



(21) 申请号 202311500961.4

(22) 申请日 2023.11.13

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 王隆菲 刘智宁 曾繁武 孟昭扬
宋明明

(51) Int. Cl.

G01N 31/16 (2006.01)

G01N 21/73 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 21/25 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法

(57) 摘要

本发明提供一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法。钒铁电解液的初始成分包括：三价钒/四价钒、二价铁/三价铁、氯离子、硫酸根离子以及游离氢离子等。本发明采用EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量&重铬酸钾滴定法测定还原物质总量,进而间接计算法测定钒铁电解液中 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$ 含量。本发明根据溶液的正负电荷平衡理论和EDTA与金属离子络合释放氢离子原理推导得到钒铁电解液的三价钒和二价铁含量计算公式。本发明方法可准确测定钒铁溶液中的 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$ 含量,为钒铁电解液性能研究和配方优化研究奠定了良好基础,能应用于钒铁电解液成品产品质量控制检测。

1. 一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1) EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量;

步骤2) 重铬酸钾滴定法测定还原物质总量;

步骤3) 根据公式(1)和(2)分别计算钒铁电解液中的 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$;

$$C_{C_{Fe(II)}} = (C_{Red} + C_{H^+} + C_{Fe(total)} - C_{Cl^-} - 2C_{SO_4^{2-}}) \dots \dots \dots (1)$$

$$C_{V(III)} = (C_{Cl^-} + 2C_{SO_4^{2-}} - C_{H^+} - C_{Fe(total)}) \dots \dots \dots (2)$$

公式(1)和公式(2)中:

$C_{V(III)}$ —钒铁电解液中三价钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

$C_{Fe(II)}$ —钒铁电解液中二价铁含量,单位为摩尔每升, mol/L;

$C_{Fe(total)}$ —钒铁电解液中全铁含量,单位为摩尔每升, mol/L;

C_{Red} —钒铁电解液中低价物总含量($C_{Fe(II)} + C_{V(III)}$),单位为摩尔每升, mol/L;

C_{Cl^-} —钒铁电解液中氯离子含量,单位为摩尔每升, mol/L;

$C_{SO_4^{2-}}$ —钒铁电解液中硫酸根离子含量,单位为摩尔每升, mol/L;

C_{H^+} —EDTA络合后样品溶液中氢离子相对于样品溶液含量,单位为摩尔每升, mol/L。

2. 根据权利要求1所述间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,步骤1) EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量包括以下步骤:移取一定体积的钒铁电解液;然后加一定量的EDTA二钠溶液;在样品溶液中加入去离子水;以氢氧化钠标准溶液为滴定剂,采用自动酸碱滴定仪滴定;

总游离氢(C_{H^+})按公式(3)计算;

$$C_{H^+} = \frac{C_{NaOH} \times VEQ_1}{V_1} \dots \dots \dots (3)$$

式中:

C_{H^+} —试样中游离氢离子和EDTA二钠络合钒置换出的氢离子相对样品溶液的浓度总和,单位为mol/L;

C_{NaOH} —氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为mol/L;

VEQ_1 —消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为mL;

V_1 —钒铁电解液体积,单位为mL。

3. 根据权利要求2所述间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,体系中EDTA二钠的物质的量与铁和钒的总物质的量的比值为1.1~1.5。

4. 根据权利要求1所述间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,步骤2) 移取一定体积的钒铁电解液;加入一定量的分析纯磷酸,然后加入去离子水;以重铬酸钾标准溶液为滴定剂,采用自动电位滴定仪滴定;

总还原物质含量(C_{Red}) 按根据公式(4)计算;

$$C_{Red} = \frac{VEQ_2 \times 6 \times C_{K_2Cr_2O_7}}{V_2} \dots \dots \dots (4)$$

式中:

C_{Red} —钒铁电解液中还原物质总含量($C_{\text{Fe(II)}}+C_{\text{V(III)}}$),单位摩尔每升, mol/L;

VEQ_2 —滴定消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升, mL;

$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ —重铬酸钾标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

V_2 —钒铁电解液体积,单位为毫升, mL。

5. 根据权利要求1所述间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,步骤3) 钒铁电解液中硫酸根离子含量 $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定。

6. 根据权利要求1所述间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,步骤3) 钒铁电解液中氯离子含量 C_{Cl^-} 应用离子选择电极,以硝酸银标准溶液做滴定剂,采用自动电位滴定法测定。

7. 根据权利要求1所述间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,其特征在于,步骤3) 钒铁电解液中全铁含量 $C_{\text{Fe(total)}}$ 由双氧水氧化EDTA络合紫外-可见分光光度法测定。

一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料测量技术,尤其涉及一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法。

背景技术

[0002] 近年来,氧化还原液流电池(RFB)是最具希望的大规模储能技术,主要是因为RFB具有的独特优点:高能量效率、高容量、高寿命等。人们开展了系列的RFB研究,如铁铬液流电池、全钒液流电池等。其中钒铁电解液系统同时具有铁铬和全钒电解系统的优势。文献对钒铁电解液的应用研究多有报道,主要研究内容性能对比和优化研究。相对于全钒电解液和正负极完全独立应用的铁铬电解液,钒铁电解液中各元素的含量测定方法难度大,特别是各离子的价态测定更是相关电解液质量控制难点。三价钒和二价铁的氧化电位较为接近,很难通过氧化还原滴定区别测定。钒铁电解液初始溶液的组成主要包括:三/四价钒、二/三价铁、硫酸、盐酸等。因此,建立一种有效的钒(三价)和铁(二价)含量测定方法,一方面可以为钒铁电解液性能的研究奠定基础,另一方面可以满足钒铁电解液生产过程质量控制需求。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于,针对钒铁电解液初始溶液,无法采用传统的滴定等方法测定三价钒和二价铁含量的问题,提出一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,该方法采用EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量&重铬酸钾滴定法测定还原物质总量,进而间接计算法测定钒铁电解液中 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$ 含量,该方法根据溶液的正负电荷平衡理论和EDTA与金属离子络合释放氢离子原理推导得到钒铁电解液的三价钒和二价铁含量计算公式(1)和公式(2)。本发明方法可准确测定钒铁溶液中的 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$ 含量,为钒铁电解液性能研究和配方优化研究奠定了良好基础,能应用于钒铁电解液成品产品质量控制检测。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,包括以下步骤:

[0005] 步骤1)EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量;

[0006] 步骤2)重铬酸钾滴定法测定还原物质总量;

[0007] 步骤3)根据公式(1)和(2)分别计算钒铁电解液中的 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$;

[0008] $C_{C_{Fe(II)}} = (C_{Red} + C_{H^+} + C_{Fe(total)} - C_{Cl^-} - 2C_{SO_4^{2-}}) \dots \dots (1)$

[0009] $C_{V(III)} = (C_{Cl^-} + 2C_{SO_4^{2-}} - C_{H^+} - C_{Fe(total)}) \dots \dots (2)$

[0010] 公式(1)和公式(2)中:

[0011] $C_{V(III)}$ —钒铁电解液中三价钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0012] $C_{Fe(II)}$ —钒铁电解液中二价铁含量,单位为摩尔每升, mol/L;

- [0013] $C_{Fe(total)}$ —钒铁电解液中全铁含量,单位为摩尔每升, mol/L;
- [0014] C_{Red} —钒铁电解液中低价物总含量 ($C_{Fe(II)} + C_{V(III)}$),单位为摩尔每升, mol/L;
- [0015] C_{Cl^-} —钒铁电解液中氯离子含量,单位为摩尔每升, mol/L;
- [0016] $C_{SO_4^{2-}}$ —钒铁电解液中硫酸根离子含量,单位为摩尔每升, mol/L;
- [0017] C_{H^+} —EDTA络合后样品溶液中氢离子相对于样品溶液含量,单位为摩尔每升, mol/L。

[0018] 进一步地,步骤1) EDTA(乙二胺四乙酸)络合一酸碱滴定法测定氢离子含量包括以下步骤:移取一定体积的钒铁电解液;然后加一定量的EDTA二钠(乙二胺四乙酸二钠)溶液;在样品溶液中加入去离子水;以氢氧化钠标准溶液为滴定剂,采用自动酸碱滴定仪滴定;EDTA与金属离子定量络合释放的氢离子和溶液中原有的氢离子构成总游离氢,在用氢氧化钠标准溶液滴定过程中出现一个pH突跃点(见图1),滴定消耗标准氢氧化钠溶液的体积为 VEQ_1 ;

[0019] 总游离氢 (C_{H^+}) 按公式 (3) 计算;

$$[0020] \quad C_{H^+} = \frac{C_{NaOH} \times VEQ_1}{V_1} \dots \dots (3)$$

[0021] 式中:

[0022] C_{H^+} —试样中游离氢离子和EDTA二钠络合钒置换出的氢离子相对样品溶液的浓度总和,单位为mol/L;

[0023] C_{NaOH} —氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为mol/L;

[0024] VEQ_1 —消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为mL;

[0025] V_1 —钒铁电解液体积,单位为mL。

[0026] 进一步地,所述EDTA二钠溶液的加入量是根据样品溶液中的铁和钒的总含量计算得到,体系中EDTA二钠的物质的量与铁和钒的总物质的量的比值为1.1~1.5,优选为1.2。

[0027] 进一步地,所述氢氧化钠标准滴定溶液的浓度为0.1mol/L~0.5mol/L。进一步地,步骤2) 重铬酸钾滴定法测定还原物质总量包括以下步骤:移取一定体积的钒铁电解液;加入一定量的分析纯磷酸,然后加入去离子水;以重铬酸钾标准溶液为滴定剂,采用自动电位滴定仪滴定;由于 VO^{2+}/V^{3+} 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化还原电势接近,采用重铬酸钾标准溶液滴定过程中,溶液中的三价钒和二价铁的氧化是同时进行的,因此,滴定过程仅出现一个电位突跃点(见图2);

[0028] 总还原物质含量 (C_{Red}) 按根据公式 (4) 计算;

$$[0029] \quad C_{Red} = \frac{VEQ_2 \times 6 \times C_{K_2Cr_2O_7}}{V_2} \dots \dots (4)$$

[0030] 式中:

[0031] C_{Red} —钒铁电解液中还原物质总含量 ($C_{Fe(II)} + C_{V(III)}$),单位摩尔每升, mol/L;

[0032] VEQ_2 —滴定消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升, mL;

[0033] $C_{K_2Cr_2O_7}$ —重铬酸钾标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

[0034] V_2 —钒铁电解液体积,单位为毫升, mL。

[0035] 进一步地,重铬酸钾标准溶液浓度 $C_{K_2Cr_2O_7}$ 为 $0.0010\text{mol/L} \sim 0.0100\text{mol/L}$ 。进一步地,步骤3)钒铁电解液中硫酸根离子含量 $C_{SO_4^{2-}}$ 采用电感耦合等离子体发射光谱法ICP测定。

[0036] 进一步地,步骤3)钒铁电解液中氯离子含量 C_{Cl^-} 应用离子选择电极,以硝酸银标准溶液做滴定剂,采用自动电位滴定法测定。

[0037] 进一步地,步骤3)钒铁电解液中全铁含量 $C_{Fe(\text{total})}$ 由双氧水氧化EDTA络合紫外-可见分光光度法测定。

[0038] 本发明间接测定计算钒铁电解液中三价钒和二价铁含量的方法,以比色法测定全铁含量、电感耦合等离子体发射光谱法ICP测定硫酸根含量、硝酸银滴定法测定氯离子含量等方法为基础,通过EDTA络合一酸碱滴定法测定总游离氢离子,应用重铬酸钾滴定法测定低价还原物质总量,然后根据正负电荷平衡理论和EDTA与金属离子络合释放氢离子原理推导出的三价钒和二价铁含量计算公式,计算得到钒铁电解液中的三价钒和二价铁含量

[0039] 本发明填补了钒铁电解液中三价钒和二价铁含量测定方法空白。

附图说明

[0040] 图1钒铁电解液样品的EDTA络合一酸碱滴定曲线。

[0041] 图2钒铁电解液样品的重铬酸钾滴定曲线。

[0042] 图3双氧水氧化EDTA络合紫外-可见分光光度法测定铁含量标准工作曲线。

[0043] 图4为铁含量标准曲线。

具体实施方式

[0044] 本发明公开一种EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量&重铬酸钾滴定法测定还原物质总量间接计算法测定钒铁电解液中 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$ 含量。该方法包括以下步骤:1)EDTA络合一酸碱滴定法测定氢离子含量;2)重铬酸钾滴定法测定还原物质总量;3)根据公式(1)和(2)分别计算钒铁电解液中的 $C_{V(III)}$ 和 $C_{Fe(II)}$ 。

[0045] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0046] 实施例1

[0047] 钒铁电解液(待检钒铁电解液样品溶液)中各组分配制计算含量: $V(1.73\text{mol/L})$ 、 $SO_4^{2-}(1.2\text{mol/L})$ 、 $Cl^-(5.8\text{mol/L})$ 、 $Fe(1.2\text{mol/L})$ 。

[0048] A、电感耦合等离子体发射光谱法测定硫酸根含量

[0049] A1分析仪器

[0050] 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

[0051] A2试剂

[0052] 硫标准溶液(1000mg/L)。

[0053] A3标准工作曲线制作

[0054] 分别用 1mL 移液枪移取 1mL 、 2.5mL 、 5mL 硫标准溶液至 50mL 容量瓶中,加入 10mL 硝酸(1+4),蒸馏水定容,配置得到标准溶液浓度: 20mg/L 、 50mg/L 、 100mg/L 。

[0055] A4样品测试

[0056] 移液枪定量移取0.5mL电解液样品至100mL容量瓶中, ICP进行检测, 检测波长182.034nm。

[0057] 电解液样品中硫含量测定结果:1.14375mol/L。

[0058] B、离子选择电极电位滴定法测定氯离子含量

[0059] B1分析仪器

[0060] 电位滴定仪。

[0061] B2硝酸银标准溶液配制(0.05mol/L)

[0062] 蒸馏水称取8.5g硝酸银(分析纯)溶于1000mL蒸馏水中, 摇匀, 转入棕色试剂瓶中保存。

[0063] B3硝酸银标准溶液标定

[0064] 准确称取0.9g(精确至0.0001g)于500°C~600°C灼烧至恒重的氯化钠(优级纯)于250mL烧杯中, 加水溶解。移入250mL容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀, 转入细口聚乙烯瓶贮存, 常温避光保存。准确移取5mL上述氯化钠标准溶液于塑料烧杯中, 依次加入40mL水, 1mL硝酸(1+1), 用电位滴定仪, 银电极, 以硝酸银标准滴定溶液进行滴定, 同时做空白实验。

[0065] 硝酸银标准溶液浓度(C_{Ag})按公式(3)计算:

$$[0066] \quad C_{Ag} = \frac{5 \times m}{M \times (VEQ_1 - VEQ_0) \times 0.25} \dots \dots (3)$$

[0067] 式中:

[0068] C_{Ag} —硝酸银标准滴定溶液的浓度, 单位为mol/L;

[0069] m—氯化钠称取质量, 单位为g;

[0070] VEQ_1 —滴定样品消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为mL;

[0071] VEQ_0 —滴定空白消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为mL;

[0072] M—氯化钠的摩尔质量的数值58.44, 单位为g/mol;

[0073] 计算结果表示到小数点后五位。

[0074] 表2.1硝酸银溶液标定数据表

	名称	标定 1	标定 2	标定 3	标定 4
[0075]	基准试剂用量 (mL)	5	5	5	5
	标准溶液用量 (mL)	5.945	5.945	5.945	5.945

	计算结果 (mol/L)	0.051751	0.051742	0.0517177	0.051716
	修约结果 (mol/L)	0.05175	0.05174	0.05178	0.05172
[0076]	平均结果 (mol/L)	0.05175			
	测定结果极差相对值%	0.12			

[0077] B4样品检测

[0078] 使用校准后的移液管准确移取5.00mL电解液样品于500mL容量瓶中, 用水吹洗并定容。用校准后的移液管分取5.00mL稀释后的溶液于100mL小塑料烧杯中, 加入蒸馏水至

40mL, 冲洗杯壁。再加入1mL硝酸(1+1), 溶液由浅绿色变成浅蓝色。使用硝酸银标准滴定溶液采用电位滴定仪进行滴定, 记录硝酸银标准滴定溶液消耗体积。

[0079] 氯含量(C_{Cl^-})按公式(4)计算:

$$[0080] \quad C_{Cl^-} = \frac{C_{Ag} \times VEQ_2}{V^2 \times 500} \dots \dots (4)$$

[0081] 式中:

[0082] C_{Cl^-} —样品中氯含量, 单位为mol/L;

[0083] C_{Ag} —硝酸银标准溶液的浓度, 单位为mol/L;

[0084] VEQ_2 —消耗硝酸银标准溶液的体积, 单位为mL;

[0085] V —样品移取体积, 单位为mL;

[0086] 计算结果表示到小数点后两位。

[0087] 电解液样品中氯含量为5.85mol/L。

[0088] C、EDTA络合比色法测定铁含量

[0089] C1试剂和材料

[0090] 三氧化二铁: 光谱纯, 120°C烘干3h。

[0091] 浓盐酸(GR)。

[0092] 浓硝酸(GR)。

[0093] 双氧水(AR)。

[0094] 酒石酸钾钠(AR)。

[0095] EDTA-2Na溶液(100g/L): 称取100g的EDTA-2Na溶于加入800mL水的烧杯中, 加热溶解, 冷却后, 用水稀释定容至1L容量瓶中。

[0096] 氢氧化钠溶液(150g/L): 称取15g氢氧化钠溶于适量水中, 用水稀释定容到100mL容量瓶。

[0097] 氨水(AR)。

[0098] 偏钒酸铵溶液:(3.5g/L): 称取0.35g的偏钒酸铵于烧杯中, 加入适量水加热溶解, 冷却定容至100mL容量瓶中。

[0099] C2标准曲线的绘制

[0100] 准确称取0.19g(精确至0.0001)三氧化二铁于烧杯中, 加入9mL浓盐酸和3mL浓硝酸, 加热溶解至黄烟消失, 取下用水冲洗杯壁, 再加热半分钟, 取下冷却至室温后, 定容至100mL容量瓶中, 摇匀。

[0101] 分别移取偏钒酸铵溶液5mL于5个烧杯中, 再移取三氧化二铁溶液1mL、2mL、3mL、5mL、6mL于烧杯中。向烧杯中加入0.5g酒石酸钾钠, 摇晃烧杯, 再加20mL的EDTA-2Na溶液, 立即加热, 加热至酒石酸钾钠溶解, 稍冷却。用氢氧化钠溶液调至pH=9, 再加入8mL氨水, 转移至100mL容量, 用水冲洗瓶口, 再加入2mL双氧水, 定容摇匀, 放置40min, 采用1cm比色皿在520nm处比色, 同时做空白。

[0102] 以三氧化二铁溶液换算成铁的含量(mg/L)为纵坐标, 并以吸光度为横坐标, 绘制标准曲线, 以此给出吸光度和铁含量之间的线性方程。

[0103] 铁含量(W_{Fe})按公式(5)计算:

$$[0104] \quad W_{Fe} = \frac{m \times M_1 \times V \times 1000}{M_2 \times 100 \times 0.1} \dots \dots (5)$$

[0105] 式中:

[0106] W_{Fe} —铁含量,单位为mg/L;

[0107] m —三氧化二铁称取质量,单位为g;

[0108] M_1 —三氧化二铁中铁的分子质量111.7,单位为g/mol;

[0109] M_2 —三氧化二铁分子质量159.69,单位为g/mol;

[0110] 100—第一定容体积样品体积,单位为mL;

[0111] V —第一次移取样品体积,单位为mL;

[0112] 0.1—第二次定容体积样品体积,单位为L;

[0113] 1000—克与毫克转换倍数;

[0114] 计算结果表示到小数点后两位。

[0115] C3标准曲线的绘制

[0116] 表3.1三氧化二铁含量与吸光度值数据

三氧化二铁体积 (mL)	0	1	2	3	5	6
三氧化二铁含量 (mg/L)	0	13.29	26.58	39.87	66.45	79.74
吸光度A	0	0.136	0.271	0.369	0.625	0.748

[0118] 检测计算得到标准工作曲线: $y=109.18x-1.7178, R^2=0.9979$ 。图3为铁含量标准工作曲线。

[0119] C4样品检测

[0120] 用校正移液管移取5.00mL的钒铁电解液,吹洗至500mL容量瓶中,定容摇匀。

[0121] 用5mL移液管准确移取溶液于250mL烧杯中,向烧杯中加入0.5g酒石酸钾钠,摇晃烧杯,再加20mL的EDTA-2Na溶液,立即加热,加热至酒石酸钾钠溶解,稍冷却。用氢氧化钠溶液调至pH=9,再加入8mL氨水,转移至100mL容量,用水冲洗瓶口,再加入2mL双氧水,定容摇匀,放置40min,采用1cm比色皿在520nm处比色,同时做空白。

[0122] 全铁含量($C_{Fe(total)}$)按公式(6)计算:

$$[0123] \quad C_{Fe(total)} = \frac{[(A_S - A_0) \times K + b] \times 100 \times 500}{5 \times M \times V_1 \times 1000} \dots \dots (6)$$

[0124] 式中:

[0125] $C_{Fe(total)}$ —铁的浓度,单位mol/L;

[0126] A_S —样品溶液吸光度;

[0127] A_0 —空白样吸光度;

[0128] K —吸光系数;

[0129] b —截距;

[0130] V_1 —第一次移取样品体积,单位为mL;

[0131] 500—第一次定容体积,单位为mL;

[0132] 5—第二次移取体积,单位为mL;

[0133] 100—第二次定容体积,单位为mL;

[0134] M —铁的摩尔质量数值55.85,单位为g/mol;

- [0135] 计算结果表示到小数点后三位。
- [0136] 电解液样品中铁含量为1.182mol/L。
- [0137] D、重铬酸钾电位滴定法测低价物
- [0138] D1分析仪器
- [0139] 电位滴定仪。
- [0140] D2重铬酸钾标准溶液制备(0.0075mol/L)
- [0141] 称取2.2064g经预先在130°C ~ 150°C烘干2h并置于干燥器中冷至室温的基准重铬酸钾,置于250mL烧杯中,加入50mL水,搅拌使其溶解完全后,移入1000mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,常温避光保存。
- [0142] D3样品检测
- [0143] 使用校准后的移液管准确移取5.00mL钒铁电解液于100mL容量瓶中,用蒸馏水定容,摇匀。准确移取5.00mL钒铁电解液于250mL烧杯中。加入8mL磷酸(优级纯),加水至150mL。用电位滴定仪中相应方法进行滴定,同时做空白实验。
- [0144] 三价钒含量($C_{V^{3+}}$)按公式(7)计算:
- [0145]
$$C_{V^{3+}} = \frac{20 \times (VEQ_1 - VEQ_0) \times 6 \times C_{K_2Cr_2O_7}}{V} \dots \dots (7)$$
- [0146] 式中:
- [0147] VEQ_1 —滴定样品至电位突跃点时消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为mL;
- [0148] VEQ_0 —滴定空白至电位突跃点时消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为mL;
- [0149] $C_{K_2Cr_2O_7}$ —重铬酸钾标准滴定溶液浓度,单位为mol/L;
- [0150] $C_{V^{3+}}$ —样品中三价钒含量,单位为mol/L;
- [0151] V —移取样品体积,单位为mL;
- [0152] 计算结果表示到小数点后四位。
- [0153] 电解液样品中低价物的总含量为1.0879mol/L。
- [0154] E、EDTA络合一氢氧化钠滴定法测定氢离子
- [0155] E1试剂和材料:
- [0156] EDTA二钠(AR)。
- [0157] 邻苯二甲酸氢钾(PT):工作基准试剂。
- [0158] 酚酞指示剂(10g/L):称取1g酚酞,溶解于乙醇(95%),并以乙醇(95%)稀释至100mL。
- [0159] 氢氧化钠(GR)。
- [0160] EDTA二钠溶液(50g/L):称取EDTA二钠50.0g于500mL烧杯中,加入蒸馏水约500mL左右,加热溶解后冷却,最后转移至1000mL容量瓶中,加水至刻度。
- [0161] E2氢氧化钠标准溶液配制
- [0162] 称取110g氢氧化钠,溶于100mL无二氧化碳水中,摇匀,注入聚乙烯容器中,密闭放置至溶液清亮。氢氧化钠标准滴定溶液(0.5mol/L):用塑料管量取上层清液27mL,用无二氧

化碳的水稀释至1000mL,摇匀,待标定。

[0163] E3氢氧化钠标准溶液标定

[0164] 准确称取3.6g(精确至0.0001g)经过105°C~110°C干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾于500mL锥形瓶中,加无二氧化碳的水80mL,搅拌溶解后(如果没有完全溶解,可以稍微加热),冷却后滴加2滴酚酞指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由无色变为粉色30s不消失即为终点。记录氢氧化钠标准滴定溶液消耗的体积 V_1 ,同时做空白实验。

[0165] 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度(C_{NaOH})按公式(8)计算:

$$[0166] \quad C_{NaOH} = \frac{1000 \times m}{M \times (V_1 - V_0)} \dots \dots (8)$$

[0167] 式中:

[0168] C_{NaOH} —氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为mol/L;

[0169] m —邻苯二甲酸氢钾基准试剂的质量,单位为g;

[0170] M —邻苯二甲酸氢钾基准试剂摩尔质量的数值204.32,单位为g/mol;

[0171] V_1 —邻苯二甲酸氢钾基准试剂消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为mL;

[0172] V_0 —空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为mL。

[0173] E4样品测试

[0174] 钒铁电解液准确移取0.25mL于250mL烧杯中,加入适量的EDTA二钠溶液(备注:根据全钒的含量进行计算,要确保EDTA二钠的量足量,当EDTA二钠的量不够时,在滴定过程中,溶液会变浑浊),加水至150mL左右,利用自动电位滴定仪中相应方法进行滴定,记录消耗氢氧化钠消耗体积以及氢氧化钠浓度。

[0175] EDTA二钠溶液加入量(V_{EDTA})按公式(9)计算:

$$[0176] \quad V_{EDTA} = \frac{C_V \times 1.2 \times 372.2 \times V_2}{50} \dots \dots (9)$$

[0177] 式中:

[0178] V_{EDTA} —EDTA二钠的加入量,单位为mL;

[0179] C_V —试样全钒的含量,单位为mol/L;

[0180] V_2 —试样的原液体积,单位为mL。

[0181] 氢离子含量(C_{H^+})按公式(10)计算:

$$[0182] \quad C_{H^+} = \frac{C_{NaOH} \times VEQ}{V_2} \dots \dots (10)$$

[0183] 式中:

[0184] C_{H^+} —试样中游离氢离子和EDTA二钠络合钒置换出的氢离子浓度总和,单位为mol/L;

[0185] C_{NaOH} —氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为mol/L;

[0186] VEQ —消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为mL;

[0187] V_2 —试样的原液体积,单位为mL;

[0188] 计算结果表示到小数点后四位。

[0189] 电解液样品中氢离子的总含量为6.1824mol/L。

[0190] F、二价铁及三价钒含量计算

$$[0191] \quad C_{C_{Fe(II)}} = (C_{Red} + C_{H^+} + C_{Fe(total)} - C_{Cl^-} - 2C_{SO_4^{2-}}) \dots \dots (1)$$

$$[0192] \quad C_{V(III)} = (C_{Cl^-} + 2C_{SO_4^{2-}} - C_{H^+} - C_{Fe(total)}) \dots \dots (2)$$

[0193] 公式(1)和公式(2)中:

[0194] $C_{V(III)}$ —钒铁电解液中三价钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0195] $C_{Fe(II)}$ —钒铁电解液中二价铁含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0196] $C_{Fe(total)}$ —钒铁电解液中全铁含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0197] C_{Red} —钒铁电解液中低价物总含量($C_{Fe(II)} + C_{V(III)}$),单位为摩尔每升, mol/L;

[0198] C_{Cl^-} —钒铁电解液中氯离子含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0199] $C_{SO_4^{2-}}$ —钒铁电解液中硫酸根离子含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0200] C_{H^+} —EDTA络合后样品溶液中氢离子相对于样品溶液含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0201] F1根据公式计算得出三价钒的含量。

[0202] 电解液样品中三价钒离子的含量为0.7731mol/L。

[0203] F2根据公式计算出溶液二价铁的含量。

[0204] 电解液样品中二价铁的含量为0.3148mol/L。

[0205] 实施例2

[0206] 钒铁电解液(待检钒铁电解液样品溶液中各组分配制计算含量:V(1.72mol/L)、 SO_4^{2-} (0.6mol/L)、 Cl^- (8.1mol/L)、Fe(0.6mol/L)。

[0207] A、电感耦合等离子体发射光谱法测定硫酸根含量

[0208] A1分析仪器

[0209] 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

[0210] A2试剂

[0211] 硫标准溶液(1000mg/L)。

[0212] A3标准工作曲线制作

[0213] 分别用1mL移液枪移取1mL、2.5mL、5mL硫标准溶液至50mL容量瓶中,加入10mL硝酸(1+4),蒸馏水定容,配置得到标准溶液浓度:20mg/L、50mg/L、100mg/L。

[0214] A4样品测试

[0215] 移液枪定量移取0.5mL电解液样品至100mL容量瓶中,ICP进行检测,检测波长182.034nm。

[0216] 电解液样品中硫含量测定结果:0.64375mol/L。

[0217] B、离子选择电极电位滴定法测定氯离子含量

[0218] B1分析仪器

[0219] 电位滴定仪。

[0220] B2硝酸银标准溶液配制(0.05mol/L)

[0221] 蒸馏水称取8.5g硝酸银(分析纯)溶于1000mL蒸馏水中,摇匀,转入棕色试剂瓶中保存。

[0222] B3硝酸银标准溶液标定

[0223] 准确称取0.9g(精确至0.0001g)于500°C~600°C灼烧至恒重的氯化钠(优级纯)于250mL烧杯中,加水溶解。移入250mL容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀,转入细口聚乙烯瓶贮

存,常温避光保存。准确移取5mL上述氯化钠标准溶液于塑料烧杯中,依次加入40mL水,1mL硝酸(1+1),用电位滴定仪,银电极,以硝酸银标准滴定溶液进行滴定,同时做空白实验。

[0224] 硝酸银标准溶液浓度(C_{Ag})按公式(3)计算:

$$[0225] \quad C_{Ag} = \frac{5 \times m}{M \times (VEQ_1 - VEQ_0) \times 0.25} \dots \dots (3)$$

[0226] 式中:

[0227] C_{Ag} —硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为mol/L;

[0228] m —氯化钠称取质量,单位为g;

[0229] VEQ_1 —滴定样品消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为mL;

[0230] VEQ_0 —滴定空白消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为mL;

[0231] M —氯化钠的摩尔质量的数值58.44,单位为g/mol;

[0232] 计算结果表示到小数点后五位。

[0233] 表2.1硝酸银溶液标定数据表

名称	取样 1	取样 2	取样 3	取样 4
基准试剂用量 (ml)	4.9930	4.9930	4.9930	4.9930
标准溶液用量 (ml)	5.9450	5.9450	5.9450	5.9450
[0234] 计算结果 (mol/L)	0.05175	0.05174	0.05172	0.05172
修约结果 (mol/L)	0.05175	0.05174	0.051718	0.05172
平均结果 (mol/L)	0.05175			
测定结果极差相对值	0.12			

[0235] B4样品检测

[0236] 使用校准后的移液管准确移取5.00mL电解液样品于500mL容量瓶中,用水吹洗并定容。用校准后的移液管分取5.00mL稀释后的溶液于100mL小塑料烧杯中,加入蒸馏水至40mL,冲洗杯壁。再加入1mL硝酸(1+1),溶液由浅绿色变成浅蓝色。使用硝酸银标准滴定溶液采用电位滴定仪进行滴定,记录硝酸银标准滴定溶液消耗体积。

[0237] 氯含量(C_{Cl^-})按公式(4)计算:

$$[0238] \quad C_{Cl^-} = \frac{C_{Ag} \times VEQ_2}{V^2 \times 500} \dots \dots (4)$$

[0239] 式中:

[0240] C_{Cl^-} —样品中氯含量,单位为mol/L;

[0241] C_{Ag} —硝酸银标准溶液的浓度,单位为mol/L;

[0242] VEQ_2 —消耗硝酸银标准溶液的体积,单位为mL;

[0243] V —样品移取体积,单位为mL;

[0244] 计算结果表示到小数点后两位。

[0245] 电解液样品中氯含量为7.96mol/L。

[0246] C、EDTA络合比色法测定铁含量

[0247] C1试剂和材料

- [0248] 三氧化二铁:光谱纯,120℃烘干3h。
- [0249] 浓盐酸 (GR)。
- [0250] 浓硝酸 (GR)。
- [0251] 双氧水 (AR)。
- [0252] 酒石酸钾钠 (AR)。
- [0253] EDTA-2Na溶液 (100g/L):称取100g的EDTA-2Na溶于加入800mL水的烧杯中,加热溶解,冷却后,用水稀释定容至1L容量瓶中。
- [0254] 氢氧化钠溶液 (150g/L):称取15g氢氧化钠溶于适量水中,用水稀释定容到100mL容量瓶。
- [0255] 氨水 (AR)。
- [0256] 偏钒酸铵溶液:(3.5g/L):称取0.35g的偏钒酸铵于烧杯中,加入适量水加热溶解,冷却定容至100mL容量瓶中。
- [0257] C2标准曲线的绘制
- [0258] 准确称取0.19g (精确至0.0001) 三氧化二铁于烧杯中,加入9mL浓盐酸和3mL浓硝酸,加热溶解至黄烟消失,取下用水冲洗杯壁,再加热半分钟,取下冷却至室温后,定容至100mL容量瓶中,摇匀。
- [0259] 分别移取偏钒酸铵溶液5mL于5个烧杯中,再移取三氧化二铁溶液1mL、2mL、3mL、5mL、6mL于烧杯中。向烧杯中加入0.5g酒石酸钾钠,摇晃烧杯,再加20mL的EDTA-2Na溶液,立即加热,加热至酒石酸钾钠溶解,稍冷却。用氢氧化钠溶液调至pH=9,再加入8mL氨水,转移至100mL容量,用水冲洗瓶口,再加入2mL双氧水,定容摇匀,放置40min,采用1cm比色皿在520nm处比色,同时做空白。
- [0260] 以三氧化二铁溶液换算成铁的含量 (mg/L) 为纵坐标,并以吸光度为横坐标,绘制标准曲线,以此给出吸光度和铁含量之间的线性方程。
- [0261] 铁含量 (W_{Fe}) 按公式 (5) 计算:
- [0262]
$$W_{Fe} = \frac{m_2 \times M_1 \times V \times 1000}{M_2 \times 100 \times 0.1} \dots \dots (5)$$
- [0263] 式中:
- [0264] W_{Fe} —铁含量,单位为mg/L;
- [0265] m_2 —三氧化二铁称取质量,单位为g;
- [0266] M_1 —三氧化二铁中铁的分子质量111.7,单位为g/mol;
- [0267] M_2 —三氧化二铁分子质量159.69,单位为g/mol;
- [0268] 100—第一定容体积样品体积,单位为mL;
- [0269] V—第一次移取样品体积,单位为mL;
- [0270] 0.1—第二次定容体积样品体积,单位为L;
- [0271] 1000—克与毫克转换倍数;
- [0272] 计算结果表示到小数点后两位。
- [0273] 表3.1三氧化二铁含量与吸光度值数据

[0274]	三氧化二铁加入量 (mL)	0	1	2	3	5	6
	三氧化二铁含量 (mg/L)	0	13.29	26.58	39.87	66.45	79.74
[0275]	吸光度 A	0	0.136	0.271	0.369	0.625	0.748

[0276] 检测计算得到标准工作曲线： $y = 109.18x - 1.7378, R^2 = 0.9979$ 。图4为铁含量标准曲线。

[0277] C4样品检测

[0278] 用校正移液管移取5.00mL的钒铁电解液,吹洗至500mL容量瓶中,定容摇匀。

[0279] 用5mL移液管准确移取溶液于250mL烧杯中,向烧杯中加入0.5g酒石酸钾钠,摇晃烧杯,再加20mL的EDTA-2Na溶液,立即加热,加热至酒石酸钾钠溶解,稍冷却。用氢氧化钠溶液调至pH=9,再加入8mL氨水,转移至100mL容量,用水冲洗瓶口,再加入2mL双氧水,定容摇匀,放置40min,采用1cm比色皿在520nm处比色,同时做空白。

[0280] 全铁含量 ($C_{Fe(total)}$) 按公式 (6) 计算:

$$[0281] \quad C_{Fe(total)} = \frac{[(A_S - A_0) \times K + b] \times 100 \times 500}{5 \times M \times V \times 1000} \dots\dots (6)$$

[0282] 式中:

[0283] $C_{Fe(total)}$ —铁的浓度,单位mol/L;

[0284] A_S —样品溶液吸光度;

[0285] A_0 —空白样吸光度;

[0286] K—吸光系数;

[0287] b—截距;

[0288] C—第一次移取样品体积,单位为mL;

[0289] 500—第一次定容体积,单位为mL;

[0290] 5—第二次移取体积,单位为mL;

[0291] 100—第二次定容体积,单位为mL;

[0292] M—铁的摩尔质量数值58.55,单位为g/mol;

[0293] 计算结果表示到小数点后三位。

[0294] 电解液样品中铁含量为0.597mol/L。

[0295] D、重铬酸钾电位滴定法测低价物

[0296] D1分析仪器

[0297] 电位滴定仪。

[0298] D2重铬酸钾标准溶液制备 (0.0075mol/L)

[0299] 称取2.2064g经预先在130°C ~ 150°C烘干2h并置于干燥器中冷至室温的基准重铬酸钾,置于250mL烧杯中,加入50mL水,搅拌使其溶解完全后,移入1000mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,常温避光保存。

[0300] D3样品检测

[0301] 使用校准后的移液管准确移取5.00mL钒铁电解液于100mL容量瓶中,用蒸馏水定容,摇匀。准确移取5.00mL钒铁电解液于250mL烧杯中。加入8mL磷酸(优级纯),加水至150mL。用电位滴定仪中相应方法进行滴定,同时做空白实验。

[0302] 三价钒含量 ($C_{V^{3+}}$)按公式 (7) 计算:

$$[0303] \quad C_{V^{3+}} = \frac{20 \times (VEQ_1 - VEQ_0) \times 6 \times C_{K_2Cr_2O_7}}{V} \dots \dots (7)$$

[0304] 式中:

[0305] VEQ_1 —滴定样品至电位突跃点时消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为 mL;

[0306] VEQ_0 —滴定空白至电位突跃点时消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为 mL;

[0307] $C_{K_2Cr_2O_7}$ —重铬酸钾标准滴定溶液浓度,单位为 mol/L;

[0308] $C_{V^{3+}}$ —样品中三价钒含量,单位为 mol/L;

[0309] V —移取样品体积,单位为 mL;

[0310] 计算结果表示到小数点后三位。

[0311] 电解液样品中低价物的总含量为 1.449 mol/L。

[0312] E、EDTA 络合一氢氧化钠滴定法测定氢离子

[0313] E1 试剂和材料:

[0314] EDTA 二钠 (AR)。

[0315] 邻苯二甲酸氢钾 (PT): 工作基准试剂。

[0316] 酚酞指示剂 (10g/L): 称取 1g 酚酞, 溶解于乙醇 (95%), 并以乙醇 (95%) 稀释至 100mL。

[0317] 氢氧化钠 (GR)。

[0318] EDTA 二钠溶液 (50g/L): 称取 EDTA 二钠 50.0g 于 500mL 烧杯中, 加入蒸馏水约 500mL 左右, 加热溶解后冷却, 最后转移至 1000mL 容量瓶中, 加水至刻度。

[0319] E2 氢氧化钠标准溶液配制

[0320] 称取 110g 氢氧化钠, 溶于 100mL 无二氧化碳水中, 摇匀, 注入聚乙烯容器中, 密闭放置至溶液清亮。氢氧化钠标准滴定溶液 (0.5mol/L): 用塑料管量取上层清液 27mL, 用无二氧化碳的水稀释至 1000mL, 摇匀, 待标定。

[0321] E3 氢氧化钠标准溶液标定

[0322] 准确称取 3.6g (精确至 0.0001g) 经过 105°C ~ 110°C 干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾于 500mL 锥形瓶中, 加无二氧化碳的水 80mL, 搅拌溶解后 (如果没有完全溶解, 可以稍微加热), 冷却后滴加 2 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由无色变为粉色 30s 不消失即为终点。记录氢氧化钠标准滴定溶液消耗的体积 V_1 , 同时做空白实验。

[0323] 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 (C_{NaOH}) 按公式 (8) 计算:

$$[0324] \quad C_{NaOH} = \frac{1000 \times m}{M \times (V_1 - V_0)} \dots \dots (8)$$

[0325] 式中:

[0326] C_{NaOH} —氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, 单位为 mol/L;

[0327] m —邻苯二甲酸氢钾基准试剂的质量, 单位为 g;

[0328] M —邻苯二甲酸氢钾基准试剂摩尔质量的数值 204.32, 单位为 g/mol;

[0329] V_1 —邻苯二甲酸氢钾基准试剂消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积, 单位为 mL;

[0330] V_0 —空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为mL。

[0331] E4样品测试

[0332] 钒铁电解液准确移取0.25mL于250mL烧杯中,加入适量的EDTA二钠溶液(备注:根据全钒的含量进行计算,要确保EDTA二钠的量足量,当EDTA二钠的量不够时,在滴定过程中,溶液会变浑浊),加水至150mL左右,利用自动电位滴定仪中相应方法进行滴定,记录消耗氢氧化钠消耗体积以及氢氧化钠浓度。

[0333] EDTA二钠溶液加入量(V_{EDTA})按公式(9)计算:

$$[0334] V_{EDTA} = \frac{C_V \times 1.2 \times 372.2 \times V}{50} \dots \dots (9)$$

[0335] 式中:

[0336] V_{EDTA} —EDTA二钠的加入量,单位为mL;

[0337] C_V —试样全钒的含量,单位为mol/L;

[0338] V —试样的原液体积,单位为mL。

[0339] 氢离子含量(C_{H^+})按公式(10)计算:

$$[0340] C_{H^+} = \frac{C_{NaOH} \times VEQ}{V_1} \dots \dots (10)$$

[0341] 式中:

[0342] C_{H^+} —试样中游离氢离子和EDTA二钠络合钒置换出的氢离子浓度总和,单位为mol/L;

[0343] C_{NaOH} —氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为mol/L;

[0344] VEQ —消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为mL;

[0345] V_1 —试样的原液体积,单位为mL;

[0346] 计算结果表示到小数点后四位。

[0347] 电解液样品中氢离子的总含量为6.182mol/L。

[0348] F、二价铁及三价钒含量计算

$$[0349] C_{C_{Fe(II)}} = (C_{Red} + C_{H^+} + C_{Fe(total)} - C_{Cl^-} - 2C_{SO_4^{2-}}) \dots \dots (1)$$

$$[0350] C_{V(III)} = (C_{Cl^-} + 2C_{SO_4^{2-}} - C_{H^+} - C_{Fe(total)}) \dots \dots (2)$$

[0351] 公式(1)和公式(2)中:

[0352] $C_{V(III)}$ —钒铁电解液中三价钒含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0353] $C_{Fe(II)}$ —钒铁电解液中二价铁含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0354] $C_{Fe(total)}$ —钒铁电解液中全铁含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0355] C_{Red} —钒铁电解液中低价物总含量($C_{Fe(II)} + C_{V(III)}$),单位为摩尔每升,mol/L;

[0356] C_{Cl^-} —钒铁电解液中氯离子含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0357] $C_{SO_4^{2-}}$ —钒铁电解液中硫酸根离子含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0358] C_{H^+} —EDTA络合后样品溶液中氢离子相对于样品溶液含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0359] F1根据公式计算得出三价钒的含量。

[0360] 电解液样品中三价钒离子的含量为1.017mol/L。

[0361] F2根据公式计算出溶液二价铁的含量。

[0362] 电解液样品中二价铁的含量为0.432mol/L。

[0363] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

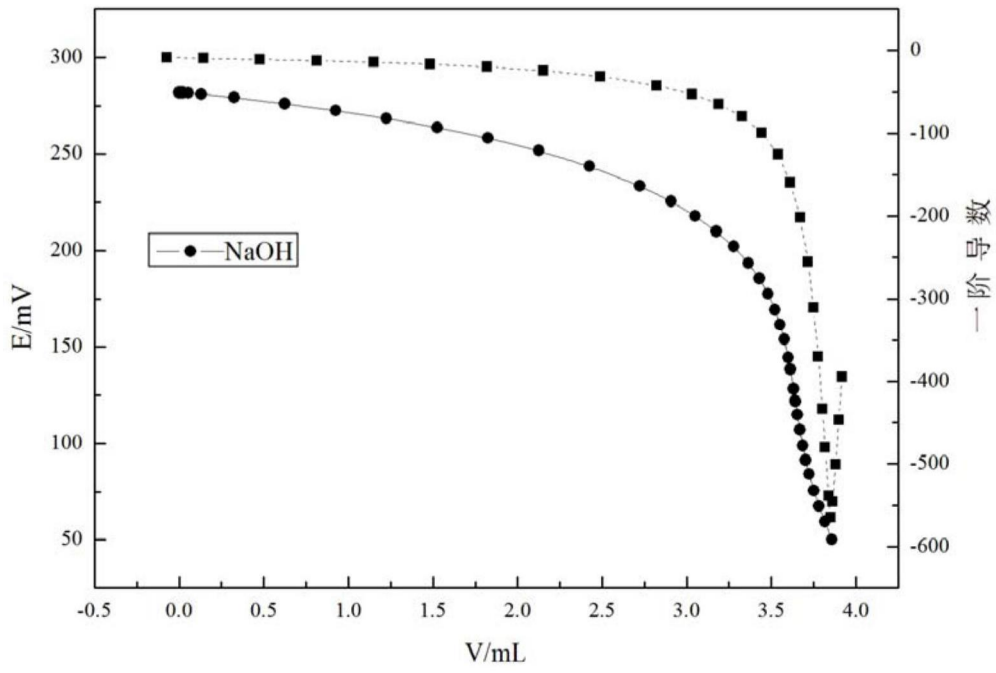


图1

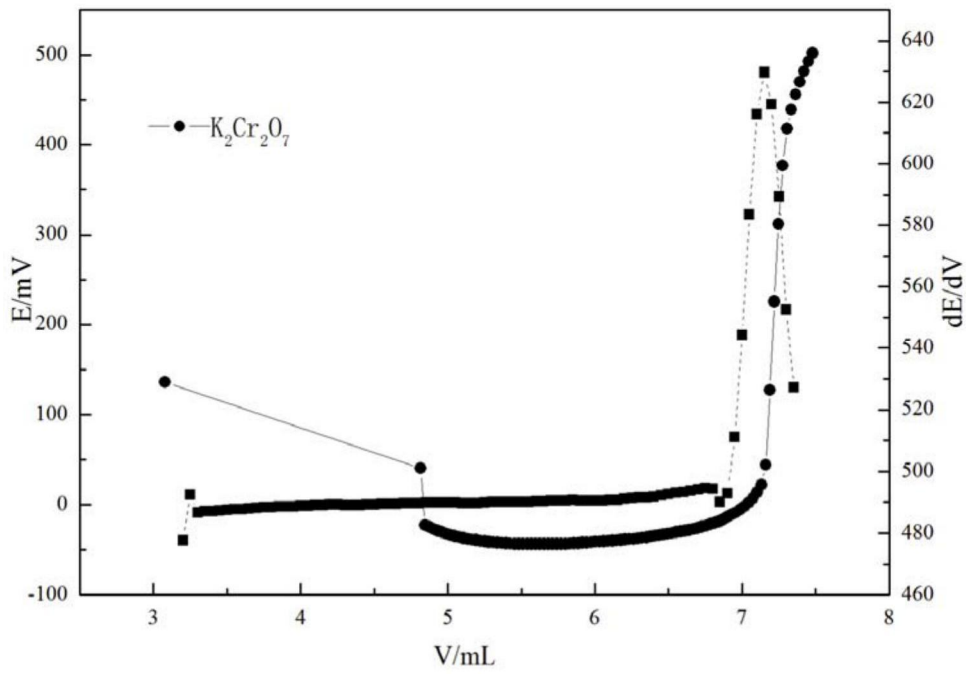


图2

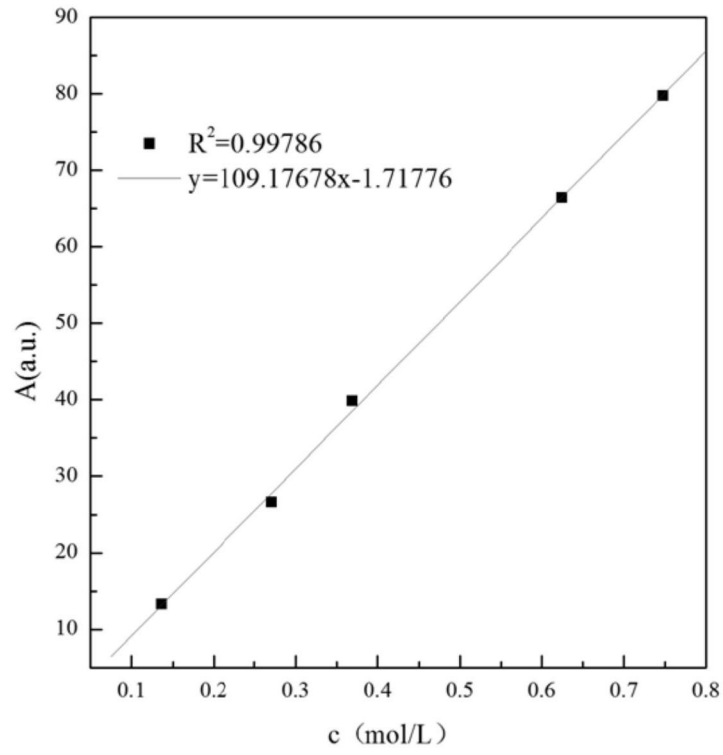


图3

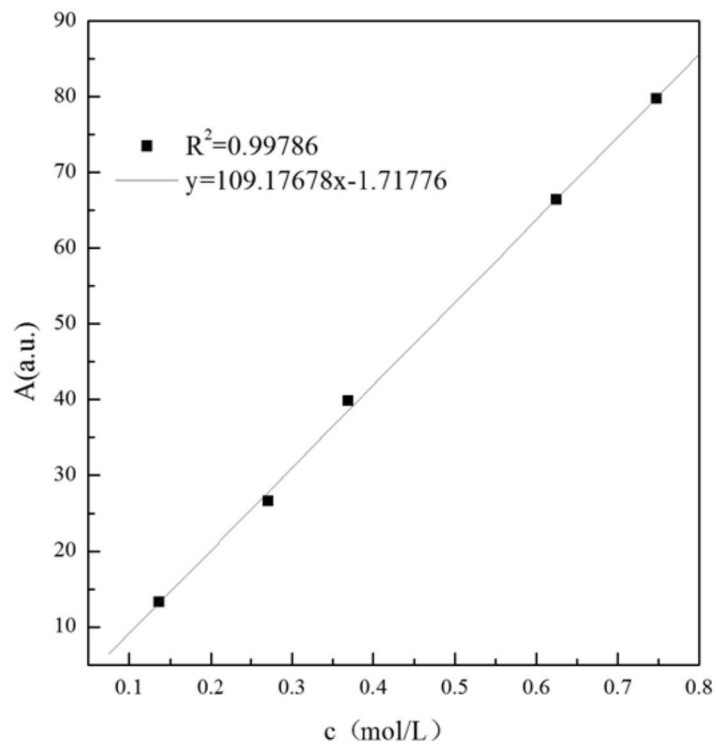


图4