

iCAP7400 ICPOES测定六氟磷酸锂杂质元素

贺静芳 王艳萍 荆淼

赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 痕量元素分析

关键词:

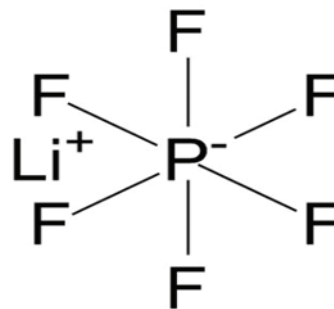
电解液 锂电池 六氟磷酸锂 直接进样

摘要

本文在赛默飞iCAP7400电感耦合等离子体发射光谱仪针对HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂电解液中杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法, 所有元素浓度范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.995$), 所有元素检测限满足标准要求, 样品重复性好, 各项指标均能满足国标规定的检测要求。

1. 引言

随着新能源产业的不断发展, 锂离子电池及其材料是催生新能源动力的必然趋势。电解液在锂电池材料中充当非常重要的角色, 六氟磷酸锂是锂电池电解液中最为常用的无机电解质盐, 它在有机碳酸酯类溶剂中溶解度较大, 且电导率比较高, 电化学稳定性比较好, 从而成为近期不可替代的理想的锂电池电解质。国内六氟磷酸锂生产企业对金属杂质要求更高, 基本都小于1 mg/Kg。HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂产品分析方法采用乙醇和碳酸酯水溶液稀释六氟磷酸锂直接上ICP-OES测定。本方法采用标准加入法, 用乙醇和碳酸酯水溶液稀释六氟磷酸锂样品进行测定。采用水平观测方式提高方法灵敏度, 采用耐氢氟酸进样系统, 对等离子参数进行优化, 并对元素谱线干扰, 乙醇基体中碳对Na的干扰消除进行研究, 建立了无需样品前处理的直接进样方法。



2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

- 2.1.1 Thermo Fisher iCAP 7400 ICPOES
- 2.1.2 乙醇 (HPLC, Fisher)
- 2.1.3 碳酸二甲酯 (HPLC)
- 2.1.4 多元素标准溶液 (1000ug/mL, inorganic)
- 2.1.5 超纯水 (电阻率18.2兆欧)

2.2 溶液配制和样品前处理

配制体积比为1 (碳酸二甲酯): 4 (无水乙醇): 5 (去离子水) 的混合稀释液。准确称取5克样品共4份于50ml离心管中, 加入混合标准溶液, 混标加标浓度为 (0, 0.05, 0.1, 0.5mg/L), 用混合稀释液定容至50ml。

2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 由于样品中和稀释液中均含有有机物，进样系统需选择1mm刚玉中心管。

2.3.2 LiPF6经水溶后产生HF酸，对普通石英进样系统产生严重腐蚀。本方法中采用刚玉中心管、聚四氟乙烯雾化室和miramist雾化器，Thermo可以提供D-torch全惰性炬管（采用和采光锥同样的惰性氮化硅材质），可以耐高浓度HF酸、30%盐水、100%乙醇等高基体样品分析，较普通石英炬管具有更长的使用寿命，考虑到HF和高浓度的Li溶液对石英炬管的腐蚀，本实验使用D-Torch炬管，使得整套进样系统为全惰性，可最大程度延长进样系统寿命。



图一 全惰性D torch

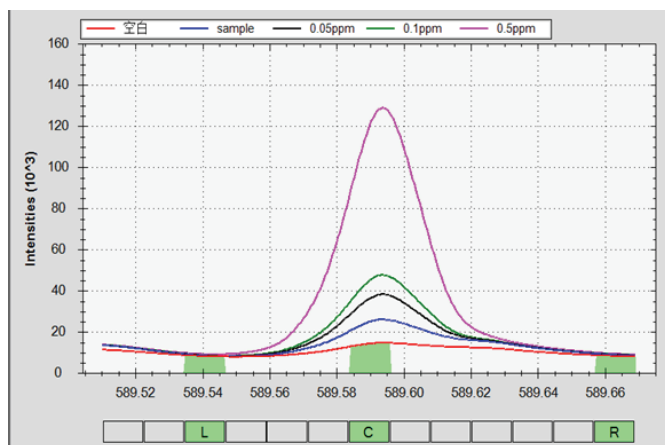


图二 耐氢氟酸雾化器和雾化室

2.3.3 氧气流量优化

在等离子体辅助气中加氧气不但可以减少炬管的积碳效应，同时可以降低C2背景对Na589.5 nm的干扰。但加氧流量过大又容易导致等离子体熄灭。本实验选择20ml/min的氧气流量来测试，既可有效

减少积碳和降低C2对Na589.5 nm的干扰，又保证等离子体的稳定性，下图为加氧20ml/min钠元素subarray图。

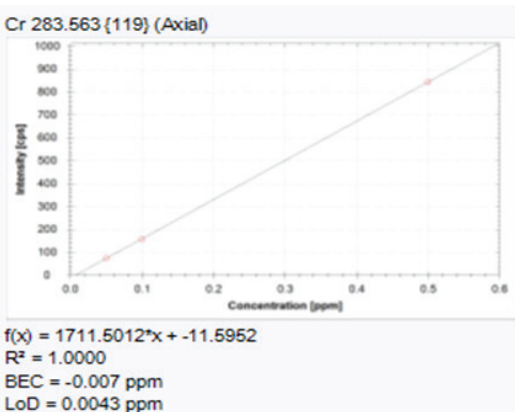
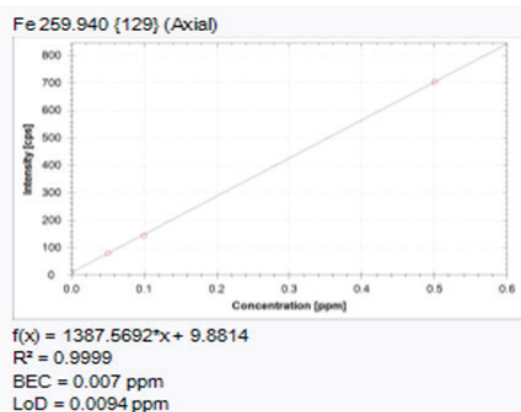
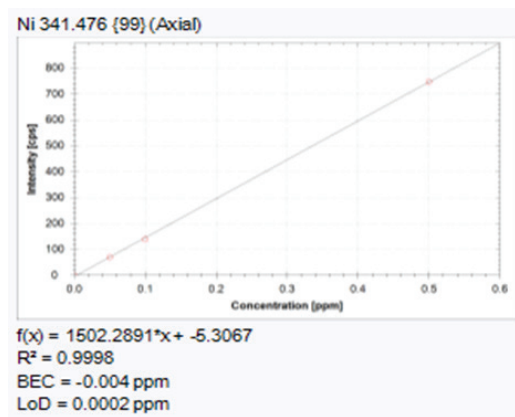
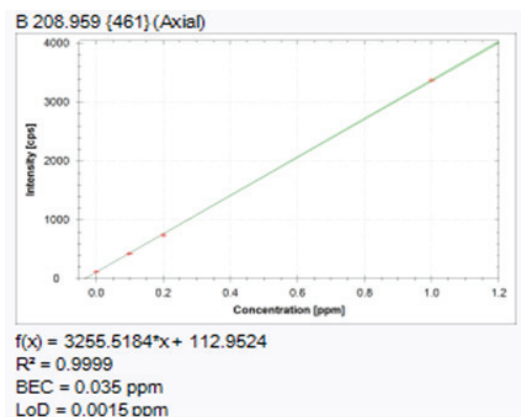


图三 加氧20ml/min 空白、样品和加标标液中钠元素的谱图

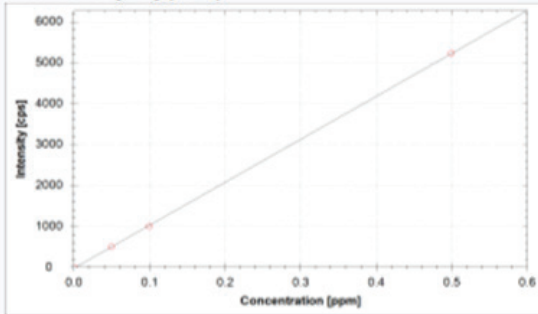
2.3.4 仪器参数

仪器型号	iCAP 7400 DUO	等离子体参数	
观测方式	水平观测	泵速	20rpm
进样系统	RF功率	1200 W	
附件	D torch 陶瓷炬管	雾化气	0.6L/min
中心管	1.0mm刚玉中心管	辅助气	1.0L/min
雾室	聚四氟乙烯雾化室	冷却气	12 L/min
雾化器	PFA 雾化器	氧气流量	20 mL/min

2.3.5 标准曲线



Cu 324.754 {104} (Axial)



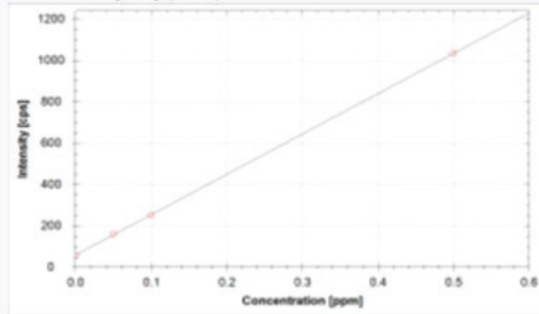
$$f(x) = 10494.3349x - 27.7172$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = -0.003 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0017 \text{ ppm}$$

Zn 213.856 {457} (Axial)



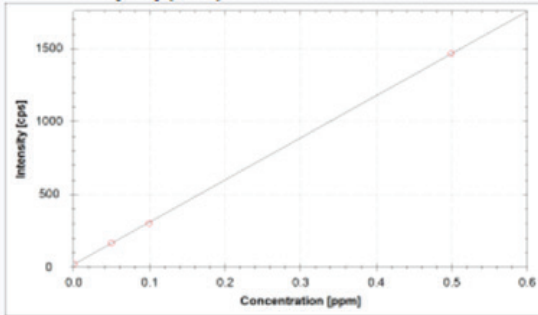
$$f(x) = 1948.8133x + 59.4428$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.031 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0029 \text{ ppm}$$

Cd 228.802 {447} (Axial)



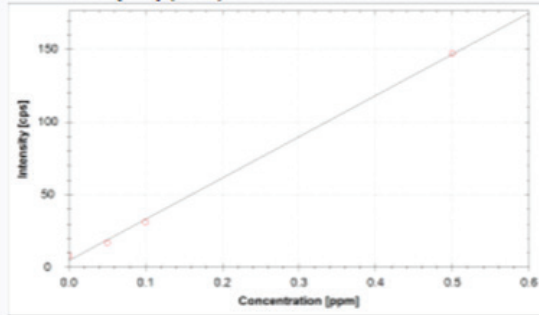
$$f(x) = 2887.2393x + 20.9769$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.007 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0008 \text{ ppm}$$

Pb 283.306 {119} (Axial)



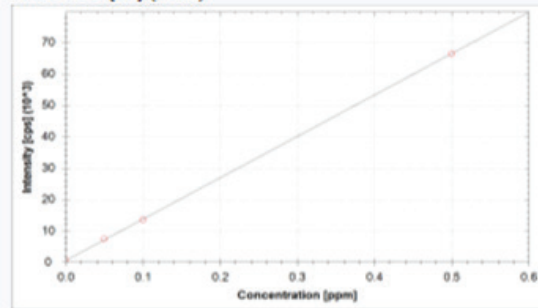
$$f(x) = 283.6667x + 4.6534$$

$$R^2 = 0.9986$$

$$\text{BEC} = 0.016 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0360 \text{ ppm}$$

K 766.490 {44} (Axial)



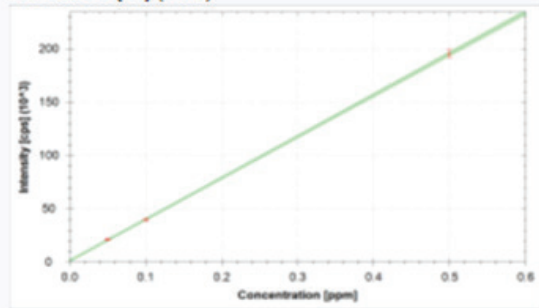
$$f(x) = 131797.6969x + 574.3480$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.004 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0004 \text{ ppm}$$

Ca 393.366 {86} (Axial)



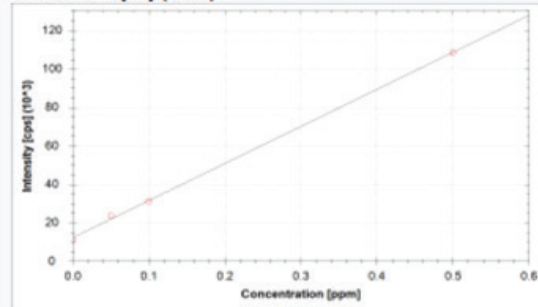
$$f(x) = 387984.6293x + 1562.9037$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.004 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

Na 589.592 {57} (Axial)



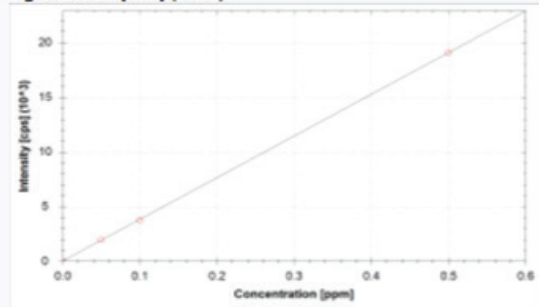
$$f(x) = 192623.3259x + 12294.2664$$

$$R^2 = 0.9991$$

$$\text{BEC} = 0.064 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0019 \text{ ppm}$$

Mg 279.553 {120} (Axial)



$$f(x) = 38118.2034x + 25.7156$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.001 \text{ ppm}$$

$$\text{LoD} = 0.0006 \text{ ppm}$$

样品/元素	样品-1	样品-2	MDL (方法检出限)	MQL (方法定量限)
K 766.490	0.115	0.141	0.005	0.0165
Ca 393.366	0.206	0.16	0.02	0.066
Na 589.592	0.77	0.848	0.02	0.066
Mg 279.553	0.0121	0.0148	0.005	0.0165
Fe 259.940	0.0811	0.0871	0.05	0.165
Cr 283.563	<0.05	<0.05	0.05	0.165
Cu 324.754	<0.01	<0.01	0.01	0.033
Zn 213.856	0.353	0.351	0.03	0.099
Cd 228.802	<0.1	<0.1	0.1	0.33
Pb 283.306	<0.1	<0.1	0.1	0.33
Ni 341.476	<0.01	<0.01	0.01	0.033
B 208.959	733	762	0.01	0.033

2.3.7 样品重复性 (RSD%)，样品2测试3次计算相对标准偏差。

样品/元素	样品-2 (mg/kg)	重复3次 (RSD %)
K 766.490	0.141	0.535
Ca 393.366	0.160	0.074
Na 589.592	0.848	6.52
Mg 279.553	0.0148	0.0148
Fe 259.940	0.0871	4.40
Cr 283.563	<0.05	3.89
Cu 324.754	<0.01	4.12
Zn 213.856	0.351	0.994
Cd 228.802	<0.1	0.808
Pb 283.306	<0.1	2.652
Ni 341.476	<0.01	6.636
B 208.959	762	0.530

3.方法讨论

采用赛默飞iCAP 7400电感耦合等离子体发射光谱仪，对HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂电解液中杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法，无需复杂的前处理就可准确快速的测定六氟磷酸锂电解液，该方法检出限均明显低于限量要求，各元素均可以获得较好的线性，且样品测定可获得较好的重复性，采用标准加入法测试，避免了样品中高浓度锂元素的电离干扰，从而保证了更好的准确度，可以应用于产品中金属杂质的控制。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com