

直接进样-电感耦合等离子体发射光谱法测定六氟磷酸锂电解液中铅、铁、铜、锌、铬、铝、钠、钙、镁、汞、硫、钴、镍、钼元素含量

1、前言

电解液，被称为锂电池的血液，起到在锂离子电池正负极之间传输离子的功能，对锂离子电池的工作温度、比能量、循环效率、安全性等主要性能起着决定的作用。而六氟磷酸锂是生产电解液的核心材料，已经作为电解质锂盐实现商品化应用。其电导率高，阴离子半径较大，不容易发生缔合，电化学性能较好，电化学窗口可达 5.1V，使用过程中可与正方形铝壳形成性质稳定、不溶于酸和碱的 AlF_3 保护膜，以抑制腐蚀。

在六氟磷酸锂电解液的制备过程中不可避免会残留一定量的氟化氢、水和其他金属离子，金属离子的存在会对负极材料产生重大影响。由于金属杂质离子具有比锂离子更低的还原电位，因此在充电过程中，金属杂质离子将首先嵌入碳负极中减少了锂离子嵌入的位置，由此减少了锂离子电池的可逆容量。高浓度的金属杂质离子的含量不仅会导致锂离子电池可逆比容量下降，而且金属杂质离子的析出还可能导致石墨电极表面无法形成有效的钝化层，使整个电池遭到破坏，因此标准规定了六氟磷酸锂电解液中各金属元素含量限值。

使用常规的消解后上机测试一般会将六氟磷酸锂电解液进行大量稀释，可能使得电解液中的真实含量偏低；而且，消解的过程中也可能引入新的杂质，对六氟磷酸锂电解液中各元素含量的准确测定产生影响；此外，根据标准《六氟磷酸锂电解液》（HG/T 4067-2015），六氟磷酸锂电解液采用稀释后直接进样法测定各元素含量，并无消解过程。因此，本文尝试采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES），搭配 TEC 制冷附件及耐氢氟酸进样系统、有机进样系统对两种六氟磷酸锂电解液进行元素含量的准确测试。

本文以 20%乙醇稀释六氟磷酸锂电解液，而后以 ICP-OES 对两种六氟磷酸锂电解液中的铅、铁、铜、锌、铬、铝、钠、钙、镁、汞、硫、钴、镍、钼等 14 个元素含量进行测试，测试数据具有较好的平行性和加标回收率，可以作为六氟磷酸锂电解液实际样品的分析方法。

关键词：ICP-OES，六氟磷酸锂电解液，杂质元素含量，直接进样法

2、实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子光谱仪



表 2 电感耦合等离子光谱仪检测参数

| 仪器参数 | 设定值 | 仪器参数 | 设定值 |
|---------------|------|------------|-------|
| RF 功率 (W) | 1150 | 冲洗泵速 (rpm) | 100.0 |
| 雾化气流量 (L/min) | 0.60 | 分析泵速 (rpm) | 50.0 |
| 辅助气流量 (L/min) | 1.00 | 观测高度 (mm) | 12.0 |
| 冷却气流量 (L/min) | 14.0 | 观测方式 | 轴向 |
| TEC 制冷温度 (°C) | -2 | | |

2.2 试剂及标准品

试剂：电子级无水乙醇；

超纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)，其余指标满足 GB/T 6822 一级标准；

高纯氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；

高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；

标准溶液：Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mo、Ni、Na、Pb、S、Zn 单元素标准溶液， $\rho=1000 \text{ ug/mL}$ ，国家有色金属研究院。

2.3 样品前处理

称六氟磷酸锂电解液 2.0g，用 20%乙醇定容到 10.0g。

2.4 系列标准溶液的配制

用质量法配制标准曲线，先配制 10 mg/kg 的混合中间液 A，再用 20%乙醇逐级稀释配制标曲，配置方法见表 3，标准溶液浓度梯度见表 4

表 3 标准溶液配制方法(单位：mg/kg)

| 浓度 (mg/kg) | 序列 |
|------------|-------------------------|
| 0.00 | 20%乙醇 |
| 0.02 | 0.10 g A + 49.9 g 20%乙醇 |

| | |
|------|--------------------------|
| 0.05 | 0.25 g A + 49.75 g 20%乙醇 |
| 0.20 | 1.0 g A + 49.0 g 20%乙醇 |
| 0.50 | 2.5 g A + 47.5 g 20%乙醇 |
| 1.00 | 5.0 g A + 45.0 g 20%乙醇 |
| 2.00 | 10.0 g A + 40.0 g 20%乙醇 |

表 4 标准曲线梯度

| 元素编号 | 元素 | 标准溶液浓度(mg/kg) |
|------|--|------------------------------------|
| 1 | Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、 Mg、Mo、Ni、Na、Pb、S、Zn | 0.00/0.02/0.05/0.20/0.50/1.00/2.00 |

3、结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

选择待测元素合适的分析谱线绘制标准曲线，测试结果显示待测元素线性相关系数大于 0.9990。重复 11 次空白实验，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算 11 次平行测定的标准偏差并计算方法检出限。各待测元素的标准曲线线性相关系数、分析谱线及检出限见表 5。

表 5 待测元素分析谱线、线性相关系数及检出限

| 待测元素 | 分析谱线 (nm) | 线性相关系数 r | 方法检出限 (mg/kg) |
|------|-----------|----------|---------------|
| Al | 167.079 | 0.99999 | 0.038 |
| Ca | 317.933 | 0.99997 | 0.048 |
| Co | 228.616 | 0.99994 | 0.036 |
| Cr | 206.550 | 0.99991 | 0.034 |
| Cu | 224.700 | 0.99991 | 0.063 |
| Fe | 259.940 | 0.99999 | 0.044 |
| Hg | 194.227 | 0.99996 | 0.096 |
| Mg | 280.270 | 0.99990 | 0.049 |
| Mo | 281.615 | 0.99991 | 0.046 |
| Ni | 221.647 | 0.99995 | 0.039 |
| Na | 589.592 | 0.99998 | 0.069 |
| Pb | 220.353 | 0.99999 | 0.096 |
| S | 182.624 | 0.99994 | 0.107 |
| Zn | 213.856 | 0.99984 | 0.023 |

方法检出限=11次样品空白的标准偏差×3

3.2 方法精密度测试

对平行制备 7 份六氟磷酸锂电解液样品加标后的样品进行次测试，结果显示各元素 RSD 均小于 5.0%，表明该方法精密度良好，各元素方法精密度测试结果见下表 6。

表 6 六氟磷酸锂电解液加标样品精密度测试结果（单位：mg/kg）

| 元素 | 平行样-1 | 平行样-2 | 平行样-3 | 平行样-4 | 平行样-5 | 平行样-6 | 平行样-7 | 平均值 | RSD/% |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 0.904 | 0.924 | 0.937 | 0.897 | 0.914 | 0.922 | 0.911 | 0.916 | 1.46 |
| Co | 0.184 | 0.175 | 0.174 | 0.189 | 0.194 | 0.194 | 0.191 | 0.186 | 4.56 |
| Cr | 0.217 | 0.221 | 0.208 | 0.204 | 0.221 | 0.231 | 0.209 | 0.216 | 4.37 |
| Cu | 0.201 | 0.195 | 0.189 | 0.214 | 0.216 | 0.207 | 0.200 | 0.203 | 4.84 |
| Fe | 0.251 | 0.261 | 0.248 | 0.237 | 0.264 | 0.255 | 0.249 | 0.252 | 3.57 |
| Mo | 0.199 | 0.187 | 0.182 | 0.197 | 0.206 | 0.209 | 0.210 | 0.199 | 5.46 |
| Na | 0.991 | 0.979 | 0.990 | 0.988 | 0.991 | 0.980 | 0.995 | 0.988 | 0.607 |
| Ni | 0.224 | 0.218 | 0.210 | 0.225 | 0.234 | 0.231 | 0.217 | 0.223 | 3.75 |
| S | 1.24 | 1.27 | 1.19 | 1.17 | 1.23 | 1.25 | 1.31 | 1.24 | 3.81 |
| Zn | 0.207 | 0.198 | 0.210 | 0.205 | 0.215 | 0.204 | 0.197 | 0.205 | 3.10 |

3.3 实际样品测试

利用上述方法对两种六氟磷酸锂电解液样品进行测试，结果显示，每个样品各平行样分析结果间精密度 RSD 小于 5%，具有较好的平行性，证明该数据准确可靠。

表 8 样品测试结果（单位：mg/kg）

| 样品名称 | 元素 | 平行样 1 | 平行样 2 | 平行样 3 | 平均值 | RSD/% |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 六氟磷酸 锂电解液 -1 | Al | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Co | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Cr | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Cu | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Fe | 0.217 | 0.221 | 0.223 | 0.220 | 1.39 |
| | Mo | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Na | 0.398 | 0.381 | 0.413 | 0.397 | 4.03 |
| | Ni | 0.207 | 0.205 | 0.211 | 0.208 | 1.47 |
| | S | 0.839 | 0.817 | 0.831 | 0.832 | 0.734 |
| | Zn | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| 六氟磷酸 锂电解液 -2 | Al | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Ca | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Cr | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Cu | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| | Fe | 0.230 | 0.230 | 0.225 | 0.230 | 1.26 |
| | Hg | 0.705 | 0.665 | 0.640 | 0.670 | 4.89 |
| | Mg | 0.600 | 0.615 | 0.585 | 0.600 | 2.50 |
| | Na | 0.445 | 0.435 | 0.470 | 0.450 | 4.06 |
| | Pb | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| Zn | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | - | |

对两种六氟磷酸锂电解液样品进行加标回收率测试，每个样品按照元素含量选择合适的浓度进行加标，取三次加标测试结果的平均值计算加标回收率，如表 7 所示，每个样品的加标回收率都在 90-108%之间。

表 7 样品加标回收率测试结果 (单位: mg/kg)

| 样品名称 | 元素 | 加标前 | 加标量 | 加标后 | 加标回收率/% |
|----------------|----|-------|-------|-------|---------|
| 六氟磷酸锂 电解液-1 | Al | N.D. | 1.00 | 0.914 | 91.4 |
| | Co | N.D. | 0.200 | 0.186 | 93.0 |
| | Cr | N.D. | 0.200 | 0.210 | 105 |
| | Cu | N.D. | 0.200 | 0.203 | 102 |
| | Fe | 0.043 | 0.200 | 0.250 | 104 |
| | Mo | N.D. | 0.200 | 0.195 | 97.5 |
| | Na | 0.080 | 1.00 | 0.987 | 90.7 |
| | Ni | 0.041 | 0.200 | 0.224 | 91.5 |
| | S | 0.168 | 1.00 | 1.25 | 108 |
| | Zn | N.D. | 0.200 | 0.208 | 104 |
| 六氟磷酸锂 电解液-2 | Al | N.D. | 1.00 | 0.921 | 92.1 |
| | Ca | N.D. | 1.00 | 1.044 | 104 |
| | Cr | N.D. | 0.200 | 0.207 | 104 |
| | Cu | N.D. | 0.200 | 0.200 | 100 |
| | Fe | 0.046 | 0.200 | 0.235 | 94.5 |
| | Hg | 0.141 | 1.00 | 1.05 | 90.9 |
| | Mg | 0.120 | 1.00 | 1.06 | 94.0 |
| | Na | 0.089 | 1.00 | 1.16 | 107 |
| | Pb | N.D. | 0.200 | 0.205 | 103 |
| | Zn | N.D. | 0.200 | 0.210 | 105 |

4、结论

本实验采用 20%乙醇稀释六氟磷酸锂电解液,以 ICP-OES 测定其稀释后样品中的铅、铁、铜、锌、铬、铝、钠、钙、镁、汞、硫、钴、镍、钼 14 种元素含量,为后续六氟磷酸锂电解液中杂质元素含量的测定建立了方法。从实验结果来看,所建立标准曲线的线性相关系数均大于 0.9990,实际样品中待测元素的精密度测试 RSD 均小于 5.0%,且实际样品中各待测元素加标回收率在 90-108%之间,元素检出限范围在 0.023 ~ 0.107 mg/kg;表明样品测试精密度和准确度结果良好,该方法可以应用于六氟磷酸锂电解液样品中铁、钠、镁、汞、硫、镍、钼等元素含量测试。

5、附录

5.1 部分标准曲线及子阵列







