

Avio 200 ICP-OES直接进样测定  
六氟磷酸锂电解液中15种杂质元素

作者：

朱秀娟 焦晨佳

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司

## Avio 200 ICP-OES直接进样 测定六氟磷酸锂 电解液中15种杂质元素

### 摘要

本文针对《HG/T 4067-2015六氟磷酸锂电解液》和《SJ/T 11723-2018 锂离子电池用电解液》标准, 介绍了一种使用 PerkinElmer Avio

200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, 该方法加标回收率在90%–110%之间, 具有出色的准确度和良好的精密度, 适用于对多品牌六氟磷酸锂电解液中的杂质元素进行定量分析。

### 关键词

锂电池电解液 六氟磷酸锂 直接进样

引言

电解液是锂电池的血液，在正负极间起到传导锂离子的作用，为锂离子提供自由脱嵌的环境。电解液成分复杂，配置效果多样，一般由电解质锂盐、高纯度有机溶剂和各类添加剂等按一定比例配置而成。根据所占质量划分，电解质锂盐占电解液比重约10%-15%，有机溶剂占比约80%，添加剂占比约5%-10%，具体配比根据下游客户需求确定。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。该方法中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；同时长时间分析电解液样品容易产生积碳，影响测试结果的稳定性和准确度。

本文采用标准加入法，30% (v/v) 乙醇水溶液作为稀释液配制样品溶液。优化各元素最佳观测方式、雾化气流量等参数，并对元素谱线干扰，乙醇基体中C=C分子光谱对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。使用PerkinElmer Avio 200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、Hg、Na、K和Zn等15种元素的准确测定。

实验部分

2.1 试剂

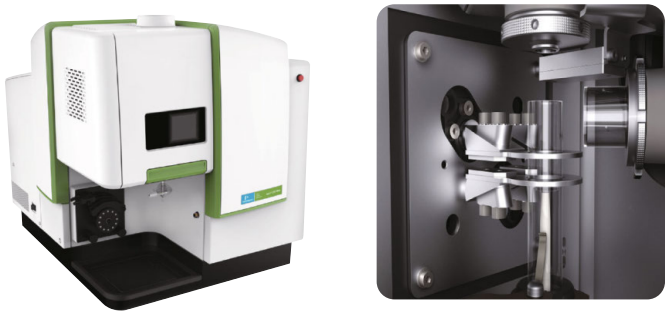
- 2.1.1 电子级硝酸
- 2.1.2 Al,Ba, Be, Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu, Fe, Ga,K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Tl, Zn 24元素混合标液 (PerkinElmer Pure VIII, 100 µg/mL)
- 2.1.3 Hg, S单元素标准溶液 (1000µg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)
- 2.1.4 无水乙醇 (HPLC级别, 国药集团化学试剂有限公司)
- 2.1.5 超纯水 (电阻率18.2兆欧, Milli-Q)

2.2 溶液配制及样品前处理

- 2.2.1 混合标准溶液：将Hg加入到24元素混合标液中，配制成10µg/mL 25元素混合标液
- 2.2.2 S储备液：取100µL S原液稀释到10mL，配制成10 µg/mL储备液
- 2.2.3 稀释液：配制体积比为3（无水乙醇）:0.05（硝酸）：6.95（去离子水）的混合稀释液。
- 2.2.4 样品处理：准确称取0.5克样品共6份于15mL离心管中，加入混合标准溶液和S储备液，混标加标浓度为(0,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25mg/L)，S加标浓度为(0,0.20,0.50,0.80,1.00,1.50 mg/L)用混合稀释液定容至10mL。

2.3 实验仪器及设备

2.3.1 Avio 200 ICP-OES及其平板等离子体系统



2.4 仪器参数及方法优化

表1. 仪器参数

炬管	1.2 mm 氧化铝中心管
雾化室	制冷雾室
样品提升延迟	30s
功率	1500W
等离子体流速	15 L/min
辅助气流速	0.4 L/min
雾化气流速	0.6 L/min
氧气流速	13 mL/min
样品流量	0.8 mL/min
观测方式	径向

结果与讨论

3.1 标准曲线和背景校正

本实验中采用标准加入法，对待测的每个元素各选取了1-2条谱线用于实验，通过对每条谱线进行样品加标溶液、对照空白和得到的强度图进行对比，选择无谱峰干扰、信背比高的谱线作为分析谱线。结果发现，15种杂质元素的线性相关系数R均大于0.9995，各元素选择谱线和相关系数如下表2所示。

表2. 15种元素线性相关系数

元素	波长	相关系数
Al	394.401	0.999725
As	193.696	0.999552
Ca	393.366	0.999616
Cd	228.802	0.999815
Cr	205.560	0.999961
Cu	327.393	0.999761
Fe	238.204	0.999957
K	766.490	0.999790
Mg	285.213	0.999892
Na	588.995	0.999782
Ni	231.604	0.999979
Pb	283.306	0.999912
Zn	206.200	0.999986
Hg	253.652	0.999652
S	180.669	0.999760

在等离子体辅助气中加氧可以减少矩管的积碳效应，同时还可以降低C=C背景对Na、As等的干扰。实验中选用13mL/min的氧气来测试，下图为加氧钠元素的谱图（加标0,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25 mg/L）。

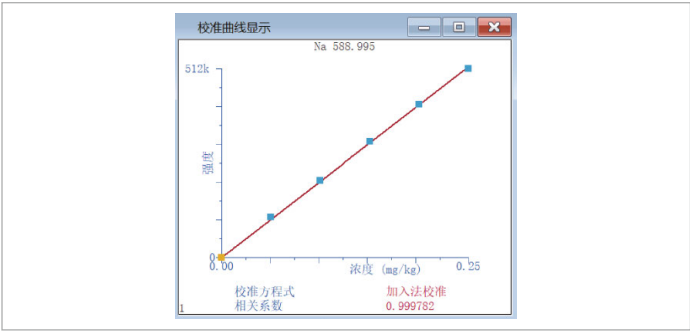
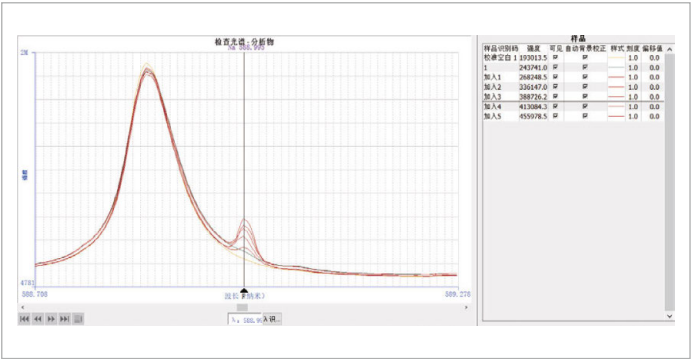


图1. 校准空白、样品、样品加标溶液中钠元素的谱图和校准曲线

3.2 检出限和样品测试结果

实验测试11个空白溶液，以11个空白的3倍标准偏差(溶液检出限)乘以稀释因子20 (0.5g-10mL)，作为该条件下的方法检出限 (mg/kg)。

表3. 15种元素检出限

元素	MDL (mg/kg)	元素	MDL (mg/kg)
Al/394.401	0.08	K/766.490	0.01
As/193.696	0.19	Mg/285.213	0.01
Ca/393.366	0.008	Na/588.995	0.01
Cd/228.802	0.03	Ni/231.604	0.02
Cr/205.560	0.04	Pb/283.306	0.15
Cu/327.393	0.03	Zn/206.200	0.03
Fe/238.204	0.03	Hg/253.652	0.21
S/180.669	0.20		

本实验样品测试结果如表4所示，根据《HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂电解液》标准，测试样品符合六氟磷酸锂电解液对化学杂质元素成分Ca、Mg、Cu、Pb、Zn、Ni、Hg、Cr等的限值要求。同时从结果可以看出，14种杂质元素的加标回收率处于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4. 样品测试结果及回收率

	电解质A (mg/kg)	电解质B (mg/kg)	电解质B的 回收率 (%)
Al	<DL	<DL	110
As	<DL	<DL	93
Ca	0.48	0.26	103
Cd	0.036	0.06	105
Cr	<DL	<DL	101
Cu	0.12	<DL	104
Fe	0.43	0.37	96
S	0.97	43500	/
K	0.46	0.29	110
Mg	0.022	<DL	108
Na	0.62	0.79	110
Ni	<DL	<DL	103
Pb	<DL	<DL	109
Zn	0.67	0.6	103
Hg	<DL	<DL	109

结论

实验使用PerkinElmer Avio 200 ICP-OES, 采取标准加入法的测量方式, 通过对各元素线性、检出限、加标回收率的考察, 表明Avio 200 ICP-OES具有高灵敏度、强稳定性等技术优势, 能够很好的满足和完成六氟磷酸锂电解液中杂质元素测量需求。实验中Avio 200表现出良好的有机基体耐受能力, 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另一种快速测定的方案。

3.3 样品重复性 (RSD%)

采用电解质 B 的样品加标0.1ppm测试11次计算相对标准偏差。

表5. 样品重复性

元素	RSD	元素	RSD
Al	1.3%	K	1.8%
As	2.2%	Mg	0.3%
Ca	2.8%	Na	1.4%
Cd	1.9%	Ni	0.7%
Cr	0.5%	Pb	0.4%
Cu	0.7%	Zn	0.5%
Fe	1.1%	Hg	0.2%
S	0.5%		

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司

地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号  
邮编: 201203  
电话: 021-60645888  
传真: 021-60645999

中文网址: [www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

客户服务电话: 400 096 9018 800 969 018



要获取我们位于全球的各个办公室的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs/>  
版权所有 ©2022, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。

本资料中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。



欲了解更多信息,  
请扫描二维码关注我们的  
微信公众账号