

锂离子电池电解液中元素杂质的准确 ICP-MS 分析

测定锂盐 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiFSI 中的 68 种元素



作者

Aimei Zou, Shuping Li,
Chun Hiong Ang, Ed McCurdy
安捷伦科技有限公司

前言

由于对便携式电子设备的需求和纯电动汽车 (EV) 的使用激增, 锂离子 (Li-ion) 电池行业正在蓬勃发展。与可再生发电相关的电池储能的需求也不断增长。锂离子电池 (LIB) 目前提供了成本、容量、充电速度和寿命的理想组合, 而电解液成分是影响电池整体性能的关键因素之一。LIB 电解液中使用的盐包括六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4) 和高氯酸锂 (LiClO_4)。双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 等磺亚胺基锂盐还被用作电解液添加剂, 以延长高温下的电池寿命^[1]。

电解液性能受到元素杂质的巨大影响，必须对锂盐中的这些杂质进行监测，以确保电解液和最终电池产品的一致性和质量^[2]。因此，电解液生产商和电池制造商需要采用准确的分析方法测定锂盐中的各种元素。ICP-OES 常用于测定电池电解液盐及其他原料中的污染物元素。但是对于关注定量分析固体锂盐中亚 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 水平的痕量元素的实验室而言，ICP-OES 无法提供足够低的检测限^[3]。ICP-MS 具有分析速度快、检测限低、元素覆盖范围宽、选择性好等优点，是多种行业和应用中理想的痕量元素分析技术。这些特性使 ICP-MS 成为满足对锂离子电池所用组件的日益严格的质量控制要求的理想技术。对于原料和电池组件（如电极和电解液）的常规分析，单四极杆 ICP-MS 可提供行业所需的低检测限和宽元素覆盖范围。对于更先进的制造以及新材料和工艺的研究，串联四极杆 ICP-MS 可提供更低的检测限，特别适用于受质谱重叠影响的分析物。

本研究开发出一种单四极杆 ICP-MS 方法，该方法使用标样添加校准来定量分析锂盐 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiFSI 中的 68 种元素。分析物列表包括 ISO/WD 10655（用于分析 LiPF_6 中的金属的 ICP-OES 方法草案）中列出的金属^[4]。ISO/WD 10655 中规定的分析物包括 Al、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Na、Ni、Pd 和 Zn，这些元素与另外 56 种元素一起被纳入本文所述的 ICP-MS 方法中。

在分析高基质样品时，标样添加校准是一种有用的方法，因为它能够消除由样品传输、雾化和基质抑制的变化所引起的误差。另外，使用标样添加法可减少对使用内标 (ISTD) 校正不同基质样品的信号的依赖。当分析物列表很长时（如本文所述的分析），可能难以确定不属于分析物的合适 ISTD。

分析采用 Agilent 7900 ICP-MS，配备耐 HF 腐蚀的 PFA 样品引入系统。对四种锂盐中所有目标元素的线性、方法检测限 (MDL)、加标回收率和耐用性等方法性能进行了评估。

实验部分

试剂与标准品

本研究使用由 Milli-Q 水纯化系统制备的超纯水。高纯度硝酸 (HNO_3)（基于痕量金属检测，纯度 $\geq 99.999\%$ ）购自 Sigma-Aldrich。使用安捷伦多元素和单元素校准标样，详见表 1。由单独的标准品中新鲜制备含有 67 种分析物（不包括硫）的中间混标，得到包含浓度为 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 的汞和浓度为 $1000 \mu\text{g}/\text{L}$ 的其他元素的混合标准储备液。用 2% HNO_3 (v/v) 制备混合标准储备液，且源标准品含有酸 (HCl 和痕量 HF) 以稳定化学性质不兼容的元素（如 Hg、Ag、Sb、Sn、PGE 等）。使用多元素中间混标作为标样添加加标溶液。对于 1000 ppm 硫储备液，不使用中间标样，而是将其直接加入标样添加校准溶液中。

表 1. 用于制备标样添加校准溶液的安捷伦多元素和单元素标准品

标准品描述	分析物	浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	货号
多元素校准标样 1	Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th、Tm、Y、Yb	10	8500-6944
多元素校准标样 2A	Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Tl、U、V、Zn	10	8500-6940
多元素校准标样 3	Sb、Au、Hf、Ir、Pd、Pt、Rh、Ru、Te、Sn	10	8500-6948
多元素校准标样 4	B、Ge、Mo、Nb、P、Re、S、Si、Ta、Ti、W、Zr	10	8500-6942
单元素标准品	汞 (Hg)	10	5190-8575
单元素标准品	铟 (In)	10	8500-6946
单元素标准品	铋 (Bi)	10	8500-6936
单元素标准品	硫 (S)	1000	5190-8529

样品和标样前处理

本研究对四种市售电池级（基于痕量金属检测，纯度 $\geq 99.9\%$ ）锂盐 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiFSI 进行分析。为制备用于分析的固体锂盐，称取 $5 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 各锂盐样品置于 50 mL PFA 瓶中。然后加入超纯水，使最终样品重量为 $50 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ （稀释 10 倍）。将样品瓶盖紧，并置于超声水浴中 5 分钟以帮助溶解。

将浓锂盐溶液进一步稀释两次（总稀释倍数为 20 倍，由此得到 TDS 含量为 5% 的溶液）。然后向这些样品溶液中加入多元素中间标样和单独的硫标样，以得到每种盐的标样添加校准溶液。对于每种锂盐溶液的最终稀释和加标，称取 $2.5 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 样品溶液置于 15 mL 锥形聚丙烯管中，并用 2% HNO_3 加至 $5 \pm 0.01 \text{ g}$ 。将这些未加标溶液用作每种盐的标样添加样品空白 (SB)。按照与 SB 相同的方法，对于每种锂盐溶液，按重量配制多达九个浓度的标样添加校准溶液。对于在盐中以较高浓度存在的分析物，使用更高的加标浓度。通过将适当体积的中间混标和硫储备液加入样品管中，最终稀释至 5 g，制得各浓度的校准标样。通过这种方式，为每种锂盐基质创建一系列标样添加溶液，其中汞的分析物浓度为 0.05–5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb)，硫的分析物浓度为 0.5–10 $\mu\text{g}/\text{g}$ (ppm)，且所有其他元素的分析物浓度为 1–500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为避免在标准加入法中显著稀释样品基质，加入样品中的标准溶液的最大加标体积为 500 μL 。请注意，如果在常规批次中分析一系列相同锂盐的样品，则每种盐只需要进行一次标样添加校准。标样添加校准可以在运行过程中自动转换为外部校准，然后通过外部校准对其他（基质匹配）样品进行定量。

仪器

本研究采用配备可选 H_2 池气体管线的 7900 ICP-MS。由于部分样品为含氟化物的锂盐，因此该 7900 系统配备 PFA 惰性样品引入工具包（货号 G4912-68000）。该惰性工具包包括耐 HF 腐蚀的 PFA 雾化室、带 2.5 mm 内径蓝宝石中心管的可拆卸石英炬管以及含 HF 的水性样品兼容的 PFA 管线。还使用惰性 PFA 雾化器（货号 G3285-80000）。将标准镍 (Ni) 接口锥更换为铂 (Pt) 尖铜采样锥（货号 G3280-67036）和铂尖 Ni 截取锥（货号 G8400-67202）。使用安捷伦 I-AS 集成自动进样器进行样品输送。

7900 ICP-MS 采用第四代碰撞/反应池 (CRC)，即 ORS⁴，其支持使用标准气体流量和 KED 设置或增强（高流量、高碰撞能量、HE）条件的氦气 (He) 碰撞模式。还使用 H_2 池气体模式以有效去除与 Si（来自 N_2 的主要重叠）、Ca (Ar)、Fe (ArO) 和 Se (Ar_2) 的基于等离子体的质谱重叠。仪器操作条件如表 2 所示。

表 2. Agilent 7900 ICP-MS 操作条件

池模式	无气体	He	HEHe	H_2
RF 功率 (W)	1550			
采样深度 (mm)	10			
雾化器气体流速 (L/min)	1.09			
Ext 1 (V)	0			
Ext 2 (V)	-250	-245	-250	
Omega 偏置电压 (V)	-100	-120		
Omega 透镜电压 (V)	11.3	10.4	12.3	10.3
ORS 气体流速 (mL/min)	-	4.3	9	5
动能歧视电压 (V)	5		7	3

结果与讨论

优化

表 2 所示的 7900 ICP-MS 操作条件使用 Agilent ICP-MS MassHunter 自动调谐功能针对所有调谐模式自动优化。自动调谐算法可提供适用于当前仪器硬件和样品类型的理想条件，且无论操作人员的专业知识如何，均可确保获得一致的操作条件。

为确保使大量不同种类的分析物获得理想的性能，使用不同的池气模式。将 He 模式用作大多数元素的默认模式，与安捷伦单四极杆 ICP-MS 系统常用的模式一样。对于少数存在强基质或等离子体质谱重叠的元素，使用增强 (HE) He 模式或 H_2 反应模式。表 3 列出了本研究中针对每种分析物所使用的池模式。

在锂基质中，钠 (Na) 是通过 ICP-MS 最难以测量的杂质元素之一，因为氧化锂 (${}^7\text{Li}{}^{16}\text{O}^+$) 多原子干扰与 Na 的唯一同位素 (m/z 23) 具有相同的质量。安捷伦 ICP-MS 系统使用 ORS⁴ 池，其经过优化，可使用带有动能歧视 (KED) 的氦气模式有效去除多原子离子。氦 KED 是用于有效且可靠地去除多种多原子干扰的标准 CRC 模式，在本研究中用于测定 Na 以及大多数其他元素。

表 3. 分析物质量、池模式和 MDLs

分析物	气体模式	LiPF ₆	LiBF ₄	LiClO ₄	LiFSI
		固体盐中的 MDL (µg/kg)	固体盐中的 MDL (µg/kg)	固体盐中的 MDL (µg/kg)	固体盐中的 MDL (µg/kg)
9 Be	无气体	0.35	0.81	0.07	0.07
11 B	He	ND*	ND**	180.00	109.50
23 Na	He	129.07	229.32	404.06	117.58
24 Mg	He	9.73	25.78	516.72	2.79
27 Al	He	13.61	27.48	21.14	3.09
28 Si	H ₂	ND*	1098.92	247.30	98.78
31 P	HEHe	ND**	135.50	36.80	78.06
34 S	HEHe	1142.32	917.34	3359.14	ND**
39 K	He	137.59	158.20	396.31	84.19
40 Ca	H ₂	29.10	43.81	82.17	14.36
45 Sc	He	0.21	1.38	0.12	0.09
47 Ti	He	66.74	2.31	1.71	1.61
51 V	He	0.23	0.45	0.52	0.18
52 Cr	He	2.19	19.95	1.05	0.83
55 Mn	He	0.47	2.98	0.57	0.26
56 Fe	H ₂	15.00	119.04	31.04	2.12
59 Co	He	0.10	0.34	0.04	0.12
60 Ni	He	2.91	10.03	1.93	3.40
63 Cu	He	0.45	2.22	3.00	0.32
66 Zn	He	8.04	3.89	2.90	5.68
71 Ga	He	0.17	0.20	0.09	0.04
74 Ge	He	0.08	0.08	0.05	0.07
75 As	He	0.40	4.41	0.11	0.33
78 Se	H ₂	0.17	0.14	0.10	0.08
85 Rb	He	0.10	0.14	0.07	0.04
88 Sr	He	0.16	0.24	0.33	0.14
89 Y	He	0.03	0.02	0.37	0.01

表 3 接下页

表3 (续)

90 Zr	He	0.23	0.96	0.03	0.02
93 Nb	He	0.79	0.04	0.05	0.25
98 Mo	He	0.45	2.32	0.24	0.28
101 Ru	He	0.07	0.03	0.01	0.01
103 Rh	He	0.27	0.07	0.05	0.03
105 Pd	He	0.02	0.03	0.02	0.03
107 Ag	He	0.60	0.31	0.10	0.28
111 Cd	He	0.03	0.08	0.03	0.02
115 In	He	0.20	0.01	0.84	0.02
118 Sn	He	1.32	0.80	0.36	0.67
123 Sb	He	2.20	0.15	0.06	0.03
125 Te	He	0.15	0.15	0.17	0.18
133 Cs	He	0.09	0.10	10.13	0.02
135 Ba	He	1.10	12.30	9.88	0.94
139 La	He	0.01	0.01	0.08	0.02
140 Ce	He	0.02	0.02	0.63	0.01
141 Pr	He	0.01	0.01	0.01	0.01
146 Nd	He	0.02	0.03	0.04	0.01
147 Sm	He	0.01	0.03	0.04	0.01
153 Eu	He	0.09	0.01	4.81	0.01
157 Gd	He	0.07	0.03	0.08	0.01
159 Tb	He	0.01	0.01	0.03	0.01
163 Dy	He	0.01	0.02	0.06	0.01
165 Ho	He	0.01	0.01	0.01	0.01
166 Er	He	0.01	0.01	0.01	0.01
169 Tm	He	0.01	0.01	0.01	0.01
172 Yb	He	0.01	0.01	0.04	0.01
175 Lu	He	0.01	0.01	0.02	0.01
178 Hf	He	0.06	0.06	0.04	0.01
181 Ta	He	0.16	0.01	0.05	0.16
182 W	He	0.13	0.10	0.15	0.47
185 Re	He	0.01	0.02	0.01	0.01
193 Ir	He	0.08	0.02	0.08	0.15
195 Pt	He	0.19	1.93	0.02	0.04
197 Au	He	0.38	0.55	0.50	0.13
202 Hg	He	0.10	0.14	0.07	0.12
205 Tl	He	0.05	0.04	0.02	0.03
Pb***	He	0.22	0.15	0.14	0.03
209 Bi	He	0.02	0.02	0.03	0.03
232 Th	He	0.01	0.03	0.01	0.01
238 U	He	0.01	0.01	0.01	0.01

* 未测定，因为实测浓度高于最高校准浓度。 ** 在该基质中未测定，因为分析物是该盐的主要组分。 *** Pb 含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算

一些元素（包括 P 和 S）传统上被认为难以通过 ICP-MS 进行测定。这两种元素都受到多原子离子（例如， NO^+ 、 NOH^+ 、 O_2^+ 、 O_2H^+ 和 O_2H_2^+ ）的质谱重叠的影响，这些多原子离子由周围空气和水性溶剂形成。这些多原子离子强度非常高，使用传统的 He 碰撞模式可能无法充分分离^[5]。ORS⁴ 池能够在增强的高能 (HE) He 模式下操作，从而更好地去除干扰性多原子离子，同时提高对 ^{31}P 和 ^{34}S 的灵敏度。

利用 H_2 反应池模式改善对某些受到基于等离子体的多原子重叠的严重影响元素（特别是 ^{28}Si 、 ^{40}Ca 、 ^{56}Fe 和 ^{78}Se ）的干扰去除^[6,7]。 ^{28}Si 受到来自等离子体气体、水性溶剂和锂盐溶液的组分所形成的 $^{14}\text{N}_2^+$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 多原子离子的严重干扰。虽然 He 模式可以减小这些多原子离子的影响，但 H_2 反应气体通过使用反应模式而不是 He KED 更有效地去除干扰。 $^{14}\text{N}_2^+$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 与 H_2 反应迅速，而 Si^+ 则不发生反应，从而有效去除干扰，并可成功测量 Si。

标样添加校准

在 ICP-MS 分析中，含高浓度易电离元素（例如 Li）的样品基质将对其他不易电离的分析物产生电离抑制作用^[6]。由于电离抑制因元素的电离势 (IP) 而异，因此难以为所有分析物找到合适的 IP 匹配 ISTD，特别是在几乎每种元素都是必需分析物的情况下。因此，使用简单的合成（非基质匹配）校准标样的外部校准方法不太可能为所有分析物都提供准确的结果。一种可能的解决方案是对于高盐样品基质应用非常高的稀释倍数，以减少电离抑制的影响。但该方法使得更难以达到所需的检测限，并增加了由于稀释剂污染而导致错误的风险。

一种处理样品基质引起的电离抑制的替代方法是使用基质匹配标样，其中在标样中采用样品基质。基质匹配的最终形式是一种称为标样添加的校准策略，该方法也称为标准加入法或 MSA。在标样添加校准中，将校准标样直接添加到样品溶液中，因此校准标样与每个样品的基质完全匹配。由于实现了完全基质匹配，因此消除了电离抑制引起的误差，并大大减少了对 ISTD 校正的需求。许多实验室不愿意常规使用标样添加的一个原因是，分析人员认为每个样品都必须加标，将使标准化更加耗时且更加费力。但 ICP-MS MassHunter 软件中的标样添加功能允许将标样添加校准自动转换为外部校准。这种转换意味着具有相同基质类型的后续样品不需要单独加标，因此可以按照与通常的外部校准相同的方式来运行。

本研究采用标样添加校准方法对四种锂盐中的 68 种元素进行定量分析。所有目标分析物均获得了良好的线性，校准系数 ≥ 0.999 （最少 3 个数据点）。LiFSI 中 Si、Ca、Fe、Cr、Ni 和 Cu 的代表性校准曲线分别如图 1 所示。校准结果显示，在复杂锂盐样品中多种元素的分析中使用标样添加校准获得了良好的线性。

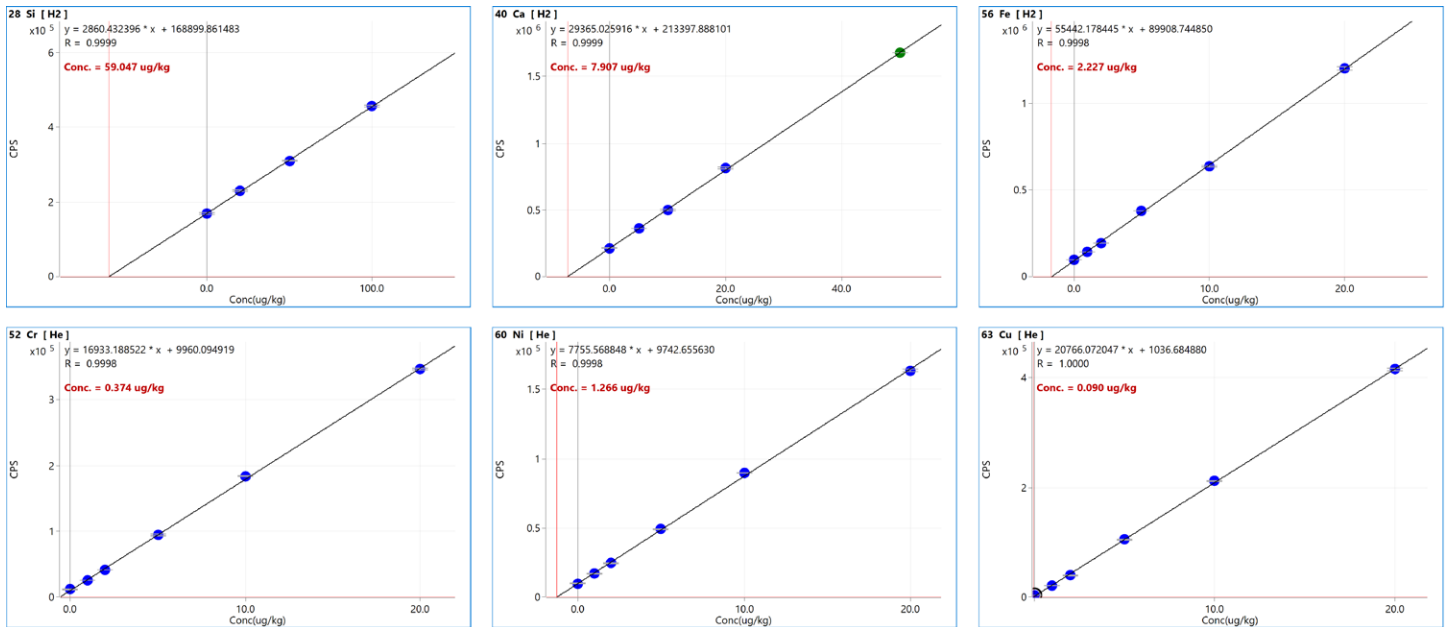


图 1. LiFSI 盐基质中 Si、Ca、Fe、Cr、Ni 和 Cu 的代表性校准曲线

方法检测限

计算本研究中测量的每种锂盐中所有分析物的方法检测限 (MDLs)。MDLs 根据每种盐基质的未加标样品空白的 11 次重复测量结果的 3 倍标准偏差 (SD) 来确定。然后将针对稀释电解液溶液计算的 MDLs 乘以总稀释倍数 20，得到原始固体锂盐中的分析物 MDLs。四种锂盐中所有目标分析物的 MDLs 如表 3 所示。大多数痕量元素均获得了亚 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级检测限，表明 7900 ICP-MS 在高锂盐基质中多种元素的测定中具有优异的选择性和灵敏度。观察到某些元素的基质空白对标准偏差的影响相对较大，导致 MDLs 较高。

样品分析和加标回收率结果

表 4 汇总了每种锂盐中所有 68 种分析物的定量结果，其中使用标样添加进行校准并在稀释校正后得到原始固体盐中的浓度。对于每种锂盐基质，制备三份单独的等分试样，以评估标样添加程序的方法准确度和精密度。所有分析物的加标回收率值和精密度 (回收率的 %RSD) 列于表 4 中。

除 B、Si、P 和 S 外，所有其他分析物的回收率均在 80%–120% 之间，且 $\text{RSD} < 12\%$ ($n = 3$)。未测定 B、Si、P 和 S 等元素的原因在于它们是盐基质的主要组分 (例如 LiPF_6 中的 P) 或者盐基质中的天然浓度相对于标准添加加标浓度过高。

长期稳定性研究

为评估 7900 ICP-MS 在高基质锂盐分析中的长期稳定性，进行 6 小时的分析运行。每 10 个样品后运行与标样添加校准溶液中点浓度相同的 QC 样品。图 2 显示了在 LiPF_6 样品基质的 6 小时分析中得到的所有分析物的归一化 QC 回收率 (%)，其中使用初始校准标样 6 作为 QC 参考值。不包括 P 的 QC 回收率，因为该元素是该样品的主要组分。所有分析物均获得了出色的回收率且良好的精密度 (RSD 小于 $\pm 15\%$)，证明了 7900 ICP-MS 的长期稳定性和高基质耐受性。

为评估 7900 系统对基质沉积的耐受性，在经过 6 小时的盐基质分析后考察铂尖采样锥的表面状况。图 3A 显示采样锥表面上的基质沉积非常少，而图 3B 显示了在超声水浴中用 0.5% 柠檬酸清洗 5 分钟后的采样锥状况。简单的清洗程序说明铂尖采样锥具有良好的耐盐基质沉积特性，并提供了优异的耐腐蚀性，适用于对腐蚀性含 HF 溶液进行常规的长期分析。

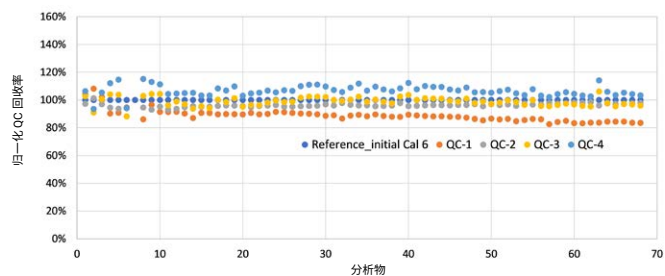


图 2. LiPF₆ 样品基质在 6 小时运行中得到的归一化 QC 回收率

表 4. 原始固体锂盐样品中的实测浓度（经稀释倍数校正后）和加标回收率

分析物	LiPF ₆			LiBF ₄			LiClO ₄			LiFSI		
	LiPF ₆ 中的 实测浓度 (µg/kg)	加标 回收率 (%)	回收率的 %RSD (n = 3)	LiBF ₄ 中的 实测浓度 (µg/kg)	加标 回收率 (%)	回收率的 %RSD (n = 3)	LiClO ₄ 中的 实测浓度 (µg/kg)	加标 回收率 (%)	回收率的 %RSD (n = 3)	LiFSI 中的 实测浓度 (µg/kg)	加标 回收率 (%)	回收率的 %RSD (n = 3)
9 Be	< MDL	100	5	< MDL	112	4	< MDL	103	7	< MDL	115	5
11 B	ND*			ND**			556.01	113	4	300.77	108	6
23 Na	2347.32	103	2	4267.21	90	3	3084.86	114	1	1518.33	107	1
24 Mg	185.14	93	6	293.43	99	3	2585.25	114	3	81.59	114	3
27 Al	94.92	104	6	269.32	101	3	38.63	106	3	47.82	107	1
28 Si	ND*			5810.56	109	5	636.93	109	4	1180.94	107	3
31 P	ND**			1802.42	103	1	228.22	83	5	441.98	83	5
34 S	5033.49	117	3	5990.05	101	6	10079.49	101	3	ND**		
39 K	1764.23	82	4	993.26	98	6	1375.92	82	3	1023.11	112	1
40 Ca	177.41	104	2	290.54	86	5	208.05	114	5	158.14	107	5
45 Sc	1.23	105	4	3.50	102	5	0.33	102	3	0.38	106	2
47 Ti	478.35	83	5	16.36	103	4	5.43	100	2	3.81	106	2
51 V	0.43	105	4	2.73	104	4	2.28	99	3	0.62	103	2
52 Cr	36.80	108	4	339.27	103	3	29.20	103	4	7.48	112	2
55 Mn	5.34	106	4	33.27	108	5	3.98	104	3	1.75	107	2
56 Fe	113.61	115	2	1583.58	84	4	93.78	114	3	44.54	114	3
59 Co	0.37	102	4	3.40	97	4	0.20	102	3	0.79	108	2
60 Ni	25.90	103	4	139.66	108	4	13.48	102	3	25.32	108	2
63 Cu	3.14	101	4	12.71	107	3	21.87	101	3	1.80	109	2
66 Zn	22.65	107	5	18.14	112	4	14.19	102	3	32.22	108	2
71 Ga	0.24	105	4	< MDL	110	5	0.18	104	3	0.06	108	2
74 Ge	< MDL	105	4	< MDL	109	5	< MDL	104	3	< MDL	109	2
75 As	2.18	103	4	55.61	105	5	0.23	104	3	2.47	107	2
78 Se	< MDL	108	1	< MDL	105	3	< MDL	91	4	0.18	110	4
85 Rb	0.10	102	4	< MDL	104	7	0.13	104	3	0.12	107	2
88 Sr	0.67	103	4	1.16	107	6	1.54	104	3	0.71	108	3
89 Y	0.06	100	4	0.03	108	6	2.79	103	3	0.03	108	2

表 4 接下页

表 4 (续)

90 Zr	1.30	100	4	3.60	107	5	0.07	102	3	0.05	107	2
93 Nb	6.13	100	3	0.15	93	5	< MDL	103	2	< MDL	107	3
98 Mo	2.44	101	3	34.98	112	4	1.46	103	3	0.39	110	3
101 Ru	0.21	104	3	< MDL	111	3	< MDL	104	3	< MDL	111	2
103 Rh	1.03	107	3	0.83	112	4	0.76	106	3	0.24	114	3
105 Pd	< MDL	101	4	< MDL	104	3	< MDL	102	3	< MDL	108	3
107 Ag	< MDL	99	4	< MDL	106	6	< MDL	101	2	< MDL	107	3
111 Cd	< MDL	105	4	< MDL	108	7	0.03	104	3	< MDL	112	3
115 In	1.30	102	4	0.01	103	5	4.74	106	3	< MDL	112	3
118 Sn	9.47	105	4	1.65	111	4	2.16	105	3	2.24	112	2
123 Sb	16.31	106	4	0.35	99	4	< MDL	106	3	0.03	113	3
125 Te	0.19	102	2	< MDL	106	6	0.25	105	4	< MDL	111	3
133 Cs	0.61	98	3	< MDL	102	6	63.68	113	3	0.02	111	3
135 Ba	2.42	103	3	162.50	109	6	53.14	105	3	< MDL	112	2
139 La	0.02	102	3	0.02	97	5	0.36	105	3	0.06	113	3
140 Ce	0.03	104	4	0.09	101	7	3.17	106	3	< MDL	115	4
141 Pr	< MDL	103	4	< MDL	100	4	0.01	105	3	< MDL	113	3
146 Nd	< MDL	105	3	0.03	111	4	< MDL	114	3	< MDL	114	3
147 Sm	< MDL	105	3	< MDL	109	5	< MDL	114	3	< MDL	114	3
153 Eu	0.62	103	3	< MDL	99	8	25.90	114	3	< MDL	110	3
157 Gd	0.20	108	3	< MDL	108	4	0.15	115	3	< MDL	111	3
159 Tb	< MDL	109	4	< MDL	108	4	0.12	106	4	< MDL	112	3
163 Dy	< MDL	108	3	< MDL	107	6	< MDL	115	4	< MDL	114	4
165 Ho	< MDL	111	3	< MDL	101	1	< MDL	115	3	< MDL	112	3
166 Er	< MDL	106	3	< MDL	93	3	< MDL	114	2	< MDL	112	6
169 Tm	< MDL	111	4	< MDL	94	7	0.01	115	4	< MDL	110	6
172 Yb	< MDL	109	3	< MDL	95	3	0.06	115	6	< MDL	109	5
175 Lu	< MDL	104	4	< MDL	108	3	0.03	115	6	< MDL	114	6
178 Hf	0.23	110	3	0.11	98	2	0.05	115	3	< MDL	108	7
181 Ta	1.00	115	3	0.18	94	2	< MDL	112	7	< MDL	111	5
182 W	0.32	111	3	0.39	101	1	0.23	114	5	< MDL	108	7
185 Re	< MDL	108	3	< MDL	99	2	< MDL	113	2	< MDL	103	11
193 Ir	< MDL	111	3	< MDL	96	1	< MDL	115	1	< MDL	114	5
195 Pt	0.88	113	3	20.63	106	1	0.07	114	1	0.34	113	5
197 Au	< MDL	85	11	< MDL	106	7	< MDL	97	8	< MDL	82	4
202 Hg	< MDL	111	3	< MDL	99	10	< MDL	87	5	< MDL	98	5
205 Tl	< MDL	108	3	< MDL	111	7	0.04	114	3	< MDL	99	7
Pb***	1.13	111	3	0.67	103	2	0.73	113	3	0.17	108	7
209 Bi	0.04	109	3	< MDL	101	5	0.10	114	4	< MDL	106	7
232 Th	0.01	110	3	0.04	100	1	< MDL	109	9	< MDL	113	7
238 U	< MDL	111	3	< MDL	101	2	< MDL	113	5	< MDL	105	7

* 未测定, 因为未加标浓度高于最高加标浓度。 ** 在该基质中未测定, 因为分析物是该盐的主要组分。 *** Pb 含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算

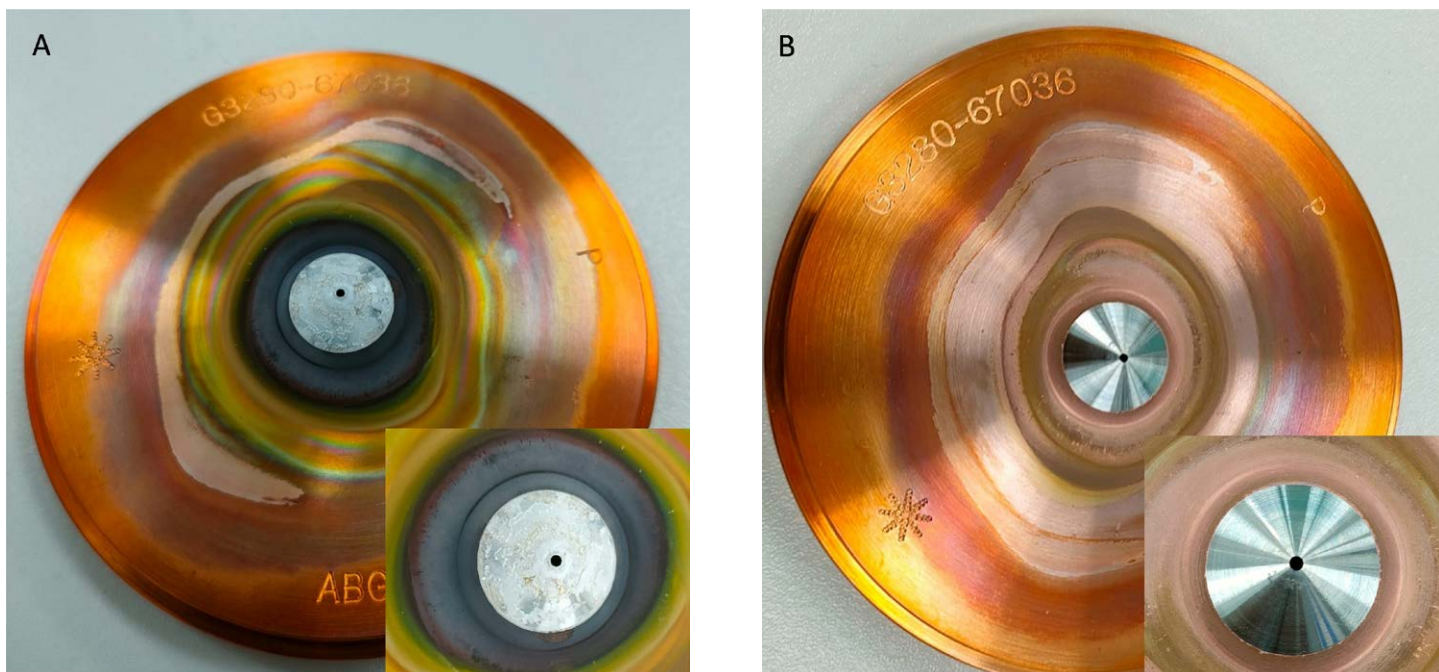


图 3. A: Agilent 7900 铂尖采样锥在分析含 5% TDS 的锂盐基质 6 小时后显示出非常少的基质沉积。B: 用 0.5% 柠檬酸超声清洗后的同一采样锥

结论

这种新开发的 ICP-MS 方法使用标样添加校准方法，可提供良好的准确度和低检测限，并能够出色地控制易电离锂基质的电离抑制效应。该 ICP-MS 方法适用于常用电解液盐（包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiFSI ）的常规多元素分析。

采用配备耐 HF 腐蚀的进样系统、PFA 惰性雾化器以及铂尖采样锥和截取锥的 Agilent 7900 ICP-MS 分析高基质锂盐样品。使用简单的样品前处理程序，得到 TDS 标称含量为 5% 的锂盐溶液。向这些溶液中标以得到标样添加校准溶液，用于对四种锂盐中的 68 种分析物进行定量。使用标样添加校准方法，消除了锂基质引起的电离抑制效应，且无需使用内标校正。7900 ICP-MS 提供了优异的基质耐受性和良好的长期稳定性，可满足常规电池电解液分析的需求。

7900 系统利用 ORS^4 碰撞/反应池，在标准 He 碰撞模式下运行，可消除大多数分析物的多原子干扰。使用增强 (HE) He 模式和可选的 H_2 反应模式解决选定元素的严重干扰，实现对高锂盐基质中所有低浓度目标元素的准确测定。原始固体盐中的微量元素获得了亚 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MDL，证明 7900 ICP-MS 具有高灵敏度并且对质谱重叠实现了良好的控制。获得了良好的线性和加标回收率，证明本研究开发的定量分析方案具有出色的准确度。

该 7900 ICP-MS 方法可满足电解液生产商和电池制造商对锂离子电池材料中的低浓度污染物元素进行更严格的质量控制的需求。对于需要更低定量水平的制造商和原料供应商，Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS 可提供更高的灵敏度、更低的 DL 以及更出色的干扰控制。

参考文献

1. The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J Electrochem Soc*, 164, **2017**, (1) A5019-A5025
2. M. Armand and J.M. Tarascon, Building better batteries. *Nature*, 451, **2008**, 652–657
3. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., 2016
4. ISO/WD 10655, Methods for analysis of lithium hexafluorophosphate — Determination of metal ions content by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)
5. 使用安捷伦 ORS⁴ 碰撞反应池的增强氦气碰撞模式, 安捷伦出版物 [5994-1171ZH-CN](#)
6. Wim Proper, Ed McCurdy, Junichi Takahashi, 配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能, 安捷伦出版物 [5991-4257CH-CN](#)
7. Kazuhiro Sakai, 使用 Agilent 7900 ICP-MS 测定钢铁中的痕量元素, 安捷伦出版物 [5991-6116CH-CN](#)

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/7900icp-ms

DE68840921

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。