

使用 Agilent 5110 ICP-OES 对六氟磷酸锂电解液中的 12 种杂质元素进行快速测定



作者

倪英萍、冯文坤
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文介绍了一种使用 Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 分析六氟磷酸锂电解液中多种杂质元素的方法，并对该方法进行了系统验证。结果表明，该方法的加标回收率在 90%–110% 之间，且具有出色的准确度和良好的整体精密度，适用于对多品牌、多批次六氟磷酸锂电解液中的杂质元素进行定量分析。

前言

锂离子电池的电解液是连接正负极的桥梁，对锂离子电池的运行和安全性具有举足轻重的作用，其品质高低直接关系到锂离子电池的性能。从电导率、成本、安全性和环境影响等多方面考虑，目前六氟磷酸锂是全世界范围内锂离子电池电解液中最常用且最重要的成分。

目前国内主要依据化工行业标准《六氟磷酸锂电解液》(HG/T 4067-2015)^[1]对六氟磷酸锂电解液中的元素进行分析。但该方法存在两大难点：1) 硫酸根测量采用目视比浊法，该方法受检测人员经验和视力的影响，准确度和精密度不高；2) 采用 ICP-OES 长时间分析电解液样品容易出现积碳，影响测量结果的准确度和稳定性。

本文采用 20% (w/w) 乙醇水溶液作为基体溶液来配制系列标准溶液和样品溶液，使用 Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行分析并有效解决了上述两大难题，实现了对六氟磷酸锂电解液中的 Al、As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Pb、S 和 Zn 等 12 种元素的快速准确测定。

实验部分

试剂、标准品和样品

高纯无水乙醇购于 Sigma-Aldrich；10 mg/L 多元素标准溶液 2A (部件号 8500-6940)、1000 mg/L 汞元素标准溶液 (部件号 5190-8295)、1000 mg/L 硫元素标准溶液 (部件号 5190-8529) 均来自安捷伦科技公司；所用实验用水为 Millipore Milli-Q 超纯水系统现制备的高纯去离子水；样品为市售产品。

仪器和设备

采用 Agilent 5110 ICP-OES，该仪器配备全新的固态 SSRF 射频发生器、垂直炬管、冷锥接口 (CCI) 和耐氢氟酸进样系统 (部件号 G8010-68007)，通过高灵敏度轴向观测来准确、稳定地分析样品。

Mettler-Toledo MS204S 万分之一电子天平；Millipore Milli-Q 超纯水系统。

标准溶液配置和样品前处理

六氟磷酸锂电解液中含有一定量的碳酸酯成分，为保证测试溶液的稳定性，一般采用 15%-20% (w/w) 乙醇水溶液按重量比将电解液样品稀释 10-20 倍后上机检测。本实验准确称取 5 g 样品，向其中加入 20% (w/w) 乙醇水溶液，使其重量达到 100 g，制得样品溶液。并以 20% (w/w) 乙醇水溶液作为空白溶液。

采用 20% (w/w) 乙醇水溶液作为稀释剂，通过逐级稀释，按重量比来配制系列标准溶液，其浓度分别为 0.02、0.05、0.1 和 0.5 mg/L。

仪器条件

观测方式	轴向观测
炬管	带刚玉中心管的惰性炬管
雾化器	耐氢氟酸的 OneNeb 雾化器
雾化室	聚四氟乙烯双通道旋流雾化室
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	12
稳定时间 (s)	8
快泵 (rpm)	60
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (kW)	1.4
等离子体流速 (L/min)	12
辅助气流速 (L/min)	1.0
雾化气流速 (L/min)	0.55

结果与讨论

标准曲线和背景校正

本文通过分析采用基体溶液配制的标准溶液来绘制各元素的标准曲线，结果发现，12 种元素在 0.02-0.5 mg/L 范围内均表现出优异的线性，相关系数均高于 0.999，这些元素的线性回归方程和相关系数列于表 1 中。

表 1. 12 种元素的线性回归方程和相关系数

元素	分析波长	线性回归方程	相关系数
Al	396.152	$Y = 35.253X + 41.898$	0.9999
As	188.980	$Y = 4.202X + 12.409$	0.9998
Ca	396.847	$Y = 3843.235X + 38599.093$	0.9999
Cd	214.439	$Y = 44.422X + 22.045$	1.0000
Cr	205.560	$Y = 11.253X + 42.226$	0.9998
Cu	327.395	$Y = 4.494X + 134.598$	0.9999
Fe	238.204	$Y = 45.753X$	1.0000
Mg	279.553	$Y = 1064.835X + 712.744$	1.0000
Ni	231.604	$Y = 6.804X + 1.089$	0.9999
Pb	220.353	$Y = 4.534X + 123.746$	0.9997
S	180.669	$Y = 0.285X + 233.565$	0.9990
Zn	213.857	$Y = 539.547X + 415.129$	0.9999

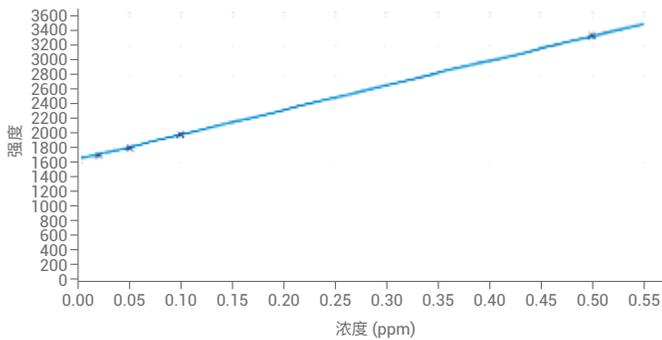
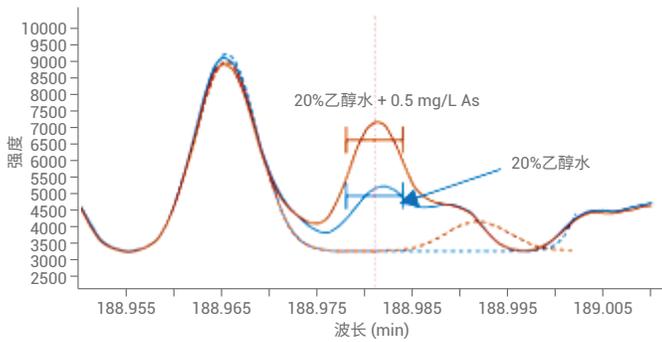


图 1. 20% 乙醇水和以 20% 乙醇水配制的 As 标准溶液的叠加谱图

本文利用安捷伦独特的背景校正技术 — 快速自动曲线拟合技术 (FACT) 进行背景校正, 校正前后的结果如图 1 和图 2 所示。从图 1 中可以看出, 由于有机物存在增大了背景噪音, 继而使标准曲线的截距增加, 无法满足样品中痕量 As 的检测要求; 而如图 2 显示, 利用安捷伦专有的 FACT 技术进行背景校正后, 元素信号从有机物背景干扰中剥离出来, 大大提高了电解液中痕量 As 测定的准确性和可靠性。

方法检测限、样品含量和加标回收率

在分析过程中连续测定 11 次空白溶液, 由此计算并获得方法检测限 (MDL), 各元素的方法检测限如表 2 所示。

表 2. 12 种元素的方法检测限 (MDL)

元素	MDL (mg/kg)	元素	MDL (mg/kg)
Al	0.06	Fe	0.06
As	0.21	Mg	0.03
Ca	0.16	Ni	0.03
Cd	0.04	Pb	0.1
Cr	0.05	S	0.25
Cu	0.04	Zn	0.04

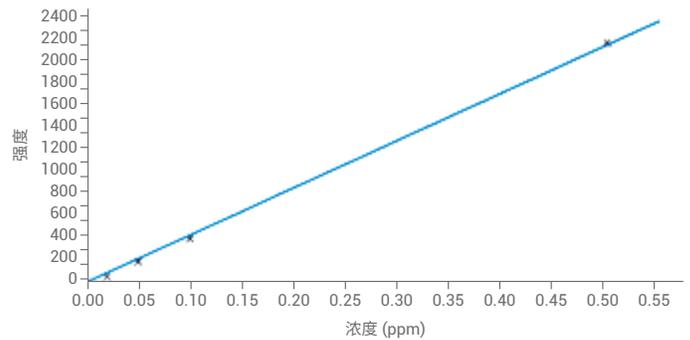
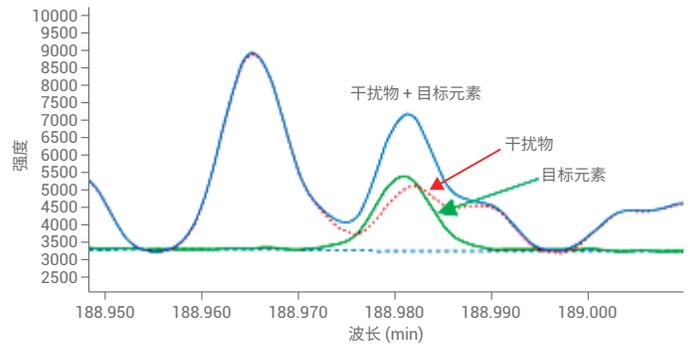


图 2. 采用 FACT 技术扣除背景后的谱图

按照本文所述方法进行样品前处理后, 对电解液 A 和电解液 B 样品中的各种杂质元素含量进行测定, 并选择电解液 B 样品进行加标回收实验 (这些元素的浓度限值均低于 0.001%, 选择的加标浓度为 0.025 mg/L), 结果列于表 3 中。由实验结果得到, 各元素加标回收率均在 90%–110% 之间, 样品中 S 元素含量远大于加标浓度, 加标回收测定不具参考意义。

表 3. 实际样品中杂质元素测试结果及加标回收率

元素	电解液 A 的测试结果 (mg/kg)	电解液 B 的测试结果 (mg/kg)	电解液 B 的加标回收率 (%)
Al	ND	ND	108
As	ND	ND	108
Ca	0.71	0.53	108
Cd	ND	ND	98
Cr	ND	ND	101
Cu	ND	ND	102
Fe	ND	ND	102
Mg	ND	ND	103
Ni	ND	ND	99
Pb	ND	ND	92
S	2412	9070	/
Zn	0.3	0.17	104

* ND: 低于检测限

精密度

采用电解液 B 的加标溶液（加标浓度为 0.025 mg/L）来进行杂质元素分析的精密度测试，对连续 7 次测试的相对标准偏差 (RSD) 进行计算，结果如表 4 所示。虽然测试溶液中的元素浓度很低（除 Ca 以外，均低于 0.030 mg/L），但各元素的 RSD 仍然小于等于 3.1%，这表明本文所述方法在测定六氟磷酸锂电解液中杂质元素时表现出了良好的整体精密度。

表 4. 六氟磷酸锂电解液样品精密度数据

元素	RSD (%)	元素	RSD (%)
Al	2.7	Fe	1.6
As	3.1	Mg	1.5
Ca	1.5	Ni	1.6
Cd	2.1	Pb	2.6
Cr	2.0	S	1.0
Cu	1.5	Zn	1.3

结论

5110 ICP-OES 在分析六氟磷酸锂此类高锂高氟样品时表现出了优异的性能，SSRF 射频发生器、垂直炬管结合 CCI 冷锥的设计保证了仪器具有更好的有机基体耐受能力，本文采用 20% (w/w) 乙醇水溶液对六氟磷酸锂电解液进行稀释进样，优化了检测方法，保证测试结果的准确性和更长的炬管使用寿命。本文通过测定实际样品中硫的含量，进而有效得到该类电解液中硫酸根的含量，为锂离子电池电解液中硫酸根的测定提供了除传统比浊法以外的另一方案。

参考文献

1. HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂电解液

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年6月1日，中国出版
5991-9503ZHCN

