

TÁC GIẢ

Shuli Cheng  
PerkinElmer  
Shanghai, China

## Phân tích nguyên tố vi lượng trong Pin loại $\text{Li}_2\text{CO}_3$ bằng Avio 550 Max ICP-OES

### Giới thiệu

Với sự ứng dụng rộng rãi của pin lithium-ion, các nhà nghiên cứu hiện đang tập trung vào việc cải thiện hiệu suất và độ an toàn của chúng. Là một trong những nguyên liệu chính, chất lượng của lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) đóng một vai trò quan trọng trong các tính chất

điện hóa của pin, nơi mà thậm chí chỉ một lượng nhỏ tạp chất trong  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  cũng có thể ảnh hưởng đến đặc điểm của pin. Ví dụ, lượng natri (Na) dư thừa có thể dẫn đến quá nhiệt, làm giảm tuổi thọ pin và gây ra các sự cố cháy nổ. Bảng 1 liệt kê nồng độ tạp chất tối đa được phép trong Pin loại  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $\geq 99.9\%$ ) theo tiêu chuẩn công nghiệp Trung Quốc YS/T 546-2021 cho lithium carbonate tinh khiết cao<sup>1</sup>.

Phổ phát xạ plasma cảm ứng cao tần (ICP-OES) là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để đáp ứng các yêu cầu của YS/T 546-2021 nhờ vào khả năng phân tích đa nguyên tố, giới hạn phát hiện thấp và phân tích được mẫu có nền mẫu cao. Tuy nhiên, thách thức chính khi đo các mẫu có mức muối lithium cao là hiệu ứng nguyên tố dễ ion hóa (EIE): do Li có thế ion hóa thấp (5.39 eV), sự hiện diện của Li ở nồng độ cao ảnh hưởng đến phản ứng của các nguyên tố khác có thế ion hóa thấp (ví dụ, Kali = 4.34 eV và Natri = 5.14 eV), gây ra kết quả không chính xác. Mặc dù phép đo dọc trục thường được khuyến nghị để phân tích tạp chất vì độ nhạy cao, nhưng do hiệu ứng nền mẫu EIE lớn, nên đo dọc trục khiến việc phân tích chính xác trở nên khó khăn hơn so với đo xuyên tâm. Ngoài ra, cần phải có độ bền của thiết bị để phân tích một số lượng lớn các mẫu nền mẫu lithium.

Bài báo này sẽ trình bày một phương pháp phân tích tạp chất chính xác và đáng tin cậy trong các mẫu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  để đáp ứng các yêu cầu của YS/T 546-2021 bằng cách sử dụng Avio® 550 Max ICP-OES hoàn toàn đồng thời.

Bảng 1. Thông số  $> 99.9\%$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  theo tiêu chuẩn YS/T 546-2021

Nguyên tố	Hàm lượng tối đa (mg/kg)
Al	3
Ca	30
Cu	2
Fe	3
K	10
Mg	10
Mn	2
Na	20
Ni	2
Pb	2
Si	30
$\text{SO}_4^{2-}$	40

## Thí nghiệm

### Chuẩn bị mẫu

Một mẫu Pin loại Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> không xác định và một Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tinh khiết 99.998% (Sigma-Aldrich) đã được phân tích. Lượng 0.5 g của mỗi mẫu được cân vào một ống phá mẫu polypropylene, sau đó từ từ thêm 5 mL HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v) và nung dung dịch mẫu trong máy gia nhiệt khối (SPB, PerkinElmer) ở 120 °C trong 30 phút. Sau đó, dung dịch được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng thành 50 mL bằng nước khử ion.

### Chuẩn bị mẫu thêm chuẩn

Để giảm thiểu hiệu ứng nền mẫu, một dung dịch nền mẫu đã được chuẩn bị riêng biệt bằng cách hòa tan 2g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tinh khiết 99.998% trong 100mL HNO<sub>3</sub> 10%. Các dung dịch mẫu thêm chuẩn được chuẩn bị bằng cách thêm các chuẩn đơn và đa nguyên tố của PerkinElmer vào dung dịch nền mẫu. Nồng độ các nguyên tố trong các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn được liệt kê trong Bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng đường chuẩn của chất phân tích

Chất phân tích	Hàm lượng (mg/L)
Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn, Zr	0.05, 0.1, 1
Na, S, Si	1, 2, 5

### Thiết bị

Tất cả các phân tích được thực hiện bằng Avio 550 Max ICP-OES hoàn toàn đồng thời, với hệ thống quang học echelle độc đáo và đầu dò mảng phân đoạn tích điện kép (Segmented-array charge coupled device detector) (SCD)<sup>3</sup> cung cấp phân tích tốc độ cao và đo đồng thời tất cả các nguyên tố. Công nghệ Flat Plate™ độc quyền<sup>4</sup> mang lại plasma mạnh mẽ và cùng với Torch thẳng đứng, đảm bảo sự ổn định của phép đo đối với các mẫu nền mẫu cao. Universal Data Acquisition (UDA)<sup>5</sup> cho phép thu thập toàn bộ dữ liệu phổ cho mỗi mẫu chỉ trong một lần chạy, điều này cung cấp sự linh hoạt trong việc lựa chọn bước sóng cho tất cả các nguyên tố và đơn giản hóa việc phát triển phương pháp, một cân nhắc quan trọng cho phân tích tạp chất.

Việc phát triển phương pháp cho phân tích tạp chất được đơn giản hóa hơn với SmartQuant™, một mô-đun của phần mềm Syngistix™ dành cho ICP, cung cấp phân tích nhanh tất cả các nguyên tố có thể đo được trên Avio 550 Max ICP-OES<sup>6</sup>. SmartQuant nhanh chóng trả lời các câu hỏi "Những nguyên tố nào có trong mẫu này? Và bao nhiêu?" Được xây dựng trên UDA, SmartQuant nhanh chóng đo tất cả các nguyên tố, hiển thị quang phổ của chúng và cung cấp kết quả bán định lượng được hiển thị dưới dạng bản đồ nhiệt trên bảng tuần hoàn. Các kết quả này hướng dẫn phát triển phương pháp bằng các hiển thị những nguyên tố nào hiện diện và ở mức độ nào, do đó có thể thực hiện phân tích định lượng trên các tạp chất hiện diện.

Mặc dù Avio 550 Max ICP-OES tiêu chuẩn có khả năng quan sát theo 2 hướng, cho phép phân tích bất kỳ bước sóng nào trong phép đo xuyên tâm và/hoặc trục, độ nhạy xuất sắc của nó cho phép phân tích tất cả các nguyên tố trong phép đo xuyên tâm để giảm thiểu hiệu ứng nền mẫu EIE. Một bộ phun PEEK MiraMist và buồng phun xoáy có vách ngăn đã được sử dụng, cho phép phân tích các mẫu chứa tổng lượng chất rắn hòa tan cao (TDS) với ít pha loãng hơn. Các thông số vận hành của thiết bị và bước sóng của các nguyên tố được liệt kê trong Bảng 3 và 4.

Tất cả các phân tích được thực hiện bằng các tích hợp tự động với khoảng thời gian đọc từ 0.5-1.0 giây. Với tích hợp tự động, Avio 550 Max ICP-OES tự động quyết định thời gian đọc thích hợp nhất cho từng nguyên tố dựa trên một lần tiêm trước đó. Điều này tối ưu hóa quá trình xử lý mẫu vì thời gian đọc ngắn sẽ được áp dụng cho các nguyên tố nồng độ cao, trong khi thời gian đọc dài hơn sẽ chỉ được áp dụng cho các nguyên tố có nồng độ thấp, do đó cung cấp phân tích nhanh cho các nguyên tố ở mức cao trong khi vẫn cho phép đo chính các nguyên tố ở mức thấp.

Các thông số	Giá trị
Chế độ xem	Xuyên tâm
Torch	Thạch anh với đầu phụ Alumina 2.0 mm
Nebulizer	PEEK MiraMist
Buồng phun	Thủy tinh, loại xoáy dòng có vách ngăn
Tốc độ Ar tạo plasma	12 L/phút
Tốc độ dòng phụ trợ	0.4 L/phút
Tốc độ dòng Nebulizer	0.6 L/phút
Công suất RF	1400 W
Tốc độ hút mẫu	1.0 mL/min
Thời gian tích phân	Tự động
Thời gian đọc	0.5-10 giây
Ống hút mẫu	Đen/đen (đường kính 0.76 mm)
Ống thải	Đỏ/đỏ (đường kính 1.14 mm)

Bảng 3. Thông số thiết bị

Nguyên tố	Bước sóng (nm)	Nguyên tố	Bước sóng (nm)
Al	396.153	Mn	257.610
Ba	233.527	Na	589.592
Ca	317.933	Ni	231.604
Cd	214.440	Pb	220.353
Co	228.616	S	180.669
Cr	267.716	Si	251.611
Cu	327.393	Sr	421.552
Fe	238.204	Ti	334.940
K	766.490	Zn	206.200
Mg	285.213	Zr	343.823

Bảng 4. Bước sóng các nguyên tố

## Kết quả và Thảo luận

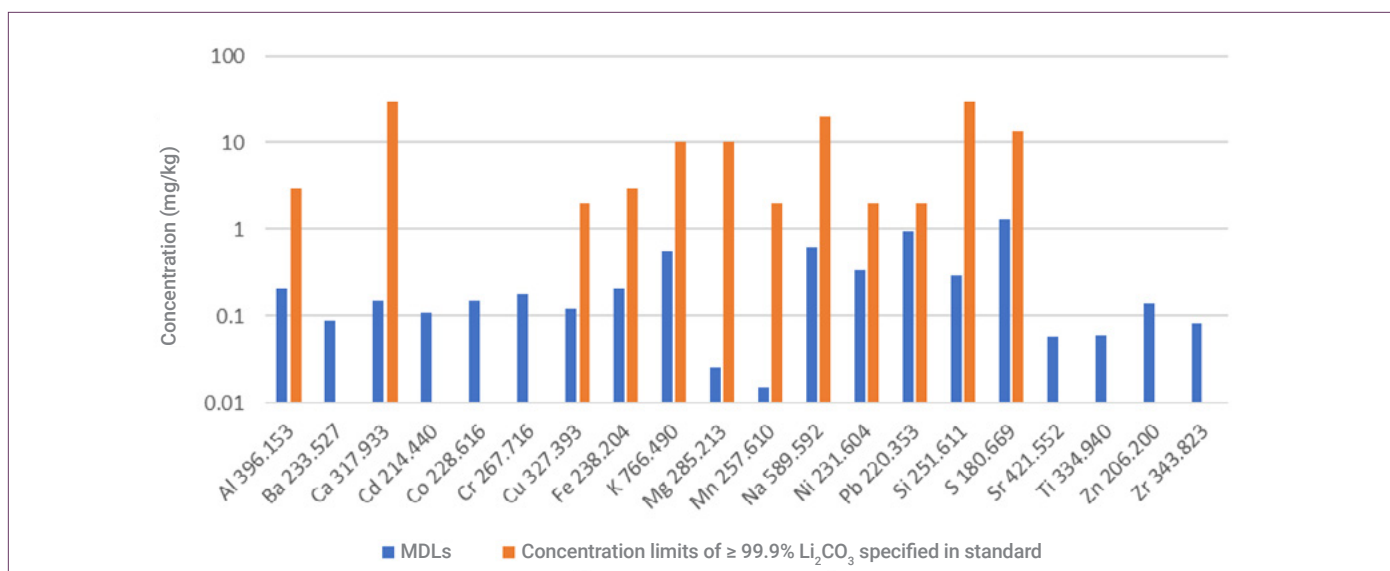
Phương pháp mẫu thêm chuẩn đã được sử dụng để bù đắp cho mức độ cao của các muối lithium và cải thiện độ chính xác cho việc xác định các tạp chất trong các mẫu nền mẫu lithium. Độ tuyến tính tuyệt vời cho tất cả các nguyên tố đã đạt được, với hệ số tuyến tính lớn hơn 0.999. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDLs) được xác định bằng cách đo 10 lần lặp lại của dung dịch trắng  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  1% và tính toán bằng cách nhân độ lệch chuẩn của 10 lần lặp lại với 3; các giá trị này được nhân lên 100 để tính đến hệ số pha loãng. Như được chỉ ra trong Hình 1, MDLs đo được của tất cả các nguyên tố (ngoại trừ lưu huỳnh) trong chất rắn là dưới 1 mg/kg, chứng tỏ độ nhạy xuất sắc trong chế độ đo xuyên tâm của Avio 550 Max ICP-OES. Với các giới hạn phát hiện này, phương pháp này hoàn toàn phù hợp để xác định các nguyên tố này trong các mẫu nền mẫu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tinh khiết cao với độ tinh khiết  $\geq 99.9\%$ , như được chỉ định trong tiêu chuẩn chất lượng.

### Kết quả hiệu suất thu hồi và thêm chuẩn

Các kết quả cho hai mẫu Pin loại  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  được liệt kê trong Bảng 5 và cho thấy rằng mẫu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  không xác định có độ tinh khiết lớn hơn 99.99%, đáp ứng các yêu cầu cho Pin loại  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , như được định nghĩa bởi tiêu chuẩn YS/T 582-2013<sup>7</sup>. So sánh kết quả với  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tinh khiết 99.998%, lưu huỳnh và Natri cho thấy sự khác biệt lớn nhất, vì các hợp chất chứa Natri và lưu huỳnh ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) được sử dụng trong quá trình sản xuất, dù là từ quặng, nước muối hay đất sét<sup>8</sup>.

Bảng 5. Kết quả mẫu

Nguyên tố	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 99.998% (mg/kg)	Mẫu pin $\text{Li}_2\text{CO}_3$ không biết hàm lượng (mg/kg)
Al	< MDL	0.42
Ba	< MDL	5.3
Ca	1.2	32.1
Cd	< MDL	< MDL
Co	< MDL	< MDL
Cr	< MDL	< MDL
Cu	< MDL	< MDL
Fe	0.62	0.95
K	0.68	3.2
Mg	< MDL	2.6
Mn	0.037	0.059
Na	3.5	116
Ni	< MDL	< MDL
Pb	< MDL	< MDL
S	< MDL	257
Si	2.1	5.6
Sn	< MDL	< MDL
Sr	0.34	115.8
Ti	< MDL	< MDL
Zn	< MDL	< MDL
Zr	< MDL	< MDL



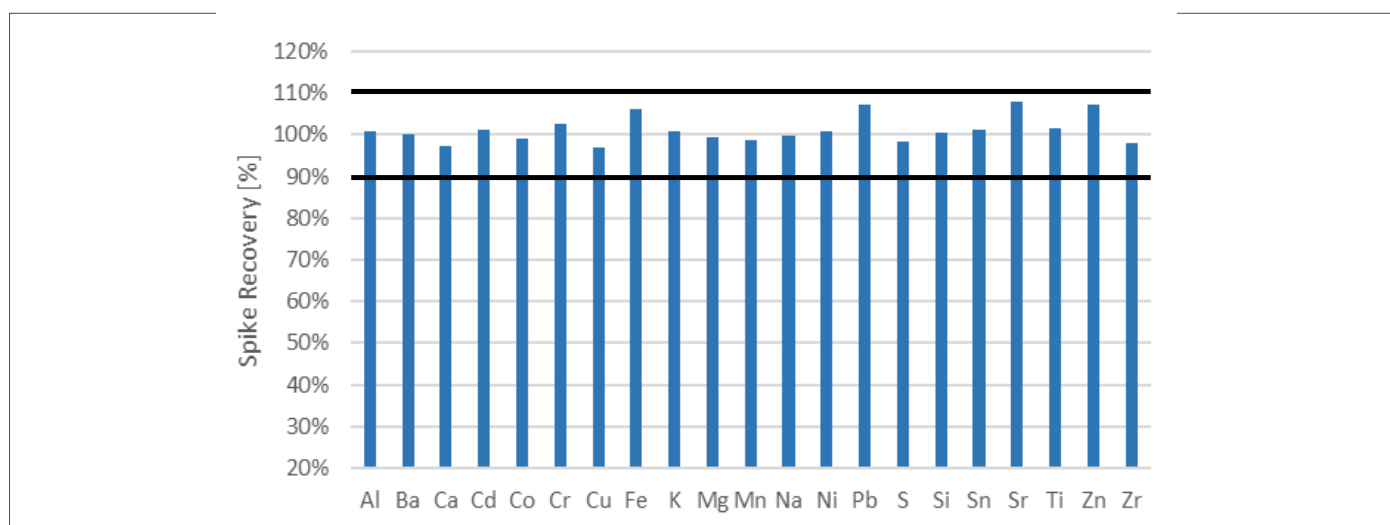
Hình 1. MDLs của  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  rắn và giới hạn nồng độ  $\geq 99.9\%$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  theo yêu cầu YS/T 546-2021.

Thí nghiệm đo hiệu suất thu hồi thêm chuẩn đã được thực hiện để kiểm tra độ chính xác của các kết quả. Cân nhắc đến nồng độ đã đo của các nguyên tố trong mẫu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  không xác định, 0.5 mg/L đối với Natri và lưu huỳnh và 0.02 mg/L đối với các nguyên tố khác đã được thêm vào các dung dịch đã chuẩn bị, tương đương với 0.005% của Na và S và 0.0002% của các nguyên tố khác trong mẫu rắn. Như được chỉ ra trong Hình 2, các giá trị phục hồi của tất cả các nguyên tố được đo đều nằm trong khoảng  $\pm 10\%$  so với các giá trị dự kiến.

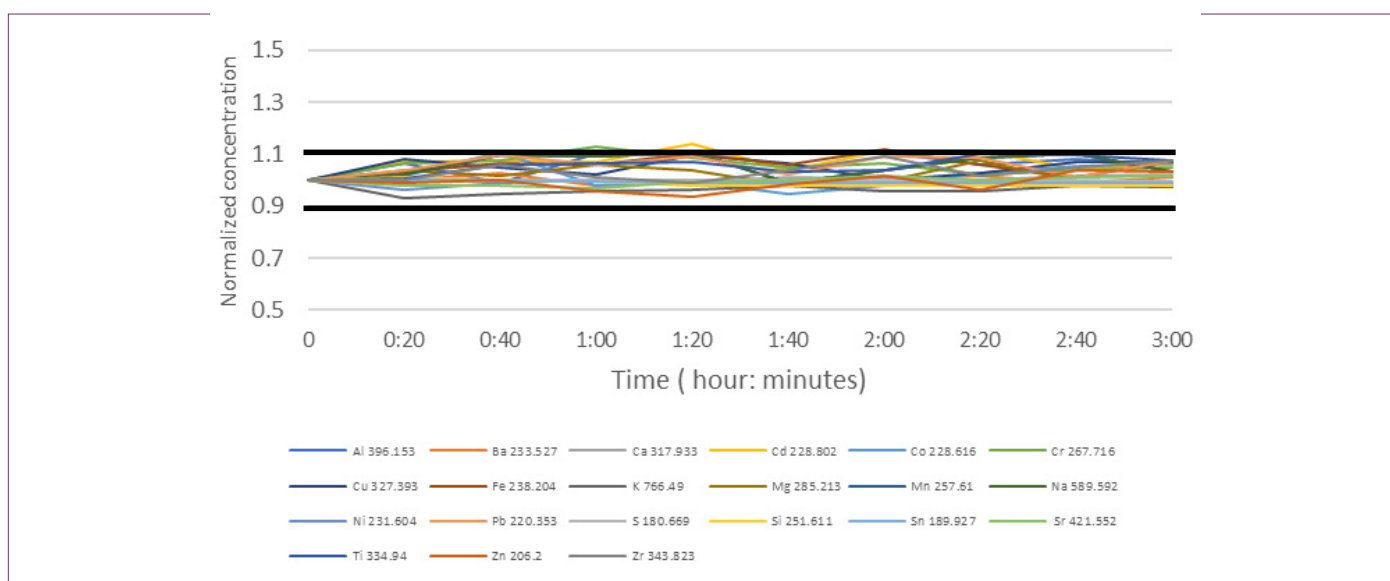
Để kiểm tra độ ổn định của thiết bị, một mẫu thêm chuẩn đã được phân tích định kỳ trong 3 giờ. Như được chỉ ra trong Hình 3, các giá trị hiệu suất thu hồi của tất cả các nguyên tố đều nằm trong  $\pm 10\%$  so với kết quả đo đầu tiên, chỉ ra rằng phương pháp này có độ ổn định và độ tin cậy tốt.

### Kết luận

Trong bài báo này, tổng cộng 20 nguyên tố trong  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  đã được xác định bằng các sử dụng Avio 550 Max ICP-OES hoàn toàn đồng thời, cung cấp các giới hạn phát hiện, độ chính xác và độ ổn định xuất sắc. Các kết quả cho thấy Avio 550 Max có thể hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu về giới hạn phát hiện được quy định trong tiêu chuẩn YS/T 546-2021 đối với Pin loại  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  với độ tinh khiết  $\geq 99.9\%$ . Để đặc tính hóa chính xác các cấp độ tinh khiết cao hơn của  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , nên sử dụng khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS)<sup>9,10</sup>.



Hình 2. Kết quả thêm chuẩn vào  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  1% (Na và S 0.5 mg/L; 0.02mg/L cho các nguyên tố khác)



Hình 3. Độ ổn định trong 3 giờ phân tích liên tục.

## Tài liệu tham khảo

- Chinese Standard YS/T 546-2021, High Purity Lithium Carbonate, <https://www.chinesestandard.net/AMP/Related.amp.aspx/YST546-2021>.
- "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", PerkinElmer Corporation, 1997.
- "Avio 550/560 Max ICP-OES Optical System and SCD Detector", Technical Note, PerkinElmer, 2020.
- "Flat Plate Plasma Technology on the Avio Max Series ICP-OES", Technical Note, PerkinElmer, 2020.
- "Universal Data Acquisition in Syngistix Software for Avio 550/560 Max ICP-OES", Technical Note, PerkinElmer, 2020.
- "Knowing the Unknowns with SmartQuant, a Powerful Sem-Quantitative Tool for ICP Analysis", Technical Note, PerkinElmer, 2023.
- Chinese Standard YS/T 582-2013, Battery Grade Lithium Carbonate, <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/YST582-2013>.
- "Mechanism and Modelling of Reactive Crystallization Process of Lithium Carbonate", Shaolei Zhao, Jie Gao, Siyang Ma, etw, 2019.
- "Determination of Impurities in Lithium Materials with the NexION 2000 ICP-MS", Application Note, PerkinElmer, 2022.
- "Determination of Impurities in Lithium Materials with the NexION 5000 ICP-MS", Application Note, PerkinElmer, 2021.

## Vật tư tiêu hao sử dụng

Thành phần	Part Number
Multi-Element Standard, 100 µg/mL: Al, Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	N9301721 (125 mL)
Single-Element Standard: Sulfur (S), 1000 mg/L	N9303796 (125 mL) N9300154 (500 mL)
Single-Element Standard: Silicon (Si), 1000 mg/L	N9303799 (125 mL) N9300150 (500 mL)
Single-Element Standard: Sodium (Na), 1000 mg/L	N9303785 (125 mL) N9300152 (500 mL)
Single-Element Standard: Zirconium (Zr), 1000 mg/L	N9303812 (125 mL)
Black/Black (0.76 mm i.d.), Standard PVC Tubing (Sample)	09908587
Red/Red (1.14 mm i.d.), Standard PVC Tubing (Drain)	09908585
1-Slot Quartz Torch	N0790131
2.0 mm Alumina Injector	N0791183
PEEK MiraMist Nebulizer	N0775330
Baffled Cyclonic Spray Chamber	N0791352
Autosampler Tubes, Conical, Free-Standing	B0193234 (50 mL)

## HTI SCIENTIFIC