

ICP-AES 法测定锰酸锂中锂、钾、钠、铁、钙、铜的含量

ICP-091

摘要: 本文参考行业标准 YS/T 677-2008 附录 B 对锰酸锂中锂、钾、钠、铁、钙、铜含量进行测试。实验结果表明: 各元素的相关系数 $r > 0.9998$, 加标回收率在 93.5 %~106 % 之间, RSD 小于 3 %。该方法操作简便、快速, 样品前处理简单, 可以满足锰酸锂中锂、钾、钠、铁、钙、铜规定含量及限量要求的测试。

关键词: ICP-AES 锰酸锂

锰酸锂是较有前景的锂离子正极材料之一, 相比钴酸锂等传统正极材料, 锰酸锂具有资源丰富、成本低、无污染、安全性好、倍率性能好等优点, 是理想的动力电池正极材料。锂离子电池正极材料的纯度直接影响电池的电化学性能, 因此有必要对其中所含元素进行准确

分析。目前, 锰酸锂的杂质元素测定主要采用原子吸收法, 其具有较高的灵敏度和较好的检出限, 但分析速度慢, 难以满足多种元素快速分析的要求。本文采用 ICP-AES 法测定了锰酸锂中锂、钾、钠、铁、钙、铜的含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料和玻璃材质, 用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HCl 为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

锰酸锂样品分析前在 120℃ 烘干 2 h, 并置于干燥

器中冷却至室温。准确称取 0.1255 g (精确至 0.1 mg) 锰酸锂样品于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 15 mL 盐酸 (1+1), 放低温电热板上加热溶解, 冷却后移入 100 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

1.4 仪器参数

对于含量低的元素检测, 适合采用轴向观测方式, 对于 Li、Na、K 易电离的元素, 适宜采用纵向观测, 且高频功率设置为 1.0 kW。仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	等离子气 (L/min)	辅助气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频功率 (kW)
轴向/纵向	同心	Mini	旋流	10	0.6	0.7	27.12	1.2/1.0

结果讨论

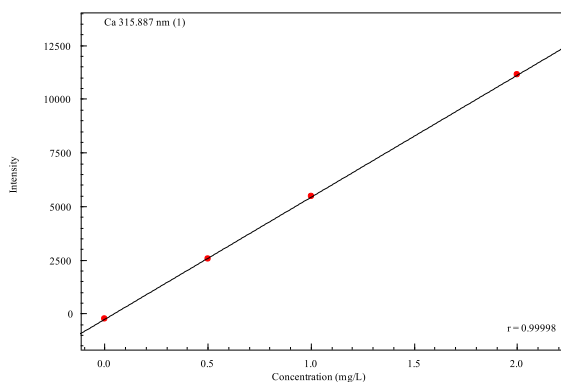
2.1 标准曲线溶液配制

用 HCl (1+1) 配制标准溶液, 酸度为 7 %, 标准曲线溶液浓度见表 2。锂、钠为第 1 组混合溶液且使用塑料容量瓶定容, 钾、铁、钙、铜为第 2 组混合标准溶液。

表 2 标准曲线溶液浓度系列

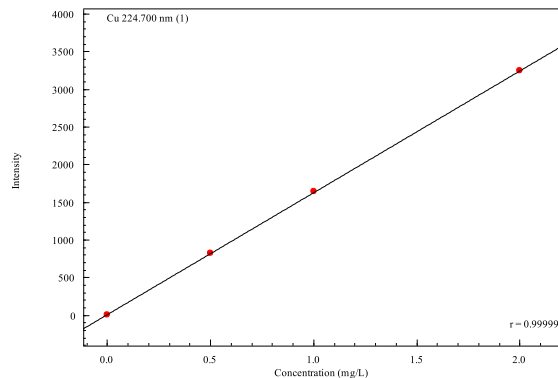
混合标准溶液编号	元素	标准曲线浓度 (µg/mL)			
混标1	锂	0	25	50	75
	钾	0	0.5	1.0	3
混标2	钠	0	10	20	40
	铁	0	0.5	1.0	2.0
	钙	0	0.5	1.0	2.0
	铜	0	0.5	1.0	2.0

2.2 部分元素标准曲线如下:



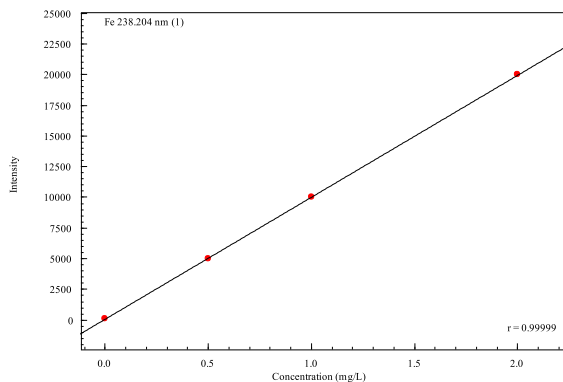
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.757444e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0407515 零截距: 无
 检出限(3σ) = 6.543919e-004 定量下限(10σ) = 0.0021813

图 1 Ca 元素的标准曲线



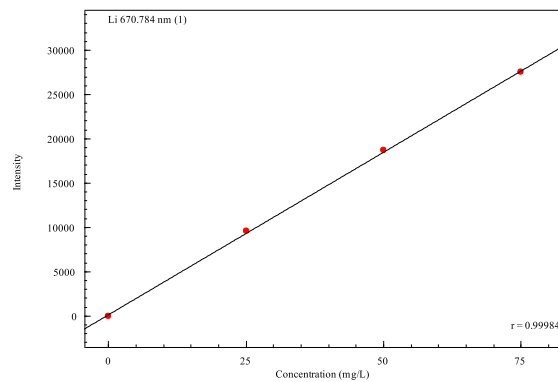
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 6.182369e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0092942 零截距: 无
 检出限(3σ) = 9.266426e-004 定量下限(10σ) = 0.0030888

图 2 Cu 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.006536e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0103117 零截距: 无
 检出限(3σ) = 5.333339e-004 定量下限(10σ) = 0.0017778

图 3 Fe 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0027279 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.5585086 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0760683 定量下限(10σ) = 0.2535609

图 4 Li 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓图

Na 589.592 Best
条件1

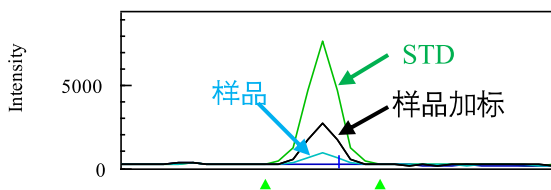


图 5 Na 元素的谱线轮廓图

K 769.896 Best
条件1

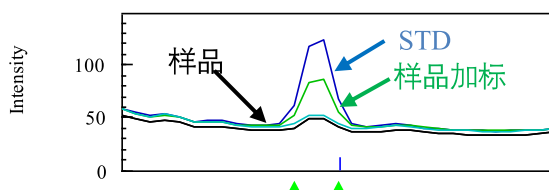


图 6 K 元素的谱线轮廓图

Cu 224.700 Best
条件1

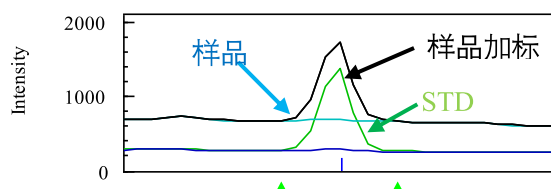


图 7 Cu 元素的谱线轮廓图

Fe 238.204 Best
条件1

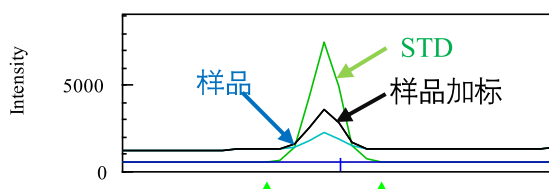


图 8 Fe 元素的谱线轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量锰酸锂中锂、钾、钠、铁、钙、铜的含量，同时对锰酸锂样品进行加标回收实验。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置 [显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 锰酸锂样品分析结果

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (%)	测定结果 (%)	加标回收率 (%)	RSD (%)
Li	670.784	纵向	6.06×10^{-3}	4.13	93.5	0.83
K	766.490	纵向	8.16×10^{-3}	ND	106.0	--
Na	589.592	纵向	2.07×10^{-3}	0.29	98.7	1.82
Fe	238.204	轴向	4.46×10^{-4}	5.18×10^{-3}	103.0	0.84
Ca	315.887	轴向	7.17×10^{-4}	1.26×10^{-2}	96.4	2.29
Cu	224.700	轴向	7.39×10^{-4}	ND	96.2	--

N.D: 未检出, 本实验方法检出限能满足YS/T 677-2008要求的元素含量检测范围。

结论

参考行业标准 YS/T 677-2008 附录 B, 采用盐酸溶解锰酸锂样品, 使用 ICPE-9000 测定了样品中的锂、钾、钠、铁、钙、铜含量。该方法样品处理简单, 环境污染较小, 测定简便快速。实验结果表明: 各元素的相关系数 $r > 0.9998$, 加标回收率在 93.5 %~106 % 之间, RSD 小于 3 %, 本实验方法检出限能满足 YS/T 677-2008 锰酸锂中锂、钾、钠、铁、钙、铜规定含量及限量要求的测试。