氯化钡溶液加入量的选择.....	7
3.7 纸浆加入量的选择.....	7
3.8 静置时间的选择.....	8
3.9 灼烧温度的选择.....	8
3.10 灼烧时间的选择.....	8
3.11 精密度试验.....	9
3.12 方法的重复性和再现性.....	12
3.13 正确度试验.....	14
<b>四、标准中涉及的专利情况</b> .....	15
<b>五、标准预期达到的社会效益等情况</b> .....	15
5.1 项目的必要性简述.....	15
5.2 标准预期作用.....	15
5.3 标准预期效益.....	15
<b>六、采用国际标准和国外先进标准的情况</b> .....	16
<b>七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况</b> .....	16
<b>八、重大分歧意见的处理经过和依据</b> .....	16
<b>九、标准作为强制性或推荐性标准的建议</b> .....	16
<b>十、贯彻标准的要求和措施建议</b> .....	16
<b>十一、废止现行有关标准的建议</b> .....	16
<b>十二、其他应予说明的事项</b> .....	16

# 全钒液流电池用电解液化学分析方法

## 第 2 部分：硫酸根含量的测定

### 重量法

### 编制说明

#### 一、工作简况

##### 1.1 任务来源

根据 2022 年 11 月 22 日工业和信息化部发布的《关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]312 号）的要求，有色金属行业标准《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第 2 部分：硫酸根含量的测定 重量法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由大连融科储能集团股份有限公司负责起草，该项目计划编号为 2022-1297T-YS，项目周期为 18 个月，完成年限为 2024 年 12 月。

##### 1.2 项目背景

全钒液流电池是以钒电解液进行储能，是适合于大规模储能的装置，是唯一能在同个系统中提供多种功能的电池。主要应用于调节可再生能源发电、电网调峰、小型备用电站、军事设施以及边远地区离网电站等，是发展风能、太阳能等可再生能源和网电节能降耗的重要设备，对于我国发展战略性新兴产业，依靠自主创新改变经济增长方式将起到积极地促进作用。全钒液流电池是以钒的氧化物或者化合物发生氧化还原反应得失电子实现化学能与电能之间的相互转化，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。随着钒电解液产品的多样化和应用的国际化，影响钒电解液性能的技术指标逐渐被发现和认知，逐步丰富了钒电解液产品规格和质量控制要求，而钒电解液的分析方法标准建设是产品规格和质量控制的必要基础，对于钒电解液产品以及全钒液流电池的发展具有十分重要的意义。

在全钒氧化还原液流电池体系中，钒电解液既是能量转换介质更是能量储存的载体，是电池的核心组成之一，被称为电池的血液。全钒液流电池的性能与钒电解液的化学成份有着紧密联系，硫酸根是钒电解液重要组成部分，其含量变化直接影响钒电解液中钒离子的充放电循环稳定性。硫酸根的准确测定对钒电解液性能控制至关重要。目前钒电解液产品的检测方法大多参照其他产品检测标准方法，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。

##### 1.3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

###### 1.3.1 主要参加单位工作介绍

本文件的起草单位有：大连融科储能集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、中国科学院大连化学物理研究所、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、昆明冶金研究院有限公司、上海微谱检测科技集团股份有限公司、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。

其中大连融科储能集团股份有限公司作为主编单位，主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，试验研究和数据分析统计，完成了标准文稿、研究报告和编制说明的撰写等工作；广东省科学院工业分析检测中心为一验单位，主要负责对试验方案中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见和建议；中国科学院大连化学物理研究所、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、昆明冶金研究院有限公司、上海微谱检测科技集团股份有限公司、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）有限公司为二验单位，主要负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

本标准主编单位大连融科储能集团股份有限公司，原名大连博融新材料有限公司，于2008年3月成立，2022年4月正式更名为大连融科储能集团股份有限公司，是全球领先的全钒液流电池用电解液服务商，致力于高效、绿色的大规模储能解决方案，实现从材料到终端产品，到解决方案的全产业链布局，构建全球高性能钒制品、钒电解液领域的领军企业。主要致力于高性能钒系列产品的研发和生产，产品包括钒氧化物、钒酸盐、硫酸氧钒晶体、钒电解液等。拥有自主的生产技术和雄厚的研发能力，承担国家重点研发计划项目，荣获多项国家级、省级科学技术奖；具有先进的检测设施和检测技术；制定了多项国家及行业高端钒产品标准，拥有一百余项钒产品相关专利。是全球第一家大规模工业化生产钒电解液的企业，是国内第一家大规模工业化生产高性能钒制品的企业。

### 1.3.2 主要工作人员工作介绍

本标准主要起草人及其工作职责见表1：

**表1 主要起草人及其工作职责**

序号	起草人员姓名	工作职责
1	曾繁武、王隆菲	标准工作的整体协调和推进、前期调研、申报、试验方案制定、试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本和编制说明撰写。
2	崔静怡	标准中相关内容技术把关。
3	李展鹏、何伟霞	承担一验的主要工作，包括对试验条件、试验步骤、试剂材料等的验证，并进行实验样品精密度试验并提供精密度数据，对标准文本、编制说明提出修改意见。
4	李先锋、孙佳伟、熊小斌、栾剑乔、杨伟、韦春伟、王良、穆小玲、杜玮霖、屈伟	承担二验的主要工作，进行实验样品精密度试验并提供精密度数据，对标准文本、编制说明提出修改意见。

### 1.4 主要工作过程

#### 1.4.1 预研阶段

2021年3月,大连融科储能集团股份有限公司分别向中国科学院大连化学物理研究所、大连融科储能技术发展有限公司、四川钒融储能科技有限公司调研了全钒液流电池用电解液当前和预期检测的需求;同时在此期间,向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)测试评价有限公司等同行实验室就全钒液流电池用电解液化学分析方法中的硫酸根含量检测方法进行了全面调研,根据调研情况,主编单位完成项目建议书、标准草案和立项报告。

#### 1.4.2 立项阶段

2021年9月30日,大连融科储能集团股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)提交了《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分:硫酸根含量的测定 重量法》标准项目建议书、标准草案和立项报告等材料,经全体委员论证同意立项。由秘书处组织全体委员网络投票,转报工信部并挂网向社会公开征求意见。

2022年11月22日,工业和信息化部发布了《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第三批行业标准制修订和英文版项目计划的通知》(工信厅科函[2022]312号),正式下达该标准的制订任务,标准名称为《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分:硫酸根含量的测定 重量法》,项目计划编号为2022-1297T-YS,项目周期为18个月,完成年限为2024年12月,技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

#### 1.4.3 起草阶段

##### (1) 任务落实

2023年4月24日,全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委(SAC/TC 243/SC 3)在武汉召开了《全钒液流电池用电解液化学分析方法》系列标准(共2个部分)的任务落实会。会上确定了由大连融科储能集团股份有限公司牵头负责《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分:硫酸根含量的测定 重量法》的起草工作,由广东省科学院工业分析检测中心、中国科学院大连化学物理研究所、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、昆明冶金研究院有限公司、上海微谱检测科技集团股份有限公司、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10家单位协助起草;明确了所采用的分析方法及其测定范围;同时确定了样品制备单位、进度安排等事项。

##### (2) 样品收集及试验研究

2023年5月~6月,主起草单位同大连融科储能技术发展有限公司、四川钒融储能科技有限公司根据市场上钒电解液产品的生产和应用情况,开展试验样品的成分设计和制备,共制备了五种硫酸根含量水平的钒电解液,分别记为0#、1#、2#、3#、4#,作为本标准统一的试验样品,相关信息见表2。2023年

7月~2023年8月,主起草单位完成主要试验工作,对试验数据进行统计和分析,形成了方法研究报告及标准文本和编制说明。

**表 2 本标准试验样品的基本信息**

序号	样品编号	硫酸根的含量水平	应用
1	0#	~4.1 mol/L	试验研究
2	1#	~3.0 mol/L	精密度试验
3	2#	~3.5 mol/L	精密度试验
4	3#	~4.0 mol/L	精密度试验
5	4#	~4.5 mol/L	精密度试验

### (3) 实验验证

2023年7月,大连融科储能集团股份有限公司将试验样品、标准文本和研究报告寄给第一验证单位广东省科学院工业分析检测中心,由一验单位对条件试验、精密度、准确度进行验证。主起草单位根据一验单位反馈的意见修改试验方案。

2023年8月,大连融科储能集团股份有限公司将试验样品、优化后的标准文本和研究报告分别寄给第二验证单位西安汉唐分析检测有限公司、中国科学院大连化学物理研究所、国合通用(青岛)测试评价有限公司、昆明冶金研究院有限公司、上海微谱检测科技集团股份有限公司。由二验单位对精密度试验进行验证。

2023年8月~2023年10月,验证单位完成验证工作,将验证报告返给主起草单位,主起草单位汇总全部的精密度试验数据进行统计和分析,采纳各家验证报告中提出的合理性的意见和建议,优化试验步骤,完善标准文本,形成标准文本和编制说明讨论稿。

### (4) 标准讨论会

2023年11月3日,起草单位和各验证单位参加全国稀有金属标准化技术委员会在昆明召开的行业标准《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分:硫酸根含量的测定 重量法》的讨论会,会上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、昆明冶金研究院有限公司、梅特勒托利多科技(中国)有限公司等单位的四十余位专家代表对标准讨论稿进行了细致认真地讨论并提出了修改意见和建议。

#### 1.4.4 征求意见阶段

(1) 编制组通过在中国有色金属标准质量信息网上公开、发函和会议讨论等形式对《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分:硫酸根含量的测定 重量法》的征求意见稿进行意见征询。

#### (2) 标准预审会

2024年3月,起草单位和各验证单位参加全国稀有金属标准化技术委员会在温州召开的行业标准《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分:硫酸根含量的测定 重量法》的预审会。会上广东省科学

院工业分析检测中心、中国科学院大连化学物理研究所、广西冶金产品质量检验站、湖南柿竹园有色金属有限责任公司柳州钨制品分公司、西安汉唐分析检测有限公司等单位的四十余位专家代表对本标准进行审阅和讨论并提出宝贵修改意见。

### （3）标准在线征求意见

在征求意见阶段，起草单位将征求意见稿发送至 18 家单位。其中收到征求意见稿后，回函的单位数为 18 个，回函并有意见或建议的单位数为 3 个，没有回函的单位数为 0 个。编制组将各家单位的意见纳入到《标准征求意见稿意见征求汇总处理表》中，并在认真讨论后对标准文本进行修改，最后形成了《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第 2 部分：硫酸根含量的测定 重量法》的标准文本和编制说明送审稿。

#### 1.4.5 审查阶段

2024 年 7 月，在大同召开行业标准《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第 2 部分：硫酸根含量的测定 重量法》的审定会，根据与会专家及其企业代表认真研究讨论，形成审定会会议纪要，并在会议上经过专家审议通过，根据审定会会议纪要，编制标准文本和编制说明报批稿。

#### 1.4.6 报批阶段

## 二、标准编制原则

### 2.1 符合性

本文件严格按照 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行编制。

### 2.2 适用性和先进性

依据钒电解液产品标准 GB/T 37204-2018《全钒液流电池用电解液》的要求并结合钒电解液生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准适用性，通过充分调研，采用经典重量法测定硫酸根含量，在行业实验室内普遍具备此设备能力，能很好的满足行业对钒电解液的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

## 三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

### 3.1 测定方法的确定

用于全钒液流电池用电解液中硫酸根含量的测定方法主要有硫酸钡重量法、酸碱滴定法、离子选择电极滴定法和电感耦合等离子体发射光谱法等。其中硫酸钡重量法是硫酸根含量测定的经典方法，方法原理简单，干扰因素相对少。目前，硫酸钡重量法已经广泛应用于国内外全钒液流电池用电解液的生产 and 应用中。因此本标准采用硫酸钡重量法测定全钒液流电池用电解液中硫酸根含量。

### 3.2 元素测定范围的确定

在制定本标准中硫酸根含量测定范围时，参考了产品标准 GB/T 37204—2018 《全钒液流电池用电解液》，在此基础上结合日常检测样品的实际情况，最终确定本标准中硫酸根含量测定范围：2.00 mol/L~5.00 mol/L。

### 3.3 试料取样方式的确定

用测试溶液润洗两次 10.00 mL 的移液管，再移取测试溶液至容量瓶中，用水冲洗使溶液全部转移至容量瓶中。溶液定容后，使用 10.00 mL 移液管分取稀释后的溶液。

### 3.4 pH 值范围的选择

硫酸根与钡离子形成硫酸钡沉淀过程中需要严格控制 pH 值范围。试验分别考察 pH=2.5、pH=3.0、pH=3.5、pH=4.0、pH=4.5 不同条件下对 0# 样品测定结果的影响，试验结果见表 3，结果显示 pH 值过高时形成钒酸盐沉淀导致回收率偏高。试验选择 pH 值范围：3.0~4.0。

表 3 不同 pH 条件下硫酸根含量测定结果

pH 值	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
2.5	4.14	4.13	99.61
	4.12		
3.0	4.14	4.14	99.73
	4.14		
3.5	4.17	4.16	100.32
	4.16		
4.0	4.14	4.14	99.84
	4.14		
4.5	4.26	4.24	102.07
	4.21		

### 3.5 氯化钡溶液加入速度的选择

本试验考察并确认最佳的氯化钡溶液加入速度。试验结果见表 4，结果显示氯化钡溶液加入速度对硫酸钡测定结果有显著的影响。氯化钡溶液加入过快，硫酸根检测收率高；而氯化钡溶液加入速度过慢，硫酸根检测结果收率偏低。主要原因是：短时间加入大量氯化钡溶液导致硫酸钡沉淀过快而形成了其他元素的包夹沉淀，进而导致检测结果偏高；当氯化钡溶液加入过慢时，硫酸钡沉淀颗粒较小导致穿滤，进而导致检测结果偏低。试验采用 25 mL 量筒呈一条直线匀速加入，时间控制在 8 s~10 s 内。



**表 4 氯化钡不同加入速度硫酸根含量测定结果**

氯化钡加入时间	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
1s 内	4.24	4.25	102.39
	4.26		
8~10s	4.14	4.15	100.04
	4.16		
20s	4.09	4.10	98.72
	4.11		

### 3.6 氯化钡溶液加入量的选择

本试验中硫酸根总量最大约 5 mmol，完全沉淀硫酸根需要氯化钡溶液（100 g/L）理论量为 11 mL，为保证沉淀完全，氯化钡应过量 50%以上。试验考察了氯化钡加入体积 15 mL、20 mL、25 mL、30 mL 时钒电解液的硫酸根结果，实验结果见表 5。结果显示当氯化钡溶液加入量大于 20 mL 检测结果基本稳定，试验选择氯化钡溶液加入体积为 25 mL。

**表 5 氯化钡不同加入量硫酸根含量测定结果**

氯化钡溶液体积 (mL)	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
15	4.13	4.13	99.45
	4.13		
20	4.15	4.14	99.79
	4.13		
25	4.16	4.14	99.88
	4.13		
30	4.15	4.14	99.64
	4.12		

### 3.7 纸浆加入量的选择

适量的纸浆加入可以促进硫酸钡沉淀的效果，试验考察了纸浆加入体积 3 mL、6 mL、10 mL 时钒电解液的硫酸根结果，实验结果见表 6。试验选择纸浆加入体积为 6 mL。

**表 6 纸浆不同加入量硫酸根含量测定结果**

纸浆量 (mL)	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
3	4.14	4.13	99.40
	4.11		
6	4.15	4.14	99.65
	4.12		
10	4.12	4.13	99.62
	4.13		

### 3.8 静置时间的选择

形成硫酸钡沉淀后，需要一定时间来静置沉淀，试验考察了静置时间 10 min、20 min、30 min、60 min

时钒电解液的硫酸根结果，实验结果见表 7。结果显示，当静置时间大于 30 min 时收率达到稳定。试验选择静置时间为 30 min。

**表 7 不同静置时间硫酸根含量测定结果**

静止时间 (min)	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
10	4.12	4.12	99.33
	4.13		
20	4.12	4.13	99.54
	4.14		
30	4.14	4.15	99.93
	4.16		
60	4.17	4.16	100.20
	4.14		

### 3.9 灼烧温度的选择

在一定温度的马弗炉中会将水分、纸浆等灼烧净，保留硫酸钡沉淀，灼烧温度超过 850℃硫酸钡会分解，导致回收率偏低。试验考察了灼烧温度 800℃、810℃、830℃时电解液硫酸根检测回收率，实验结果见表 8。结果显示灼烧温度在 800℃~830℃范围回收率稳定。试验选择灼烧温度为 810℃。

**表 8 不同灼烧温度硫酸根含量测定结果**

灼烧温度 (°C)	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
800	4.16	4.16	100.12
	4.15		
810	4.13	4.13	99.59
	4.14		
830	4.15	4.15	100.05
	4.15		

### 3.10 灼烧时间的选择

试验考察了灼烧时间 15 min、30 min、45 min 时钒电解液硫酸根检测回收率，实验结果见表 9。试验最终确定灼烧时间 30 min。

**表 9 不同灼烧时间硫酸根含量测定结果**

灼烧时间 (min)	硫酸根含量 (mol/L)	平均值 (mol/L)	回收率 (%)
15	4.42	4.34	104.63
	4.26		
30	4.15	4.15	100.01
	4.15		
45	4.14	4.15	99.94
	4.15		

一验单位对上述试验条件进行验证，试验结论都与起草单位一致。证明上述试验条件可行。

### 3.11 精密度试验

#### 3.11.1 起草单位的精密度试验

将 1#、2#、3#、4#样品按试验方法对硫酸根含量分别独立地进行 11 次测定，测定结果见表 10。

表 10 精密度试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.11	3.55	4.03	4.50
2	3.13	3.53	4.03	4.49
3	3.10	3.55	4.06	4.49
4	3.12	3.53	4.05	4.50
5	3.13	3.53	4.04	4.50
6	3.13	3.53	4.04	4.51
7	3.09	3.55	4.06	4.48
8	3.10	3.54	4.06	4.49
9	3.11	3.53	4.05	4.48
10	3.10	3.55	4.05	4.49
11	3.11	3.54	4.06	4.50
平均值 (mol/L)	3.11	3.54	4.05	4.49
$s$ (mol/L)	0.014	0.0094	0.012	0.0092
RSD (%)	0.45	0.27	0.29	0.21
$G_n$	1.297	1.156	1.012	1.770
$G_1$	1.557	0.963	1.557	1.475
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

由表 10 结果可知，起草单位的精密度试验 RSD%在 0.21%~0.45%之间，方法精密度良好。

采用格拉布斯 (*Grubbs*) 法对上述精密度数据进行离群值检验，按照下式计算该组数据中最大值和最小值的 *Grubbs* 统计量：

$$G_n = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s}$$
$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s}$$

当统计量  $G_n$  或  $G_1$  小于显著性水平  $\alpha=0.05$  下的临界值时，则判定为正确值；当  $G_n$  或  $G_1$  大于显著性水平  $\alpha=0.05$  下的临界值，且小于显著性水平  $\alpha=0.01$  下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当  $G_n$  或  $G_1$  大于显著性水平  $\alpha=0.01$  下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除或结合分析方法的精密度做进一步技术分析。

从上表 *Grubbs* 检验结果可以看出，4 个样品水平的测定结果中均无离群值。

#### 3.11.2 各验证单位的精密度试验

为了考察本方法的重复性及再现性，选择 6 家实验室按照起草单位制定的试验方案进行了协同试验，所有验证单位对每种样品在重复性条件下独立测定 11 次，结果见表 11~表 16 所示。

表 11 广东省科学院工业分析检测中心的精密度试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.11	3.50	4.07	4.42
2	3.09	3.51	4.05	4.45
3	3.11	3.53	4.05	4.48
4	3.12	3.50	4.06	4.46
5	3.09	3.53	4.01*	4.46
6	3.12	3.51	4.06	4.47
7	3.10	3.52	4.04	4.45
8	3.09	3.53	4.05	4.44
9	3.13	3.51	4.04	4.46
10	3.10	3.52	4.04	4.46
11	3.10	3.53	4.05	4.47
平均值 (mol/L)	3.11	3.52	4.05	4.46
$s$ (mol/L)	0.014	0.012	0.016	0.016
RSD (%)	0.44	0.34	0.38	0.37
$G_n$	1.794	1.069	1.462	1.451
$G_l$	1.129	1.450	2.397	2.232
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	有歧离值	无离群值

\*表示为歧离值，\*\*表示为离群值。

表 12 中国科学院大连化学物理研究所的精密度试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.09	3.56	4.05	4.49
2	3.10	3.53	4.05	4.49
3	3.09	3.54	4.05	4.48
4	3.09	3.56	4.05	4.50
5	3.12	3.56	4.05	4.49
6	3.12	3.54	4.04	4.49
7	3.09	3.54	4.05	4.51
8	3.09	3.55	4.06	4.50
9	3.11	3.56	4.06	4.50
10	3.11	3.55	4.06	4.50
11	3.09	3.56	4.05	4.48
平均值 (mol/L)	3.10	3.55	4.05	4.49
$s$ (mol/L)	0.013	0.011	0.006	0.009
RSD (%)	0.41	0.31	0.15	0.21
$G_n$	1.581	0.913	1.357	1.770
$G_l$	0.791	1.826	1.960	1.475
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 13 西安汉唐分析检测有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.01	3.45	3.97	4.44
2	3.02	3.45	4.03	4.41
3	3.02	3.43	4.02	4.46
4	3.03	3.44	4.02	4.47
5	3.04	3.46	4.03	4.48
6	3.04	3.45	4.03	4.46
7	3.01	3.44	3.98	4.43
8	3.01	3.45	4.03	4.45
9	3.03	3.46	4.01	4.47
10	3.04	3.46	4.00	4.40

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
11	3.03	3.43	3.99	4.48
平均值 (mol/L)	3.03	3.45	4.01	4.45
$s$ (mol/L)	0.012	0.011	0.022	0.027
RSD (%)	0.40	0.32	0.55	0.61
$G_n$	1.199	1.153	0.913	1.103
$G_i$	1.273	1.565	1.826	1.838
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 14 国合通用（青岛）测试评价有限公司的精密度的试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.06	3.48	4.01	4.45
2	3.09	3.45	4.05	4.50
3	3.07	3.50	4.07	4.44
4	3.06	3.51	4.02	4.46
5	3.05	3.49	4.04	4.50
6	3.07	3.51	4.07	4.47
7	3.08	3.49	4.04	4.49
8	3.08	3.47	4.03	4.45
9	3.09	3.49	4.07	4.47
10	3.06	3.48	4.04	4.44
11	3.06	3.47	4.02	4.46
平均值 (mol/L)	3.07	3.49	4.04	4.47
$s$ (mol/L)	0.013	0.018	0.021	0.022
RSD (%)	0.44	0.52	0.53	0.49
$G_n$	1.491	1.357	1.319	1.527
$G_i$	1.491	1.960	1.489	1.197
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 15 昆明冶金研究院有限公司的精密度的试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.07	3.53	4.03	4.51
2	3.06	3.51	4.05	4.50
3	3.02	3.54	4.08	4.52
4	3.06	3.56	4.05	4.53
5	3.03	3.52	4.08	4.54
6	3.01	3.57	4.03	4.52
7	3.05	3.52	4.02	4.54
8	3.05	3.58	4.07	4.51
9	3.02	3.56	4.07	4.52
10	3.03	3.53	4.08	4.53
11	3.07	3.54	4.04	4.50
平均值 (mol/L)	3.04	3.54	4.05	4.52
$s$ (mol/L)	0.021	0.023	0.023	0.014
RSD (%)	0.71	0.64	0.56	0.31
$G_n$	1.269	1.680	1.130	1.414
$G_i$	1.523	1.400	1.534	1.414
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 16 上海微谱检测科技集团股份有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	3.12	3.51	4.08	4.51
2	3.13	3.53	4.08	4.56
3	3.13	3.49	4.06	4.51
4	3.13	3.53	4.09	4.52
5	3.12	3.52	4.06	4.52
6	3.12	3.56	4.09	4.53
7	3.12	3.56	4.09	4.54
8	3.13	3.54	4.09	4.54
9	3.14	3.52	4.05	4.54
10	3.14	3.55	4.05	4.51
11	3.15	3.55	4.08	4.55
平均值 (mol/L)	3.13	3.53	4.07	4.53
$s$ (mol/L)	0.010	0.022	0.016	0.017
RSD (%)	0.32	0.62	0.40	0.38
$G_n$	2.000	1.242	0.945	1.732
$G_i$	1.000	1.947	1.501	1.155
$\lambda$ (0.05,11)	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda$ (0.01,11)	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

从以上表中 *Grubbs* 检验结果可知，各验证单位 4 个样品水平的精密度试验数据无离群值。

### 3.12 方法的重复性和再现性

#### 3.12.1 组间离群值检验

在每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组，视为单次测定值，计算新数据组的总平均值  $\bar{x}$  和单次测量标准偏差  $s$ ；采用格拉布斯 (*Grubbs*) 法对每个样品水平进行离群值检验，结果见表 17 所示。

表 17 组间格拉布斯 (*Grubbs*) 离群值检验结果

样品编号 单位编号	SVE1#	SVE2#	SVE3#	SVE4#
1	3.11	3.54	4.05	4.49
2	3.11	3.52	4.05	4.46
3	3.10	3.55	4.05	4.49
4	3.03	3.45	4.01*	4.45
5	3.07	3.49	4.04	4.47
6	3.04	3.54	4.05	4.52
7	3.13	3.53	4.07	4.53
平均值 (mol/L)	3.08	3.52	4.05	4.49
$s$ (mol/L)	0.036	0.034	0.018	0.029
RSD (%)	1.16	0.98	0.44	0.64
$G_n$	1.298	0.981	1.548	1.500
$G_i$	1.629	2.004	2.064	1.292
$\lambda$ (0.05,11)	2.020	2.020	2.020	2.020
$\lambda$ (0.01,11)	2.139	2.139	2.139	2.139
判定结果	无离群值	无离群值	有歧离值	无离群值
*表示为歧离值，**表示为离群值。				

从上表 *Grubbs* 检验结果可知，各验证单位 4 个样品水平的精密度试验数据无离群值。

### 3.12.2 等精度检验

采用科克伦 (Cochran) 法对每个样品水平剔除离群值后的测试数据进行等精度检验, 结果见表 18 所示。将一个数据组中的最大方差与该数据组的方差和进行比较, 按照下式计算统计量  $C_{\max}$ :

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$$

根据所取显著性水平  $\alpha$ 、数据组数  $m$  和重复测定次数  $n$ , 查得 Cochran 临界值  $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量  $C_{\max}$  小于显著性水平  $\alpha=0.05$  下的临界值, 则判定为正确值; 当  $C_{\max}$  大于显著性水平  $\alpha=0.05$  下的临界值, 且小于显著性水平  $\alpha=0.01$  下的临界值时, 则判定为歧离值, 此时该测量值若非技术错误导致, 则仍可计入后续统计; 当  $C_{\max}$  大于显著性水平  $\alpha=0.01$  下的临界值时, 则判定为离群值, 应当剔除。

表 18 科克伦 (Cochran) 等精度检验结果

样品编号 单位编号	1#		2#		3#		4#	
	$s_i$ (mol/L)	$n$	$s_i$ (mol/L)	$n$	$s_i$ (mol/L)	$n$	$s_i$ (mol/L)	$n$
1	0.014	11	0.009	11	0.012	11	0.009	11
2	0.014	11	0.012	11	0.016	11	0.016	11
3	0.013	11	0.011	11	0.006	10	0.0090	11
4	0.012	11	0.011	11	0.022	11	0.027*	11
5	0.013	11	0.018	11	0.021	11	0.022	11
6	0.021*	11	0.023	11	0.023	11	0.014	11
7	0.010	11	0.022	11	0.016	11	0.017	11
$s_{\max}$	0.021		0.023		0.023		0.027	
$s_{\max}^2$	0.00046		0.00052		0.00051		0.00074	
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	0.0014		0.0018		0.0021		0.0022	
$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.322		0.287		0.239		0.343	
$C(\alpha, m, n)$	C(0.05,7,11)=0.3154 C(0.01,7,11)=0.3616		C(0.05,7,11)=0.3154 C(0.01,7,11)=0.3616		C(0.05,7,11)=0.3154 C(0.01,7,11)=0.3616		C(0.05,7,11)=0.3154 C(0.01,7,11)=0.3616	
判定结果	有歧离值		无离群值		无离群值		有歧离值	

\*表示为歧离值, \*\*表示为离群值。

从上表结果可知, 4 个样品水平的精密度试验数据无离群值。

### 3.12.3 重复性限和再现性限的计算

根据 GB/T 6379.2-2004 的要求对剔除离群值后的每个样品水平的测试数据进行统计, 计算方法的重复性限和再现性限, 结果见表 19 所示。

表 19 重复性限和再现性限计算结果

样品编号 单位编号	1#		2#		3#		4#	
	平均值 (mol/L)	$s_i$ (mol/L)	平均值 (mol/L)	$s_i$ (mol/L)	平均值 (mol/L)	$s_i$ (mol/L)	平均值 (mol/L)	$s_i$ (mol/L)
1	3.11	0.014	3.54	0.0094	4.05	0.012	4.49	0.009
2	3.11	0.014	3.52	0.012	4.05	0.016	4.46	0.016
3	3.10	0.013	3.55	0.011	4.05	0.006	4.49	0.009
4	3.03	0.012	3.45	0.011	4.01	0.022	4.45	0.027

样品编号 单位编号	1#		2#		3#		4#	
	平均值 (mol/L)	$s_1$ (mol/L)	平均值 (mol/L)	$s_1$ (mol/L)	平均值 (mol/L)	$s_1$ (mol/L)	平均值 (mol/L)	$s_1$ (mol/L)
5	3.07	0.013	3.49	0.018	4.04	0.021	4.47	0.022
6	3.04	0.021	3.54	0.023	4.05	0.023	4.52	0.014
7	3.13	0.010	3.53	0.022	4.07	0.016	4.53	0.017
总平均值 $\bar{x}/\%$	3.08		3.52		4.05		4.49	
重复性方差 $s_r^2$	0.00015		0.00013		0.00023		0.00028	
重复性标准偏差 $s_r$	0.012		0.012		0.015		0.017	
重复性限 $r$	0.04		0.04		0.05		0.05	
实验室间方差 $s_L^2$	0.0013		0.0012		0.00032		0.00085	
再现性方差 $s_R^2$	0.0015		0.0014		0.00054		0.0011	
再现性标准偏差 $s_R$	0.039		0.037		0.023		0.034	
再现性限 $R$	0.11		0.11		0.07		0.10	

本方法4个样品水平精密度测试结果的平均值及对应的重复性限和再现性限进行汇总,见表20所示。

**表 20 各样品水平的平均值、重复性限 ( $r$ ) 和再现性限 ( $R$ )**

$C_{SO_4^{2-}}$ (mol/L)	3.08	3.52	4.05	4.49
$r$ (mol/L)	0.04	0.04	0.05	0.05
$R$ (mol/L)	0.11	0.11	0.07	0.10

### 3.13 正确度试验

采用加标回收试验考察本方法的正确度,对1#、2#、3#、4#样品按试验方法进行加标回收实验,加标量及测试结果见表21。

**表 21 加标回收率试验结果**

样品编号	平均值 (mol/L)	样品中含里 (mmol)	加标量 (mmol)	测得总量 (mmol)	回收率 (%)
1#	3.112	3.118	2.095	5.201	99.45
2#	3.539	3.549	1.746	5.276	98.96
3#	4.048	4.061	1.397	5.454	99.70
4#	4.494	4.502	0.698	5.192	98.77

由表21可知,钒电解液样品中钒含量的回收率在98.77%~99.70%之间,表明本方法的正确度较好。

一验单位同样按照要求开展了方法的正确度试验(加标回收试验),加标量及测试结果见表22。

**表 22 一验单位加标回收率试验结果**

样品编号	平均值 (mol/L)	样品中含里 (mmol)	加标量 (mmol)	测得总量 (mmol)	回收率 (%)
1#	3.105	3.105	1.791	4.823	98.51
2#	3.517	3.517	1.492	4.975	99.32
3#	4.047	4.047	0.896	4.882	98.77
4#	4.456	4.456	0.597	4.959	98.14

从上表结果可以看出,加标回收率为98.14%~99.32%,进一步验证了本方法测试结果的正确性。



#### 四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

#### 五、标准预期达到的社会经济效益等情况

##### 5.1 项目的必要性简述

钒电解液是全钒氧化还原液流电池核心组成之一，被称为电池的血液，全钒氧化还原液流电池是以钒的氧化物或者化合物发生氧化还原反应得失电子实现化学能与电能之间的相互转化，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。硫酸根作为钒电解液中的主要物质，其浓度大小决定了钒电解液的稳定性。因此，准确测定钒电解液中硫酸根的含量对于把控生产工艺、质量控制以及钒电池的正常使用和长期稳定性具有重要意义。

随着全钒液流电池研究和应用的发展，钒电解液化学分析方法也得到了极大的发展。国内外钒电解液分析检测相关技术人员发表了大量的化学分析方法研究论文，极大的丰富了钒电解液的检测技术，提高了钒电解液质量控制能力。但是由于没有统一的分析方法标准，导致钒电解液在生产、流通和应用过程中，上下游企业需要投入大量的精力用于分析方法的对标工作，进而影响钒电解液的应用发展。综上所述，建立统一规范的全钒液流电池用电解液化学分析方法标准可行且必要。

##### 5.2 标准预期作用

本标准充分考虑了目前国际和国内的全钒液流电池用钒电解液生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对全钒液流电池用电解液的硫酸根含量的统一分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国钒电解液及全钒液流电池产业的发展，起到十分重要的作用。

##### 5.3 标准预期效益

本文件充分考虑了目前国内钒电解液生产、应用和检测的实际技术水平，本文件颁布执行后，将在国内形成对钒电解液化学成分统一的分析测试标准，为硫酸根含量的测定提供了可靠的技术规范，为提高不同实验室间分析检测结果的可靠性和可比性，有效减少供应商和客户之间因分析差异造成的纠纷提供了重要的技术支撑，也有助于进一步钒电解液及全钒液流电池的高质量发展，势必将产生巨大的社会效益和经济效益。

#### 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，国内外无相同类型的标准。

#### **七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在编制过程中充分吸纳了国内相关先进技术，能够与国内现行的全钒液流电池用电解液产品标准 GB/T 37204-2018《全钒液流电池用电解液》配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T 1.1-2020 的相关要求。

#### **八、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发现重大的分歧意见。

#### **九、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

#### **十、贯彻标准的要求和措施建议**

本文件规范了全钒液流电池用电解液中硫酸根含量的测定，有利于整个行业分析水平的提升，对研究钒电解液的生产工艺、质量把控具有十分重要的支撑作用。本文件发布执行后，建议向钒电解液行业研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

#### **十一、废止现行有关标准的建议**

本文件为新制定文件，无废止其他标准的建议。

#### **十二、其他应予说明的事项**

无。

《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第2部分：硫酸根含量的测定 重量法》编制组  
2024年07月