

王景越,熊勇招,闫哲,等. 使用 LC-ICP-MS 方法测试磷酸铁锂中三价铁和二价铁[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2136-2138.

WANG Jingyue, XIONG Yongzhao, YAN Zhe, et al. Measurement of Fe(III) and Fe(II) in LiFePO<sub>4</sub> by LC-ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (6): 2136-2138.

## 使用 LC-ICP-MS 方法测试磷酸铁锂中三价铁和二价铁

王景越<sup>1</sup> 熊勇招<sup>1</sup> 闫哲<sup>2</sup> 倪英萍<sup>2</sup> 曾祥程<sup>2</sup>

(1. 浙江华友钴业股份有限公司, 衢州, 324000; 2. 安捷伦科技(中国)有限公司上海第一分公司, 上海, 200080)

**摘要** 本文首次建立了磷酸铁锂中铁价态的 LC-ICP-MS 检测方法. 该方法前处理相比传统的比色分光法操作简单, 二价铁和三价铁可以实现同时分析. 本研究优化了流动相组成、浓度和 pH 等参数, 对于实际样品分析准确性好, 回收率均在 80%—120%, 具有良好的重复性, RSD% 小于 2%.

**关键词** 磷酸铁锂, LC-ICPMS, 铁价态.

### Measurement of Fe(III) and Fe(II) in LiFePO<sub>4</sub> by LC-ICP-MS

WANG Jingyue<sup>1</sup> XIONG Yongzhao<sup>1</sup> YAN Zhe<sup>2</sup> NI Yingping<sup>2</sup> ZENG Xiangcheng<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Huayou Cobalt. Co., Ltd, Quzhou, 324000, China; 2. Agilent Technologies Shanghai First Branch, Shanghai, 200080, China)

**Abstract** LC hyphen ICP-MS method was developed for iron species measurement in LiFePO<sub>4</sub> (LFP). Compared with the typical colorimetric method, the method we established in this study is much easier in operation. Meanwhile, Fe(III) and Fe(II) could be separated by LC-ICP-MS method with good accuracy. The concentration, pH of mobile phase is also optimized in this study. Spike recovery could be achieved at 80%—120% for LiFePO<sub>4</sub> sample. In addition, outstanding precision at less than 2% RSD demonstrates the robustness of this method.

**Keywords** LiFePO<sub>4</sub>, LC-ICP-MS, Fe species.

自钴酸锂电池首次推出市场以来, 锂电池因其电性能优势而迅速推广开来. 但由于钴资源缺乏而导致钴酸锂价格较高, 钴酸锂的热稳定性较差, 而且钴对环境有害, 这些不利因素促使各大电池公司积极寻找替代品. 磷酸铁锂(LFP)由于其价格便宜、环保等因素, 越来越多的被使用开来.

磷酸铁锂正极材料中, 或多或少都存在作为杂质的三价铁. 三价铁的存在使磷酸铁锂正极材料的自放电增大、容量下降. 三价铁的含量是衡量磷酸铁锂正极材料性能好坏的重要指标之一.

现行的磷酸铁锂中三价铁大多采用 GB/T33828-2017 的方法进行测试, 该方法使用滴定法测定不同价态的铁, 存在操作复杂, 需要使用大量试剂, 对环境不友好. Fe 价态分析由于其极易受氧化或还原作用, 因此给不同价态 Fe 的分析和样品前处理带来极大的挑战. Lenard 等<sup>[1]</sup> 使用毛细管电泳来研究磷酸铁锂中铁的氧化态, 使用 Fe<sup>2+</sup> 与 1,10-菲咯啉(*o*-phen)的络合以及 Fe<sup>3+</sup> 与乙二胺四乙酸(EDTA)的络合, 该方法在样品测试时, 加入缓冲溶液以防止 *o*-phen 和 Fe<sup>3+</sup> 络合, 样品处理需要在氩气氛围进行以稳定各络合态铁, 且没有考虑 EDTA 也会和 Fe<sup>2+</sup> 络合.

液相色谱的离子交换色谱柱被广泛用于各种元素价态的分析, ICP-MS 在元素分析领域具有高灵敏度、低检出限等优势, 采用液相色谱和电感耦合等离子体质谱联机技术可以有效的进行 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的分离<sup>[2]</sup>, 本研究尝试使用 LC-ICP-MS 建立磷酸铁锂中铁价态的分析方法.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7850 ICP-MS(安捷伦, 美国); Agilent 1260 Infinity II HPLC(安捷伦, 美国); 色谱柱, Bio SAX, NP10, 4.6 mm×250 mm(安捷伦, 美国); 超纯水系统(奥加诺, 日本); 电加热板(Labtech, 中国); 六水合硫酸亚铁铵(Sigma, 优级纯, 美国); 三价铁标准溶液, 1000 mg·L<sup>-1</sup>(安捷伦, 美国). 抗坏血酸(国药, 分析纯, 中国), 盐酸(CNW, UP 级, 中国). 吡啶-2,6-二羧酸(Sigma, 优级纯, 美国); 硝酸铵(百灵威, 95%, 中国); 氨水(CNW, 优级纯, 中国), 含 Li、Co、Y、Ce、

Tl 元素的调谐液(安捷伦, 美国).

## 1.2 仪器条件

液相色谱条件: 流动相:  $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  吡啶-2,6-二羧酸(PDCA)和  $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸铵(氨水调节 pH 至 5.0), 进样量  $30 \mu\text{L}$ , 流速  $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

ICP-MS 的工作参数: 射频功率  $1550 \text{ W}$ ; 采样深度  $8.0 \text{ mm}$ ; 玻璃同心雾化器; 石英雾化室与炬管, 镍采样锥和截取锥; 采样模式: TRA(时间分辨)模式. 分析模式: He 模式. 测试元素:  $^{56}\text{Fe}$ , 积分时间  $1 \text{ s}$ .

## 1.3 标准曲线配制

使用  $0.1\%$  盐酸将六水合硫酸亚铁铵配制成  $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的二价铁母液, 再使用  $0.1\%$  盐酸和  $2 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的抗坏血酸将二价铁和三价铁母液逐级稀释成二价铁浓度分别为  $0$ 、 $25$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 三价铁浓度分别为  $0$ 、 $2.5$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合标液, 引入到 LC-ICP-MS 进行分析, 采用峰面积对浓度进行线性回归.

## 1.4 样品前处理

称取约  $0.3 \text{ g}$  磷酸铁锂样品, 使用  $10\%$ ( $V/V$ ) 盐酸定容到  $30 \text{ mL}$ , 超声  $30 \text{ min}$ (温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 采用  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 取  $0.5 \text{ mL}$  过滤后的溶液用  $0.1\%$  盐酸和  $2 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的抗坏血酸稀释液定容至  $10 \text{ mL}$  待测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe 价态分离方法优化

本文分别对 pH、流动相离子强度等进行考察, pH 既会影响 PDCA 和二价铁、三价铁的络合, 同时也会导致出峰时间的变化(见图 1); 因为 PDCA 和二价铁以及三价铁都有两个反应常数, pH 越低, PDCA 和二价铁和三价铁结合能力越强<sup>[3]</sup>, 较低的 pH 会导致三价铁和二价铁分裂为两个峰; 又因为色谱柱本身的 pH 值耐受范围是  $2\text{--}12$ , 过低的 pH 会缩短色谱柱寿命, 考虑到样品处理过程中要加入大量的酸, 酸度较高, 为了中和样品酸度, 并在保证良好分离的情况下可以兼顾保护色谱柱, 最终确定流动相 pH 值为 5.

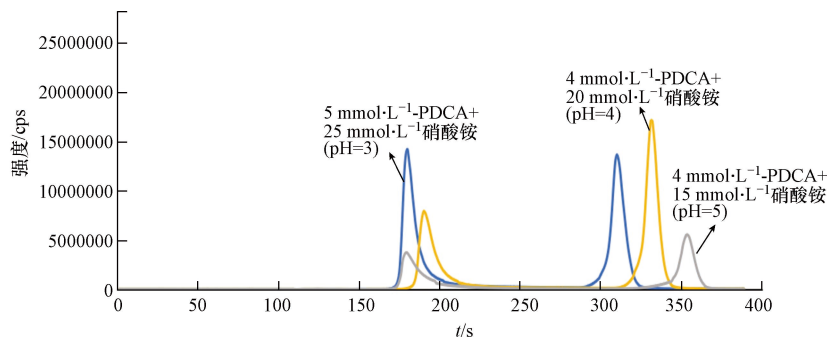


图 1 不同浓度组成的流动相下出峰时间比较

Fig.1 Comparison of RT under different level of mobile phase

流动相中盐浓度越高, 二价铁出峰越快(见图 1); 而三价铁的保留时间受盐浓度影响相对较小, PDCA 和二价铁络合能力较强, 而和三价铁的络合能力弱. 本试验使用  $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  吡啶-2,6-二羧酸,  $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸铵作为流动相.

如何减小二价铁和三价铁的互相转化是铁价态分析中最具挑战的部分, 尤其是二价铁极易被溶液中的溶解氧化为三价铁, 本研究尝试使用菲罗琳络合并稳定二价铁, 但是发现在络合状态下二价铁仍会被氧化<sup>[4]</sup>. DL-二硫苏糖醇也被用来稳定二价铁<sup>[2]</sup>, 但在不同的 pH 下, DL-二硫苏糖醇的还原能力有较大的差异, 这会导致样品处理更加麻烦, 因此并不适合本样品的处理. 抗坏血酸是常见的抗氧化剂, 适量的抗坏血酸可以抑制溶液中氧对二价铁的氧化, 但是如果过量, 三价铁又可能被还原为二价铁, 因此溶液中抗坏血酸浓度特别重要, 经过测试, 最终选定抗坏血酸浓度为  $2 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 2.2 不同 Fe 价态加标回收实验

样品中铁含量非常高, 因此加标回收测试难以在样品处理前实施, 本实验对处理后的 2#样品的三价铁和二价铁分别进行加标试验验证, 样品溶液中三价铁浓度为  $1.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 加标  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 3 次加标平均回收率为  $83.5\%$ . 磷酸铁锂中的铁主要以二价铁形式存在, 因为二价铁浓度过高, 所以本实验将处理后的样品溶液再次稀释约 4 倍, 此时二价铁浓度为  $36.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 再加入  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的二价铁标液, 3 次加标平均回收率为  $99.6\%$ . 证明该方法对于磷酸铁锂中三价铁和二价铁测试具有良好的准确性.

### 2.3 磷酸铁锂中不同价态 Fe 测试

取处理后的样品用 LC-ICP-MS 测试铁价态并计算总铁含量, 样品中的总铁含量同时使用 ICP-OES 测试, 从而验证 LC-ICP-MS 测试总铁的准确性, 分析结果如下表 1. 从表 1 结果可以得出, 分别用 LC-ICP-MS 测试二价铁、三价铁并计算的总铁含量和 ICP-OES 测试总铁含量的结果具有良好的一致性.

### 2.4 精密度的试验

取拆封后的 1#样品进行重复性测试, 平行处理 1#样品 13 份, 以验证该方法的精密度, 结果已经换算成了样品中

二价和三价铁的浓度,结果如表2.从表2可以看出,对磷酸铁锂样品平行处理13份,二价Fe和三价Fe的标准偏差均在2%以内,证明该测试方法具有良好的稳定性和重复性,可以准确进行磷酸铁锂中二价Fe和三价Fe的分析.

表1 磷酸铁锂样品Fe价态测试结果( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 1 Measurement of Fe Species in LFP

样品编号	三价铁测定值	二价铁测定值	总铁测定值(LC-ICP-MS)	总铁测定值(ICP-OES)
1#-1	5033	339,996	345,029	345,544
1#-2	5282	342,682	347,964	352,864
1#-3	4985	342,462	347,447	347,215
2#-1	3630	342,670	346,300	348,675
2#-2	3842	342,110	345,952	346,796
2#-3	3586	336,482	340,068	342,864

表2 13份平行处理LFP样品测试结果

Table 2 Results of species measurement of 13 replicates in LFP

样品	三价铁测定值/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	二价铁测定值/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
1#-1	6109	333111
1#-2	6087	334463
1#-3	5983	336903
1#-4	6054	336212
1#-5	6014	332303
1#-6	6189	332918
1#-7	6200	331011
1#-8	6117	334957
1#-9	6084	337447
1#-10	5928	330413
1#-11	5901	335362
1#-12	5898	329159
1#-13	6141	331213
RSD%	1.7	0.79

### 3 结论

磷酸铁锂中铁价态是关系磷酸铁锂电池质量的重要指标之一,相对于传统的价态铁测试方法,本方法前处理和测试方法简单,一次测试可以同时得到三价铁和二价铁的浓度,方法重复性和稳定性良好,可以满足磷酸铁锂中不同铁价态的测试要求.

### 参考文献 (References)

- [1] LENARD H, MARCEL D, LEA-S K, et al. Investigating the oxidation state of Fe from  $\text{LiFePO}_4$ -based lithium ion battery cathodes via capillary electrophoresis [J]. *Electrophoresis*, 2020, 41: 1549-1556.
- [2] ANDREA S, PAUL V, JACOPO G, et al. Determination of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  species by FIA-CRC-ICP-MS in Antarctic ice samples [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27: 310-317.
- [3] TOMOYOSHI S, GORDON A R. Simultaneous determination of inorganic anions, organic acids and metal cations by capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 834: 65-71.
- [4] MESAY M W, TIMOTHY F, MIZANUR R, et al. Method development for the redox speciation analysis of iron by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and carryover assessment using isotopically labeled analyte analogues [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1347: 96-103.