

iCAP PRO ICPOES测定六氟磷酸锂电解液中杂质元素

贺静芳 王飞 李晓波 荆淼

赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 痕量元素分析

关键词

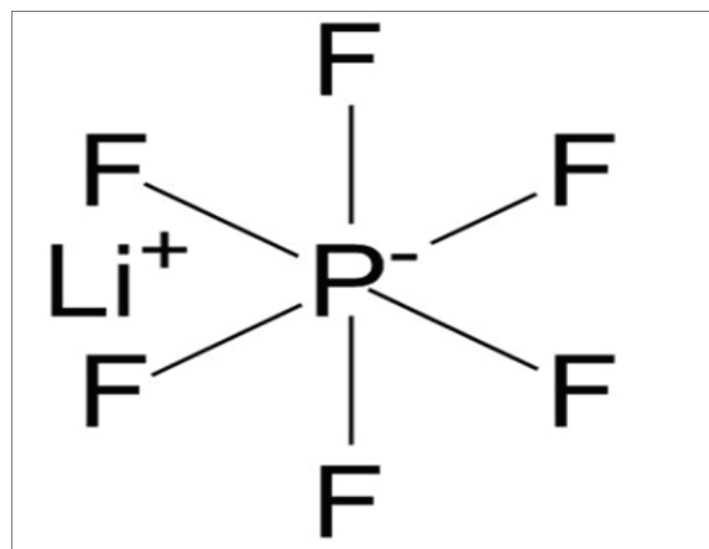
电解液 锂电池 六氟磷酸锂 直接进样

摘要

本文在赛默飞iCAP PRO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 ($r^2 > 0.999$), 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1mg/Kg。HG/T4067-2015六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。采用轴向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, 乙醇和碳酸酯基体中碳对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 PRO XP ICPOES
- 2.1.2 乙醇 (HPLC级别, Fisher)
- 2.1.3 碳酸甲乙酯 (HPLC级别, 阿拉丁)
- 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)

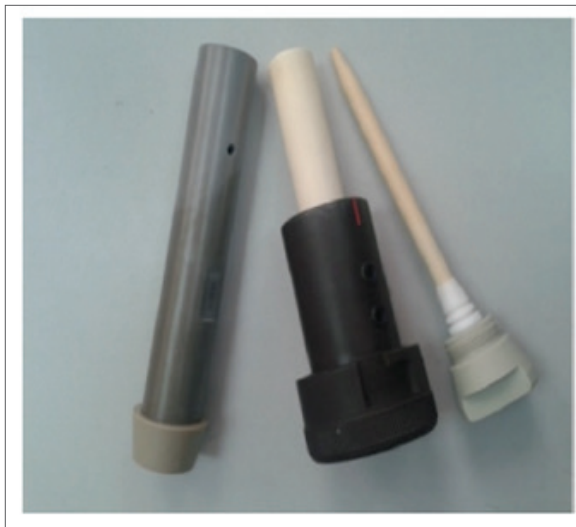
2.2 溶液配制和样品前处理

配制体积比为1 (碳酸甲乙酯): 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5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, 0.2, 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, 进样系统需选择内径1mm的刚玉中心管。

2.3.2 LiPF₆经水稀释后产生氢氟酸, 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雾化器全惰性进样系统。另外Thermo可以提供D-torch全惰性氮化硅材质炬管, 可以耐受高浓度氢氟酸、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, 考虑到氢氟酸和高浓度的锂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, 降低用户成本。



图一 全惰性D torch

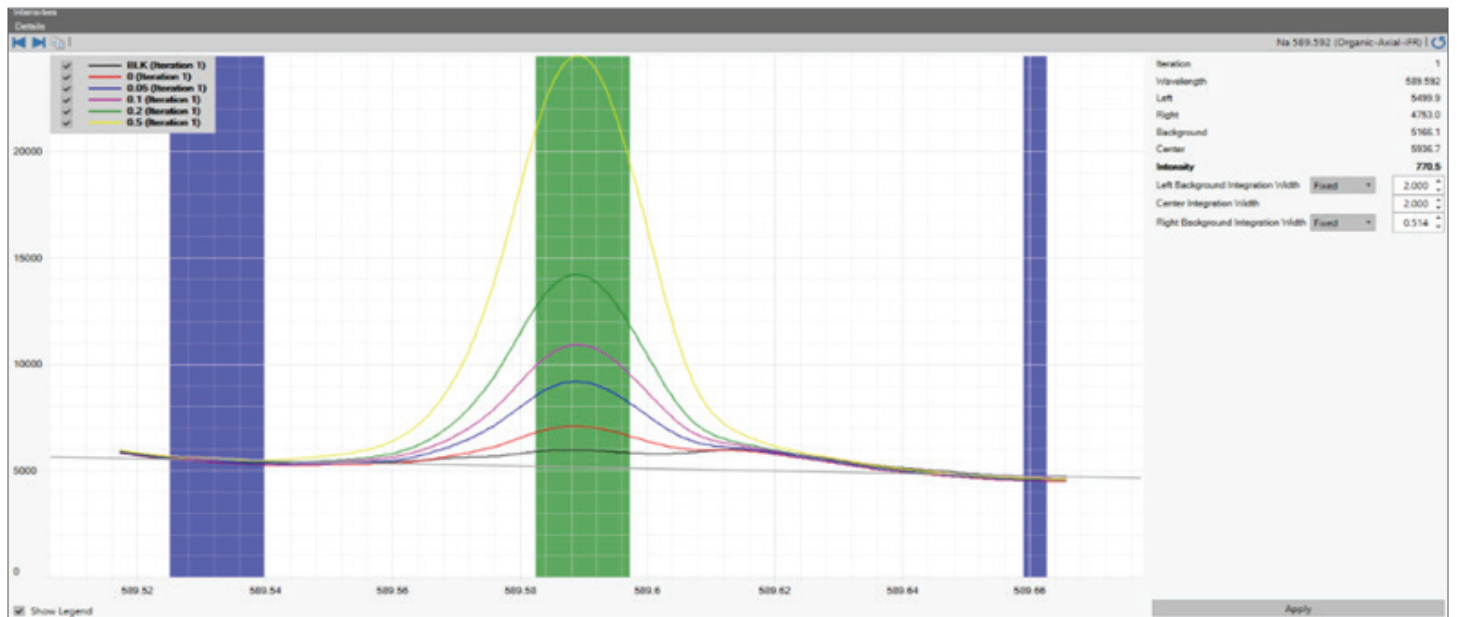


图二 耐氢氟酸雾化器和雾化室



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 C_2 背景对Na589.5nm, As189nm的干扰。但加氧流量过大又容易导致等离子体熄灭。本实验选择在辅助气通入20ml/min的氧气来测试，试验证明既可有效减少积碳和降低 C_2 对Na589.5nm, As189nm的干扰，又保证了等离子体的稳定性，下图为加氧20ml/min钠元素(加标0,0.05,0.1,0.2,0.5mg/L)subarry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 PRO XP DUO	等离子参数	
观测方式	轴向观测	泵速	25rpm
进样系统		RF功率	1200 W
附件	D torch 陶瓷炬管	雾化气	0.4L/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	Miramist 雾化器	氧气流量	20 mL/min

2.3.5 标准曲线相关系数R²:

元素/波长	线性相关系数R ²
Al 396.152	0.9992
Fe 259.940	0.9993
K 766.490	0.9996
Na 589.592	0.9996
Ca 396.847	0.9999
Cd 228.802	0.9996
Cr 357.869	0.9997
Cu 324.754	0.9997
Mg 279.553	0.9998
Pb 283.306	0.9991
Zn 213.856	0.9998
Ni 341.476	0.9995
As 193.759	0.9994
Hg 253.652	0.9993

2.3.6样品测试结果和检出限:

实验采用标线空白溶液作为空白, 进行连续10次的测量, 其中以10次空白的3倍标准偏差(溶液检出限)乘以稀释因子10 (5.0g→50ml), 作为该条件下的方法检出限 (mg/kg), ND代表未检出。

元素/波长	样品(mg/kg)	溶液检出限 (mg/L)	方法检出限 (mg/kg)
Al 396.152	0.110	0.0041	0.041
Fe 259.940	0.151	0.0001	0.001
K 766.490	0.104	0.0011	0.011
Na 589.592	0.355	0.0014	0.014
Ca 396.847	0.101	0.0003	0.003
Cd 228.802	0.014	0.0006	0.006
Cr 357.869	ND	0.0037	0.037
Cu 324.754	ND	0.0011	0.011
Mg 279.553	0.009	0.0001	0.001
Pb 283.306	ND	0.0179	0.179
Zn 213.856	0.106	0.0030	0.030
Ni 341.476	ND	0.0053	0.053
As 193.759	ND	0.0105	0.105
Hg 253.652	ND	0.0259	0.259

2.3.7 样品重复性 (RSD%): 样品加标0.1ppm测试11次计算相对标准偏差。

Label	Na 589.592 (Orga)	Cr 357.869 (Orga)	Cu 324.754 (Orga)	Mg 279.553 (Org)	Al 396.152 (Orga)	Zn 213.856 (Orga)	Ni 341.476 (Orga)	Ca 396.847 (Orga)	Cd 228.802 (Orga)	K 766.490 (Organ)	Fe 259.940 (Orga)
	0.025	-0.033	0.006	0.000	0.116	0.011	-0.026	0.004	0.016	-0.012	0.000
	0.044	-0.003	-0.003	-0.001	0.018	0.033	-0.004	0.008	-0.002	0.008	0.005
sample2	0.035	0.000	0.000	0.001	0.011	0.011	0.001	0.010	0.001	N/A	N/A
sample2+0.1	0.101	0.094	0.097	0.096	0.095	0.093	0.096	0.096	0.096	0.098	0.099
1	0.106	0.098	0.098	0.097	0.098	0.094	0.094	0.097	0.096	0.100	0.100
2	0.105	0.096	0.099	0.097	0.100	0.095	0.098	0.098	0.098	0.101	0.101
3	0.100	0.095	0.096	0.095	0.093	0.093	0.097	0.095	0.095	0.098	0.098
4	0.102	0.093	0.097	0.096	0.094	0.094	0.096	0.096	0.097	0.099	0.099
5	0.099	0.093	0.097	0.094	0.094	0.093	0.092	0.095	0.095	0.097	0.098
6	0.100	0.094	0.097	0.095	0.094	0.092	0.093	0.095	0.095	0.096	0.097
7	0.098	0.092	0.096	0.094	0.091	0.091	0.098	0.093	0.095	0.096	0.097
8	0.102	0.094	0.097	0.096	0.094	0.094	0.099	0.096	0.096	0.097	0.098
9	0.101	0.095	0.098	0.096	0.096	0.093	0.101	0.096	0.097	0.099	0.099
10	0.102	0.094	0.098	0.096	0.095	0.093	0.093	0.096	0.097	0.099	0.099
11	0.102	0.094	0.097	0.096	0.093	0.093	0.095	0.096	0.095	0.098	0.099
Mean:	0.101	0.094	0.097	0.096	0.095	0.093	0.096	0.096	0.096	0.098	0.099
RSD [%]:	2.1	1.6	0.9	1.1	2.6	1.0	2.8	1.4	1.1	1.6	1.1

3.方法讨论

采用赛默飞iCAP PRO系列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，无需复杂的前处理即可准确快速的测定六氟磷酸锂电解液中杂质元素。iCAP PRO XP ICP光谱仪标准配置附加氧气质量流量计，可以使用ICPOES的软件精确控制氧气的流量，大大降低了方法开发的难度，并增加了测试的稳定性和减少干扰。试验采用标准加入法测试，避免了样品中高浓度锂元素的基体干扰，从而保证了更好的准确度，该测试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和重复性，可以应用于六氟磷酸锂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

Thermo Fisher
SCIENTIFIC