

## 高温水解-离子色谱法测定钴酸锂中氯

阳兆鸿<sup>1</sup> 李华昌<sup>2\*</sup> 史烨弘<sup>2</sup> 于力<sup>2</sup>

(1 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林, 541006;

2 北京矿冶研究总院 测试研究所 北京 102628)

**摘要** 使用高温水解-离子色谱法对钴酸锂中痕量的氯进行分析测定。样品在1100℃高温下通入氧气与水蒸气进行水解反应,生成氯化氢气体随载气带出,经冷凝后接收,并通过离子色谱法对氯的含量进行测定。以NaHCO<sub>3</sub> (4.5 mmol/L)与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.7 mmol/L)的混合溶液为淋洗液,经SH-AG-1保护柱及SH-AC-1分离柱分离,Cl<sup>-</sup>在0.05~5.00 mg/L范围内浓度与峰面积呈线性关系,检出限(3S)为0.010 mg/L。方法测定氯的加标回收率在92%~96%,相对标准偏差( $n=11$ )在3.0%~5.3%,方法准确、可靠。

**关键词** 离子色谱法;高温水解;钴酸锂;氯

中图分类号:O657.7;TH833 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0019-04

## Determination of Chloride in Lithium Cobalt Oxide by High Temperature Combustion Hydrolysis-Ion Chromatography

YANG Zhaohong<sup>1</sup>, LI Huachang<sup>2\*</sup>, SHI Yehong<sup>2</sup>, YU Li<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Biology Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541006, China;

2. Sub-Institute of Analytical Chemistry, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 102628, China)

**Abstract** A new method for the determination of chloride in lithium cobalt oxide accurately was developed by high temperature combustion hydrolysis-ion chromatography. The hydrogen chloride gas was generated by hydrolysis reaction with the sample. Oxygen and steam at 1100℃ was carried over with carrier gas. The content of chloride was determined by ion chromatography after the hydrogen chloride gas was received by condensation. The optimized experimental conditions were obtained as follows: a mixed solution of 4.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> and 2.7 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture as eluent, SH-AG-1 as protect column and SH-AC-1 as separation column. The content of chloride ion in the range of 0.05~5.00 mg/L was linear to the peak area. The detection limit (3s) was 0.010 mg/L. The recovery was 92%~96% with 3.0%~5.3% RSD's ( $n=11$ ). This method has been proved to be accurate for the determination of trace chlorine in lithium cobalt oxide.

**Keywords** ion chromatography; combustion-hydrolysis; lithium cobalt oxide; chloride

收稿日期:2014-12-10 修回日期:2014-12-31

基金项目:科技部重大仪器专项(2011YQ14014711)资助

作者简介:阳兆鸿,男,硕士研究生,主要从事分析检测工作。E-mail:1030085158@qq.com

\* 通信作者:李华昌,男,研究员,博士。E-mail:li\_hc@bgrimm.com

## 0 引言

锂离子电池以优异的性能,在数码设备如手机、电脑等产品中得到广泛的应用。随着锂离子电池的应用日益广泛,作为电池正极材料的钴酸锂,需求量也在逐年上升。电池的正极材料钴酸锂在纯度上有着较高要求,其中杂质氯在充放电过程中与水分作用可形成强酸,对电池内部造成腐蚀。严重影响电池的性能与寿命。因此氯作为钴酸锂中的杂质,其含量需要严格控制,也是产品交易过程中必须测定的项目之一。

氯的检测方法主要有氯化银比浊法<sup>[1]</sup>、电位滴定法<sup>[2]</sup>、离子选择电极法<sup>[3]</sup>和离子色谱法<sup>[4-5]</sup>。电池材料所用钴酸锂中氯的含量一般在  $1 \sim 10 \mu\text{g/g}$ ,电位滴定法与离子选择电极法都难以对如此低含量的氯进行准确测定。而离子色谱法的灵敏度高、选择性好,适用于对该类样品的检测。因此选用离子色谱法对钴酸锂中的氯进行测定,并根据离子色谱对样品的要求选择合适的前处理方法<sup>[6]</sup>。

固体样品常用的前处理方法有水浸取法<sup>[7]</sup>、碱熔法<sup>[8]</sup>、蒸馏法<sup>[9-10]</sup>、高温水解法<sup>[11]</sup>。由于钴酸锂中的氯含量较低,碱熔法与蒸馏法使用加大量试剂,容易造成玷污。水浸取法虽然简便,但只能提取部分可溶性氯,悬浮的钴酸锂微沫容易堵塞色谱柱。而高温水解法同时具有空白值低,分析时间短,提取彻底等优点。适用于对钴酸锂样品的前处理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

CIC-200 型离子色谱仪(青岛盛翰色谱技术有限公司);色谱柱:SH-AC-1 阴离子交换色谱柱;SH-AG-1 保护柱;检测器:电导检测器。

仪器参数为保护柱:SH-AG-1;分离柱:SH-AC-1;流速: $1.2 \text{ mL/min}$ ;柱箱温度: $25^\circ\text{C}$ ;进样体积: $100 \mu\text{L}$ ;抑制器电流: $75.0 \text{ mA}$ 。高温水解装置(图1所示)。

### 1.2 试剂

高纯氧气;淋洗液: $\text{NaHCO}_3$  ( $4.5 \text{ mmol/L}$ ) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $2.7 \text{ mmol/L}$ );

$50.0, 0.5, 0.00 \text{ mg/L}$  氯标准溶液:取  $1000 \text{ mg/L}$  的氯标准溶液(钢研纳克检测技术有限公司)稀释20倍,得到  $50.0 \text{ mg/L}$  氯标准溶液;以  $50.0 \text{ mg/L}$  的氯标准稀释10倍,得到  $5.00 \text{ mg/L}$  氯标准溶液。

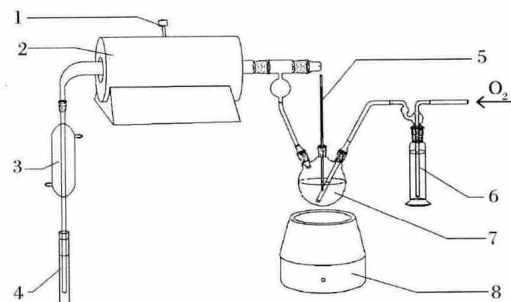


图1 高温水解装置

Figure 1 Device of high temperature combustion-hydrolysis

1—控温电偶;2—管式炉;3—冷凝管;

4— $25 \text{ mL}$  比色管;5— $200^\circ\text{C}$  温度计;6—洗气瓶;

7— $250 \text{ mL}$  三口烧瓶;8—控温电热套

### 1.3 分析过程

#### 1.3.1 高温水解过程

按照图1安装装置,将管式炉加热到  $1100^\circ\text{C}$ ,调节氧气流量为  $0.4 \text{ L/min}$ ,经过氢氧化钠溶液( $100 \text{ g/L}$ )洗气瓶接入三口烧瓶,打开控温电热套将三口烧瓶内去离子水加热至近沸( $96 \sim 98^\circ\text{C}$ )使冷凝液流速为  $1.0 \sim 1.2 \text{ mL/min}$ ,平衡  $10 \text{ min}$ 。

从磨口处将瓷舟推入石英管中加热  $10 \text{ min}$  除氯。取出待冷却后,准确称取  $1.0 \sim 2.0 \text{ g}$  (精确至  $0.0001 \text{ g}$ ) 钴酸锂样品,均匀平铺于瓷舟内。将样品推入管式炉石英管的高温区,塞上磨口塞,开始高温水解。收集接收液  $20 \text{ min}$  后停止(接收液体积接近  $25 \text{ mL}$ ),定容至  $25 \text{ mL}$  摇匀待测。

#### 1.3.2 离子色谱检测

用  $2.0 \text{ mL}$  注射器取样品过  $0.22 \mu\text{m}$  微孔水系滤膜进样三次后检测,得到谱图。在相同的色谱条件下进氯标准溶液,得到标准谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水解温度与水解时间的选择

称取5份  $1.0000 \text{ g}$  钴酸锂样品于瓷舟中,加入  $1 \text{ mL}$  氯标准溶液( $50.0 \text{ mg/L}$ ),并在  $100^\circ\text{C}$  烘箱中烘干。将管式炉温度设置为  $600, 800, 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$ ,分别放入样品进行高温水解反应,并分次收集  $0 \sim 10 \text{ min}$ ,  $10 \sim 20 \text{ min}$ ,  $20 \sim 30 \text{ min}$ ,  $30 \sim 40 \text{ min}$  时间段内的冷凝液,定容后经离子色谱测量。结果见表1、图2。

由图2可见,温度在  $1100^\circ\text{C}$  时,  $20 \text{ min}$  内,氯的回收率可以保证在  $95\%$  以上。温度低于  $1000^\circ\text{C}$  时,氯的水解反应速率下降。温度低于  $900^\circ\text{C}$  时,氯的水解反应无法进行。因此以  $1100^\circ\text{C}$  为水解温

度,反应时间控制在 20 min。

表 1 温度对回收率的影响  
Table 1 Influence of temperature on recovery

| 温度/℃  | 回收率 Recovery/% |          |          |          |
|-------|----------------|----------|----------|----------|
|       | 0~10 min       | 0~20 min | 0~30 min | 0~40 min |
| 600   | 0.10           | 0.48     | 0.49     | 0.52     |
| 800   | 1.16           | 1.31     | 1.35     | 1.48     |
| 900   | 61.43          | 79.70    | 81.62    | 83.89    |
| 1 000 | 83.02          | 90.67    | 95.50    | 97.30    |
| 1 100 | 95.80          | 96.93    | 97.89    | 98.56    |

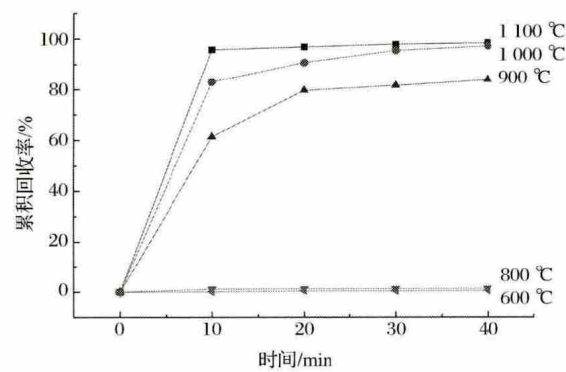


图 2 温度对回收率的影响  
Figure 2 Influence of temperature on recovery.

2.2 水蒸气与氧气用量的选择

通过控温电热套温度改变水蒸气流量,实验表明增加水蒸气流量有利于氯的水解。但水蒸气流量过大,20 min 内产生的接收液体积增大,使色谱测定信号降低。当水温在 96~98 ℃时,水蒸气流量在 1.0~1.2 mL/min,流量适中。

氧气在高温水解过程中充当载气,不直接参与反应,当流量大于 0.8 L/min 时,氯化氢吸收不彻底。当流量小于 0.2 L/min 时,需延长接收时间。流量为 0.4 L/min 时氯化氢的吸收效果较好。

2.3 标准曲线与检出限

配制 0.00,0.05,0.50,1.00,2.00,5.00 mg/L 氯标准溶液。将该标准系列溶液通过离子色谱进行测定,得到相应色谱图(如图 3)。

以标准溶液质量浓度为横坐标,离子色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线,氯在 0.05~5.00 mg/L 浓度范围内,与峰面积呈良好的线性关系,所得线性回归方程分别  $y(A)=1.121x(C_{Cl^-})$ ,相关系数  $r=0.9996$ 。按实验方法测定 11 份空白溶液,根据 3 倍标准偏差计算出氯的检出限为 0.010 mg/L。

2.4 精密度与加标回收实验

按照实验方法,对两种钴酸锂样品进行平行测

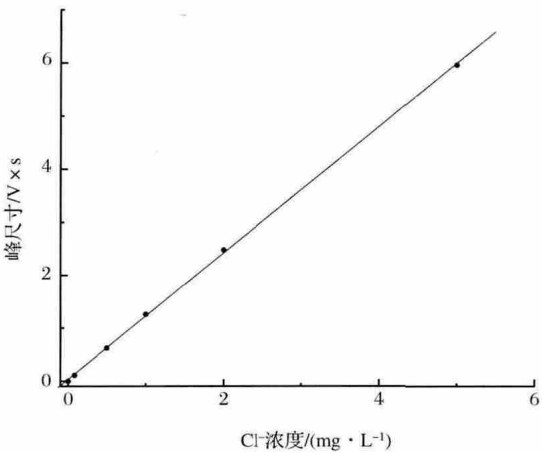


图 3 Cl<sup>-</sup> 标准曲线  
Figure 3 Cl<sup>-</sup> Standard curves

定 11 次,结果见表 2。

表 2 精密度实验结果  
Table 2 Precision test of the method (n=11)

| 样品 Sample             | 称样量 Weight/g | 测量值 Found/(mg · L <sup>-1</sup> ) | 相对标准偏差 RSD/% |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| LiCoO <sub>2</sub> -1 | 1.000 0      | 0.24                              | 5.3          |
|                       | 2.000 0      | 0.47                              | 4.1          |
| LiCoO <sub>2</sub> -2 | 1.000 0      | 1.17                              | 3.8          |
|                       | 2.000 0      | 2.31                              | 3.0          |

按实验方法对两种钴酸锂样品进行加标回收实验,计算加标回收率结果见表 3。

表 3 回收试验结果  
Table 3 Recovery test of the method /(mg · L<sup>-1</sup>)

| 样品 Sample             | 称样量 Weight/g | 背景值 Background | 加入量 Added | 测量值 Found | 回收率 Recovery/% |
|-----------------------|--------------|----------------|-----------|-----------|----------------|
| LiCoO <sub>2</sub> -1 | 1.000 0      | 0.24           | 0.50      | 0.70      | 92             |
|                       | 2.000 0      | 0.47           | 0.50      | 0.94      | 94             |
| LiCoO <sub>2</sub> -2 | 1.000 0      | 1.17           | 1.00      | 2.13      | 96             |
|                       | 2.000 0      | 2.31           | 1.00      | 3.27      | 96             |

3 结论

使用高温水解-离子色谱法能检测钴酸锂中含量在 1~50 μg/g 范围内的氯。灵敏度和准确度均可满足电池材料钴酸锂中杂质氯的检测。与原有水浸取法只能测定钴酸锂中可溶解氯相比,本方法可以对样品中总氯进行测定,精密度高、分析时间短,为电池材料钴酸锂杂质氯的检测提供可行方法,给锂离子电池的质量提供保障。

参考文献

[1] 刘春峰,章连香. 氯化银比浊法测定镍钴锰三元素氢氧

- 化物中氯离子[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(4): 4-6.
- [2] 李晓瑜, 胡军凯. 自动电位滴定法测定铜精矿中高含量氯[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(2): 11-13.
- [3] 赵立晶, 赵萍, 魏月仙. 流动分析-离子选择电极法测定水中痕量氟化物[J]. 分析化学(*Chinese Journal of Analytical Chemistry*), 2011, 39(10): 1526-1530.
- [4] 窦怀智, 陆彩霞, 侯晋. 离子色谱法测定镍矿中氟和氯[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2012, 32(8): 59-62.
- [5] 陈郁, 钟乃飞, 曾雪灵, 等. 离子色谱法测定乙胺类物质中的氯离子[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2012, 2(3): 64-65, 72.
- [6] 范云场, 朱岩. 离子色谱分析中的样品前处理技术[J]. 色谱(*Chinese Journal of Chromatography*), 2007, 25(5): 633-640.
- [7] 赵春燕. 离子色谱法测定东下冯遗址土壤中的无机阴离子[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2012, 2(3): 22-23.
- [8] 刘咏. 碱熔-低压离子色谱测定稀土产品中微量氟[J]. 哈尔滨工业大学学报(*Journal of Harbin Institute of Technology*), 2005, 37(2): 281-282.
- [9] 刘玮, 刘春峰. 碱熔-水蒸气蒸馏-离子色谱法测定锌精矿中的氟[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(2): 14-17.
- [10] 胡德新, 侯书建, 孟凯, 等. 水蒸气蒸馏-离子色谱法测定锰矿石中氟和氯[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2012, 32(9): 64-67.
- [11] 张芳. 热水解离子色谱法测定岩石样品中的氯和硫[J]. 光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*), 1998, 15(2): 31-35.