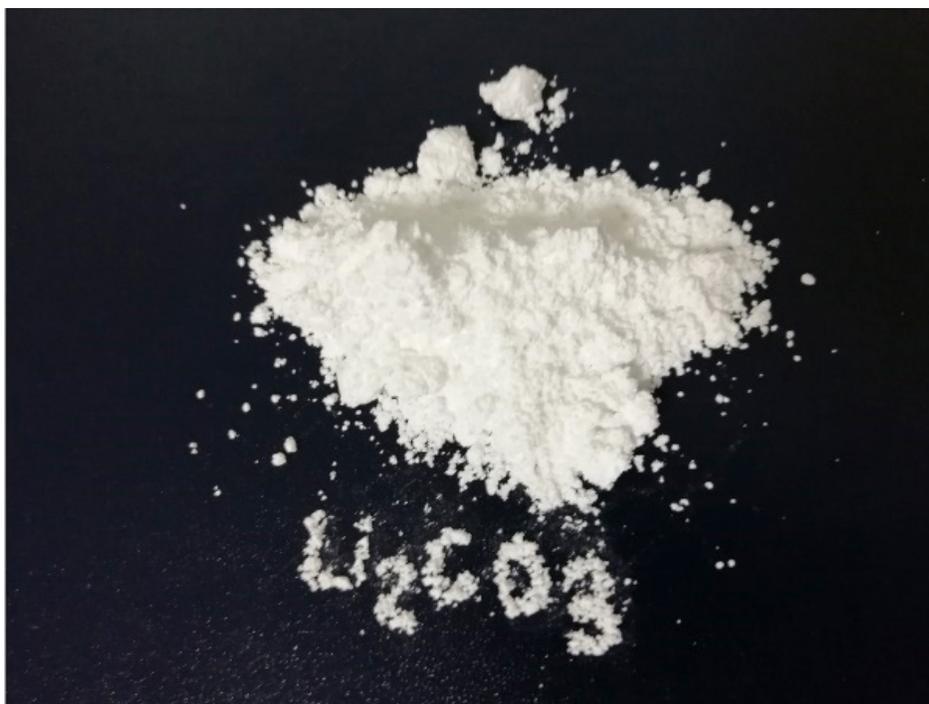


使用 Agilent 5110 ICP-OES 对碳酸锂中的 14 种杂质元素进行快速测定



作者

冯文坤、倪英萍
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文介绍了一种使用 Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 分析锂原材料碳酸锂中多种杂质元素的方法，并对该方法进行了系统验证。结果显示，该方法的加标回收率均在 94%–104% 之间，且 2.5 h 稳定性实验结果的相对标准偏差 (RSD) 小于 2%，证明该方法具有良好的准确度和稳定性，适用于对多品牌、多批次碳酸锂中的杂质元素进行分析。

前言

随着国家大力发展新能源技术，锂离子电池以其重量轻、容量大、电压高、无记忆效应等优点得到广泛应用。正极材料、负极材料、隔膜和电解液是锂离子电池的四大组成部分，其中正极材料占锂离子电池总成本的 40% 以上。碳酸锂是制备正极材料的关键原材料，因此在新能源汽车及动力电池上游产业中备受关注。碳酸锂材料的品质直接决定其价位，而杂质分析是判定其品质优劣必不可少的环节。

目前国内主要依据《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 16 部分：钙、镁、铜、铅、锌、镍、锰、镉、铝量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》(GB/T 11064.16-2013)^[1]、IEC 62321《电子电气产品中限用的六种物质（铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴联苯醚）浓度的测定程序》^[2] 标准对碳酸锂中的杂质元素进行分析。这两项标准均采用 ICP-OES 通过标准曲线法进行分析，但是碳酸锂中大量存在的锂离子会使部分元素（如 Na 和 K）的分析结果受到易电离元素（EIE）的干扰，使测量结果偏高。为了尽量减小或消除 EIE 干扰，常用 ICP-OES 的垂直观测模式进行分析，但是这种方案的灵敏度较低，无法满足电池级碳酸锂的分析要求。同时，碳酸锂中硅（Si）的测定依据《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 8 部分 硅量的测定钼蓝分光光度法》(GB/T 11064.8-2013)^[3]，该方法的样品前处理过程复杂，且精密度不高，人们迫切需要一种更准确高效的 Si 元素分析方法。

本文借助 Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）特有的冷锥结合垂直炬管双向观测的优势，通过标准加入法有效解决了以上两大难题，建立了一种快速测定碳酸锂中 K、Na、Al、Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、S、Zn 和 Si 等 14 种元素的方法。

实验部分

试剂、标准品和样品

高纯硝酸购于苏州晶瑞公司；10 mg/L 多元素标准溶液 2A（部件号 8500-6940）、10 mg/L 多元素标准溶液 4（部件号 8500-6942），均购自安捷伦科技公司；实验用水为 Millipore Milli-Q 超纯水系统现制备的高纯去离子水；样品为市售产品。

仪器和设备

采用 Agilent 5110 ICP-OES，该仪器配备 Vista Chip II 检测器，处理速度达 1 MHz，整个波长范围一次测量一次读出，具有更快的分析速度（在本实验中，完成一个样品分析仅需 50 s），且每个样品分析的气体消耗量更少。同时该仪器拥有较宽的线性动态范围，有助于最大限度减少额外的样品稀释或同一样品多次读数的需要，从而进一步提高样品通量。

其它设备包括：胜谱 HT-300 实验电热板；Mettler-Toledo MS204S 万分之一电子天平和 Millipore Milli-Q 超纯水系统。

标准溶液和样品溶液的配制

碳酸锂样品溶液的配制

准确称取固体样品 0.3 g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解罐中，缓慢加入 2-3 mL 浓硝酸，加盖，置于电热板上在 120 °C 下消解 30 min 至溶液澄清透明，冷却后用超纯水定容至 30 mL。样品设置 2 个平行试验组、2 个加标组，同时设置 2 个样品空白组。

碳酸锂杂质分析标准溶液的配制

随机选取消解好的样品溶液做溶剂来配制杂质分析的标准曲线。

混合元素标准溶液的配制：用样品溶液作溶剂逐级稀释多元素标准溶液 2A，配制成 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 的混合元素标准溶液。

S 和 Si 标准溶液的配制：用样品溶液作溶剂逐级稀释多元素标准溶液 4，配制成 0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 的 S 和 Si 标准溶液。

仪器条件

炬管	标配一体化炬管
雾化器	SeaSpray 高盐雾化器
雾化室	双通道玻璃旋流雾化室
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	12
稳定时间 (s)	8
快泵 (rpm)	60
泵速 (rpm)	12
RF 功率 (kW)	1.2
等离子体流速 (L/min)	12
辅助气流速 (L/min)	1.0
雾化气流速 (L/min)	0.7

结果与讨论

标准曲线和线性

本文采用标准加入法，通过分别对混合元素标准溶液、S 和 Si 标准溶液进行分析，从而获得各杂质元素的标准曲线和线性情况。结果发现，所考察的 14 种杂质元素（包括难测元素 Pb）的线性相关系数均大于 0.9995，碳酸锂检测重点关注元素的标准曲线如图 1 所示。

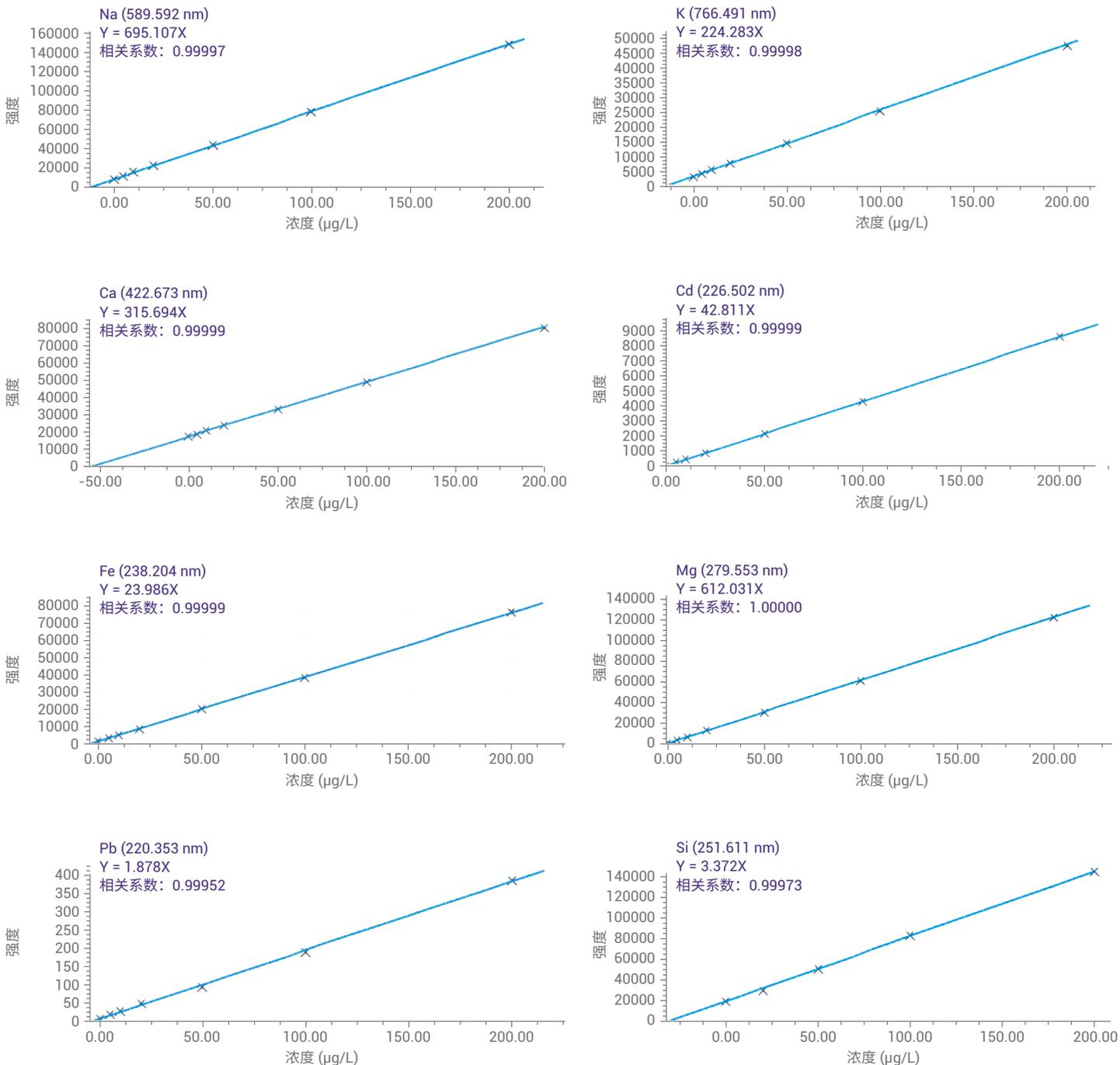


图 1. 重点关注元素的标准曲线

方法检测限

在分析过程中连续测定 11 次样品空白溶液, 由此计算得出方法检测限 (MDL)。14 种杂质元素的方法检测限结果如表 1 所列。

表 1. 14 种杂质元素的方法检测限

元素	分析波长	MDL (mg/kg)	元素	分析波长	MDL (mg/kg)
Al	396.152	0.107	Mn	257.610	0.003
Ca	422.673	0.008	Na	589.592	0.008
Cd	226.502	0.016	Ni	216.555	0.189
Cu	327.395	0.029	Pb	220.353	0.824
Fe	238.204	0.042	S	181.972	0.596
K	766.491	0.024	Si	251.611	0.555
Mg	279.553	0.003	Zn	213.857	0.065

样品含量及加标回收率

电池级碳酸锂中大部分杂质元素的限量小于 0.0005% (w/w)^[4], 分别选用 50 µg/L 的混合元素标准溶液或 S 和 Si 标准溶液进行加标回收实验, 结果列于表 2 中。从中可以看出, 所考察的 14 种杂质元素的加标回收率均处于 94%–104% 之间。

表 2. 实际样品中杂质元素的测定结果

元素	分析波长	测定结果 (µg/L)	加标后测定结果 (µg/L)	回收率 (%)
Al	396.152	1.3	51.5	101
Ca	422.673	18.5	67.8	99
Cd	226.502	0.1	50.5	101
Cu	327.395	0.5	51.5	102
Fe	238.204	1.8	51.4	99
K	766.491	13.1	63.0	100
Mg	279.553	0.6	50.7	100
Mn	257.610	0.1	50.0	100
Na	589.592	11.4	60.2	98
Ni	216.555	1.3	52.1	101
Pb	220.353	3.9	51.2	95
S	181.972	30.1	78.2	96
Si	251.611	7.1	56.3	98
Zn	213.857	1.4	51.6	101

长期稳定性

对上述加标溶液连续测试 2.5 h, 结果如表 3 所列。从中可以看出, 所考察的 14 种杂质元素的测定结果相对标准偏差 (RSD) 均小于 2%, 表明该方法具有良好的稳定性和可靠性。

表 3. 碳酸锂样品长期稳定性数据

元素	分析波长	RSD (%)	元素	分析波长	RSD (%)
Al	396.152	1.2	Mn	257.610	1.1
Ca	422.673	0.7	Na	589.592	0.8
Cd	226.502	1.2	Ni	216.555	1.9
Cu	327.395	0.6	Pb	220.353	1.7
Fe	238.204	1.2	S	181.972	1.9
K	766.491	0.6	Si	251.611	1.8
Mg	279.553	1.3	Zn	213.857	1.5

结论

本文使用 5110 ICP-OES, 成功开发出一种同时分析碳酸锂中 14 种杂质元素 (K、Na、Al、Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、S、Zn 和 Si) 的方法, 该方法可在 1 min 内完成对所有元素的准确测量。通过方法检测限、加标回收率和长期稳定性实验对该方法的性能进行了验证, 结果表明该方法具有良好的准确度和稳定性, 可有效应用于大规模碳酸锂纯度鉴定工作中。

参考文献

1. GB/T 11064.16-2013 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 16 部分: 钙、镁、铜、铅、锌、镍、锰、镉、铝量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法
2. IEC 62321 电子电气产品中限用的六种物质 (铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴联苯醚) 浓度的测定程序
3. GB/T 11064.8-2013 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 8 部分 硅量的测定 钼蓝分光光度法
4. YS/T 582-2013 电池级碳酸锂

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年6月1日，中国出版
5991-9507ZHCN

