

ICS 77.160

CCS H 16

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX.2—202X

镍锰酸锂化学分析方法  
第2部分：锰含量的测定  
电位滴定法

Methods for chemical analysis of lithium nickel manganese oxide—  
Part 2: Determination of manganese content—  
Potentiometric titration method

(报批稿)

202×-××-××发布

202×-××-××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《镍锰酸锂化学分析方法》的第2部分。YS/T XXXX已经发布了以下部分：

- 第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；
- 第2部分：锰含量的测定 电位滴定法；
- 第3部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第4部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法；
- 第5部分：氯离子含量的测定 离子选择性电极法；
- 第6部分：钾、钠、钙、铁、铜、铬和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

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：国标（北京）检验认证有限公司、广东邦普循环科技有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、金川集团股份有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、北矿检测技术有限公司、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、江西省锂电产品质量监督检验中心、北京当升材料科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、湖南杉杉能源科技有限公司、赣州源汇通锂业股份有限公司、深圳清华大学研究院、紫金矿业集团股份有限公司、贵州省分析测试研究院、南通金通储能动力新材料有限公司、天齐锂业股份有限公司。

本文件主要起草人：陈雄飞、张芳、孙海峰、李长东、冯焕村、周春仙、季师青、骆月英、刘玮、王玮、付海阔、皮晓梅、张永进、王兴君、戴泽桦、王文波、凌仕刚、谢柏华、陈爽、阎戈、陈建军、孔海英、胡永东、陈小兵、杨艳辉。

## 引言

镍锰酸锂是一种新型的尖晶石型锂离子电池正极材料，具有4.7 V的高电压平台，其理论比容量高达 146.7 mAh/g，具有输出电压高、成本低、环境友好等特点，在电动汽车、无人机、军工等领域具有广阔的应用前景。产品标准GB/T 37202—2018《镍锰酸锂》已于2018年12月28日发布，并于2019年11月1日实施。镍锰酸锂产品的化学成分直接影响到产品质量的好坏，然而由于缺少与产品标准配套的化学成分分析方法标准，在产品标准中规定其化学成分分析方法由供需双方协商，这对于把控产品质量是非常不利的。因此，建立一套针对镍锰酸锂化学成分的分析方法标准是十分必要的。

YS/T XXXX《镍锰酸锂化学分析方法》由六个部分构成：

- 第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；
- 第2部分：锰含量的测定 电位滴定法；
- 第3部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第4部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法；
- 第5部分：氯离子含量的测定 离子选择性电极法；
- 第6部分：钾、钠、钙、铁、铜、铬和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件目的在于规定镍锰酸锂中主元素锰含量的测试方法及其精密度。锰作为镍锰酸锂中的主要元素，其含量多少会影响正极材料的安全性和结构稳定性。目前测定高含量锰的主要分析方法为电位滴定法，该方法操作简单，灵敏度和准确度高。本文件的制定使镍锰酸锂生产企业、研发企业、使用企业及第三方检测机构在测定镍锰酸锂中锰含量时有据可依，对于提高镍锰酸锂产品质量及减少供需之间因检测误差造成的商业纠纷具有重要作用，有力地促进了镍锰酸锂产业化发展。

# 镍锰酸锂化学分析方法

## 第 2 部分：锰含量的测定

### 电位滴定法

#### 1 范围

本文件规定了镍锰酸锂中锰含量的测定方法。

本文件适用于镍锰酸锂中锰含量的测定，测定范围（质量分数）：40.00%~50.00%。

#### 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

试料经盐酸溶解后，在焦磷酸钠介质中，调节溶液pH值为6~7，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至电位突跃即为终点，根据滴定消耗的高锰酸钾标准滴定溶液体积计算试料中锰的含量。

#### 5 试剂和材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的三级及以上纯度的水。

5.1 盐酸（1+1）。

5.2 碳酸钠溶液（50 g/L）：称取 50 g 无水碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ），溶于 1000 mL 水中，混匀。

5.3 焦磷酸钠饱和溶液：称取 200 g 焦磷酸钠（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），置于 2000 mL 锥形瓶中，加入约 1000 mL 温水，不断搅拌直至焦磷酸钠不再溶解。冷却，静置，取上层饱和溶液。

5.4 锰标准贮存溶液：称取 1.0000 g 金属锰（ $w_m \geq 99.95\%$ ）于 400 mL 烧杯中，加入 100 mL 水和 20 mL 硫酸（1+1），低温加热至溶液清亮。冷却后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锰。

5.5 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/5 \text{KMnO}_4) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ ] 的配制：称取 1.65 g 高锰酸钾于 2000 mL 锥形瓶中，加入 1000 mL 水溶解，至少放置 6 天。用 G4 玻璃砂芯坩埚抽滤，滤液保存于棕色玻璃瓶中，混匀。

5.6 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/5 \text{ KMnO}_4) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ ] 的标定：现用现标。移取 20.00 mL 锰标准贮存溶液 (5.4)，记为  $V_2$ ，于 500 mL 烧杯中，边搅拌边加入 150 mL 焦磷酸钠饱和溶液 (5.3)，用盐酸 (5.1) 和碳酸钠溶液 (5.2) 调节溶液 pH 值为 6~7 [用 pH 计或溴百里香酚蓝指示剂溶液 (5.7) 判断]。在电位滴定仪上用高锰酸钾标准滴定溶液 (5.5) 滴定至电位突跃即为终点，记录消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，记为  $V_1$ 。

随同标定做空白试验，记录消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，记为  $V_0$ 。

按公式 (1) 计算高锰酸钾标准滴定溶液对锰的滴定度，记为  $T$ ：

$$T = \frac{\rho \cdot V_2}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$T$ ——高锰酸钾标准滴定溶液对锰的滴定度，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

$\rho$ ——移取的锰标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

$V_2$ ——移取的锰标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

$V_1$ ——滴定时消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

$V_0$ ——空白试验时消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

平行标定三份，三份溶液所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液体积的极差值不应超过 0.05 mL，取其平均值。计算结果保留四位有效数字，按 GB/T 8170 的规定进行修约。

5.7 溴百里香酚蓝指示剂溶液 (0.4 g/L)：称取 0.04 g 溴百里香酚蓝 ( $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{SBr}_2$ )，溶于 50 mL 无水乙醇中，用水稀释至 100 mL，混匀。

## 6 仪器设备

电位滴定仪，附搅拌装置及与仪器匹配的用于氧化还原滴定的电极（铂-饱和甘汞电极、铂-钨电极、铂-铂电极、复合电极或其他符合要求的电极）。

## 7 样品

7.1 样品粒度应不大于 0.150 mm。

7.2 样品分析前应在  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

## 8 试验步骤

### 8.1 试料

称取 0.50 g 样品 (7)，记为  $m$ ，精确至 0.0001 g。

### 8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

### 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 250 mL 烧杯中，用少量水润湿。加入 10 mL 盐酸 (5.1)，盖上表面皿，低温加热至溶液体积为 1 mL~2 mL，取下。冷却至室温，将试液移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，记为  $V$ 。

8.4.2 移取 20.00 mL 试液 (8.4.1)，记为  $V_3$ ，于 400 mL 烧杯中，边搅拌边加入 150 mL 焦磷酸钠饱和溶液 (5.3)。用盐酸 (5.1) 和碳酸钠溶液 (5.2) 调节溶液 pH 值为 6~7 [用 pH 计或溴百里香酚蓝指示剂溶液 (5.7) 判断]。

8.4.3 将试液 (8.4.2) 和空白试液 (8.3) 分别置于电位滴定仪上，用高锰酸钾标准滴定溶液 (5.5) 滴定至电位突跃即为终点，记录消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，分别记为  $V_5$  和  $V_4$ 。

## 9 试验数据处理

锰含量以锰的质量分数  $w_{Mn}$  计，按公式 (2) 计算：

$$w_{Mn} = \frac{T \cdot V \cdot (V_5 - V_4) \times 10^3}{m \cdot V_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$T$  —— 高锰酸钾标准滴定溶液对锰的滴定度，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

$V$  —— 试液定容的总体积，单位为毫升 (mL)；

$V_5$  —— 滴定试料所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

$V_4$  —— 滴定空白试验所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

$m$  —— 称取试料的质量，单位为克 (g)；

$V_3$  —— 分取试液的体积，单位为毫升 (mL)。

计算结果表示至小数点后两位，按 GB/T 8170 的规定进行修约。

## 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。精密度试验原始数据参见附录A。

表 1 重复性限

$w_{Mn}/\%$	43.48	47.63	49.56
$r/\%$	0.32	0.37	0.39

### 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。精密度试验原始数据参见附录A。

表 2 再现性限

$w_{Mn}/\%$	43.48	47.63	49.56
$R/\%$	0.48	0.53	0.55

## 11 试验报告

试验报告至少应包含以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 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。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

## 附录 A

(资料性)

## 精密度试验原始数据

精密度数据是在 2020 年~2021 年, 由 20 家实验室对锰含量的 3 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锰含量在重复性条件下独立测定 11 次。测定的原始数据见表 A.1。

表 A.1 精密度试验原始数据

实验室	水平数	测定次数 $n$										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1#	43.29	43.64	43.30	43.55	43.58	43.43	43.29	43.52	43.34	43.48	43.49
	2#	47.47	47.52	47.39	47.55	47.54	47.40	47.61	47.74	47.54	47.72	47.58
	3#	49.54	49.42	49.42	49.54	49.46	49.47	49.49	49.43	49.38	49.44	49.48
2	1#	43.51	43.55	43.42	43.58	43.50	43.46	43.49	43.71	43.64	43.57	43.68
	2#	47.73	47.81	47.79	47.85	47.65	47.76	47.78	47.76	47.87	47.72	47.64
	3#	49.69	49.71	49.62	49.57	49.68	49.74	49.74	49.78	49.52	49.83	49.67
3	1#	43.34	43.21	43.36	43.37	43.39	43.63	43.48	43.32	43.33	43.69	43.56
	2#	47.47	47.53	47.59	47.60	47.43	47.51	47.68	47.60	47.37	47.44	47.74
	3#	49.54	49.43	49.50	49.45	49.46	49.42	49.64	49.50	49.51	49.72	49.62
4	1#	43.85	43.91	43.81	43.85	43.89	43.86	43.90	43.85	43.87	43.86	43.86
	2#	48.18*	48.24*	48.18*	48.20*	48.20*	48.23*	48.24*	48.26*	48.24*	48.24*	48.27*
	3#	50.08	50.26	50.32	50.27	50.12	50.17	50.12	50.13	50.16	50.11	50.10
5	1#	43.21	43.13	43.17	43.22	43.12	43.19	43.40	43.32	43.35	43.35	43.33
	2#	47.34	47.55	47.47	47.45	47.42	47.56	47.46	47.72	47.41	47.60	47.43
	3#	49.39	49.52	49.55	49.44	49.35	49.52	49.41	49.44	49.38	49.42	49.50
6	1#	43.67*	43.77*	43.54*	43.59*	43.53*	42.81*	43.31*	43.43*	43.51*	43.52*	43.71*
	2#	47.49	47.60	47.35	47.58	47.46	47.71	47.52	47.96	47.64	47.82	47.60
	3#	49.58	49.50	49.53	49.52	49.49	49.59	49.56	49.48	49.66	49.71	49.37
7	1#	43.54	43.52	43.51	43.60	43.55	43.35	43.41	43.30	43.60	43.35	43.47
	2#	47.61	47.77	47.77	47.50	47.71	47.48	47.46	47.52	47.59	47.60	47.47
	3#	49.47	49.65	49.50	49.43	49.54	49.39	49.39	49.40	49.41	49.64	49.46
8	1#	43.31	43.51	43.43	43.50	43.29	43.47	43.44	43.52	43.30	43.45	43.38
	2#	47.53	47.71	47.54	47.39	47.50	47.56	47.63	47.30	47.42	47.52	47.44
	3#	49.39	49.21	49.47	49.52	49.52	49.62	49.41	49.34	49.41	49.44	49.43
9	1#	43.58	43.63	43.53	43.55	43.42	43.59	43.40	43.54	43.42	43.56	43.46
	2#	47.56	47.46	47.58	47.52	47.61	47.51	47.44	47.47	47.46	47.66	47.52
	3#	49.34	49.42	49.49	49.52	49.51	49.39	49.35	49.48	49.51	49.54	49.59
10	1#	43.75	43.62	43.68	43.58	43.43	43.56	43.64	43.45	43.50	43.42	43.50
	2#	47.49	47.66	47.49	47.98	47.52	47.60	47.60	47.54	47.66	47.50	47.50
	3#	49.36	49.77	49.66	49.76	49.59	49.46	49.70	49.66	49.60	49.40	49.45



表 A.1 精密度试验原始数据 (续)

实验室	水平数	测定次数 $n$										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
11	1#	43.55	43.30	43.69	43.57	43.27	43.23	43.41	43.48	43.25	43.32	43.25
	2#	47.52	47.68	47.64	47.48	47.47	47.75	47.37	47.78	47.40	47.73	47.38
	3#	49.85	49.91	49.99	49.96	49.93	49.84	49.72	49.81	49.78	49.81	49.99
12	1#	43.79	43.54	43.37	43.39	43.54	43.44	43.39	43.37	43.30	43.34	43.39
	2#	47.43	47.93	47.43	47.55	47.41	47.18	47.60	47.73	47.44	47.54	47.30
	3#	49.68	49.71	49.65	49.62	49.72	49.72	49.58	49.82	49.58	49.64	49.65
13	1#	43.32	43.62	43.55	43.40	43.36	43.55	43.47	43.34	43.23	43.37	43.59
	2#	47.41	47.37	47.68	47.59	47.73	47.57	47.43	47.38	47.42	47.63	47.68
	3#	49.43	49.62	49.54	49.48	49.39	49.45	49.44	49.52	49.28	49.67	49.44
14	1#	43.11	43.18	43.06	43.07	43.02	43.11	43.23	43.14	43.24	43.02	43.12
	2#	47.73	47.59	47.87	47.80	47.92	47.83	47.69	47.51	47.64	47.40	47.41
	3#	49.51	49.42	49.27	49.36	49.65	49.46	49.22	49.50	49.41	49.42	49.51
15	1#	42.74*	42.87*	42.76*	43.14*	42.86*	42.69*	42.95*	43.18*	43.21*	43.28*	42.77*
	2#	48.76*	48.96*	49.17*	48.83*	48.88*	49.02*	49.04*	48.88*	49.24*	49.02*	49.28*
	3#	49.74	49.67	49.41	49.53	49.46	49.45	49.62	49.73	49.38	49.50	49.61
16	1#	43.50	43.32	43.39	43.47	43.25	43.20	43.51	43.55	43.23	43.30	43.41
	2#	47.69	47.54	47.39	47.32	47.60	47.64	47.71	47.25	47.32	47.46	47.23
	3#	49.36	49.22	49.30	49.29	49.25	49.47	49.62	49.29	49.41	49.32	49.24
17	1#	43.64	43.57	43.88	43.75	43.85	43.77	43.54	43.68	43.60	43.69	43.54
	2#	47.69	47.67	47.85	47.80	47.75	47.87	47.79	47.88	47.62	47.60	47.67
	3#	49.34	49.39	49.65	49.65	49.55	49.49	49.47	49.54	49.47	49.41	49.44
18	1#	43.47	43.53	43.42	43.46	43.48	43.42	43.46	43.41	43.40	43.42	43.42
	2#	47.98	47.89	47.94	47.92	47.90	47.88	47.89	47.86	47.99	47.87	47.90
	3#	49.83	49.86	49.83	50.00	49.88	49.88	49.89	49.89	49.91	49.92	49.90
19	1#	43.40	43.22	43.45	43.32	43.28	43.36	43.51	43.59	43.62	43.45	43.53
	2#	47.67	47.81	47.80	47.71	47.68	47.62	47.54	47.49	47.43	47.50	47.46
	3#	49.48	49.40	49.45	49.51	49.45	49.46	49.59	49.51	49.42	49.44	49.46
20	1#	43.36	43.60	43.48	43.47	43.47	43.47	43.36	43.56	43.44	43.45	43.44
	2#	47.62	47.59	47.67	47.69	47.72	47.62	47.67	47.67	47.72	47.74	47.74
	3#	49.60	49.63	49.60	49.67	49.58	49.60	49.58	49.64	49.58	49.64	49.58

注：标“\*”为异常值数据组。