

EDX 分析硫酸钴溶液中钴元素的含量

EDX-069

摘要：三元前驱体是生产三元锂电池的原料，硫酸钴是合成三元前驱体的主要硫酸盐原料之一。硫酸钴溶液中的钴浓度是三元前驱体生产主要控制的工艺参数指标之一。本实验使用岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，分析硫酸钴溶液中的 Co 元素浓度，短期分析精度优于 0.5%，准确度分析结果误差优于 1.0 g/L，可应用于硫酸钴溶液中的 Co 元素浓度的快速分析。

关键词：钴含量 硫酸钴溶液 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

镍钴锰酸锂 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$) 是三元聚合物锂电池正极材料的一种，其三元前驱体材料是镍钴锰氢氧化物 ($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$)，三元前驱体材料和锂盐混合在高温下烧结反应后成为三元正极材料。三元前驱体制备工艺反应式： $x\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + y\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + z\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 + \text{NaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。硫酸钴是三元前驱体镍钴锰氢氧化物 ($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$) 的合成原料之一。

前驱体合成反应是一个复杂的过程，需要控制的工艺参数有：盐和碱的浓度、氨水浓度、盐溶液和碱溶液加入反应缸的速率等。生产中需要对投料的硫酸盐溶液的浓度进行分析，控制金属盐在合适的工艺指标范围内。传统多采用仪器分析 (ICP-OES、AAS 等)、

沉淀重量法分析、EDTA 滴定分析等化学方法分析硫酸盐浓度。化学分析方法涉及到样品的消化前处理，存在过程复杂、消化时间长、环境二次污染等问题。ICP-OES 等仪器分析样品时，可能因为稀释的倍数大而引入分析误差。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪广泛应用于元素分析中，可以实现样品元素成分的无损快速分析。本文使用岛津 EDX-7000 型号的 X 射线荧光光谱仪，建立硫酸钴溶液样品中钴元素的分析条件，优化分析条件参数，使用配置的硫酸钴溶液有值标准样品，对钴元素的工作曲线进行了校正，并验证分析了实验样品的分析精度、准确度等数据。分析结果符合质控要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪。



图 1 EDX-7000

1.2 分析条件

氛围：大气
靶材：Rh
电压：50 kV
DT：30%

准直器：10 mm
滤光片：None
电流：Auto
分析时间：100 s

1.3 实验样品

购置市售的分析纯 ($\geq 99.5\%$) 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 试剂, 准确称取合适的试剂, 使用蒸馏水溶解配置成母液备用, 按照实验设计方案, 准确称取母液和蒸馏水, 配置成系列浓度的标准样品和验证样品备用。

表 1 标准样品中的 Co 浓度

单位: g/L

样品名称	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Co 浓度	0	100.51	80.31	60.20	40.30	20.22

1.4 样品前处理

实验样品为液体, 放置在预装有迈拉膜的样品杯中, 上侧盖上保鲜膜 (经过检测没有检出无机元素), 使用卡环固定, 可预防液体样品泄露出来污染样品室。

■ 结果与讨论

2.1 检测曲线

建立硫酸钴溶液中钴元素的分析条件, 通过预实验优化实验参数。使用配置的标准样品登记测试强度, 计算标准样品含量与测试强度的拟合工作曲线, Co 元素的工作曲线见图 2。

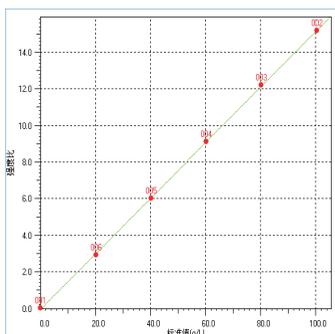


图 2 Co 元素工作曲线

2.2 分析精度

采用配置的验证样品, 使用已校准的 Co 元素工作曲线连续分析 10 次, 统计分析结果, 计算 RSD 数据如表 2。

表 2 分析精度

单位: g/L

样品名称	统计项目	Co
W3	AVG	100.55
	SD	0.25
	RSD(%)	0.25
W4	AVG	50.10
	SD	0.05
	RSD(%)	0.11

注: AVG 代表平均值; SD 代表标准偏差; RSD 代表相对标准偏差

上表显示, 硫酸钴溶液中 Co 元素 10 次连续分析的精度 RSD 值优于 0.5%。

2.3 分析准确性

使用已校准的 Co 元素工作曲线分析配置好的验证样品, 分析结果与配比值进行比较, 计算得到分析结果的准确度见表 3。

表 3 分析结果准确性 单位: g/L

样品名称	检测项目	Co
Z5	参考值	70.10
	分析值	70.67
	误差, %	-0.57
Z6	参考值	30.24
	分析值	29.76
	误差, %	0.48
Z7	参考值	100.51
	分析值	100.83
	误差, %	-0.32
Z8	参考值	50.19
	分析值	50.10
	误差, %	0.09

上表数据显示, EDX-7000 分析硫酸钴溶液中的 Co 元素浓度, 分析结果误差优于 1.0 g/L。

2.4 结果讨论

岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000, 分析硫酸钴溶液中的 Co 元素浓度, 短期分析精度 RSD 值优于 0.5%, 准确度分析结果的误差优于 1.0g/L。

■ 结论

利用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000, 分析硫酸钴溶液中的 Co 元素浓度, 具有分析速度快、分析过程无损、环境友好, 分析过程简单的优点。使用校准的检测线法分析准确度高, 分析结果稳定性好, 可应用于硫酸钴溶液中的 Co 元素浓度的快速分析。

岛津应用云

