iCAP 6000 Series ICP-OES法测定六氟磷酸锂中铁钾钠等10种杂质元素

赛默飞世尔科技（中国）客户体验中心，痕量元素分析

简介

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的锂电池电解质。但它极易吸潮，暴露在空气中迅速分解为PF5，并释放出有害的HF气体。

六氟磷酸锂的产品标准HG/T 4066-2008中要求Fe、Na小于0.001%，K小于0.0001%。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。GB-T 19282-2008分析方法中采用在铂坩锅中蒸发并用盐酸消解，采用光谱纯的碳酸锂基体匹配ICP光谱测定。

本方法采用标准加入法，分别用水和乙醇分别稀释六氟磷酸锂样品进行测定。采用水平观测方式提高方法灵敏度，由于六氟磷酸锂水溶后生成HF酸，而乙醇为易挥发性有机试剂，因此本方法采用不同的进样系统，对于等离子参数进行优化，并对元素谱线干扰，乙醇基体中碳对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。

实验部分

仪器介绍

Thermo Scientific iCAP 6000系列ICP等离子体发射光谱仪

iCAP 6000系列是Thermo Fisher 最新开发的ICP光谱仪，从2006年全球发布以来，以其优异的性能、独特的设计、人性化易使用和多用途高效率等特点获得了市场的广泛认可。 iCAP 6000具有双向和垂直两种观测方式，可以适用于要求低检出限和耐复杂基体的各种应用需求。

直观的、功能强大的iTEVA操作软件，对于需要频繁应用标准加入法功能的分析工作者而言，它即可以选择针对同类的样品使用相同斜率的测量方式，以省去分别对每个样品的加标制备环节，在保证测量结果准确度的情况下而提高了工作效率；又可以选择针对不同类型的样品采取分别独立加标的测量方式以保证各类样品测量结果的准确度。

- 优异的检出限，15秒积分时间可以获得亚ppb级的检出限；
- RACID86检测器紫外量子化效率高，确保<190nm以下波长具有极佳的灵敏度，如Al 167、P 178、S180等；
- 新型固态RF发生器采用变频快速匹配，适合于有机、高基体等样品直接进样；

- 高分辨率，200nm处光学分辨率为0.007nm，P213.618、Cu213.598nm谱线可完全分开；
- 高效快速分析，以及实时的背景校正技术，可在1分钟内完成多达60个元素的测定；
- D-torch全惰性炬管，可以耐高浓度HF酸、30%盐水等高基体样品分析，较普通石英炬管具有更长的使用寿命

方法提要

试样用去离子水或者乙醇溶解直接导入到等离子体中测定，采用标准加入法以消除在等离子体水平观测方式高浓度锂离子所产生的EIE易电离干扰。

试剂

- 乙醇 色谱纯
- Al、Ni、V、B、Ca、Mg、Cu、Fe、Mn、Zn、Pb、Cr、K、Na、As、Cd、P、Sb混合标准溶液，1000μg/mL（SPEX CertiPrep）；

实验设备及器皿

- 超纯水机（Fisher Scientific） 18.2MΩ
- 20~100μL、200~1000μL微量移液器（Fisher Scientific）
- 30mL HPDE容量瓶（NALGENE）
- 0-100mL/min精密流量计

ThermoFisher SCIENTIFIC

标准储备液配置

取1 mL 1000 μg/mL混合标准，用去离子水定容至100 mL，配置成10 μg/mL的A混合标准储备液

取4 mL 1000 μg/mL混合标准，用去离子水定容至100 mL，配置成40 μg/mL的B混合标准储备液

样品溶液加标及稀释

1) 水溶解：打开密封的样品，快速准确称取0.5000 g样品4份于30 mL HDPE塑料瓶中，加入少量去离子水溶解。分别加入0、100、500、1000 μL A混合标准储备液，以去离子水稀释至10.0000 g待测。

2) 乙醇溶解：快速准确称取1.0000 g样品4份于30 mL HDPE塑料瓶中，加入少量色谱纯乙醇溶解。分别加入0、50、250、500 μL B混合标准溶液后，以乙醇稀释至20.0000 g待测。

方法优化

仪器参数（见表1.）

进样系统选择

LiPF6经水溶后产生HF酸，对普通石英进样系统产生严重腐蚀。本方法中除了采用刚玉中心管、聚四氟乙烯雾化室和Burgenar雾化器外，考虑到HF和高浓度的Li溶液对石英炬管的腐蚀，本方法采用独特的D-Torch炬管，其外管使用与等离子接口锥相同的材料SiN，内管与中心管为同样的刚玉材料，使得整套进样系统为全惰性。请见图1和图2。

100%乙醇在室温下饱和蒸气压高，难以维持等离子体，方法采用半导体冷却雾室，并辅助气加氧去除炬管和SiN锥上积碳。请见图3。

图1 D-Torch 全惰性炬管

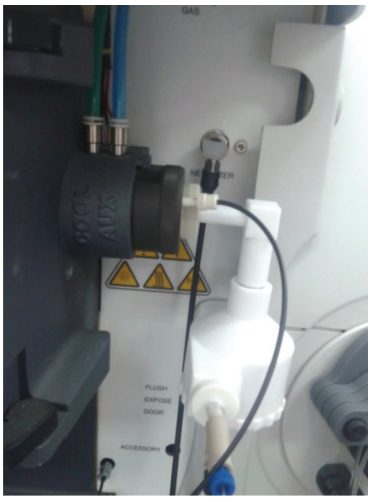

图2 耐HF酸进样系统

表1 仪器参数

仪器条件	水溶液	乙醇溶液
观测方式	水平	水平
进样泵管	聚氯乙烯 橙/白 ID=0.64	Viton 橙/白
排液泵管	聚氯乙烯 白/白 ID=1.02	Viton 白/白
泵速	40 rpm	25 rpm
雾化器	Burgenar耐HF雾化器	PFA， 200 μL微量同心雾化器
载气流量①	0.70 L/min	0.50 L/Min
雾化室	PTFE旋流雾化室	IsoMist 半导体制冷雾室
炬管	D-torch SiN	石英
炬管中心管	刚玉，2.0 mm	石英，1.0 mm
RF功率	1150 W	1350 W
冷却气流量	12 L/min	12 L/min
辅助气流量	0.5 L/min	1.5 L/min
附加气体流量	NA	20 mL/min O_2
积分时间	15 秒	15秒

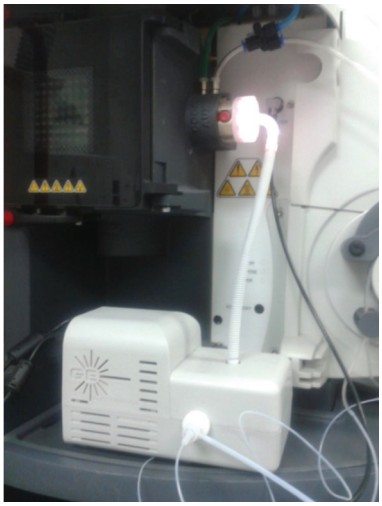

图3 IsoMist制冷雾室

乙醇直接进样的等离子条件选择

易挥发性有机试剂直接进样，等离子体焰心明显加长，等离子体的负载增加。iCAP 6000系列ICP光谱仪采用变频阻抗快速匹配，可以适合于100%乙醇、乙腈、石脑油等易挥发有机试剂直接进样。但有机试剂直接进样在炬管中将产生积碳，通常需要加氧将碳消除，下图4为不加氧和加氧的等离子体。载气流量和RF功率将影响等离子体稳定性，尤其在加氧状态下。本方法通过比较0.3、0.4、0.5 L/min载气流量，低载气流量具有较高灵敏度，但当从纯乙醇切换到含有高盐份的样品时，而在加氧情况下易熄火，因此本方法采用0.5 L/min的载气流量，并使用1350 W RF功率确保等离子体的稳定性。图5为0.3和0.5 L/min的Fe2599信号对比。

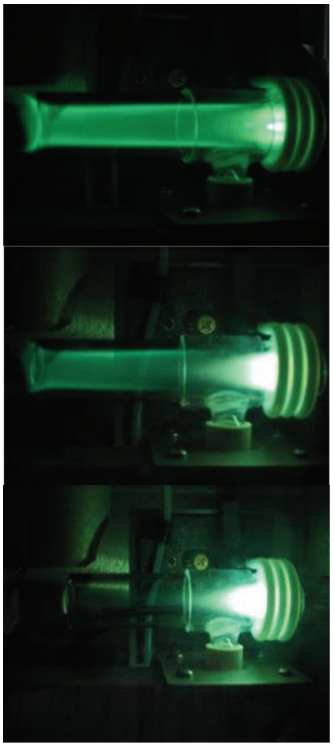

图4 不加氧和加30 mL、60 mL/min的等离子体

图5 载气流量对信号的影响，
蓝色线为0.5L/min，红色线为0.3L/min

波长选择

iCAP 6000光谱仪中可以灵活的选取其它分析谱线而避开干扰。选择Cr测定谱线分别为Cr267.7 nm和Cr206.1 nm，从加标叠加的Subarray图看，Cr267.7 nm有干扰，采用加标法测得的结果明显偏高。而Cr206.1 nm，各峰位置重叠较好，没有干扰。请见图6。其它元素的测定谱线见表2.：

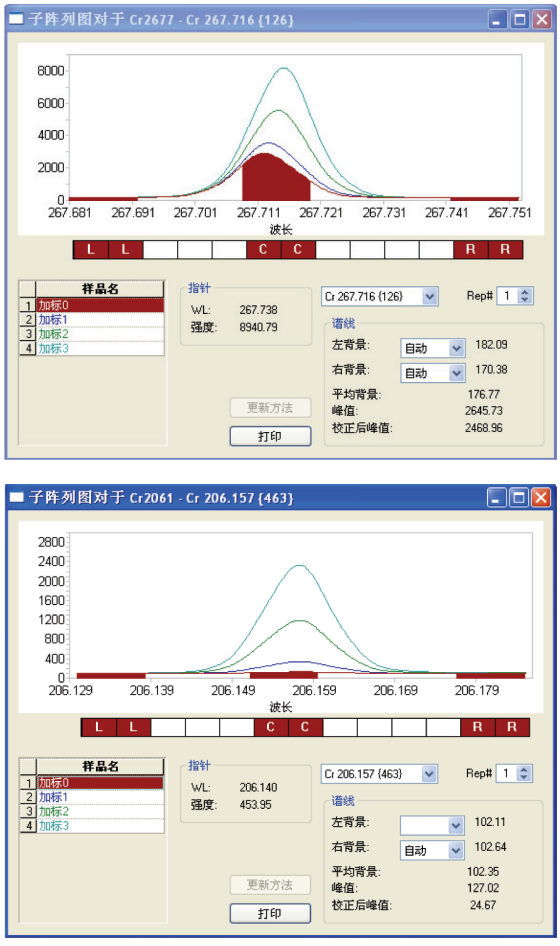

图6 Cr受干扰谱线与非受干扰谱线谱峰对比

表2 分析元素波长选择列表（Ni* 在乙醇溶液中）

元素	波长（nm）	元素	波长（nm）	元素	波长（nm）	元素	波长（nm）
Al	396.1	Ca	393.3	Cr	206.1	Cu	324.7
Fe	259.9	K	766.4	Na	589.5	Ni	231.6
Pb	220.3	Zn	213.8			Ni*	221.6

加氧对Na589.5 nm谱线在乙醇中测定的影响

加氧不但可以减少炬管的积碳效应，同时可以降低C2背景对Na589.5 nm的干扰。乙醇直接进样，通过subarry图比较在辅助气中不加氧和加氧20 mL/min的空白乙醇背景，见图7。

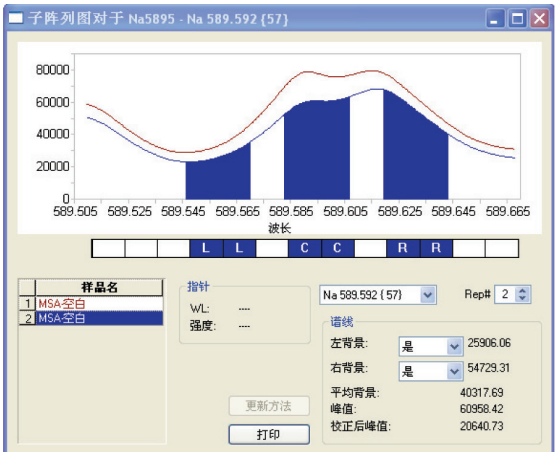

图7 加氧对于Na589.5 nm背景影响。红色线为未加氧，蓝色线为加氧20 mL/min

测定结果

标准曲线

按照上述等离子体条件，采用标准加入法，测得的水溶液和乙醇溶液中线性回归系数见表3.和表4.。

实测样品结果

分别用去离子水稀释和乙醇稀释20倍测得的结果，见表5.。

表3 水溶液中的线性相关系数和方法检出限

元素	波长（nm）	A0 截距	A1 斜率	相关系数	方法检出限（μg/mL）	方法定量限（μg/mL）
Al	396.152	-1.1	8647.9	0.9996	0.0015	0.0051
Ca	393.366	12449.1	831275.0	1.0000	0.0001	0.0001
Cr	206.157	13.4	1979.9	0.9998	0.0006	0.0021
Cu	324.754	-66.9	7714.8	0.9994	0.0008	0.0027
Fe	259.940	333.4	4234.0	0.9994	0.0009	0.0028
K	766.490	-2215.6	163312.2	0.9991	0.0002	0.0007
Na	589.592	-1202.3	170513.6	0.9994	0.0002	0.0006
Ni	231.604	7.4	1233.0	0.9999	0.0026	0.0086
Pb	220.353	-0.5	352.4	0.9999	0.0042	0.0140
Zn	213.856	3.2	4227.6	0.9998	0.0004	0.0013

表4 乙醇溶液中的线性相关系数和方法检出限

元素	波长（nm）	A0截距	A1斜率	相关系数	方法检出限（μg/mL）	方法定量限（μg/mL）
Al	396.152	-125.5	6096.5	0.9999	0.0031	0.0105
Ca	393.366	2218.4	394222.0	1.0000	0.0001	0.0001
Cr	206.157	0.2344	1910.5	0.9996	0.0012	0.0040
Cu	324.754	58.2	4952.3	0.9997	0.0014	0.0048
Fe	259.940	69.2	2322.3	1.0000	0.0017	0.0058
K	766.490	2839.9	143547.7	0.9998	0.0002	0.0008
Na	589.592	16308.3	111257.7	0.9994	0.0005	0.0016
Ni	221.647	26.2	2131.4	1.0000	0.0014	0.0048
Pb	220.353	2.3	170.0	1.0000	0.0144	0.0479
Zn	213.856	381.4	2947.8	1.0000	0.0008	0.0028

表5 实际样品测定结果

水稀释平均值（μg/g）				乙醇稀释平均值（μg/g）			
元素	1#	2#	3#	元素	1#	2#	3#
Al	0.2	0.16	0.2	Al	<0.2	<0.2	<0.2
Ca	0.39	0.19	0.36	Ca	0.07	0.07	0.02
Cr	0.24	0.18	5	Cr	0.08	0.39	1.96
Cu	0.041	0.038	0.061	Cu	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	1.91	0.93	8.4	Fe	0.6	0.51	1.15
K	0.014	0.021	0.037	K	0.24	0.13	0.06
Na	0.086	0.037	0.076	Na	3.3	1.9	1.56
Ni	0.19	0.15	0.63	Ni	0.22	0.11	0.11
Pb	0.036	0.018	0.003	Pb	0.22	0.14	0.39
Zn	0.15	0.09	0.14	Zn	2.59	1.55	1.74

实验结论

iCAP 6000系列ICP光谱仪以其独特的进样系统和快速匹配的RF发生器，可以适合于六氟磷酸锂水溶或者100%乙醇溶解后直接进样测定。对比GB-T 19282-2008分析方法具有步骤简单，分析速度快，减少由蒸发过程或者试剂引入的污染。标准加入法可以抵消高浓度锂对K、Na的易电离干扰，其线性和测定下限均能满足高纯度六氟磷酸锂的分析，可以应用于产品中金属杂质的控制。

ISO 9001 REGISTERED COMPANY
Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA USA is ISO Certified.

thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher SCIENTIFIC