

电位滴定法测定阳极材料处理液中的二价铁和三价铁

一、前言

锂离子电池作为新能源汽车和储能系统的核心部件，其性能直接取决于正极材料的质量。磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）凭借高安全性、长循环寿命和成本优势，已成为动力电池的主流选择。在磷酸铁锂生产过程中，前驱体磷酸铁的制备是关键环节，而铁元素的价态控制（ Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 比例）直接影响前驱体的晶体结构、振实密度及最终电池产品的电化学性能。因此，快速、准确地测定处理液中的铁价态，对于优化生产工艺、稳定产品质量、降低生产成本具有重要的经济价值。

当前，锂电正极材料行业正处于快速扩张期，生产企业对质控效率和分析成本控制的需求日益迫切。传统的分光光度法操作繁琐、耗时长，难以满足生产线实时监控的要求；大型分析仪器虽精度高，但投资大、维护成本高，对操作人员素质要求严格。电位滴定法作为一种经典而成熟的分析技术，通过自动化仪器实现滴定过程控制、终点判断和数据处理，兼具准确度高、重复性好、成本低廉、操作简便等优势，尤其适合在生产企业质检部门推广应用。本方案基于 T860 电位滴定仪，建立了重铬酸钾滴定法测定 Fe^{2+} 、碘量法测定 Fe^{3+} 的分析方法。经实际样品验证，二价铁测定相对标准偏差小于 0.13%，三价铁测定相对标准偏差小于 3%（因为含量低），精密度满足生产过程控制要求。该方法试剂易得、设备投资适中、人员培训周期短，可为磷酸铁锂生产企业提供经济可行的质控方案，也可推广至其他含铁工艺溶液（如电镀液、蚀刻液、冶金浸出液等）的铁价态分析，具有较好的行业适应性和市场前景。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T860 全自动电位滴定仪，复合铂电极，10mL 滴定管，万分之一分析天平，量筒

2.2、试剂

0.1mol/L 重铬酸钾滴定液，0.1mol/L 硫代硫酸钠滴定液，硫磷混酸，盐酸，碘化钾

三、实验方法

3.1、实验过程

3.1.1、试剂的配制(按照 GB/T 601)

1) $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准滴定液：称取 5g 重铬酸钾溶于 1L 水中，使用前按照 GB 601-2016 规定标定滴定液。也可以购买市售的 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准滴定液。

2) 磷硫混酸溶液：300mL(1+3)的硫酸溶液中加入 25mL 磷酸中。

3) (1+3) 盐酸溶液：量取 30mL 浓盐酸，倒入到 90mL 纯水中。

4) 0.1mol/L 的硫代硫酸滴定液：称取 16g 无水硫代硫酸钠，0.2g 无水碳酸钠，溶于 1L 水中，缓慢煮沸 10min，冷却。放置 2 周，过滤，使用前按照 GB 601-2016 规定标定滴定液。也可以购买市售的 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}$ 的标准滴定液。

3.1.2、二价铁含量测定

1) 空白实验

在滴定杯中加入 50mL 硫磷混酸溶液，用标定好的 $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1\text{mol/L}$ 的标准滴定液，启动测定空白的等量滴定方法滴定至电位突越终点，记录空白体积 V_0 。

2) 试样测定

准确量取 1mL 待测试样，置于滴定杯中，加入 50mL 硫磷混酸溶液，用标定好的 $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1\text{mol/L}$ 的标准滴定液滴定至电位突越终点，重复 3 次，记录空白体积 V_1 ，计算试样中二价铁的含量。

3.1.2、三价铁含量测定

1) 空白实验

在干净的滴定杯中依次加入 30mL 去离子水，3g 碘化钾和 20mL(1+3)的盐酸溶液，摇匀后封好杯口，置于暗处放置 30min。完成静置后将滴定杯置于滴定台上，开启搅拌，用已知浓度的 $c=0.1017 \text{mol/L}$ 的硫代硫酸钠标准滴定液，启动测定空白的等量滴定方法滴定至电位突越终点，记录空白体积 V_0 。

2) 试样测定

准确移取 1mL 待测液于滴定杯中，依次加入 30mL 去离子水，3g 碘化钾和 20mL(1+3)的盐酸溶液，摇匀后封好杯口，置于暗处放置 30min。完成静置后将滴定杯置于滴定台上，开启搅拌，用已知浓度的 $c=0.1017 \text{mol/L}$ 的硫代硫酸钠标准滴定液滴定至电位突跃终点，记录空白体积 V_1 ，计算试样中三价铁的含量。

3.2、仪器参数

3.2.1、二价铁含量测定参数设置如下表所示

滴定类型：	动态滴定	方法名：	二价铁含量测定
滴定管体积：	10mL	样品计量单位：	g

工作电极:	复合铂电极	参比电极:	无
搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s
电极平衡时间:	4s	电极平衡电位:	1mv
滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	20mL
电位突跃量:	600	预控值:	无
最小添加体积:	0.02	计算公式:	$C \cdot V_1 \cdot 55.85 / V$
滴定剂名称:	重铬酸钾	理论浓度:	0.1

3.2.2、三价铁含量测定参数设置如下表所示

滴定类型:	等量滴定	方法名:	三价铁含量测定
滴定管体积:	10mL	样品计量单位:	mL
工作电极:	复合铂电极	参比电极:	无
搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s
电极平衡时间:	4s	电极平衡电位:	1mv
滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	20mL
电位突跃量:	200	预控值:	无
每次添加体积:	0.02	计算公式:	$C \cdot V_1 \cdot 55.85 / V$
滴定剂名称:	硫代硫酸钠	理论浓度:	0.1

四、结果与讨论

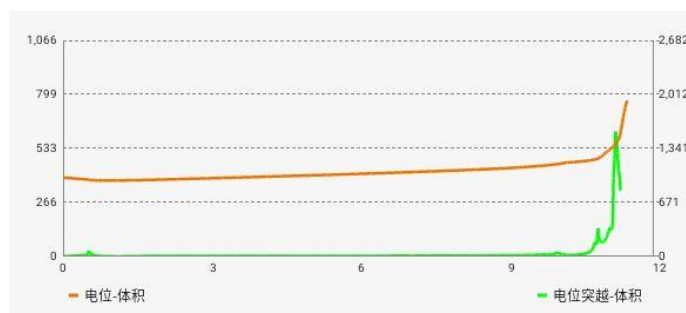
经过分析检测，试样中二价铁和三价铁含量测定如下表

样品名称	取样量 (mL)	$c(K_2Cr_2O_6)/$ mol/L	滴定体积 V_1/mL	空白体积 V_0/mL	二价铁 (g/L)	平均值 (g/L)	RSD (%)
样 1	1	0.0995	11.124	0.02	61.817	61.757	0.1276
	1		11.118		61.784		
	1		11.097		61.667		
样 2	1		11.227		62.389	62.423	0.0852
	1		11.228		62.395		

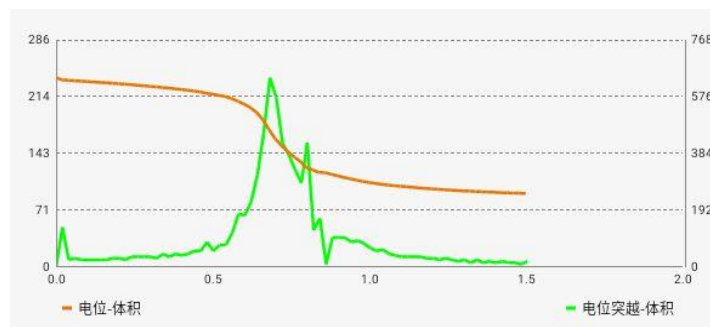
	1		11.244		62.484		
样品名称	取样量 (mL)	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/$ mol/L	滴定体积 V_1/mL	空白体积 V_0/mL	三价铁 (g/L)	平均值 (g/L)	RSD(%)
样 1	2	0.1040	0.530	0	1.532	1.538	1.823
	2		0.524		1.514		
	2		0.543		1.569		
样 2	2		0.476		1.376	1.419	2.867
	2		0.504		1.457		
	2		0.492		1.423		

4.2、电位滴定图谱

4.2.1、二价铁含量典型滴定图谱下表所示



4.2.2、三价铁含量典型滴定图谱下表所示



4.2、结论

本方案采用电位滴定法测定锂电正极材料处理液中的二价铁和三价铁含量，经实际样品验证，方法具有三大优点，第一，准确可靠二价铁测定相对标准偏差 $\leq 0.13\%$ ，回收率 98%~102%。三价铁测定相对标准偏差 $\leq 3\%$ ，满足生产过程控制要求电位突跃终点判断客观准确，避免人为误差；第二，经济实用，T860

仪器投资适中，维护成本低，适合中小型企业配置试剂为常规实验室用品，单样品分析成本低于 5 元，操作人员经 1~2 天培训即可独立上岗，人力成本低；第三，高效便捷单样品分析时间 6-10 分钟，满足生产线实时监控需，自动化数据采集和计算，减少记录和运算工作量，如果想实现高效自动化实验，可选择 T960Pro 全自动滴定仪；第四，推广价值大，本方法为磷酸铁锂生产企业提供了一套经济可行的铁价态质控方案，有助于优化生产工艺、稳定产品质量、降低分析成本。同时，方法可移植至其他含铁工艺溶液，应用范围广泛，可延伸至电镀、冶金、环保等行业的铁离子分析，具有良好的市场适应性和推广前景。

注意事项

- 1、样品采集后应尽快测试，二价铁受空气氧化导致结果偏低。
- 2、测试三价铁实验中，暗处放置时间严格控制 30 分钟，放置碘单质分解。