

全钒液流电池用电解液化学分析方法

第4部分：氨含量的测定

纳氏试剂分光光度法

编制说明

(讨论稿)

主编单位：大连融科储能集团股份有限公司

2024年11月

目 录

一、工作简况	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	2
1.3.2 主要工作成员工作介绍	2
1.4 主要工作过程	2
1.4.1 预研阶段	2
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
二、标准编制原则	4
2.1 符合性	4
2.2 适用性和先进性	4
三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析	4
3.1 方法检测范围	5
3.2 工作曲线的绘制	5
3.3 空白试样	5
3.4 氢氧化钠溶液用量的选择	6
3.5 蒸馏功率的影响	6
3.6 纳氏试剂用量的选择	6
3.7 反应时间的影响	7
3.8 精密度试验	7
3.9 正确度试验	8
四、标准中涉及的专利情况	8
五、标准预期达到的社会经济效益等情况	8
5.1 项目的必要性简述	8
5.2 标准预期作用	8
5.3 标准预期效益	8
六、采用国际标准和国外先进标准的情况	9
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	9
八、重大分歧意见的处理经过和依据	9
九、标准作为强制性或推荐性标准的建议	9
十、贯彻标准的要求和措施建议	9
十一、废止现行有关标准的建议	9
十二、其他应予说明的事项	9

全钒液流电池用电解液化学分析方法

第4部分：氨含量的测定

纳氏试剂分光光度法

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据2024年6月3日工业和信息化部发布的《关于印发2024年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2024]191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4部分：氨含量的测定 纳氏试剂分光光度法》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2024-0830T-YS，项目周期为24个月，完成年限为2026年5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的促进作用。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。全球全钒液流电池项目发展迅速，2022年全球装机容量已经达到约1900 MWh，约为2020年装机容量的十倍，与之对应的钒电解液生产总量也达到约36000 m³。2023年全球全钒液流电池装机容量有所下降，但在2024年的上半年，全球的全钒液流电池项目总装机容量就已经达到了约1000 MWh。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分有着紧密联系，在钒电解液生产过程中，部分工艺步骤存在引入氨的风险。而由于铵离子的强配位能力，对钒电解液的电学氧化还原活性有直接影响，因此，氨含量的准确测定同样对钒电解液性能控制至关重要。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

1.3.1 主要参加单位作品介绍

本文件的起草单位有：大连融科储能集团股份有限公司、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、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、大连融科储能技术发展有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、国合通用（青岛）测试评价有限公司、有研资源环境技术研究院（北京）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。

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；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主要配合大连融科储能集团股份有限公司完成试验样品的准备；西安汉唐分析检测有限公司、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司为一验单位，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；大连融科储能技术发展有限公司、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、国合通用（青岛）测试评价有限公司、有研资源环境技术研究院（北京）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。

1.3.2 主要工作人员作品介绍

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		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		标准中相关内容技术把关。
3		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，并进行试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		承担二验的主要工作，进行试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

2023 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；

并向同行实验室就全钒液流电池用电解液化学分析方法中的氨含量检测方法进行了全面调研。调研结果显示，多数单位（或检测机构）采用传统的蒸馏装置，同时包括主编单位等很多单位已经开始采用全自动蒸馏装置。两种蒸馏方式的基本原理是相同的，相对于传统的蒸馏装置，相同的蒸馏量的条件下，全自动蒸馏装置的蒸馏回收率会略好，蒸馏效率显著提升。本标准将不限制蒸馏装置的选择。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

2023年5月22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4部分：氨含量的测定 纳氏试剂分光光度法》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。

2024年6月3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2024年第二批行业标准制修订和英文版项目计划的通知》(工信厅科函[2024]191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4部分：氨含量的测定 纳氏试剂分光光度法》，项目计划编号为2024-0830T-YS，项目周期为24个月，完成年限为2026年5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

2024年7月24日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在山西省大同市召开了《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第4部分：氨含量的测定 纳氏试剂分光光度法》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4部分：氨含量的测定 纳氏试剂分光光度法》的起草工作，由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、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、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司9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

2024年7月~8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，充分考虑到试验样品的代表性，共制备了4种氨含量水平的钒电解液，分别记为1#、2#、3#、4#，作为本标准统一的试验样品，相关信息见表2。

表 2 本标准试验样品的基本信息

序号	样品编号	V(mol/L)	V ³⁺ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	NH ₃ (mg/L)
1	1#	1.660	0.854	4.24	5
2	2#	1.666	0.857	4.27	15
3	3#	1.657	0.848	4.27	25
4	4#	1.658	0.849	4.24	45

2024年8月~2024年9月,主起草单位开展大量试验研究工作,形成方法研究报告以及标准文本和编制说明的讨论稿。试验内容主要包含样品处理过程、工作曲线、蒸馏条件、纳氏试剂用量、反应时间等影响因素讨论,以及方法相关精密度和准确度验证。

(3) 实验验证

2024年10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西安汉唐分析检测有限公司、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司,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讨论稿。

1.4.4 征求意见阶段

(1)编制组通过发函,全国有色金属标准化技术委员会将《全钒液流电池用电解液化学分析方法 第4部分:氨含量的测定 纳氏试剂分光光度法》的征求意见资料在中国有色金属标准质量信息网上挂网,向社会公开征求意见。

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,本文件涉及的内容,技术水平不低于当前国内先进水平,方法快速、准确,具有先进性、可操作性和广泛的适用性。

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 方法检测范围

在制定本标准中氨含量测定范围时,参考产品标准 GB/T 37204—2018 《全钒液流电池用电解液》,并根据实际产品中含量的检测需求,最终确定本标准中氨含量测定范围为 5.0 mg/~50.0 mg/L。

3.2 工作曲线的绘制

按实验步骤绘制工作曲线,确定氨含量线性范围,测定吸光度结果如表 3 所示,绘制工作曲线如图 1 所示,结果显示氨检出量在 0 ug~150 ug 呈现较好的线性关系,采用 50 ug/mL 氨氮标液和 1 cm 比色皿时,吸光度较小,样品检测范围过低,采用 10 ug/mL 氨氮标液和 3 cm 比色皿,满足样品的检测需求,工作曲线的线性相关系数 $r > 0.999$,满足检测要求。

表 3 氨氮标液与吸光度数据

氨氮标液 ug/mL	体积 mL	氨检出量 ug	吸光度 A	比色皿 cm
50	0	0	0	1
	0.5	25	0.090	
	1	50	0.177	
	2	100	0.361	
	3	150	0.550	
	4	200	0.658	
	5	250	0.797	
$y = 0.003015x + 0.024774$				$R^2 = 0.99536$
10	0	0	0	3
	1	10	0.112	
	2	20	0.243	
	4	40	0.522	
	6	60	0.778	
	8	80	1.009	
	10	100	1.272	
$y = 0.012800x - 0.004556$				$R^2 = 0.9994$

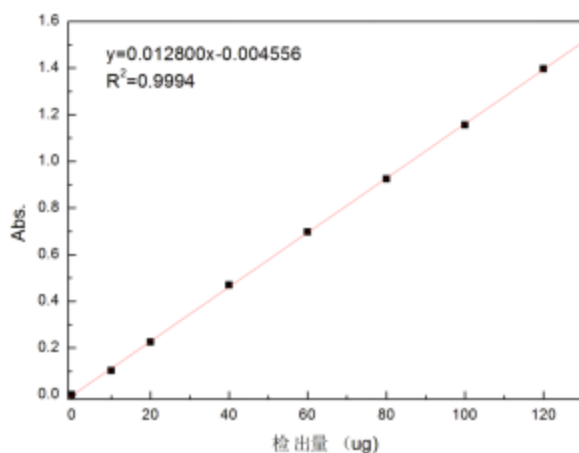


图 1 氨氮标准工作曲线

3.3 空白试样

样品蒸馏前首先需要蒸馏空白试样,按照实验步骤操作,试剂空白的吸光度值和空白试验吸光度值

需要控制在 0.09 (3 cm 比色皿) 以下, 若吸光度值大于 0.09, 可以通过蒸馏水对蒸馏管道进行蒸馏清洗。

3.4 氢氧化钠溶液用量的选择

样品在过量碱的作用下进行蒸馏, 生成的氨气随同水蒸气被蒸馏分离出来, 试验考察氢氧化钠溶液用量对蒸馏效果的影响, 使用 1#和 4#样品溶液, 结果如表 4 所示, 氢氧化钠溶液用量体积在 5 mL~25 mL 时测定结果一致, 试验选择加入 10 mL 氢氧化钠溶液。

表 4 不同氢氧化钠溶液用量氨含量测定结果

样品编号	NaOH 体积 mL	吸光度 A	氨测定量 ug	样品氨含量 mg/L	回收率 %
1#	1	0.081	5.91	2.96	54.34
	2	0.121	9.40	4.70	86.37
	3	0.139	10.96	5.48	100.78
	4	0.136	10.70	5.35	98.37
	5	0.137	10.79	5.40	99.17
	10	0.140	11.01	5.50	101.18
	25	0.140	11.05	5.53	101.58
4#	5	1.094	94.15	47.07	99.74
	10	1.114	95.92	47.96	101.62
	25	1.105	95.06	47.53	100.71

3.5 蒸馏功率的影响

样品在过量碱的作用下进行蒸馏, 生成的氨气随同水蒸气被蒸馏分离出来, 试验考察蒸馏功率对蒸馏效果的影响, 使用 1#和 4#样品溶液, 结果如表 5 所示, 功率 400 W~600 W 的蒸馏时间逐渐减少, 氨含量测定结果稳定, 试验选择 500 W 功率。

表 5 不同蒸馏功率氨含量测定结果

样品编号	蒸馏功率 W	蒸馏时间 min	吸光度 A	氨测定量 ug	样品氨含量 mg/L	回收率 %
1#	400	13	0.134	10.53	5.26	96.77
			0.134	10.56	5.28	97.01
	500	11	0.136	10.70	5.35	98.37
			0.142	11.23	5.61	103.18
	600	9	0.144	11.40	5.70	104.78
			0.137	10.83	5.41	99.50
4#	400	13	1.099	94.58	47.29	100.20
			1.089	93.71	46.86	99.28
	500	11	1.106	95.19	47.60	100.85
			1.083	93.19	46.59	98.72
	600	9	1.101	94.76	47.38	100.39
			1.092	93.97	46.99	99.56

3.6 纳氏试剂用量的选择

考察纳氏试剂用量对氨含量测定的影响, 以氨氮标准溶液 (10 ug/mL) 为研究对象, 结果如表 6 所示, 纳氏试剂用量增大, 空白及样品吸光度值增大, 试验需要准确定量加入纳氏试剂, 试验选择加入 1 mL 纳氏试剂。

表 6 不同纳氏试剂用量氨含量测定结果

纳氏试剂用量 mL	吸光度 A0	吸光度 A	吸光度 A-A0	氨测定量 ug	回收率 %
0.5	0.044	0.526	0.482	39.57	98.92
		0.523	0.479	39.32	98.30
1	0.071	0.556	0.485	39.81	99.53
		0.560	0.489	40.14	100.34
1.5	0.107	0.594	0.487	39.97	99.94
		0.589	0.482	39.57	98.92
2	0.134	0.612	0.478	39.24	98.10
		0.613	0.479	39.32	98.30

3.7 反应时间的影响

考察反应时间对氨显色的影响，以氨氮标准溶液（10 ug/mL）为研究对象，实验结果如表 7 所示，实验结果显示反应 10 min~30 min 吸光度值稳定，对氨显色无影响，确定反应时间为 10 min。

表 7 不同反应时间氨含量测定结果

反应时间 min	吸光度 A	氨测定量 ug	回收率 %
10	0.485	39.81	99.53
	0.489	40.14	100.34
20	0.487	39.97	99.94
	0.491	40.30	100.75
30	0.486	39.89	99.73
	0.493	40.46	101.16

3.8 精密度试验

3.8.1 起草单位的精密度试验

将 1#、2#、3#、4#样品按试验方法对氨含量分别独立地进行 11 次测定，测定结果见表 7。

表 7 精密度试验结果

样品编号 测定次数	1#	2#	3#	4#
1	5.35	12.89	23.64	47.77
2	5.48	13.19	23.73	46.55
3	5.35	13.36	22.77	47.60
4	5.53	12.49	22.90	46.59
5	5.40	13.06	22.82	47.60
6	5.13	12.84	23.25	48.42
7	5.22	13.32	22.77	47.07
8	5.61	13.10	23.47	47.51
9	5.40	12.49	22.47	46.29
10	5.61	13.10	23.29	46.90
11	5.74	13.76	22.25	46.86
平均值 (mol/L)	5.44	13.05	23.03	47.20
s (mol/L)	0.179	0.373	0.479	0.638
RSD (%)	3.30	2.86	2.08	1.35

3.9 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 8。

表 8 加标回收率试验结果

样品编号	样品量 ug	加标量 ug	加标结果 ug	回收率 %
1#	20.89	10.00	10.02	100.17
	20.28	10.00	9.41	94.07
2#	54.95	30.00	28.84	96.13
	56.43	30.00	30.32	101.10
3#	47.37	25.00	24.34	97.36
	47.98	25.00	24.95	99.80
4#	82.91	40.00	40.43	98.58
	82.65	40.00	40.17	100.43

由表 8 可知，钒电解液样品中氨含量的回收率在 94.07%~101.10%之间，表明本方法的正确度较好。

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效益等情况

5.1 项目的必要性简述

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氨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，为氨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，也有助于进一步推动钒电解液及全钒液流电池的高质量发展，势必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钒含量的测定，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》编制组
2024年11月