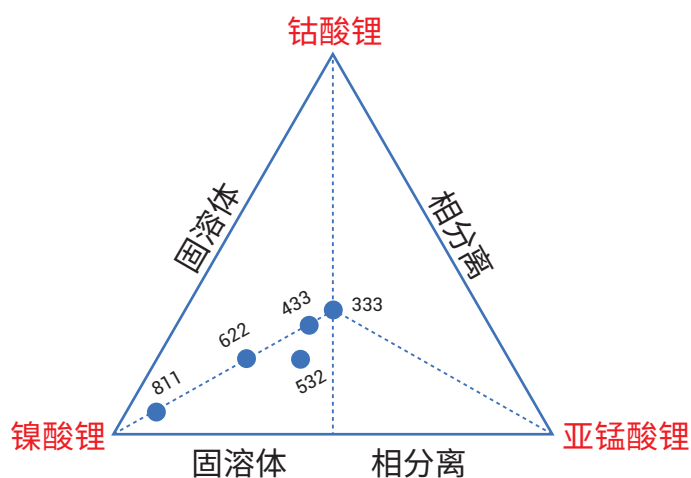


使用 Agilent 5110 ICP-OES 对三元材料镍钴锰酸锂中的 4 种主量元素和 21 种杂质元素进行快速测定



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) 分析三元材料镍钴锰酸锂中主量和杂质元素的方法，并对该方法进行了系统验证。该方法的加标回收率在 90%–110% 之间，杂质元素 2.5 h 稳定性实验结果的相对标准偏差 (RSD) 小于 3.5%，且主量元素 2.5 h 稳定性实验结果的相对标准偏差 (RSD) 小于 1%，表明该方法具有良好的准确度和稳定性，非常适用于多品牌、多批次镍钴锰酸锂中元素的定量分析。

前言

近年来，国内新能源汽车的生产和销售持续增长，极大地带动了锂离子电池及正极材料的市场需求。锂离子电池的正极材料一般是锂的氧化物，研究较多的包括钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂和镍钴锰酸锂（三元材料）。自 2017 年以来，随着国家新能源汽车补贴标准的不断提高，影响锂离子电池能量密度的正极材料备受关注。而其中多元材料（尤其是高镍三元材料）成为现阶段比较符合国家政策导向的动力电池正极材料，且市场占比迅速提升。

目前国内对镍钴锰酸锂的元素测量主要按供需双方认可的方法进行，常用的是火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 和化学滴定法。FAAS 在镍钴锰酸锂的元素测量中具有较大的局限性，主要表现在：1) 部分杂质元素（如 Na、K 等易电离元素）的测试结果较差；2) 线性范围窄，测定过程中经常需要对样品进行稀释；3) 测量效率较低，通常只能进行单元素测量。化学滴定法由于灵敏度的限制，一般只用来测量主量元素，且由于需要多次平行测量来弥补精度不足的缺陷，大大增加了分析工作者的劳动强度。

本文利用 Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)，建立了镍钴锰酸锂中杂质和主成分的快速分析方法。该方法采用轴向观测来分析杂质元素，采用径向观测来分析主量元素。可实现对镍钴锰酸锂中 Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mo、Na、P、Pb、S、Si、Sr、Ti、Zn 和 Zr 等 21 种杂质元素以及 Ni、Co、Mn、Li 等 4 种主量元素的快速准确测定，极大地提高了分析效率，降低了分析成本。

实验部分

试剂、标准品和样品

高纯硝酸和高纯盐酸购自苏州晶瑞公司；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）、1000 mg/L Ni 元素标准溶液（部件号 5190-8491）、1000 mg/L Co 元素标准溶液（部件号 5190-8346）、1000 mg/L Mn 元素标准溶液（部件号 5190-8483）、1000 mg/L Li 元素标准溶液（部件号 5190-8477），均来自安捷伦科技公司；所用实验用水为 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，该仪器配备垂直炬管和冷锥接口 (CCI)，能够准确稳定地分析高盐高基体样品，同时具有较宽的动态线性范围，在分析主量元素时，可有效减少额外的样品稀释，避免大倍数稀释后引起的误差。

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、Millipore Milli-Q 超纯水系统。

标准溶液和样品溶液的制备

镍钴锰酸锂样品溶液的制备

镍钴锰酸锂样品消解采用以下步骤：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 浓王水（浓盐酸:浓硝酸 = 3:1 (v/v)），加盖；在电热板上加热至 120 °C，消解 30 min 至溶液澄清透明；冷却后用超纯水定容至 30 mL，以此溶液作为镍钴锰酸锂杂质分析溶液。定容后将样品溶液用超纯水再稀释 1 倍，以此溶液作为镍钴锰酸锂主量元素分析溶液。每个样品设置 2 个平行试验组、2 个加标组，同时设置 2 个制备空白组。

镍钴锰酸锂杂质分析标准溶液的制备

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 0.01、0.05、0.2、0.5 和 1 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 0.01、0.05、0.2、0.5 和 1 mg/L 的 S 和 Si 系列标准溶液。

镍钴锰酸锂主量分析标准溶液的制备

分别取 0.5、1、2、5 和 9 mL 的 Ni、Co 和 Mn 单元素标准溶液，用 1% 硝酸定容至 10 mL，配制成 50、100、200、500 和 900 mg/L 的 Ni、Co 和 Mn 系列标准溶液。

取 0.2、0.5、1、2 和 4 mL 的 Li 单元素标准溶液，用 1% 硝酸定容至 10 mL，配制成 20、50、100、200 和 400 mg/L 的 Li 单元素系列标准溶液。

仪器条件

仪器操作条件如表 1 所示。

表 1. 5110 ICP-OES 的操作参数

参数	杂质元素分析	主量元素分析
观测方式	轴向观测	径向观测
炬管	标配一体化炬管	标配一体化炬管
雾化器	SeaSpray 高盐雾化器	SeaSpray 高盐雾化器
雾化室	双通道玻璃旋流雾化室	双通道玻璃旋流雾化室
观测高度 (mm)	/	8
读取时间 (s)	10	3
重复次数	3	3
样品提升延迟 (s)	12	12
稳定时间 (s)	8	8
快泵 (rpm)	60	60
泵速 (rpm)	12	12
RF 功率 (kW)	1.2	1.2
等离子体流速 (L/min)	12	12
辅助气流速 (L/min)	1.0	1.0
雾化气流速 (L/min)	0.7	0.7

结果与讨论

标准曲线

在分析镍钴锰酸锂中的杂质元素时，采用标准加入法进行定量分析。通过标准曲线结果发现，21 种杂质元素的线性相关系数均高于 0.9995，如图 1 所示为以传统 ICP-OES 较难检测元素（As、P、Si）为例的部分标准曲线。

在分析镍钴锰酸锂中的主量元素时，采用标准曲线法进行定量分析。通过标准曲线结果发现，各种主量元素的线性相关系数均高于 0.9995，标准曲线如图 2 所示。

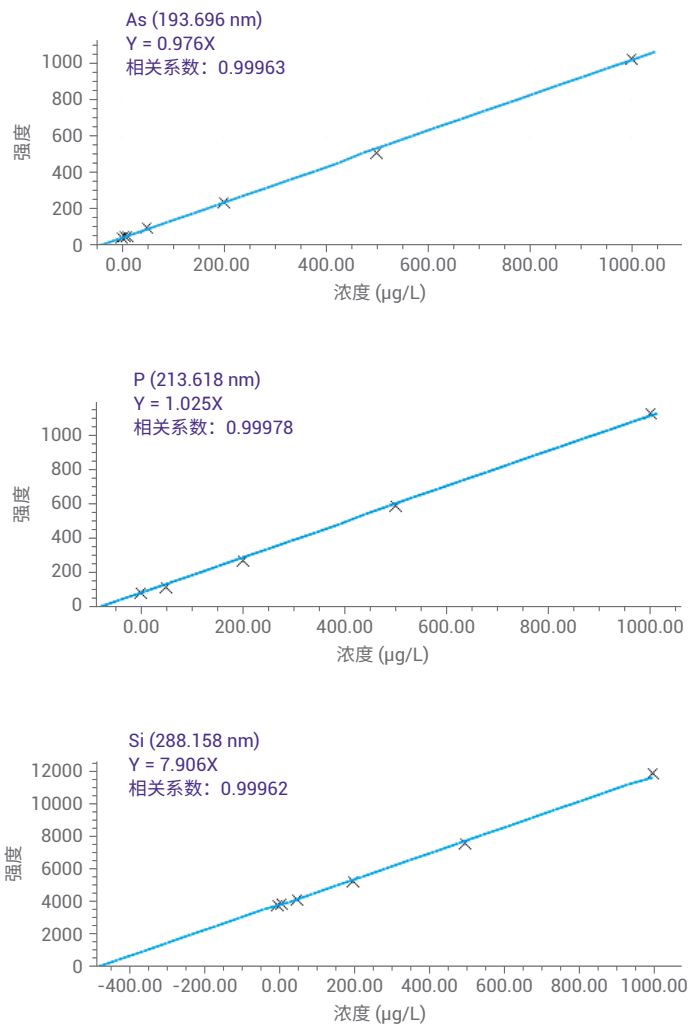


图 1. As、P、Si 标准曲线 (0、0.01、0.05、0.2、0.5 和 1 mg/L)

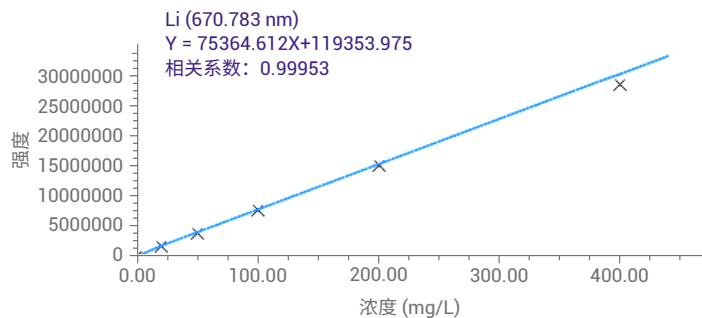
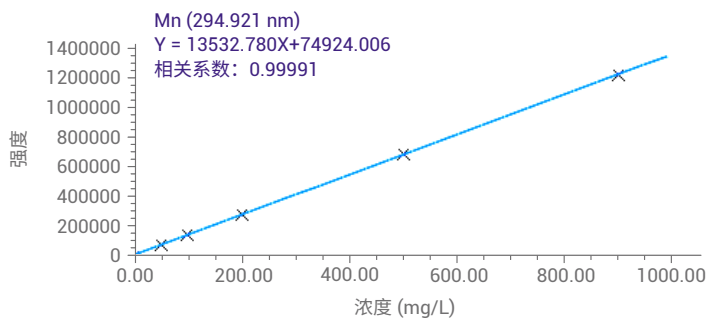
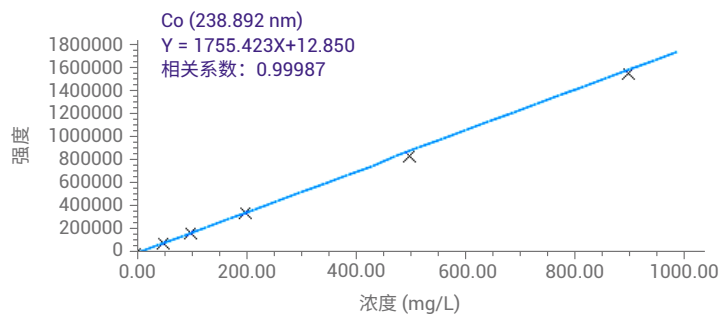
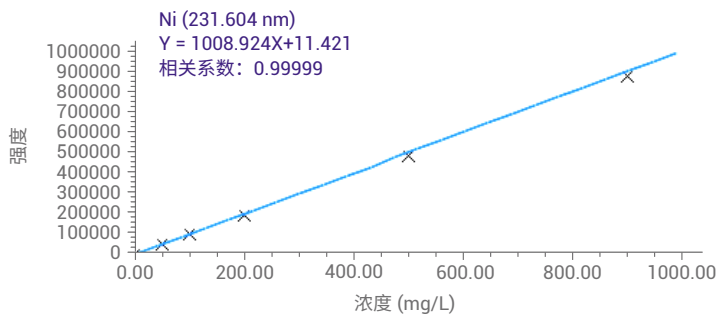


图 2. 主量元素标准曲线 (Ni、Co、Mn 为 50、100、200、500、900 mg/L; Li 为 20、50、100、200、400 mg/L)

方法检测限

在分析过程中连续测定 11 次制备空白溶液, 由此计算方法检测限 (MDL)。各种杂质元素和主量元素的 MDL 分别如表 2 和表 3 所示。

表 2. 杂质元素方法检测限

元素	分析波长	MDL (mg/kg)	元素	分析波长	MDL (mg/kg)
Al	396.152	0.054	Mo	204.598	0.048
As	193.696	1.345	Na	589.592	0.918
Ba	493.408	0.016	P	213.618	0.553
Be	313.107	0.015	Pb	220.353	0.194
Ca	396.847	0.097	S	182.562	0.443
Cd	214.439	0.026	Si	288.158	0.381
Cr	206.158	0.199	Sr	407.771	0.024
Cu	324.754	0.032	Ti	334.941	0.106
Fe	259.940	0.21	Zn	206.200	0.193
K	766.491	0.019	Zr	343.823	0.037
Mg	279.553	0.048			

表 3. 主量元素方法检测限

元素	分析波长	MDL (mg/kg)	元素	分析波长	MDL (mg/kg)
Ni	231.604	0.893	Mn	294.921	0.143
Co	238.892	0.569	Li	670.783	1.161

样品含量和加标回收率

按照本文所述方法, 对市售镍钴锰酸锂 A 样品和 B 样品中的杂质元素含量进行测定, 并做了加标回收实验 (考虑到大部分元素的浓度限值小于 0.003%, 因此选择的加标浓度为 0.100 mg/L)。结果表明, 各种元素的加标回收率均在 90%–110% 之间, 样品中 Na、S、Si 元素含量远大于加标浓度, 加标回收测定不具参考意义, 结果如表 4 所示。样品中 4 种主量元素的测定结果, 结果如表 5 所示。

表 4. 实际样品中杂质元素的测定结果

元素	镍钴锰酸锂 A 样品		镍钴锰酸锂 B 样品	
	测定结果 (mg/kg)	加标回收率 (%)	测定结果 (mg/kg)	加标回收率 (%)
Al	17.27	96	16.98	101
As	1.01	107	1.57	99
Ba	0.24	107	0.25	108
Be	ND	107	ND	107
Ca	14.06	106	13.69	110
Cd	1.65	103	1.63	104
Cr	5.62	100	6.47	99
Cu	ND	106	ND	105
Fe	11.38	97	11.55	94
K	0.49	103	0.48	103
Mg	5.9	107	5.87	107
Mo	0.35	100	0.24	97
Na	375.21	/	380.28	/
P	8.01	99	7.58	99
Pb	27.14	98	26.47	92
S	102.49	/	98.01	/
Si	42.44	/	43.65	/
Sr	1.07	109	1.07	109
Ti	33.89	102	34.03	101
Zn	1.97	101	2.64	96
Zr	0.51	99	0.31	99

* ND: 低于检测限

表 5. 实际样品中主量元素的测定结果

元素	镍钴锰酸锂 A 样品 (mg/kg)	镍钴锰酸锂 B 样品 (mg/kg)
Ni	324958.34	317295.43
Co	103767.16	104758.85
Mn	98227.42	97940.37
Li	66795.26	66807.71

长期稳定性

镍钴锰酸锂中杂质分析的长期稳定性实验是采用镍钴锰酸锂的加标溶液进行测定，而主量元素分析的长期稳定性实验是随机抽取其中一个样品溶液进行测定。两组样品连续测试 2.5 h，结果如表 6 所示。从表中可以看出，杂质元素相对标准偏差 (RSD) 均小于 3.5%，主量元素的 RSD 均小于 1%，表明该方法具有良好的稳定性和可靠性。

表 6. 镍钴锰酸锂样品的长期稳定性数据

杂质元素	RSD (%)	杂质元素	RSD (%)	杂质元素	RSD (%)	主量元素	RSD (%)
Al	0.7	Cu	1	Pb	1.7	Ni	0.3
As	3.4	Fe	3.4	Sr	0.6	Co	0.8
Ba	0.5	K	0.5	Ti	0.8	Mn	0.5
Be	0.7	Mg	0.9	Zn	2.8	Li	0.4
Ca	0.6	Mo	1.8	Zr	1.2		
Cd	0.9	Na	0.7				
Cr	3.1	P	3.4				

结论

5110 ICP-OES 在分析镍钴锰酸锂类高锂高盐样品时表现出了很好的性能，它能快速准确完成镍钴锰酸锂中杂质元素和主量元素的测量，垂直炬管结合 CCI 冷锥的设计保证了仪器具有更好的耐受能力和长期稳定性。从主量元素的测量结果可以看出，样品为 622 型高镍三元材料。由于仪器具有较宽的线性动态范围和更好的基体耐受能力，可以减少额外的样品稀释，有效避免大倍数稀释后引起的误差。

参考文献

1. YS/T 798-2012 镍钴锰酸锂

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
5991-9506ZHCN

