

高分辨率 ICP-OES PlasmaQuant PQ9000 测试锂电池正负电极中的 13 种元素

摘要： 使用 PlasmaQuant PQ9000 测试正极（主要为三元材料）中的主成分和杂质成分，以及负极（石墨粉）中杂质成分共 13 种元素。实验采用四种观测方式，根据样品元素浓度合理选择。从实验结果来看，标准曲线设计合理，样品检测效果很好。各元素线性拟合系数 $R=0.9993\sim 0.999999$ ；标点 80% 以上 $RSD < 1.5\%$ ；平行样测定值一致性好，且通过样品加标和 std3/4 回测，回收率为 90~112.7%，说明测试结果准确可靠。光学分辨率高，可有效降低杂散光，可有效减少基体干扰，测试更为便捷准确；综上，PQ9000 可以满足锂电池正极和负极中的杂质和主含量元素含量测定。



难点：

样品盐分高，含量低，基体干扰较大

基质：

1% HNO_3 、 H_2O

目的：

测试正极和负极材料中的 13 种元素含量

材料与amp;方法

测试使用高分辨率 PlasmaQuant PQ9000。TOPwave 微波消解仪。

1 试剂准备

1.1 氩气为高纯。

1.2 HCl、HNO₃: GR 沪试

1.3 多元素标液: 100mg/L (GNM-M31764), 国家有色金属 (测定杂质元素: Al、Fe、Na、Cu、Zn、Cr、Mn、Ni、Co)

1.4 单元素标液: 1000mg/L (S、Zr、Ti、Si、Mn、Ni、Co), 国家有色金属

说明: 多元素标液中的 Ni、Mn、Co 配制低浓度标曲测定负极中的杂质元素含量; 单元素标液 Ni、Mn、Co 配制高浓度标曲测定正极中的主元素含量。

2. 样品处理及标点配制

2.1 样品说明: 5 个样品,

样品种类	样品数量	样品名称	样品说明
正极	3	ZH-1、ZQC-HD1 (简称 HD1)、 ZQC-SK1 (简称 SK1)	主要为三元材料及一些导电物质 (可能为石墨粉) 的混合物, 黑色粉末状, 约 0.7g。
负极	2	ZQC-HD2 (简称 HD2)、ZQC-SK2 (简称 SK2)	基本由石墨粉组成, 黑色粉末状, 约 0.8g。

2.2 样品处理:

正极材料: 准确称取 0.1g 样品 (精确到 0.01mg) 于四氟烧杯中, 加入 6mLHCl, 2mLHNO₃, 加热板 100℃ 加盖消解 2h, 开盖 140℃ 蒸发至剩余 0.1-1mL, 加入 5mL 超纯水, 边加热变摇晃, 使烧杯内附着样品脱离杯壁, 加热 5min 后, 转移定容至 50mL。此时样品溶液中依然有黑色颗粒不溶物, 怀疑是三元材料中加入了导电剂 (可能是石墨粉) 的缘故; 同时做平行样品和空白, 静置 2h, 取上清液进行测试。

负极材料: 参考《GBT24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料标准》, 采用微波浸提法处理样品。准确称取 0.2g 样品 (精确到 0.01mg) 于消解罐中, 加入 9mLHCl, 3mLHNO₃, 消解温度设为 120℃、180℃、200℃, 时间设置为 10min、20min、20min, 消解完成后, 将样品转移至四氟烧杯中 (转移过程中有部分碳粉残留在罐壁), 开盖 140℃ 蒸发至剩余 0.1-1mL, 加入 5mL 超纯水, 边加热变摇晃, 尽量使烧杯内附着样品脱离杯壁, 加热 5min 后, 转移定容至 50mL。此时样品溶液中依然有黑色碳粉; 同时做平行样品和空白, 静置 2h, 取上清液进行测试。

样品前处理说明：开始以为正极样品就是三元材料，通常使用王水即可消解，但是实际消解后，发现 3 个正极样品均出现颗粒状黑色不溶物，后又尝试加入双氧水、高氯酸、硫酸等试剂均无法将黑色不溶物消解，最后又尝试使用微波王水消解，依然有黑色颗粒不溶物。经查阅资料、且与客户沟通，此正极应是由三元材料为主体，参杂了一些导电材料（可能是石墨粉），最终采用王水消解后取上清液测试。2.3 标点配制：

标液分组	元素	标液	稀释液	备注
A 系列	S、Si	单元素标液	超纯水	无
B 系列	Na	单元素标液	超纯水	无
C 系列	Al、Fe、Na、Cu、Zn、Cr、Mn、Ni、Co	多元素标液	1% HNO ₃	Mn、Ni、Co 低浓度标曲
D 系列	Zr、Ti、Mn、Ni、Co	单元素标液	1% HNO ₃	Mn、Ni、Co 高浓度标曲

2.4 样品稀释倍数汇总

根据样品半定量浓度，稀释液与标液使用稀释液匹配。将样品稀释如下倍数：

测试元素	ZH-1、HD-1、SK-1	HD-2、SK-2
Mn、Ni、Co	10 倍	未稀释
Na、Al、Ti、Zr、S、Fe、Si	未稀释	未稀释
Cu	-----	HD-2 未稀释，SK-2 稀释 10 倍

注：符号“-----”代表未要求检测。

3 仪器设置及方法参数

名称	参数
观测方式	轴向、侧向、轴向扩展、侧向扩展
功率	1200W
等离子体气流量	12 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
雾化气流量	0.5 L/min
雾化器、雾化室	玻璃同心雾化器，1mL/min； 玻璃旋流雾化室 50mL
中心管	石英、内径 2mm
进样泵速	0.8mL/min
背景扣除	静态/动态扣背景
积分时间	1~3s
测定次数	2 次

4. 实验结果

4.1 原样品测试结果汇总

序 列	元素和波长	负极				正极					
		HD2-1 样品 mg/kg	HD2-2 样品 mg/kg	SK2-1 样品 mg/kg	SK2-2 样品 mg/kg	SK1-1 样品 mg/kg	SK1-2 样品 mg/kg	HD-1 样品 mg/kg	HD-2 样品 mg/kg	ZH-1 样 品 mg/kg	ZH-2 样 品 mg/kg
1	Co228.615	7.15	6.925	4.125	4.225	6.06%	6.12%	6.01%	6.03%	15.20%	14.79%
	Co237.863	7.475	7.15	3.95	3.925	6.07%	6.14%	6.13%	5.98%	15.16%	15.84%
2	Fe259.940	11.2	13.4	5.25	5	27.25	27.6	17.9	17.65	30.35	33.85
3	Mn257.610	3.275	3.25	2.9	2.55	2.35%	2.36%	2.36%	2.32%	12.35%	12.62%
	Mn259.372	3.375	3.325	2.775	2.55	2.34%	2.39%	2.35%	2.31%	12.19%	12.42%
4	Ni221.648	43.98	46.73	21.10	23.15	40.04%	40.33%	41.36%	41.44%	15.02%	15.41%
5	Cr267.716	0.525	0.6	4.775	5	/	/	/	/	/	/
	Cr205.552	0.45	0.525	4.8	5.15	/	/	/	/	/	/
6	Cu324.754	698.5	701.25	9610	9852.5	/	/	/	/	/	/
7	Zn213.856	0.45	0.4	5.6	4.475	/	/	/	/	/	/
8	Si212.412	N/A	N/A	19.98	15.13	/	/	/	/	/	/
9	Na589.592	629.9	608.6	547.6	582.6	/	/	/	/	/	/
10	Al396.152	/	/	/	/	873.25	1135.25	569.75	766.25	1214.75	1328.3
	Al308.215	/	/	/	/	866.8	1136.8	567.3	768.3	1208.3	1346.8
11	S180.672	/	/	/	/	785	797.5	1130	1019	1438	1731.5
	S181.975	/	/	/	/	783	750	1068	1006.5	1713	1981
12	Ti334.941	/	/	/	/	1.25	1.0	0.8	0.8	1.05	0.85
13	Zr339.198	/	/	/	/	365.1	2.05	176.4	12.1	963.05	1121.6

注：(1) 符号“/”代表未要求检测。

(2) N/A 为小于检出限。

(3) 正极测试结果中，Mn、Ni、Co 单位为%，其他为 mg/kg。

4.2 样品测定值汇总

4.2.2 样品测试具体信息汇总（稀释后样品测定值）

序 列	元素和波长	负极				正极					
		HD-2		SK2		ZH1		HD1		SK1	
		测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L	测试值 mg/L
1	Co228.615	0.0286	0.0277	0.0165	0.0169	12.11	12.23	12.01	12.06	30.39	29.58
	Co237.863	0.0299	0.0286	0.0158	0.0157	12.15	12.29	12.27	11.97	30.33	31.68
2	Fe259.940	0.0448	0.0536	0.021	0.02	0.0545	0.0552	0.0358	0.0353	0.0607	0.0677
3	Mn257.61	0.0131	0.013	0.0116	0.0102	4.69	4.72	4.72	4.64	24.71	25.24
	Mn259.372	0.0135	0.0133	0.0111	0.0102	4.68	4.77	4.70	4.63	24.38	24.85
4	Ni221.648	0.1759	0.1869	0.0844	0.0926	80.08	80.65	82.71	82.87	30.04	30.81
5	Cr267.716	0.0021	0.0024	0.0191	0.02	/	/	/	/	/	/
	Cr205.552	0.0018	0.0021	0.0192	0.0206	/	/	/	/	/	/
6	Cu324.754	2.794	2.805	3.844	3.941	/	/	/	/	/	/
7	Zn206.200	0.0018	0.0016	0.0224	0.0179	/	/	/	/	/	/
8	Si251.611	-0.015	-0.0154	0.0799	0.0605	/	/	/	/	/	/
9	Na589.592	2.5195	2.4345	2.1905	2.3305	/	/	/	/	/	/
10	Al396.152	/	/	/	/	1.7465	2.2705	1.1395	1.5325	2.4295	2.6565
	Al308.215	/	/	/	/	1.7336	2.2736	1.1346	1.5366	2.4166	2.6936
11	S180.672	/	/	/	/	1.57	1.595	2.26	2.038	2.876	3.463
	S181.975	/	/	/	/	1.566	1.5	2.136	2.013	3.426	3.962
12	Ti334.941	/	/	/	/	0.0025	0.002	0.0016	0.0016	0.0021	0.0017
13	Zr339.198	/	/	/	/	0.7302	0.0041	0.3528	0.0242	1.9261	2.2431

4.3 标准曲线和标点回收率汇总

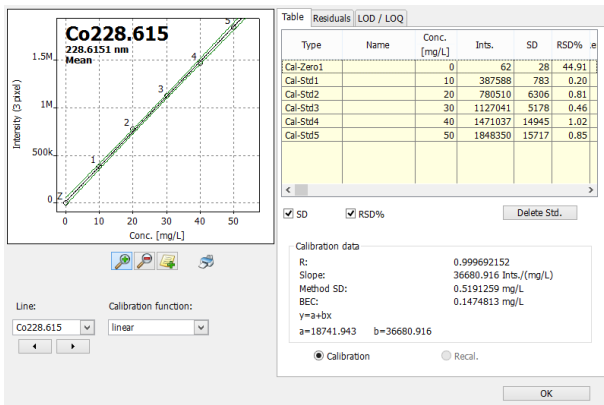
序 号	波长	标曲浓度范围 mg/L	标曲拟合 R	观测 方式	正极加标回收率			负极加标回收率		
					样品加标/标点 名称	加标浓度 mg/L	回收率 %	样品加标/标 点名称	加标 浓度 mg/L	回收 率%
1	Co228.615	0.001-0.5、10-50	0.999999/0.9997	轴向、径向扩展	Std3	30	98.5	SK2-2	0.2	103.5

Measuring Protocol – PlasmaQuant PQ 9000

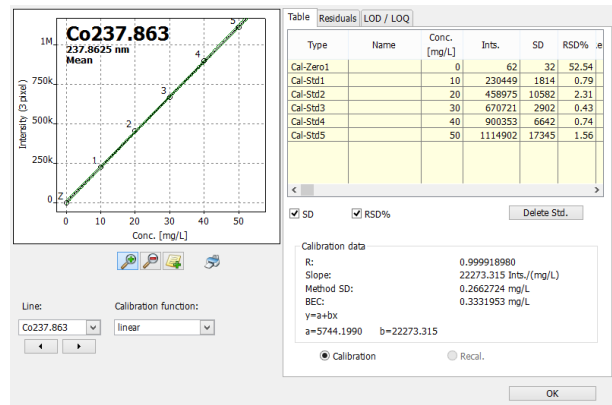
	Co237.863	0.001~0.5、10~50	0.99996/0.99992	轴向、径向扩展	Std3	30	98.6	SK2-2	0.2	101.5
2	Fe259.940	0.001~0.5	0.99997	径向	HD1-1	0.5	101.8	SK2-2	0.2	112.7
3	Mn257.61	0.001~0.5、1~10	0.99996/0.9998	轴向扩展、径向扩展	Std3	5	98.9	SK2-2	0.2	101.9
	Mn259.372	0.001~0.5、1~10	0.99998/0.9998	轴向扩展、径向扩展	Std3	5	99.5	SK2-2	0.2	102.9
4	Ni221.648	0.001~0.5、20~100	0.9998/0.9998	径向扩展	Std3	60	95.2	SK2-2	0.2	97.7
5	Cr267.716	0.001~0.5	0.99993	轴向	/	/	/	SK2-2	0.2	102.3
	Cr205.552	0.001~0.5	0.99999	轴向	/	/	/	SK2-2	0.2	103.5
6	Cu324.754	0.2~5	0.99998	径向	/	/	/	Std4	1	97.8
7	Zn206.200	0.001~0.5	0.99996	轴向	/	/	/	Std4	1	108.8
8	Si251.611	0.1~5	0.9996	轴向	/	/	/	SK2-2	0.5	105.0
9	Na589.592	0.1~5	0.9993	径向	/	/	/	HD2-2	2	106.0
10	Al396.152	0.2~5	0.99998	径向	HD1-1	0.5	107.8	/	/	/
	Al308.215	0.2~5	0.99997	径向	HD1-1	0.5	105.8	/	/	/
11	S180.672	0.1~5	0.9997	轴向	Sk1-2	2	102.95	/	/	/
	S181.975	0.1~5	0.9996	轴向	Sk1-2	2	102.15	/	/	/
12	Ti334.941	0.01~1	0.99999	轴向	ZH-1	0.2	90.15	/	/	/
13	Zr339.198	0.01~1	0.99994	轴向	ZH-1	0.2	90.0	/	/	/

注：std3 为标点 3 的回收率，std4 为标点 4 的回收率。“/”代表未要求测试。Mn、Co、Ni 正极样品使用大浓度标曲；负极样品使用小浓度标曲。

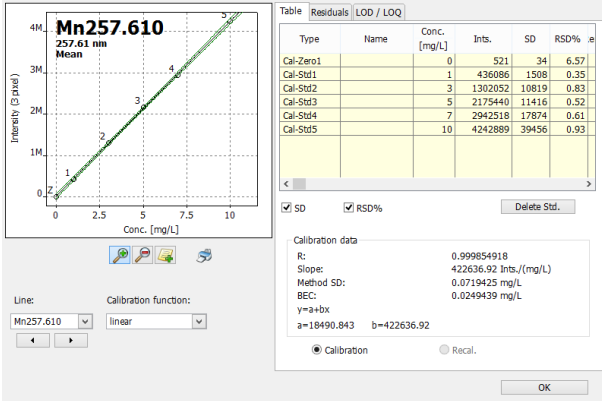
5. 标准曲线拟合图：



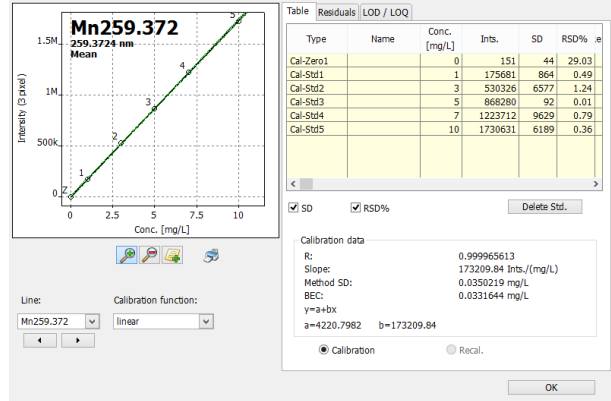
大浓度标曲



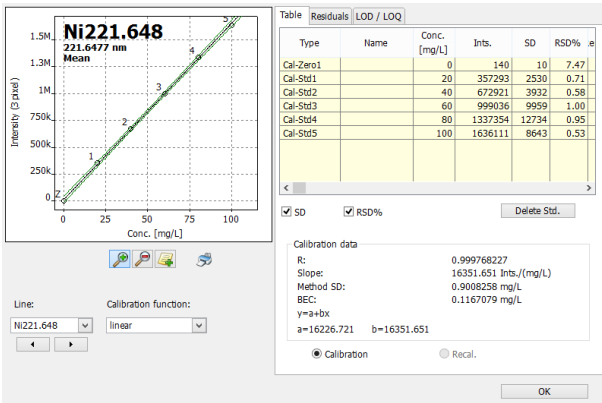
大浓度标曲



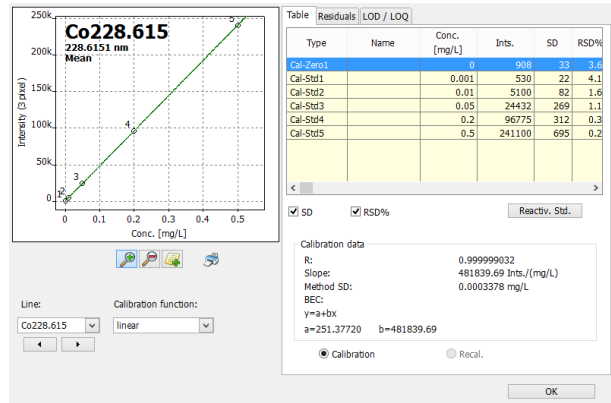
大浓度标曲



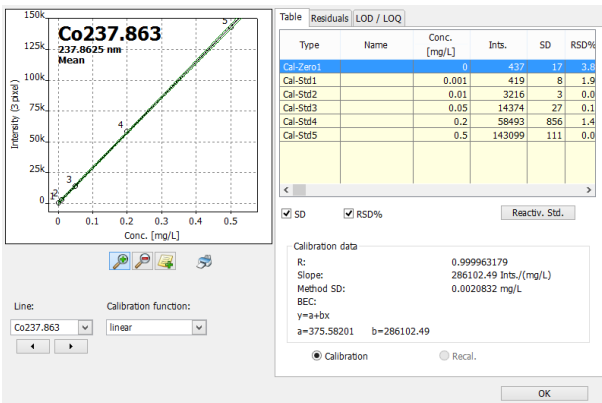
大浓度标曲



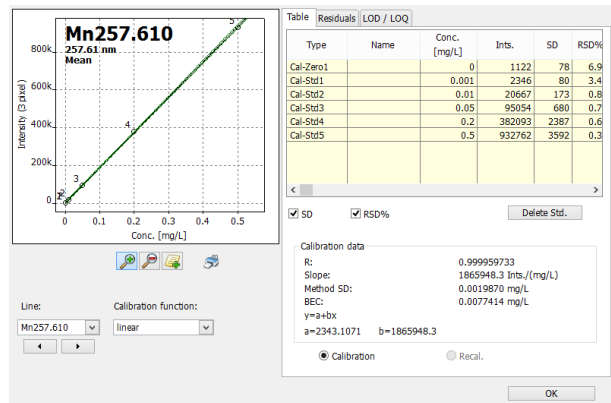
大浓度标曲



小浓度标曲

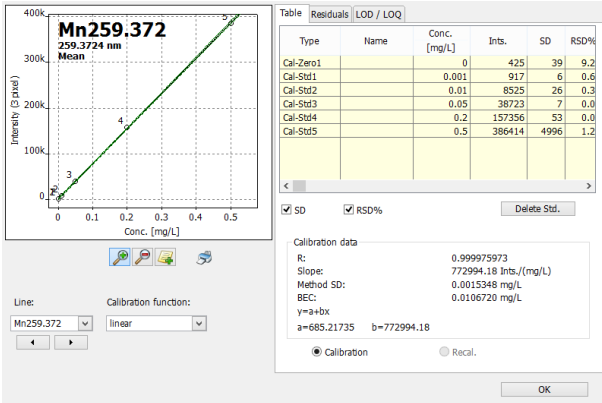


小浓度标曲

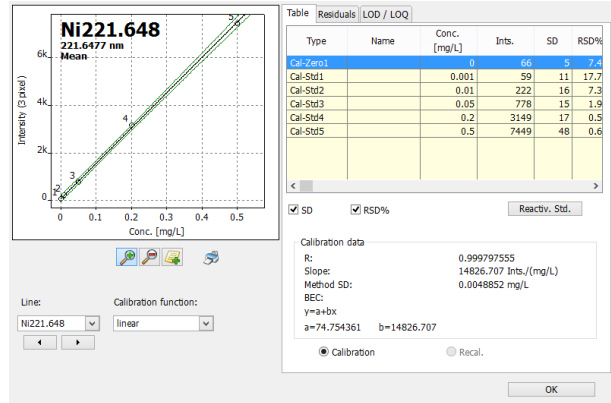


小浓度标曲

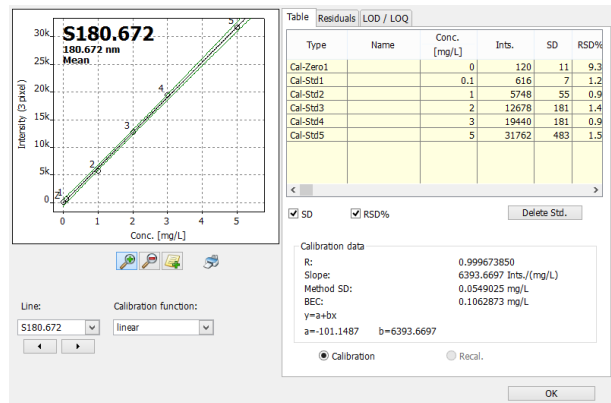
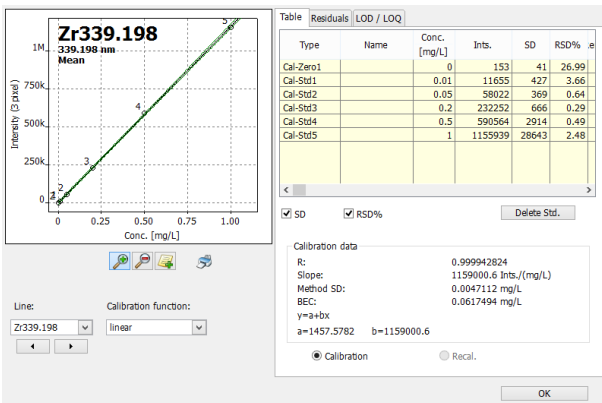
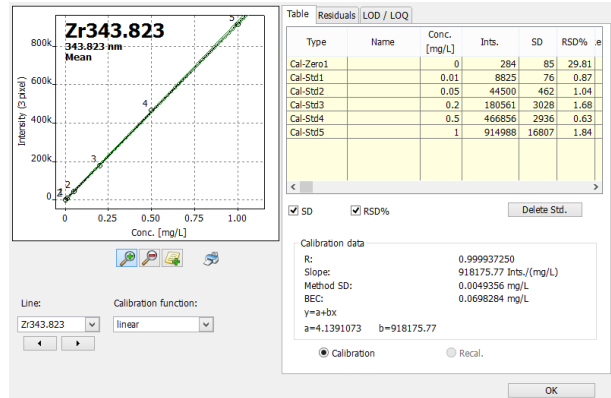
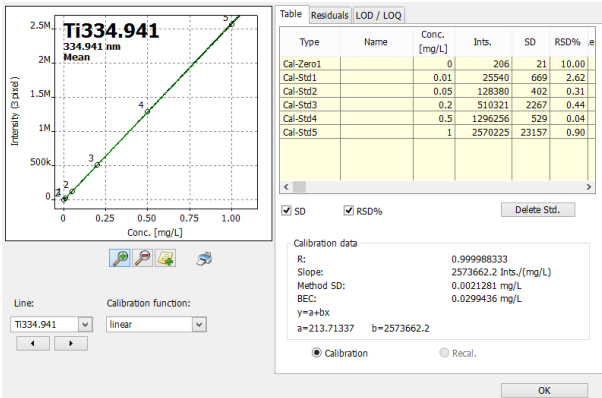
Measuring Protocol – PlasmaQuant PQ 9000



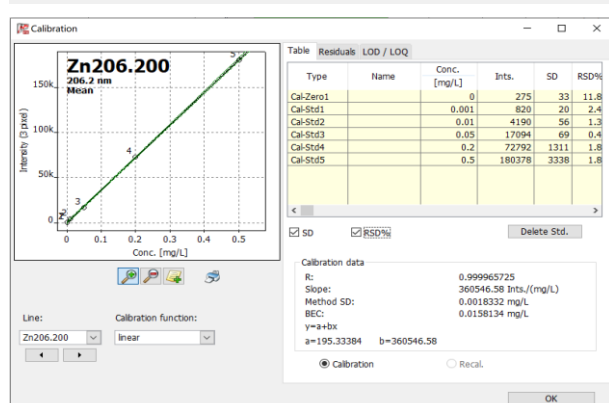
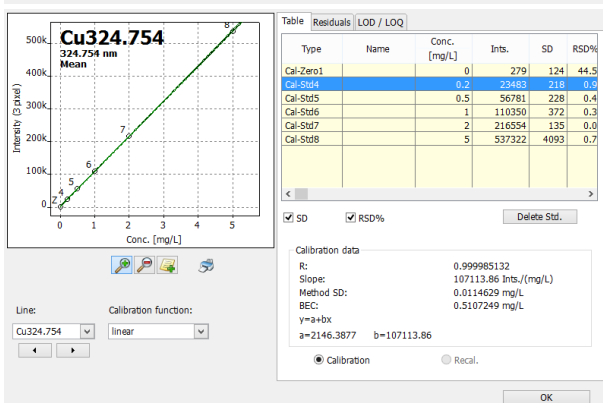
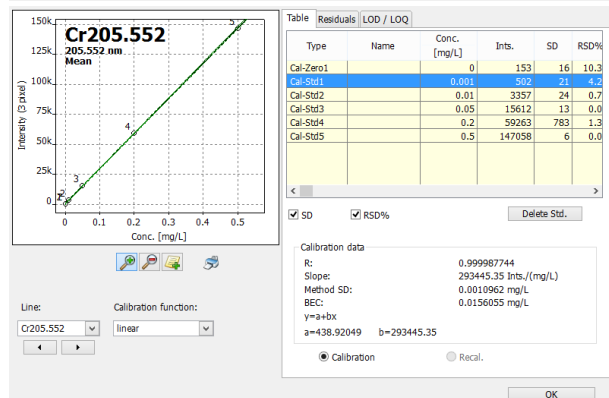
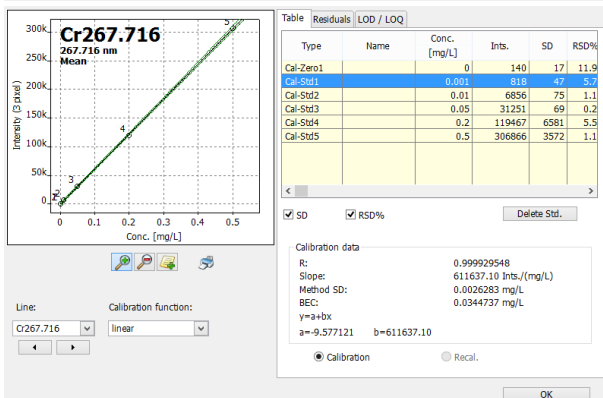
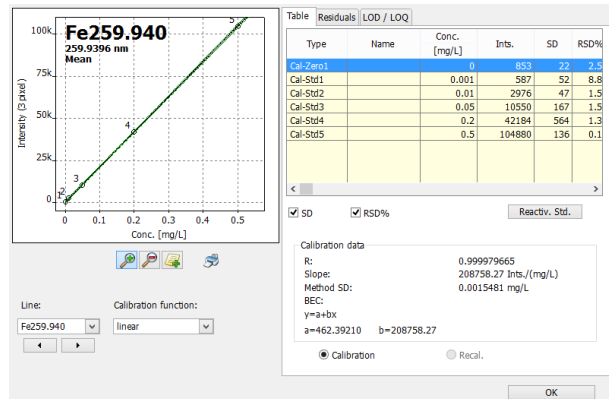
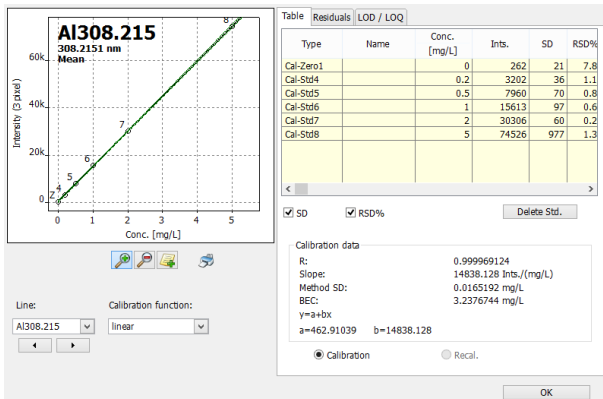
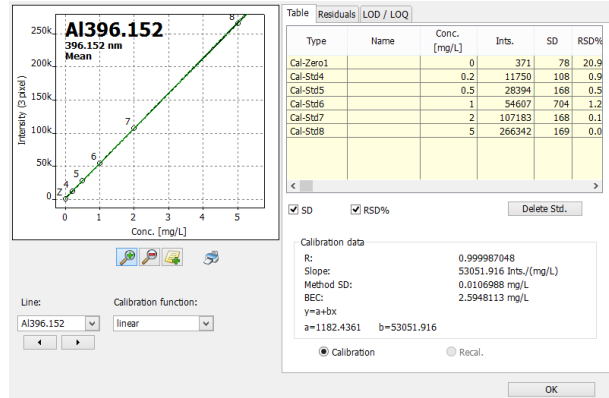
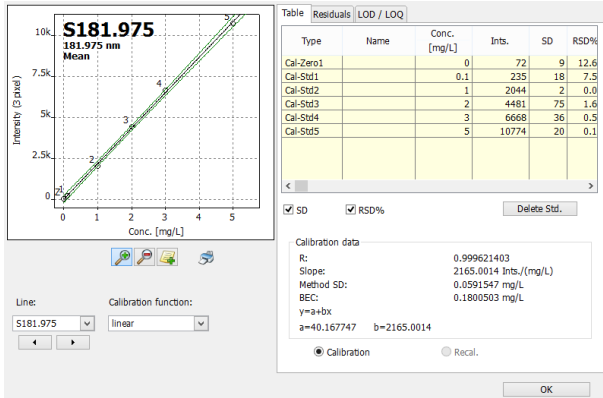
小浓度标曲

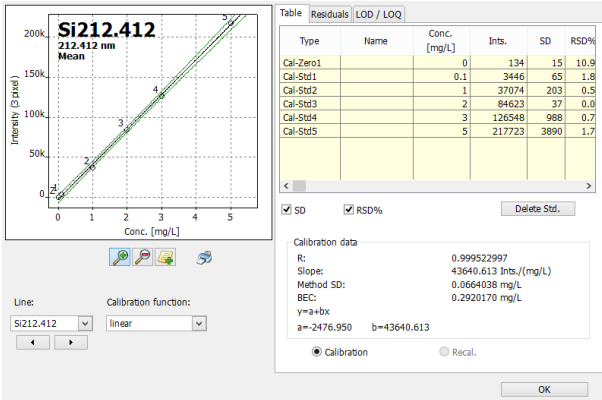
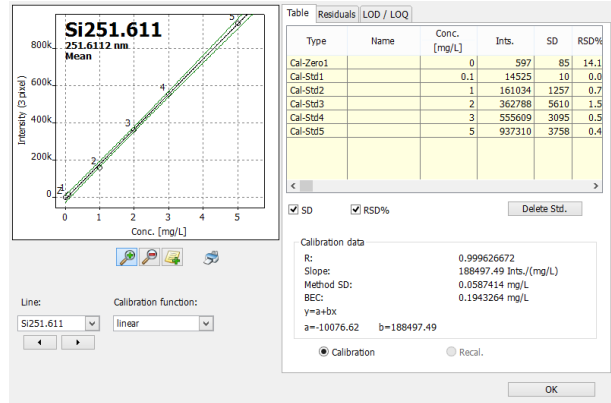
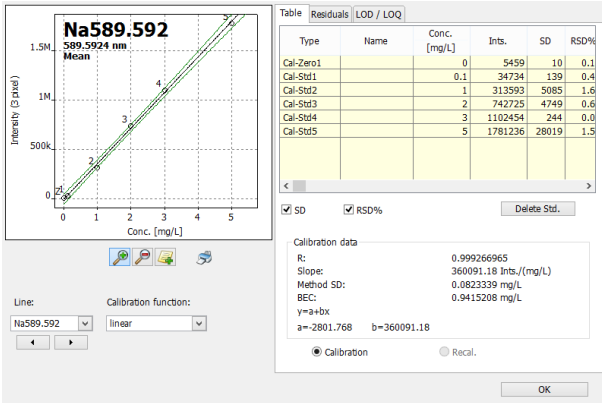


小浓度标曲



Measuring Protocol – PlasmaQuant PQ 9000



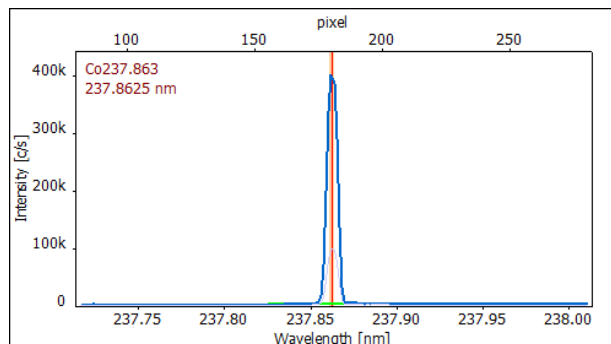
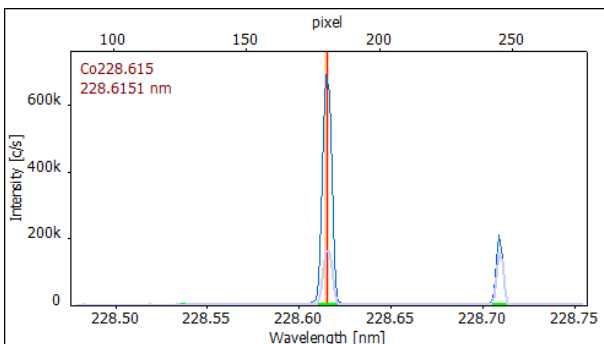


7.部分典型光谱图

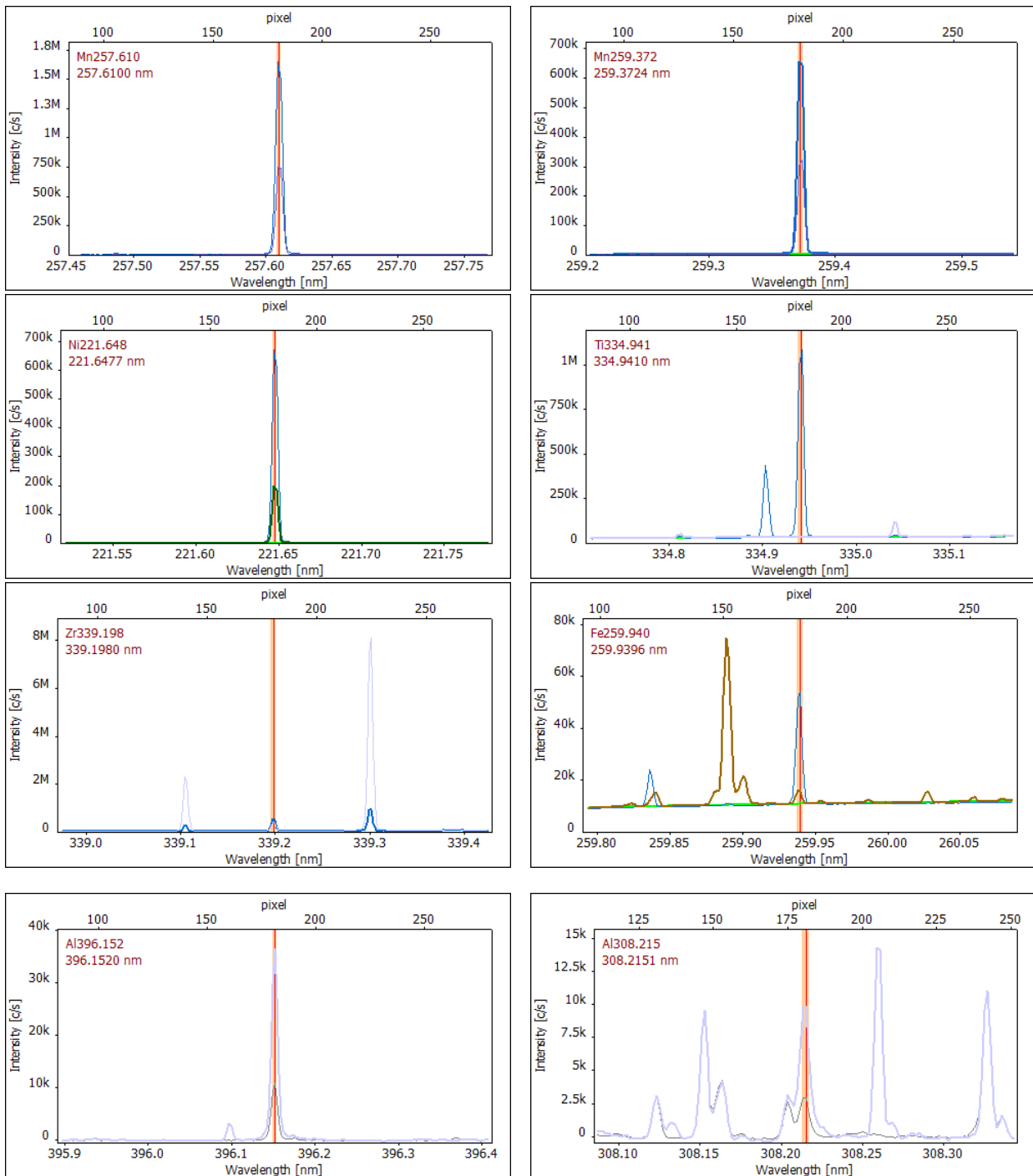
测试各元素谱图均干净、无干扰，如下：

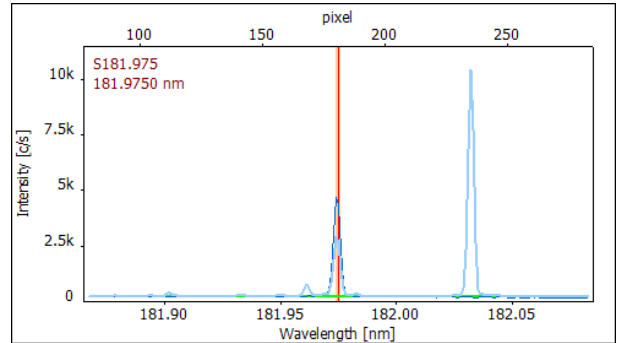
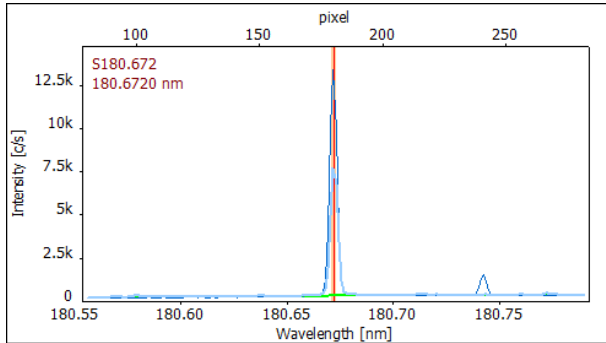
正极样品光谱：

各元素光谱：SK-1 和 STD5



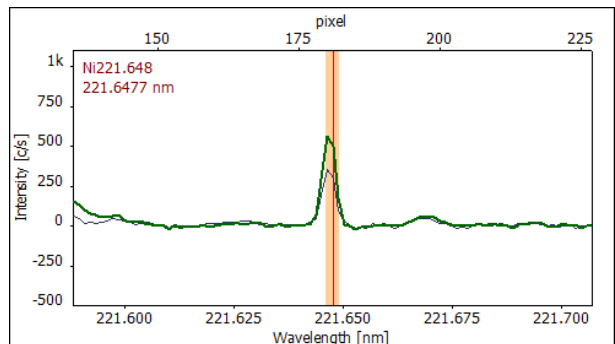
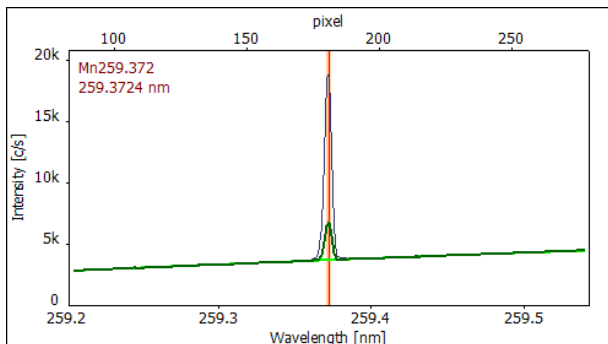
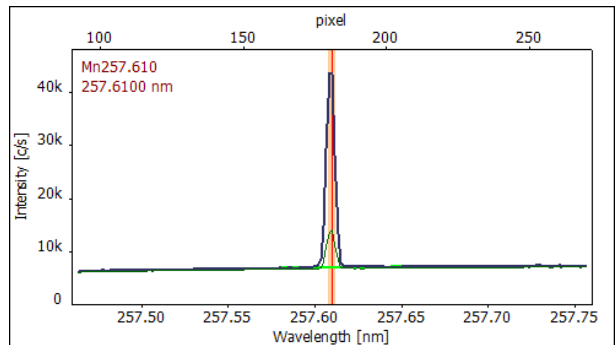
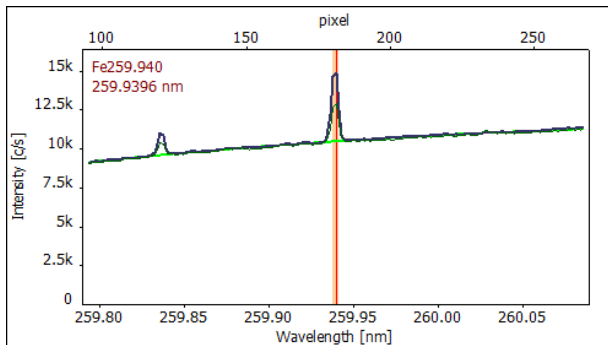
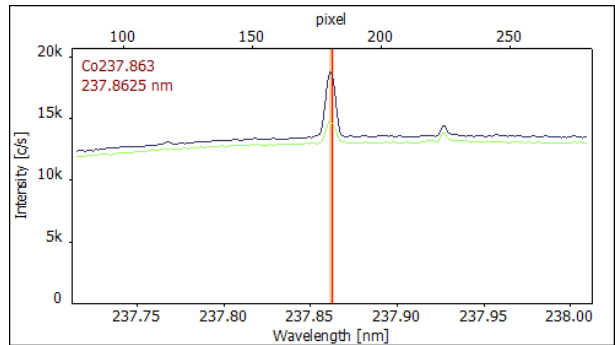
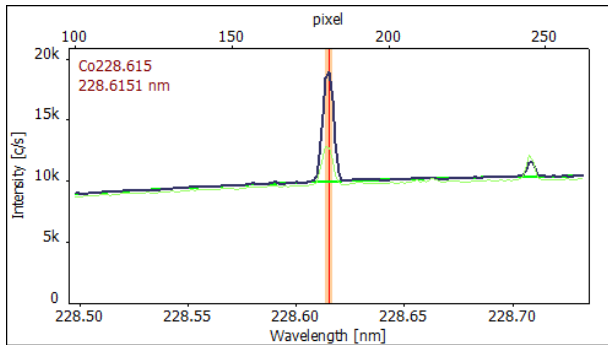
Measuring Protocol – PlasmaQuant PQ 9000

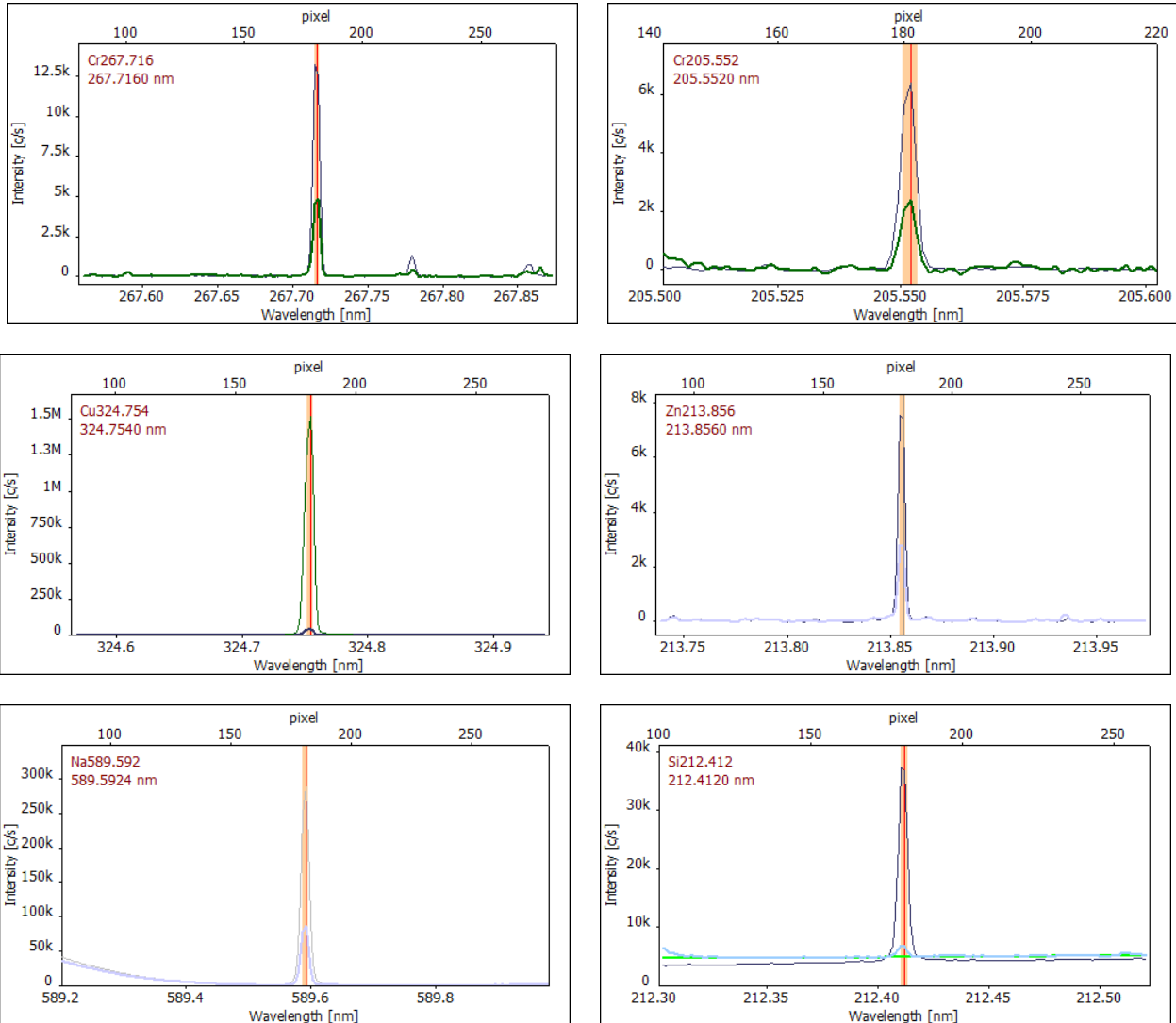




负极样品图谱:

元素光谱图: std3 和 sk2-1





8. 结果和讨论

(1) 从实验结果来看，标准曲线设计合理，样品检测效果很好。各元素线性拟合系数 $R=0.9993\sim 0.999999$ ；标点 80%以上 RSD 绝大多数 $< 1.5\%$ ；平行样测定值一致性好（除 Zr），且通过样品加标和 **std 3/4** 回测，回收率为 90~112.7%，说明测试结果准确可靠。

(2) 从实验方法上看：正极样品主含量元素浓度高，本实验采用轴向径向、径向扩散模式进行测试，有效衰减信号值，更好的避免稀释误差。而当测定正极和负极样品中的低含量杂质元素时，则可使用高灵敏度的轴向、轴向扩展观测。PQ9000 有 4 种观测模式，可根据样品元素浓度合理选择，一次进样，高低浓度、不同观测模式均可同时使用。

(3) 从样品图谱看，样品测定无光谱干扰，Co、Mn、Cr、Al、S均是使用两个特征波长进行测定，而测试结果高度一致，这是由于仪器的光学分辨率达到自然谱线宽度 3pm，使得每条元素特征波长的光谱干扰降到最低，不仅测试可灵活选择谱线，而且可有效避免由于光谱干扰造成的错误数据。

(4) 对于样品中 S 元素的测定：由于 S 元素灵敏度高、干扰少的特征谱线均在深紫外区 200nm 左右，而 PQ9000 采用量子化效率高、紫外灵敏度高的 CCD 阵列检测器，故 S 标曲范围较低，线性好，拟合系数 R 为 0.9997，灵敏度高，样品加标回收率 102.1-102.9%，测试结果准确可靠。且 PQ9000 测试深紫外区元素时，无需长时间吹扫即可测试。

(5) 对正极样品说明：由于样品本身为三元材料和导电剂的混合物，无法消解完全的导电剂（可能是石墨粉）本身含有一定质量，故最终换算成样品中元素浓度后，与纯三元材料相比，数据可能会偏低。对于样品中的 Zr 元素，正极样品测试平行性较差，但是样品加标测试回收率达到 90%，且无光谱干扰，说明仪器测试结果是准确的；所以要从样品前处理、以及样品本身均一性等方面找原因。

(6) 从软件使用上看，测试前，可查看元素特征波长的被其他元素的干扰情况，建立方法时选谱线时，便于参考；测试后，也看通过光谱界面，查到附近干扰元素，帮助发现未检测的浓度大的杂质元素；处理数据时，大部分元素可选择自动扣背景方式，更加方便快捷。

综上，说明 PQ9000 完全可满足锂电池中正极和负极中杂质元素或主元素的测定需求。

耶拿上海 实验室 2019 年 11 月