

电感耦合等离子体质谱法检测镍钴锰三元素复合氢氧化物杂质元素含量

陈磊¹, 董超波^{1,2}, 崔剑锋²

(北京莱伯泰科仪器股份有限公司, 北京市 100000)

摘要: 镍钴锰三元素复合氢氧化物是制备锂离子二次电池正极材料镍钴锰酸锂的前驱体。随着电动汽车市场跨入快速成长期, 三元正极材料出现爆发式增长, 市场对三元正极材料的性能要求越来越高, 要求更高的功率密度, 对其中的杂质元素含量要求越来越低。市面上检测其杂质的方法大多数为原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)。采用电感耦合等离子体质谱法测试镍钴锰三元素复合氢氧化物杂质元素含量。测试结果表明, 该方法高灵敏度、低检出限等优势对于镍钴锰三元复合氢氧化物中杂质元素测定具有优异的效果。

关键词: ICP-MS; 镍钴锰三元素复合氢氧化物; 电感耦合等离子体质谱法; 杂质元素; 低检出限

镍钴锰三元素复合氢氧化物是制备锂离子二次电池正极材料镍钴锰酸锂的前驱体。随着电动汽车市场跨入快速成长期, 三元正极材料出现爆发式增长, 市场对三元正极材料的性能要求越来越高, 要求更高的功率密度, 对其中的杂质元素含量要求越来越低。Na、Mg、Al、Ca、Fe、Cu等杂质元素对材料的晶体结构、表面形貌和电池容量都有很大影响, 需要得到严格的控制。因此, 准确检测镍钴锰三元素复合氢氧化物中的杂质元素十分重要。

市面上检测其杂质的方法大多数为原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)。原子吸收光

谱法(AAS)一次只能检测一个元素, 分析效率差。电感耦合等离子体质谱法无法达到所需灵敏度, 并且测定样品基体复杂, 易产生多谱线干扰。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、检出限低、多元素同时检测等优势, 已广泛应用于无机元素检测。本文采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测镍钴锰三元素复合氢氧化物杂质元素含量, 方法更快捷、更高效。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

LabMS 3000 电感耦合等离子体质谱仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司),

Milli Q 型超纯水系统（美国 Millipore 公司）

1.2 试剂与材料

Ag Al As B Ba Be Cd Co Cr Cu Fe Mn
Mo Ni Pb Sb Se Sn Ti Tl V Zn (10 μ g/mL,
国家有色研究院), Ca K Mg Na
(100 μ g/mL, 国家有色研究院), Si
(100 μ g/mL, 国家有色研究院), 电子级
硝酸(上海安谱实验科技股份有限公司),
实验用水均为超纯水(电阻率 \geq 18.25
M Ω ·cm)。

1.3 实验方法

精确称取样品约 0.05g。置于 50mL
聚四氟乙烯烧杯中,加入 5ml 盐酸(1:1),
盖上表面皿,将样品置于 120 $^{\circ}$ C 电热板
上加热 30min 取下冷却,该样品溶液用于
金属杂质的检测。

校准曲线: Mg、Fe、Cu、Zn、Cd、
Pb、Al、As、Cr 标准溶液浓度为 1.0、10、
50、100、200 和 300 ng/mL; K、Na、
Ca 标准溶液浓度为 10、20、50、100、200
和 500 ng/mL; Si 标准溶液浓度为 10、20、
50、100、200 和 500 ng/mL。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数优化

开机点燃等离子体,仪器预热 20min
后,用调谐液进行参数优化,使调谐液所
含元素的灵敏度满足仪器使用要求,同时

使氧化物干扰小于 3.0%,双电荷干扰小于
3.0%。仪器参数如表 1 所示。

表 1 仪器参数

参数	设置	参数	设置
RF 功率	1260W	采样位置	水平 5.5mm
等离子体 气流 量	13.5L/min	采样 垂直 位置	4.9mm
辅助 气流 量	0.8L/min	采样 深度	5.9mm
雾化 气流 速	1.03L/min	氦气 流量	3.9mL/min

2.2 检出限

空白溶液连续测定 11 次,进行检出限
实验,以空白溶液的 3 倍标准偏差表示检
出限,各元素检出限如表 2 所示。

表 2 各元素检出限

元素	质量数	检出限 (μ g/L)
Na	23	0.858
Mg	24	0.131
Al	27	0.178
Si	28	2.623
K	39	0.740

Ca	44	4.578
Cr	52	0.013
Fe	57	0.774
Cu	63	0.008
Zn	66	0.212
As	75	0.002
Cd	111	0.010
Pb	208	0.009

2.3 加标回收率

将 2 份样品各称取 2 份，其中一份样品中加入 0.2ml 9 元素混合标注储备液 (4.1)，1.0ml K、Na、Ca 混合标准储备溶液 (4.2)，1.0ml Si 标准储备溶液 (4.3)，该溶液视为加标溶液，进行后续加标回收的计算，两份样品同时进行前处理。各元素加标回收率如表 3 所示。

表 3 各元素加标回收率

元素	质量数	样品-1	样品-2
		加标回收率%	加标回收率%
Na	23	114	112
Mg	24	90	92
Al	27	110	98
Si	28	85	86
K	39	112	115
Ca	44	83	88
Cr	52	95	96
Fe	57	113	115
Cu	63	97	99

Zn	66	98	96
As	75	97	97
Cd	111	96	98
Pb	208	92	93

2.4 基体耐受性

为了验证方法及仪器的基体耐受性，对样品进行了 8h 稳定性测试，以内标稳定性进行评估，测试结果如图 1 所示。

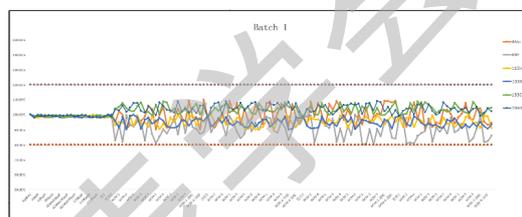


图 1 8h 内标稳定性

3 结论

相较原子吸收光谱法 (AAS) 和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)，电感耦合等离子体质谱法测定镍钴锰三元素氢氧化物中 13 种杂质含量的测定方法灵敏度高、检出限低、多元素同时检测等优势，方法检出限、准确度完全满足镍钴锰三元素氢氧化物中杂质元素的技术要求。连续 8 小时检测中获得了优异的稳定性，验证了方法的可靠性。

参考文献:

- [1] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2005.

- [2] 游小燕,郑建明,余正东.电感耦合等离子体质谱原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [3] 李冰,杨红霞.电感耦合等离子体质谱原理与应用[M].北京:地质出版社,2005.
- [4] 王小如.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [5] 冯先进.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定镍钴锰三元素氢氧化物中铅[J].中国无机分析化学,2013,12:35-37.

中国仪器仪表教学网