

离子色谱-抑制型电导检测法测定六氟磷酸锂中痕量阴离子

彭绪玲

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词

电导检测；AS20色谱柱；氯离子；硫酸根离子；淋洗液发生器；氢氧化钾梯度淋洗

目标

建立抑制型电导检测离子色谱法测定六氟磷酸锂原料中痕量氯离子和硫酸盐，控制六氟磷酸锂中阴离子杂质含量。

引言

六氟磷酸锂是锂离子电池中最常用的一种电解质材料。作为新一代锂离子电池制造材料，六氟磷酸锂产品具有绿色环保、占用体积小、发热少、储能高等特点。广泛用于储能电池、动力电池及照明锂电池等产品中。

六氟磷酸锂的纯度是其产品质量的首要指标。六氟磷酸锂中氯离子和硫酸盐主要由生产过程引入，目前多采用化学分析法进行控制，方法具有灵敏度低、专属性差、分析时间长以及误差大等缺点。离子色谱法检测阴离子的是其主要的优势项目，专属性好、灵敏度高，且可同时测定多种阴离子，已广泛应用于多种阴离子的检测。

仪器

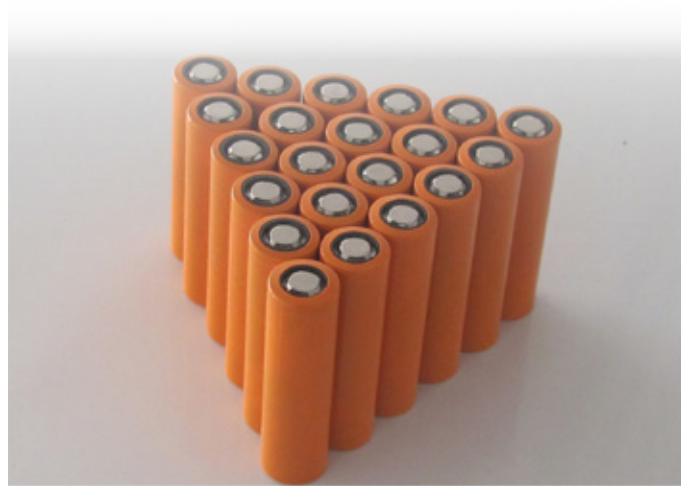
离子色谱仪(Thermo Scientific™ ICS-3000免试剂系列)，配置：

- 一等度泵
- 真空脱气机
- 淋洗液发生器
- 柱温控制箱
- 高压六通进样阀
- 电导检测器

AS-AP自动进样器(Thermo Scientific™)

KOH淋洗液发生罐(Thermo Scientific™ EGC III, P/N 074532)

Chromeleon Chromatography Data System 6.80



试剂和标准品

去离子水， $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Thermo Scientific GenPure Pro UV-TOC, P/N 50131948)

水中氯离子(国家标准物质研究中心，浓度1000 mg/L)

水中硫酸根(国家标准物质研究中心，浓度1000 mg/L)

标准溶液的制备

标准储备溶液1

精密吸取氯离子标准溶液1 mL，置100 mL量瓶中，加去离子水稀释并定容至刻度，摇匀，备用。

标准储备溶液2

精密吸取硫酸根标准溶液1 mL，置10 mL量瓶中，加去离子水稀释并定容至刻度，摇匀，备用。

混合标准储备溶液3

分别精密吸取标准储备溶液1(氯离子10 mg/L) 2 mL、标准储备溶液2(硫酸根100 mg/L) 1 mL同置100 mL量瓶中，加水稀释并定容至刻度，摇匀，备用。

混合标准系列溶液

分别精密吸取混合标准贮备液3 (氯离子0.2 mg/L, 硫酸根1 mg/L) 0.1、0.25、0.5、1.0、2.0 mL置5个10 mL的量瓶中, 加水稀释并定容至刻度, 摇匀, 得到氯离子浓度分别为2.0、5.0、10、20、40 $\mu\text{g/L}$ 和硫酸根离子浓度分别为10、25、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列溶液。

样品前处理

样品: 取厂家提供样品约0.5 g, 迅速放入已加少量水的50 mL量瓶中, 精密称定, 振摇使溶解, 再加水至刻度, 摇匀, 过0.22 μm 滤膜, 取续滤液, 待测。

加标样品: 取样品约0.5 g, 迅速放入已加入少量水的50 mL量瓶中, 并加入一定量的各离子标准贮备溶液, 振摇使溶解, 再加水至刻度, 摇匀, 过0.22 μm 滤膜, 取续滤液, 待测。

实验条件

分析柱: IonPac AS20 (250 \times 4 mm, 7.5 μm)
(P/N 063148)

保护柱: IonPac AG20 (50 \times 4 mm, 11 μm)
(P/N 063154)

淋洗液: KOH梯度淋洗, 由KOH淋洗液发生器产生
梯度程序: 0-20 min 12 mmol/L KOH; 20.1-35 min
60 mmol/L KOH; 35.1-40 min 12 mmol/L
KOH

流速: 1.0 mL/min

进样体积: 25 μL

柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$

检测方式: 抑制型电导检测, ASRS 300 (4 mm)
电解自再生抑制器 (P/N 064554), 自
循环模式, 149 mA

系统压力: \sim 2000 psi

背景电导: $<$ 0.7 μs

噪音: $<$ 2.0 nS

运行时间: 40 min

结果与讨论

色谱柱的选择及淋洗液条件优化

尝试IonPac AS11-HC和IonPac AS19色谱柱, 但在上述两种色谱柱中水中广泛存在的碳酸根离子不能与硫酸根离子完全分离; 在高容量的IonPac AS15色谱柱中, 各离子分离良好, 但主成分六氟磷酸根离子由于离子交换能力强, 保留强不能被洗脱, 影响柱效导致重现性差; 因此最终选择各离子分离好且六氟磷酸根能被洗脱的IonPac AS20色谱柱。

分离氯离子和硫酸根离子及水中碳酸根离子时, 为了达到更好的分离效果, 曾采用梯度淋洗程序, 但梯度洗脱导致基线漂移影响硫酸根离子的出峰; 所以最后选择先以12 mmol/L氢氧化钾等度洗脱分离氯离子和硫酸根离子, 再上升到60 mmol/L氢氧化钾洗脱保留强的六氟磷酸根离子。

在上述色谱条件下, 标准品的色谱图如图1所示。

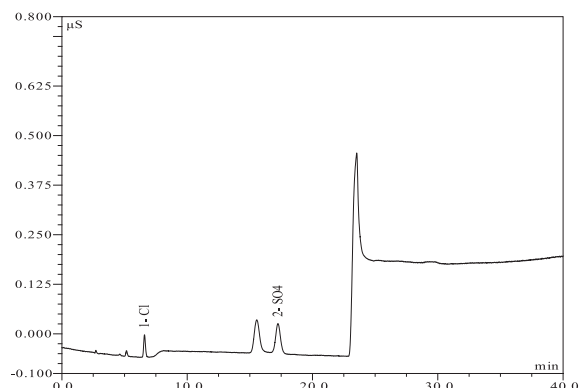


图1 标准溶液色谱图 (氯离子 40 $\mu\text{g/L}$, 硫酸根200 $\mu\text{g/L}$)

方法的重现性、线性范围和检出限

将其中一个浓度标准系列溶液连续进样7针, 氯离子和硫酸根离子保留时间的RSD均小于0.2%, 峰面积的RSD均小于1.5%。将上述标准系列溶液分别进样分析后, 以峰面积为纵坐标, 以浓度为横坐标建立标准曲线, 各离子的线性范围、回归方程、相关系数和检出限均见表1。

表1 标准曲线的线性方程、线性范围和检出限

分析物	标准拟合方程	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (r^2)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
Cl	$y=0.0002x+0.0003$	2.0-40	0.9994	1.0
SO ₄	$y=0.0002x-0.0003$	10-200	0.9998	5.0

实际样品分析及加标回收试验

取六氟磷酸锂样品, 按上述样品前处理方法处理和上述色谱条件进样分析, 其测定结果见表2, 色谱图见图2。为检验方法的准确性, 对样品进行5份平行样品加标实验, 回收率结果见表2。

表2 实际样品测定结果及加标回收结果

分析物	样品中含量 (mg/kg)	称样 量 (g)	加入量(mg/kg)	测得量(mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收率 (%)	RSD (%)
氯离子	0.3775	0.5131	1.0	2.0290	84.7	87.0	3.8
		0.5115	1.0	2.1460	90.5		
		0.5357	1.0	1.9207	82.7		
		0.5048	1.0	2.1097	87.4		
		0.5039	1.0	2.1614	89.9		
硫酸根	6.484	0.5131	2.5	11.0338	93.4	98.5	3.7
		0.5115	2.5	11.3877	100.3		
		0.5357	2.5	11.0150	97.1		
		0.5048	2.5	11.3686	98.6		
		0.5039	2.5	11.6056	103.2		

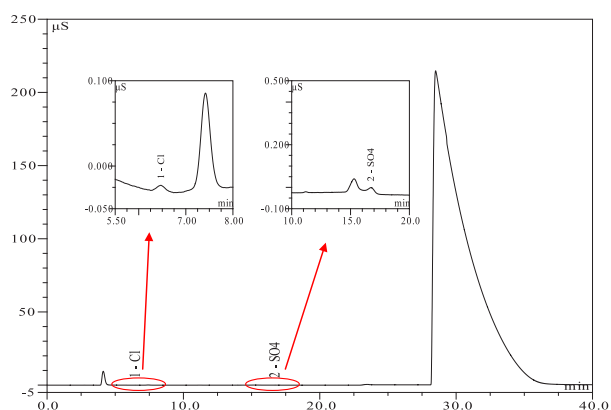


图2 实际样品分析色谱图

结论

离子色谱法测定六氟磷酸锂中痕量氯离子和硫酸根离子，方法灵敏度高、专属性强，样品前处理简单，可用于控制六氟磷酸锂中阴离子杂质的含量。

参考文献

[1] 庄全超, 武山, 刘文元, 等. 六氟磷酸锂生产工艺研究. 电池工业, 2005, 10 (3): 169-172.

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC