

作者

Ruth Merrifield  
PerkinElmer Inc.  
加拿大安大略省 Woodbridge

## 使用 NexION 5000 ICP-MS 测定锂材料中的杂质

### 简介

锂（Li）在日常生活中发挥着重要作用，几乎在现代生活的各个方面都能看到它的身影。锂的最常见用途之一是用于电池。锂电池可用于手机、电脑、电动汽车和其他所有便携式电子设备。数十年来，消费者一直期待更长的电池寿命和更快的充电能力，而锂电池技术的进步正是这一需求的反映。此外，电气化、可再生能源和电动汽车的采用等全球趋势催生了对具有更高质控（QC）要求的锂基材料的需求。

为了满足对更高容量电池的需求，目前的电池生产技术必须改进，需要更好地控制所用的原材料及其物理特性。例如，锂盐通常从盐水（一种高度浓缩的氯化钠溶液）中提炼。在提取过程中，必须从最终产品中去除钠，因为过多的钠会导致电池终端产品过热。因此，能够检测出锂电池材料中存在的杂质对制造商和供应商至关重要，以确保最终的电池性能不受影响。

目前，大多数锂盐化合物的纯度是使用 ICP-OES 进行分析的，但由于 ICP-OES 灵敏度的限制，只能对少数元素进行测量。由于该行业需要性能更好、寿命更长的电池，因此需要更高纯度的原材料。尽管目前对电池生产中锂盐纯度的要求还没有行业标准，但在短短几年时间里，许多制造商对纯度的要求已经从 99% 提高到 99.9%。这一趋势预计将在未来继续下去，随着锂电池需求的不断增长，高等级电池制造商需要在未来几年内将纯度进一步提高至 99.95-99.99%。对纯度要求的快速提高将改变对原材料的分析，我们需要分析更多的元素，并能够准确测量较低的元素水平。为了满足这些要求，杂质分析仪必须从 ICP-OES 更换为 ICP-MS 或多重四极杆 ICP-MS。

本应用文章将描述如何使用 PerkinElmer 的 NexION® 5000 多重四极杆 ICP-MS 对四种锂盐进行分析。

## 实验

### 样品和样品制备

共分析了四种锂盐：98% LiOH、99.95% LiOH、99% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 99.998% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（美国宾夕法尼亚州拉德诺市 VWR International）— 见表 1。

表 1：被分析的锂盐。

样品	纯度百分比
LiOH	98
	99.95
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99
	99.998

每种盐各称取 250 mg，并与 50 mL 的 1% 硝酸(v/v) 混合，进行样品制备。样品脱气一小时，然后用 1% 硝酸稀释 100 倍进行分析。每个样品均一式三份制备，以评估稳定性和重现性。应注意在处理样品时保持接地并事先向导电材料放电，以尽量减少静电荷。所有测量均根据外部校准曲线进行，标准液使用 1% 硝酸制备。

### 仪器条件

使用 NexION 5000 多重四极杆 ICP-MS 进行分析。本研究使用了 NexION 5000 的以下功能：

- 通用池技术<sup>1</sup>，可提供反应、碰撞和标准模式；
- 全基体进样系统（AMS）在线氦气稀释系统<sup>2</sup>；
- 电子稀释（EDR），NexION 通用池的一项独特功能，可对目标元素进行电子稀释，而不增加分析时间或影响其他元素的灵敏度；
- OmniRing 技术，第二代三锥接口（TCI）的一部分，经过优化以提高灵敏度，并为 MS/MS 和质量转移操作模式提供最低的 BEC。

NexION 5000 ICP-MS 配置了一个高通量系统（HTS）。该阀-定量环系统可最大程度地减少样品提升率和洗脱时间，相连的 S23 自动进样器可自动引入样品。表 2 列出了 NexION 5000 ICP-MS 和 HTS 系统的条件，表 3 列出了每种元素的操作模式。

表 2：NexION 5000 ICP-MS 仪器的条件。

	参数	值
NexION 5000 ICP-MS	等离子气体流速	16 L/min
	辅助气流速	1.2 L/min
	射频功率	1600 W
	雾化器	PFA
	雾化气流速	0.84 L/min
	AMS 气流速	0.2 L/min
	雾化室	SilQ 旋流雾室
	中心管/炬管	一体式 SilQ 炬管，带 2 mm 中心管
	泵管 – 溶液	绿色/橙色
	泵管 – 内标	橙色/蓝色
高通量系统	锥体	铂（采样锥和截取锥），在聚焦模式下使用带有 OmniRing 的超级截取锥
	分析模式	标准、反应、MS/MS、质量转移
	定量环尺寸	2 mL
	定量环填充时间	8 s
	冲洗时间	15 s
	溶液流速	0.164 mL/min

表 3: 元素、分析质量和操作模式。

分析物	扫描类型	池模式	Q1 (amu)	Q3 (amu)
Li	MS/MS	标准	6	6
B	MS/MS	标准	11	11
Na	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	23	23
Mg	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	24	24
Al	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	27	27
Si	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	28	28
P	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	31	47
S	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	32	48
K	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	39	39
Ca	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	40	40
Sc	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	45	61
Ti	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	48	64
V	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	51	51
Cr	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	52	52
Mn	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	55	55
Fe	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	56	56
Co	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	59	59
Ni	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	60	60
Cu	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	63	63
Zn	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	66	66
As	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	75	91
Se	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	80	96
Rb	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	85	85
Sr	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	88	88
Y	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	89	105
Zr	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	90	106
Mo	MS/MS	标准	95	95
Ag	MS/MS	标准	107	107
Cd	MS/MS	标准	111	111
Sn	MS/MS	标准	118	118
Sb	MS/MS	标准	121	121
Cs	MS/MS	标准	133	133
Ba	MS/MS	标准	137	137
La	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	139	155
Ce	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	140	156
Pr	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	141	157
Nd	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	146	162
Sm	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	147	163
Eu	MS/MS	标准	153	153
Gd	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	157	173
Tb	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	159	175
Dy	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	163	179
Ho	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	165	181

分析物	扫描类型	池模式	Q1 (amu)	Q3 (amu)
Er	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	166	182
Tm	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	169	185
Yb	MS/MS	反应 NH <sub>3</sub>	174	174
Lu	质量转移	反应 O <sub>2</sub>	175	191
Au	MS/MS	标准	197	197
Pb	MS/MS	标准	208	208
Bi	MS/MS	标准	209	209
U	MS/MS	标准	238	238

## 结果和讨论

正如本研究所示，在分析高纯度物质的过程中，我们可能需要同时测量主量/基质元素和杂质。但目前在主量和次要元素的测量方面存在着分析上的挑战，我们必须加以克服。

分析溶液中的主量元素（在本研究中是 Li）可能是一个挑战。由于与微量元素相比，主量元素的浓度非常高，不稀释就进行分析会造成检测器饱和或重负荷。这可能需要在大多数系统中以两种不同的浓度对样品进行两次分析：一次是分析微量元素，另一次是分析主要成分。但在 NexION ICP-MS 仪器中，可使用 RPa（拒绝参数 a）在通用池中对用户选择的质量的信号进行选择性地衰减。使用 RPa 不需要额外的分析时间。RPa 可应用于单一质量，而不影响方法中的其他质量，也无需额外的内标。在本研究中，针对 <sup>6</sup>Li 和 <sup>7</sup>Li 对 RPa 进行了优化，分别为 0.015 和 0.1，以确保所有标准液和样品中的所有分析物都在检测器的同一阶段进行测量。

表 4 显示了三种不同的碳酸锂样品制备液中锂的结果。三个样品的平均 <sup>6</sup>Li 和 <sup>7</sup>Li 结果都在 0.1% 以内，证实了该方法的准确度。但应注意，0.1% 的差异相当于 250 mg 样品中的 1 mg 锂。

表 4: 三种不同的碳酸锂 (99.998%) 制备液的分析结果。

样品编号	<sup>6</sup> Li 碳酸锂 (%)	<sup>7</sup> Li 碳酸锂 (%)
1	19.00	18.64
2	18.31	18.88
3	18.53	18.61
平均值	18.61	18.71
STD	0.35	0.15
RSD	1.89	0.80

因此，正如本研究所示，为了获得准确且可再现的结果，在称量样品时必须非常小心，以尽量减少样品称量和转移过程中的静电。

确定了锂分析的准确度后，下面将讨论四个不同样品中的杂质测量。一直以来，该行业只要求锂盐的纯度达到 99% 左右，杂质含量用 ICP-OES 测量，所需的元素分析仅限于少数元素：Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb 和 Zn。但该行业的纯度要求正在发生变化，电池制造商更青睐纯度为 99.9-99.95% 的化合物和更全面的元素分析。

表 5（第 5-6 页）显示了四种不同锂盐中的杂质浓度。总的杂质含量和相应的杂质浓度见表末。低级别 LiOH 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 样品都被认为在限值以内。但我们发现 99.995% LiOH 化合物的纯度为 99.992%，99.998% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 化合物的纯度为 99.995%，在这种情况下，这两种化合物都不能通过质控检查。然而，假设只考虑此前提到的盐类中通常被分析的元素，则这两个样品的纯度分别为 99.998% 和 99.999%，被认为在限值以内。

在测量锂化合物中的杂质时，钠 (Na) 和硫 (S) 的测量具有挑战性，但可以使用 NexION 5000 ICP-MS 来克服这项挑战。准确测量 Na 至关重要，因为它的存在会导致电池寿命缩短和爆炸事件。由于大多数锂化合物来自于盐水，它们的 Na 含量非常高，必须去除或大大降低其 Na 含量，以使电池生产可行。当使用 ICP-MS 分析锂基质中的微量 Na 时，面临的挑战是氧化锂 (LiO，出现在 Na 的相同质量上：m/z 23) 的干扰。由于 Na 是单一同位素元素，所以没有可以使用的替代质量。

有两种方法可以去除  $\text{LiO}^+$  对  $\text{Na}$  的干扰：

1. 使用  $^6\text{Li}$  同位素的校正方程，这需要在每组样品中测量已知的  $\text{Li}$  标准液，以确保准确的校正。
2. 通过在通用池中与 100% 的氨反应来消除  $\text{LiO}^+$  的干扰。 $\text{LiO}^+$  通过电荷交换与氨反应，产生中性  $\text{LiO}$ （在质量 23 处不再可见）； $\text{Na}$  不与氨反应，保持在质量 23 处进行分析。

在本研究中，我们采用了第二种方法测定  $\text{Na}$ ，因为它更简单、更快速、更可靠。

硫是另一种难以用 ICP-MS 测量的元素，因为所有的同位素都出现在与  $\text{O}_2^+$  相同的质量处。然而， $\text{S}^+$

与  $\text{O}_2$  反应，在  $m/z$  48 处生成  $\text{SO}^+$ 。因此，通过向通用池添加  $\text{O}_2$ ， $\text{S}^+$  很容易转化为  $\text{SO}^+$ 。但是钛 ( $\text{Ti}$ ) 和钙 ( $\text{Ca}$ ) 的同位素也存在于质量 48。因为  $\text{Ti}^+$  与  $\text{O}_2$  迅速反应生成  $\text{TiO}^+$ ，它不会干扰  $\text{SO}^+$ 。但  $\text{Ca}^+$  不与  $\text{O}_2$  反应，会干扰  $\text{SO}^+$ 。

在单四极杆仪器中，校正方程被用来描述质量 48 的  $\text{Ca}$  干扰。但 NexION 5000 多重四极 ICP-MS 能够克服这个问题：将第一级四极杆 ( $\text{Q1}$ ) 设置为质量 32，只允许  $\text{O}_2^+$  和  $\text{S}^+$  进入通用池，以去除  $\text{Ca}$ 。然后硫与氧反应生成  $\text{SO}^+$ 。将第二级四极杆 ( $\text{Q3}$ ) 设置为质量 48，仅让  $\text{SO}^+$  到达检测器。使用 NexION 5000 ICP-MS 不需要校正方程，因为  $\text{Ti}$  和  $\text{Ca}$  都不能通过  $\text{Q1}$ 。

表 5: 锂盐中的杂质。

分析物	MDL	杂质 ( $\mu\text{g/g}$ )			
		$\text{LiOH 98\%}$	$\text{LiOH 99.995\%}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 99\%$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 99.998\%$
B	0.03038	< MDL	< MDL	4.0205	1.0651
Na	0.07752	524.9767	8.4421	182.8105	1.5979
Mg	0.00158	0.7179	< MDL	78.1201	< MDL
Al	0.00236	2.5975	3.6484	2.2142	2.0035
Si	0.48837	30.0055	43.3769	94.4323	< MDL
P	0.00862	< MDL	< MDL	22.2056	< MDL
S	0.03108	14.5817	9.8760	103.0854	41.5285
K	0.01264	1054.2141	6.9061	5.6879	1.3957
Ca	0.00150	16.3423	1.5160	60.8525	2.6508
Sc	0.00003	< MDL	< MDL	0.0340	< MDL
Ti	0.00039	< MDL	< MDL	0.0389	< MDL
V	0.00007	0.2013	0.6033	0.0034	0.0795
Cr	0.00028	0.0822	< MDL	< MDL	0.1482
Mn	0.00033	< MDL	0.0058	0.0139	0.0908
Fe	0.00480	4.9218	2.0979	0.9086	0.3413
Co	0.00032	0.0282	0.0155	0.0152	0.0165
Ni	0.00410	0.3795	0.2135	0.2620	0.2096
Cu	0.00057	0.0809	0.0298	0.1300	0.0481
Zn	0.00259	4.2295	< MDL	< MDL	< MDL
As	0.00026	0.0271	0.2187	36.2235	0.0022
Se	0.00076	0.0215	0.0231	0.0023	0.0316
Rb	0.00007	0.2276	0.0215	0.0211	0.0051
Sr	0.00012	0.1407	< MDL	2.1795	< MDL
Y	0.00002	< MDL	0.0002	0.0333	0.0004
Zr	0.00027	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
Mo	0.00019	0.0602	0.0092	0.0126	0.0217
Ag	0.00015	0.0039	< MDL	0.0003	0.0066
Cd	0.00025	0.0045	0.0029	0.0078	< MDL
Sn	0.00822	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL



		杂质 (µg/g)			
分析物	MDL	LiOH 98%	LiOH 99.995%	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 99%	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 99.998%
Sb	0.00071	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL
Cs	0.00004	0.0010	0.0006	0.0077	0.0004
Ba	0.00094	< MDL	< MDL	2.0767	< MDL
La	0.00002	< MDL	0.0002	0.0015	0.0070
Ce	0.00005	< MDL	< MDL	0.0301	0.0010
Pr	0.00002	< MDL	< MDL	0.0001	< MDL
Nd	0.00016	< MDL	0.0025	0.0029	< MDL
Sm	0.00009	0.0044	0.0035	0.0061	0.0028
Eu	0.00006	0.0007	< MDL	< MDL	< MDL
Gd	0.00010	< MDL	< MDL	0.0382	< MDL
Tb	0.00002	0.0018	0.0004	0.0012	0.0003
Dy	0.00008	0.0020	0.0006	0.0065	0.0005
Ho	0.00002	0.0001	< MDL	0.0018	0.0016
Er	0.00003	< MDL	< MDL	0.0034	0.0023
Tm	0.00002	< MDL	0.0003	0.0013	< MDL
Yb	0.00018	0.0019	0.0035	0.0120	0.0026
Lu	0.00002	0.0005	0.0005	0.0029	0.0004
Au	0.00062	0.0283	0.0084	0.0094	< MDL
Pb	0.00025	0.0105	0.0011	0.1738	< MDL
Bi	0.00016	0.0064	0.0087	0.0027	0.0750
U	0.00004	0.0021	0.0168	0.0007	0.0001
杂质 (µg/g)	1653.904	77.054	595.694	51.337	
杂质百分比	0.1654%	0.0077%	0.0596%	0.0051%	
纯度百分比	99.8346%	99.9923%	99.9404%	99.9949%	

图 1 显示了本研究中测量的四个化合物的杂质图。蓝色阴影代表通常在锂盐中测量的杂质，而“其他”代表本研究中测量的其他杂质。如图 1 所示，98% LiOH 和 99% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的大部分杂质是通常被测量的元素。但 99.995% LiOH 和 99.998% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

中的大部分杂质是在本研究中被测量的“其他”元素，这些元素通常不被测量。这些图表明，在评估用于生产锂离子电池的锂盐的纯度时，测量其他元素很重要。

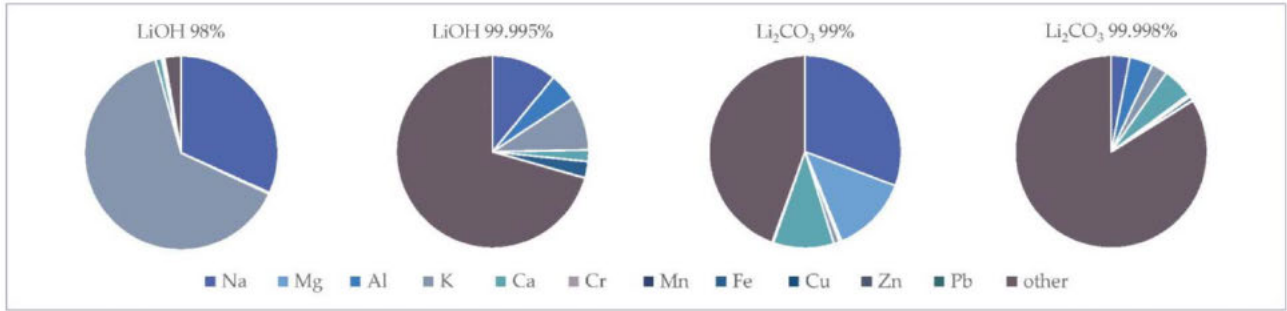


图 1: 杂质分布图。列出了目前测量的杂质，而另一部分则包括所有其他杂质。

## 结论

锂电池是当今社会的一种重要商品，随着世界各国不再使用化石燃料，人们对更长寿命和更高效电池的需求会大大增加。电池生产中使用的锂盐大部分提取自盐水，因此其杂质含量较高。这些盐的纯度会影响电池的寿命、稳定性和效率，推动了对更高纯度的原材料的需求。目前的元素分析技术将逐渐不再适用于这些更高纯度的材料。在本研究中，我们已经表明，随着锂盐纯度的提高，有必要对传统杂质元素以外的其他元素进行分析。我们的研究结果表明，大多数杂质来自于通常不被测量的元素。凭借其多重四极杆技术、四极杆通用池和其他专有功能，NexION 5000 ICP-MS 在锂盐分析方面提供了出色的检出限和干扰校正。

## 参考文献

1. NexION 5000 Multi-Quadrupole ICP Mass Spectrometer, Product Note, PerkinElmer, 2020.
2. All Matrix Solution System for NexION ICP-MS, Technical Note, PerkinElmer, 2020.
3. Bandura, D.R.; Baranov, V.I.; Tanner, S.D. "Detection of Ultratrace Phosphorus and Sulfur by Quadrupole ICPMS with Dynamic Reaction Cell", Analytical Chemistry 2002 74(7), 1497-1502.

## 使用的耗材

组件	零件号
PFA ST3 雾化器，带集成气体管道	N8152378
UHP 石英炬管，带固定式 2.0 mm 中心管	N8152428
SilQ 雾化室，带 AMS 气口	N8152539
灰色/灰色 1.30 mm 内径 Santoprene 蠕动泵管	N8152415
橙色/绿色扩口式双止点 PVC 泵管	N8145197
燃气管道 - 基体	N8152374

PerkinElmer, Inc.  
940 Winter Street  
Waltham, MA 02451 USA  
电话: (800) 762-4000 或 (+1) 203-925-4602  
[www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)



欲知我们全球办事处的完整名单，请访问 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权所有©2021, PerkinElmer, Inc.保留所有权利。PerkinElmer®是 PerkinElmer, Inc.的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。