

---

# 磷酸锰铁锂化学分析方法

## 第 1 部分 锰含量的测定

### 电位滴定法

编  
制  
说  
明

(征求意见稿)

2026 年 4 月

---

# 磷酸锰铁锂化学分析方法 第 1 部分

## 锰含量的测定 电位滴定法

(征求意见稿)

### 一、工作简况

#### 1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达 2025 年第十一批推荐性国家标准计划的通知》(国标委发〔2025〕69 号)的文件精神,国家标准《磷酸锰铁锂化学分析方法 第 1 部分 锰含量的测定 电位滴定法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口,由北京当升材料科技股份有限公司牵头起草。该项目计划编号为 20256517-T-610,项目计划完成时间为 2027 年 X 月。

#### 1.2 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有:北京当升材料科技股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、中国国检测试控股集团股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、梅特勒托利多科技(中国)有限公司、中科致良新能源材料(浙江)有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、格林美股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司。

其中北京当升材料科技股份有限公司负责样品的收集和分发,分析方法的实验研究,样品测试结果的收集和处理,标准文本、试验报告和编制说明的撰写。**XXXX 负责 XXXX.**

北京当升材料科技股份有限公司(简称“当升科技”)是一家以新能源材料研发、生产和销售为主的高新技术企业,主营业务包括高能量锂离子电池正极材料及其前驱体和新型智能装备,是锂电材料行业的龙头企业之一,目前锂离子电池正极材料的年产能超 50000 吨。公司产品市场涵盖车用动力电池领域、储能电池领域以及数码消费类电子领域。公司在国内率先开发出储能用多元材料,该产品已大批量用于国际高端储能市场;公司高倍率产品在国内航模、无人机等市场处于领先地位,产品具有良好的市场应用前景。公司主要产品包括多元材料、钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂等正极材料及其前驱体等材料,客户范围涵盖中国、日本、韩国等全球多个国家和地区,公司多年来凭借突出的自主研发能力、先进的质量控制系统和快速的市场反应机制为公司积累了众多大客户的信任,也为公司在国内外市场树立了良好的形象并赢得了重要的行业地位。公司申请专利**近 300 项**,负责和参

加起草制订国家标准、行业标准 60 余项。

本文件主要起草人有：XXX 等。

各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表 1 所示：

**表 1 各起草人及其工作职责**

起草人姓名	工作职责
	样品收集、起草试验研究，数据处理；标准文本、试验报告和编制说明的撰写

### 1.3 主要工作过程

北京当升材料科技股份有限公司在接到本文件制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

#### 1.3.1 立项阶段

2023 年 11 月，全国有色金属标准化技术委员会在云南省昆明市召开有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议，会上对《磷酸锰铁锂化学分析方法 第 1 部分 锰含量的测定 电位滴定法》标准项目进行立项答辩，并与会通过项目论证。**2025 年……第一段立项通知**

#### 1.3.2 起草阶段

2025 年 12 月，北京当升材料科技股份有限公司接到立项任务后，组织相关技术人员成立行业标准编制组，对草案进行起草编制。在草案编制过程中，各单位相关责任人查阅了大量行业标准，国家标准，收集了有关磷酸锰铁锂正极材料锰铁比的测定数据，并进行归纳整理。

2025 年 12 月，进行了标准任务落实。北京当升材料科技股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、中国国检测试控股集团股份有限公司、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、格林美股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司等企业参与，并确认提供样品、验证……计划和安排。

#### 1.3.3 征求意见阶段

2026 年 4 月，全国有色金属标准化技术委员会在重庆市召开了有色金属标准工作会，

---

来自北京当升材料科技股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、中国国检测试控股集团股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、梅特勒托利多科技(中国)有限公司、中科致良新能源材料(浙江)有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、格林美股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司等单位参加了会议。会上对《磷酸锰铁锂化学分析方法 第1部分 锰含量的测定 电位滴定法》标准进行了讨论。参会专家对标准正文和编制说明提出了若干意见，对标准文本表述不当的地方进行了修改，对实验不足的地方提出了补充意见。

2026年x月，重复上一段，这次也是讨论，尤其是条件实验和精密度实验数据。讨论了测试方法的精密度试验数据，起草单位予以回答和采纳。此次会议得到各单位认可，一致认为经过修改后具备审定的条件。

### 1.3.4 审查阶段

202x年X月X日~X日，全国有色金属标准化技术委员会在xx市召开了有色金属标准年度工作会议，北京当升材料科技股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、中国国检测试控股集团股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、梅特勒托利多科技(中国)有限公司、中科致良新能源材料(浙江)有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、格林美股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司等参加了会议。与会专家和代表对《磷酸锰铁锂化学分析方法 第1部分 锰含量的测定 电位滴定法》(送审稿)进行了细致、充分的讨论。

## 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》的要求进行编制。

### 2.2 适用性

电位滴定法对磷酸锰铁锂产品中锰含量测定，适用性强、成熟可靠。适配生产过程中控与产品出厂检验，完全契合磷酸锰铁锂材料的实际检测场景，是锰含量定量分析的优选适用方法。

### 2.3 先进性

---

电位滴定法是基于氧化还原电位突跃判定滴定终点的定量分析方法，用于磷酸锰铁锂材料中锰含量测定时，具有良好的适用性。在  $\text{Mn}^{2+}$  滴定终点（1.0 V）之前，溶液电位被  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  电对缓冲，不足以氧化  $\text{Fe}^{2+}$ ；而焦磷酸根将  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电位降至 0.35 V，使得  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化需要更高电位（ $>1.2$  V），这仅出现在  $\text{Mn}^{2+}$  完全氧化之后。因此，在化学计量点停止滴定时， $\text{Fe}^{2+}$  未参与反应。该方法可在焦磷酸钠络合体系下有效掩蔽铁离子等共存组分干扰，不受样品溶液色泽及磷酸基体影响，测定结果准确度高、重复性好；同时仪器设备常规、操作简便、检测效率高，既能满足实验室精准分析要求，也适用于工业化生产过程中控及产品质量验收，与磷酸锰铁锂材料的实际检测场景高度匹配。

### 三、确定标准主要内容的依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了磷酸锰铁锂材料生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

#### 3.1 测定范围的确定

本文件规定了磷酸锰铁锂正极材料锰含量测定的测试原理、试验条件、设备及材料、测试方法、数据处理和试验报告等内容。

#### 3.2 测定方法的确定

本方法选用高锰酸钾电位滴定法测定磷酸锰铁锂中锰含量，采用盐酸处理样品，核心基于氧化还原反应机理，兼顾准确性与抗干扰性，适配行业主流样品检测需求。试料经盐酸加热处理，彻底分解样品中的碳包覆层及基体，使样品中锰全部转化为  $\text{Mn}^{2+}$ ，盐酸可有效溶解样品基体，在 pH 6~7 的焦磷酸钠缓冲介质中，焦磷酸根通过络合  $\text{Fe}^{3+}$  将其电对电位从 0.77 V 降至 0.35 V，与  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  电位（1.0 V）产生 0.65 V 的选择性窗口。在滴定过程中，高浓度的  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  电对构成“氧化还原缓冲体系”，根据 Nernst 方程将溶液电位钳制在 0.6-1.0 V 区间。在这一电位下， $\text{Fe}^{2+}$  氧化热力学上不利（需  $>1.2$  V），因此  $\text{Fe}^{2+}$  保持稳定不反应。只有当  $\text{Mn}^{2+}$  完全耗尽后，电位钳制失效，电位突跃超过 1.2 V， $\text{Fe}^{2+}$  才开始氧化。通过在化学计量点（1.0 V）停止滴定，实现了  $\text{Mn}^{2+}$  的选择性测定， $\text{Fe}^{2+}$  不干扰。

为保证测试方法的重复性与可比性，试样制备按以下步骤进行：（1）称取规定量试料，加入盐酸，低温加热促使样品完全溶解，高温驱除反应过程中产生的氯化氢等杂质气体，冷却后定容摇匀；（2）移取适量试液，加入焦磷酸钠缓冲液调节 pH 至 6~7，放入电极并

连接电位滴定仪；（3）用高锰酸钾标准溶液缓慢搅拌滴定，直至电位出现明显突跃，记录消耗滴定剂体积；（4）同时做空白实验，扣除试剂误差，按公式计算得到样品中锰的含量。该方法借助盐酸处理提升样品溶解效果，配合焦磷酸钠有效掩蔽铁离子等干扰，操作简便、准确度高，适配 14.00%~32.00%质量分数范围内的锰含量测定。

### 3.3 主要试验验证情况

#### 3.3.1 试验验证方案

- 1) 称取待测样品  $1.00 \pm 0.0010\text{g}$ ，采用盐酸加硝酸的体系对样品进行溶解。观察现象与测试锰含量。
- 2) 取一定体积的标液，考察不同采用单因素试验法（即固定其他试验条件不变，只改变一个试验条件）分别考察焦饱和磷酸钠溶液用量、滴定时 pH 值、共存元素干扰情况。通过测得的锰量与理论值进行比较，选定最优的试验条件。
- 3) 加标回收试验。

##### 3.3.1.1 溶样方法选择

采用不同的溶样方法，考察试验样品的溶解及测试情况，结果见下表 1 所示。

表 1 不同溶样方法对试验样品的溶解情况

序号	不同酸体系	加热时现象	滤液外观(澄清 / 微浑 / 浑浊)	黑色 $\text{MnO}_2$ 沉淀(无 / 少量 / 明显)	过滤杂质 EDS 结果(有/无锰)	锰含量 $w(\text{Mn})/\%$ 参考值约 19.50%
1	浓盐酸 30ml	微沸，烧杯壁少量碳漂浮	表面浮碳，底部碳沉积， 溶液浅绿色，澄清	无	无	19.44%
2	浓盐酸 30ml+浓硝酸 3ml	剧烈沸腾，大量气泡沿内壁 上浮，烧杯壁浮碳较多	表面浮碳，底部碳沉积， 溶液黄色，澄清	无	无	19.50%
3	浓盐酸 30ml+浓硝酸 5ml	剧烈沸腾，大量气泡沿内壁 上浮，烧杯壁浮碳较多	表面浮碳，底部碳沉积， 溶液深黄色，澄清	无	无	19.45%
4	稀 HCl (1:1) 30ml	微沸，烧杯壁少量碳漂浮	表面浮碳，底部碳沉积， 溶液浅绿色，澄清	无	无	19.44%
5	稀 HCl (1:1) 30ml+ 浓硝酸 3ml	剧烈沸腾，大量气泡沿内壁 上浮，烧杯壁浮碳较多	表面浮碳，底部碳沉积， 溶液黄色，澄清	无	无	19.20%
6	稀 HCl (1:1) 30ml+ 浓硝酸 5ml	剧烈沸腾，大量气泡沿内壁 上浮，烧杯壁浮碳较多	表面浮碳，底部碳沉积， 溶液深黄色，澄清	无	无	19.18%
7	稀硝酸 (1:1) 30ml	微沸，烧杯壁少量碳漂浮	表面浮碳，底部碳沉积，	少量	有	19.11%

			溶液棕色，澄清			
8	浓硝酸 30ml	微沸，烧杯壁少量碳漂浮	表面浮碳，底部碳沉积，溶液深棕色，澄清	少量	有	19.03%

从实验结果可以看出，稀盐酸 + 少量硝酸锰偏低，稀盐酸、浓盐酸、浓盐酸 + 少量硝酸均正常，滤渣 EDS 无 Mn，无可见沉淀或胶体。

磷酸锰铁锂在稀盐酸中溶解时，锰主要以游离  $Mn^{2+}$  存在，测定结果正常。当稀盐酸体系中加入少量硝酸后，硝酸在低酸度下会将部分  $Mn^{2+}$  局部氧化为中间价态锰（如  $Mn^{3+}$ ），并与溶液中的磷酸根快速形成可溶性磷酸锰 (III) 络合物。该络合物结构稳定、反应活性低，在焦磷酸钠 pH 6~7 滴定体系中难以被高锰酸钾标准溶液定量氧化，导致测定结果偏低。而在浓盐酸或 (1+1) 盐酸体系中，高浓度  $Cl^-$  具有强络合与还原缓冲作用，可抑制  $Mn^{3+}$  生成并及时将其还原为  $Mn^{2+}$ ，避免形成难滴定的可溶性磷酸锰络合物，因此即使加入硝酸，测定结果仍准确稳定。磷酸锰铁锂结构为橄榄石型，少量浓硝酸有助于破坏材料结构加速样品溶解。综合考虑建议 30ml 浓盐酸+3ml 浓硝酸进行溶样。

### 3.3.1.2 饱和焦磷酸钠溶液用量选择

移取含 30mg 量的锰标准溶液（1mg/mL）于一组 250 mL 烧杯中，分别加入不同量的焦磷酸钠饱和溶液，按选定的试验方法进行测定，结果见表 2。

表 2 饱和焦磷酸钠溶液用量

序号	焦磷酸钠用量/mL	加入锰量/mg	测得锰量/mg	回收率/%
1	20	30.00	溶液呈悬浊液状态	/
2	40	30.00	溶液呈白色浑浊，终点不明显，EP 点有反复	/
3	80	30.00	溶液呈白色浑浊，终点不明显	/
4	100	30.00	29.90	99.67
5	120	30.00	30.01	100.03
6	150	30.00	29.91	99.7
7	180	30.00	29.95	99.83

从实验结果可以看出，当饱和焦磷酸钠溶液用量在 20 mL~100 mL 时，溶液出现白色浑浊现象，滴定过程中滴定曲线不平滑，等当点多，信号扰动比较大。用量大于 100ml 时测试回收率在 99.67%—100.03%，综合考虑建议 150ml 焦磷酸钠的用量。

### 3.3.1.3 滴定时 pH 值的选择

移取一定量的锰标准溶液于一组 250 mL 烧杯中，用盐酸（1+1）和碳酸钠溶液分别调节溶液 pH 值至 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0，按照选定的试验条件测得不同 pH 条件下的锰量，结果见表 3。

表 3 不同 pH 值对测定结果的影响

序号	pH 值	加入锰量/mg	测得锰量/mg	回收率/%	实验现象
1	4.0	30.00	28.72	95.73%	-
2	5.0	30.00	29.84	99.47%	-
3	6.0	30.00	29.97	99.90%	-
4	7.0	30.00	30.01	100.03%	-
5	8.0	30.00	29.80	99.33%	-
6	9.0	30.00	28.81	96.03%	-
7	10.0	30.00	无等当点	/	产生褐色絮状物

由实验结果可以看出，pH 6.0~7.0 为测定锰含量的最优酸度区间。在此区间内，焦磷酸钠可充分络合锰离子并有效掩蔽铁离子干扰，滴定曲线电位突跃明显、终点稳定，测定结果精密度与准确度良好；pH 低于 6.0 时，当 pH 小于 6 但不够低（例如在 2-6 之间）时，反应会倾向于生成  $MnO_2$  沉淀，使溶液变浑；pH 高于 8.0 时，易产生氢氧化锰沉淀，目标离子从溶液中析出，无法与高锰酸钾发生正常的氧化还原反应，导致结果严重偏低，导致结果偏低且重复性变差。综合实验结果，确定方法控制酸度为 pH 6.0~7.0。

### 3.3.1.4 共存离子干扰

磷酸锰铁锂中主元素包含 Li、Mn、Fe，Li 相对稳定，不会对测试结果造成影响。Fe 可能发生水解或络合容易造成干扰。在不同量的锰标准溶液中加入不同量的铁（ $Fe^{2+}$ ），考察铁的干扰性，结果见表 4。

表 4 铁的干扰试验结果

序号	待测试液中锰量/mg	待测试液中铁量/mg	测得锰量/mg	回收率/%
1	20.00	5	19.98	99.9
2	20.00	10	19.95	99.75
3	20.00	15	20.06	100.3
4	30.00	5	29.96	99.87
5	30.00	10	30.05	100.17

6	30.00	15	29.86	99.53
---	-------	----	-------	-------

从实验结果可以看出，样品中的铁对锰含量的测定没有干扰。

### 3.3.1.5 加标回收

向已知锰含量的样品中加入不同量的锰标准溶液（10mg/L），进行溶解加标，测试回收率，按照选定的试验方法进行测定，考察该方法的准确度。结果见表 5

表 5 样品加标回收率

样品中锰含量, mg	标液添加量, mg	加标后测试量, mg	回收率, %
194.5	100	293.9	99.40
194.5	50	244.6	100.20

从实验结果可以看出，对样品进行全流程加标，回收率在 99.4%-100.2%，准确度高能够满足测试需求。

## 四、标准中涉及的专利情况

本文件不涉及专利问题。

## 五、标准预期达到的社会效益等情况

### 5.1 标准编写的目的和意义

1. 规范磷酸锰铁锂化学分析方法，准确、快速测定锰含量，达到科学评价材料性能的目的。
2. 维护市场秩序，促进行业发展。

国务院办公厅 2020 年 11 月印发《新能源汽车产业发展规划（2021-2035 年）》[国办发（2020）39 号]，其中明确提出提高技术创新能力，建设技术创新平台，建立相关的标准体系。《“十四五”推动高质量发展的国家标准体系建设规划》（国标委联〔2021〕36 号）中 11 条提到，加快钢铁、有色金属、建材、化工等标准升级换代，优化材料标准制定与科技创新、产业发展协同机制。中共中央国务院印发《国家标准化发展纲要》中提出的“在新能源、新材料等应用前景广阔的技术领域，同步部署技术研发、标准研制与产业推广，加快新技术产业化步伐。研究制定智能船舶、高铁、新能源汽车、智能网联汽车和机器人等领域关键技术标准，推动产业变革”的要求。《新材料产业发展指南》[工信部联规（2016）454 号]专栏 3 中提到组建新材料测试评价中心，体现了与材料相配套的测试手段的重要性；专栏 6 中提到整合梳理现有新材料分析方法、技术标准体系，解决标准间交叉重复、冲突

---

问题，适时补充相关缺失项目，建立面向应用的材料指标体系标准，建成全流程监测系统表征、质量控制标准系统和实验结果的实效性评价标准系统。本文件的制定符合国家政策法规导向，符合目前锂离子电池正极材料的生产和用户需求。

## 5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内锂离子电池正极材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对磷酸锰铁锂样品锰含量统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国锂离子电池产业的发展发挥着十分重要的作用。

## 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

## 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

本标准的编制符合《中华人民共和国标准化法》《中华人民共和国产品质量法》等相关法律法规的要求，与现行锂离子电池材料、有色金属分析方法的国家标准、行业标准相协调，无冲突或矛盾条款。

本标准作为《磷酸锰铁锂化学分析方法》系列标准的第 1 部分，与系列标准的后续部分相互补充、相互配套，将共同构成完整的磷酸锰铁锂化学分析方法标准体系，为磷酸锰铁锂材料的全指标检测提供统一、科学的依据。

## 八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## 九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向磷酸锰铁锂电池正极材料研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻

---

本文件的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无

《磷酸锰铁锂化学分析方法 第1部分  
锰含量的测定 电位滴定法》编制组  
2026年4月6日