

# ỨNG DỤNG

## ICP-OES

(Máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng)

### TÁC GIẢ

Xiujian Zhu  
Chenjia Jiao

PerkinElmer  
Shanghai, China

## Định lượng nhanh 13 nguyên tố lượng vết trong than chì bằng Avio 220 Max ICP-OES

được làm từ các vật liệu khác nhau, vật liệu được sử dụng phổ biến nhất là than chì nhân tạo do giá thành thấp, tuổi thọ dài và khả năng lưu trữ cao. Tiêu chuẩn GB/T 24533-2019 của Trung Quốc quy định về giới hạn nguyên tố vi lượng trong than chì nhân tạo loại I dùng cho cực dương là < 5 mg/kg, trong khi hàm lượng sắt và lưu huỳnh phải dưới 20mg/kg (Bảng 1). Phụ lục H của GB/T 24533-2019 khuyến nghị sử dụng phương pháp phá mẫu vi sóng để xử lý mẫu, nhưng nó không thực sự hiệu quả đối với than chì vì cần nhiều axit, quá trình thực hiện phức tạp, thời gian thực hiện dài, và không phù hợp để xử lý nhiều mẫu cùng lúc.

Nghiên cứu này đưa ra một quy trình xử lý mẫu mới, sử dụng ít axit hơn, đơn giản hơn và dễ dàng mở rộng để phù hợp với số lượng mẫu lớn. Thiết bị Avio 220 Max ICP-OES được sử dụng để đo 13 nguyên tố từ cả hai phương pháp phá mẫu vi sóng và phương pháp xử lý mẫu thay thế nhằm so sánh cả hai kỹ thuật chuẩn bị mẫu.

### Giới thiệu

Cực dương là một trong những thành phần cốt lõi của pin lithium-ion; chức năng của nó là lưu trữ và giải phóng năng lượng, do đó ảnh hưởng đến hiệu suất chu kỳ của pin. Mặc dù cực dương có thể

Bảng 1. GB/T 24533-2019 Hàm lượng tạp cho phép trong than chì nhân tạo loại I.

Phân loại	Nguyên tố	Hàm lượng tối đa cho phép (mg/kg)
Các nguyên tố lượng vết	Fe	20
	Al	5
	Cr	5
	Cu	5
	Mo	5
	Na	5
	Ni	5
Hàm lượng Sulfur	S	20
Các nguyên tố bị hạn chế	Cd	5
	Hg	5
	Pb	5

## Thực nghiệm

### Mẫu và Chuẩn bị mẫu

#### Kỹ thuật sử dụng máy gia nhiệt khối

Cân hai mẫu thử (Graphite A, Graphite B) mỗi mẫu 0.5g vào ống gia nhiệt 50mL (50 mL DigiTUBES®). Sau đó thêm vào 5mL cường toan. Các ống được đậy nắp hờ và đun nóng ở 120 °C trong 60 phút trong máy gia nhiệt khối (Sample Preparation Block). Sau khi đun nóng các ống được làm nguội về nhiệt độ phòng, thêm nước khử ion để đạt tổng thể tích 50mL và ly tâm trong 10 phút ở tốc độ 9000 vòng/phút. Các mẫu trắng được chuẩn bị tương tự nhưng không có graphite. Các mẫu thêm chuẩn được thêm 0.1mg/L chuẩn vào các mẫu trước khi thêm cường toan.

#### Kỹ thuật sử dụng máy phá mẫu vi sóng

Cân hai mẫu thử (Graphite A, Graphite B) mỗi mẫu 0.5g vào ống phá mẫu vi sóng (microwave digestion vessels), sau đó thêm vào 10mL cường toan. Các ống được để mở nắp trong 15 phút để các phản ứng ban đầu xảy ra trước khi đậy kín. Các mẫu được phá mẫu trong lò vi sóng ở 220 °C trong 30 phút. Sau đó để nguội về nhiệt độ phòng trước khi chuyển tất cả vào các ống lấy mẫu tự động 50 mL (autosampler tubes) và thêm nước khử ion đến 50 mL. Vi graphite không thể tan được hoàn toàn nên các mẫu được ly tâm để tách phần rắn ra khỏi dung dịch. Các mẫu trắng được chuẩn bị tương tự nhưng không có graphite. Các mẫu thêm chuẩn được thêm 0.1 mg/L chuẩn vào các mẫu trước khi thêm cường toan.

#### Điều kiện thiết bị

Tất cả các phép phân tích đều được thực hiện trên máy ICP-OES Avio 220 Max với các điều kiện vận hành trong Bảng 2 và bước sóng định lượng trong Bảng 3. Hệ thống quang học độc đáo của Avio 220 cung cấp độ nhạy tuyệt vời, cho phép định lượng chính xác các mẫu nồng độ thấp, điều này rất quan trọng khi đánh giá tạp chất. Một lợi ích khác của độ nhạy cao là khả năng sử dụng chế độ đo xuyên tâm (radial) để phân tích. Với mức chất rắn hòa tan cao như trong các

Bảng 2. Thông số thiết bị Avio 220 Max ICP-OES

Thông số	Giá trị
Nebulizer	Thủy tinh, loại K1, thể tích chết nhỏ
Buồng phun	Thủy tinh, loại xoáy dòng
Injector	Vật liệu Alumina, đường kính trong 2 mm
Tốc độ Ar tạo plasma	12 L/phút
Tốc độ dòng phụ trợ	0.4 L/phút
Tốc độ dòng Nebulizer	0.7 L/phút
Công suất RF	1400 W
Thời gian tích phân	Tự động, 0.5-2.0 giây
Chế độ đo	Xuyên tâm (Radial)
Số lần đo lặp lại	3
Tốc độ hút mẫu	1.5 mL/phút
Ống hút mẫu	Black/Black (0.76 mm i.d.), PVC
Ống thải	Red/Red (1.14 mm i.d.), PVC

mẫu này (10%), chế độ đo xuyên tâm sẽ giúp giảm hiệu ứng do nền mẫu trong plasma. Do đó, tất cả các phép đo đều được thực hiện dựa trên các đường chuẩn ngoại, chất chuẩn được pha trong axit nitric 5% (v/v) với nồng độ các điểm chuẩn như trong Bảng 4. Mẫu trắng là axit nitric 5%.

Bảng 3. Các nguyên tố và bước sóng

Nguyên tố	Bước sóng định lượng nm
Al	396.153
Cd	228.802
Co	228.616
Cr	267.716
Cu	327.393
Fe	238.204
Hg	253.652
Mo	202.031
Na	589.592
Ni	231.604
Pb	220.353
S	180.669
Zn	213.857

Bảng 4. Thông tin đường chuẩn

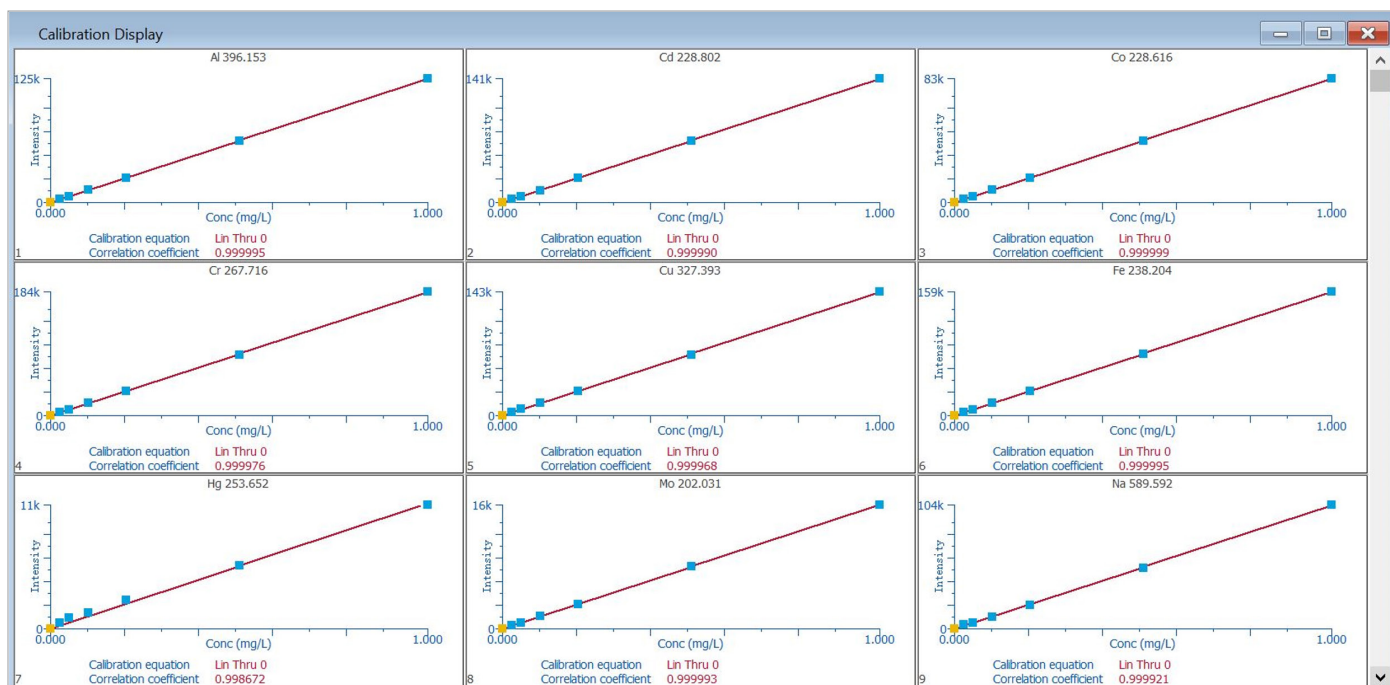
Các điểm chuẩn	Nồng độ (mg/L)
1	0.025
2	0.05
3	0.1
4	0.2
5	0.5
6	1.0

## Kết quả và thảo luận

Trong quá trình phát triển phương pháp, một số vạch phổ cho mỗi nguyên tố đã được đánh giá và các vạch được chọn (Bảng 3) cung cấp tỷ lệ S/N cao nhất và không có nhiễu. Các đường chuẩn cho tất cả các chất phân tích đều có hệ số tương quan lớn hơn 0.9999 (Bảng 5), cùng với một số đường chuẩn minh họa trong Hình 1.

Bảng 5. Hệ số tương quan đường của đường chuẩn mỗi nguyên tố

Nguyên tố	R <sup>2</sup> của các đường chuẩn
Al	0.999995
Cd	0.999990
Co	0.999999
Cr	0.999976
Cu	0.999968
Fe	0.999995
Hg	0.999957
Mo	0.999993
Na	0.999921
Ni	0.999997
Pb	0.999980
S	0.999944
Zn	0.999946



Hình 1. Đường chuẩn của một số nguyên tố

Tiếp theo, giới hạn phát hiện trong dung dịch được xác định bằng cách đo 11 lần mẫu trắng được xử lý bằng máy gia nhiệt khối và nhân 3 lần độ lệch chuẩn. Để tính đến hệ số pha loãng 100 lần và đưa ra giới hạn phát hiện của phương pháp, giới hạn phát hiện của dung dịch được nhân với 100. Cả giới hạn phát hiện của dung dịch và chất rắn được thể hiện trong Bảng 6 và đủ thấp để đáp ứng các yêu cầu của GB/T 24533-2019.

Sau khi đưa ra các giới hạn phát hiện của các nguyên tố phân tích, các mẫu graphite được xử lý bằng máy gia nhiệt khối được đem phân tích. Như kết quả trình bày trong Bảng 7, cả hai mẫu graphite đều đáp ứng thông số kỹ thuật của graphite nhân tạo loại I theo định nghĩa trong GB/T 24533-2019. Để đánh giá độ chính xác, các mẫu đã được spike 0.1 ppm chuẩn trước khi xử lý mẫu và đem phân tích sau khi ngâm chiết. Độ thu hồi của tất cả các nguyên tố spike đều nằm trong khoảng 90-110% giá trị thực của chúng đối với cả hai mẫu, như thể hiện trong Bảng 7.

Bảng 6. Giới hạn phát hiện trong dung dịch và trong mẫu rắn

Nguyên tố	Giới hạn phát hiện trong dung dịch (µg/L)	Giới hạn phát hiện trong mẫu rắn (mg/kg)
Al	0.8	0.03
Cd	0.2	0.02
Co	0.2	0.02
Cr	0.2	0.02
Cu	0.3	0.03
Fe	0.2	0.02
Hg	1.0	0.10
Mo	0.2	0.02
Na	0.5	0.05
Ni	0.5	0.05
Pb	1.0	0.10
S	1.8	0.18
Zn	0.2	0.02

Bảng 7. Kết quả định lượng các nguyên tố của 2 mẫu xử lý bằng kỹ thuật gia nhiệt khối và % thu hồi chuẩn từ các mẫu spike

Nguyên tố	Mẫu Graphite A (mg/kg)	% thu hồi 0.1 ppm chuẩn đã spike	Mẫu Graphite B (mg/kg)	% thu hồi 0.1 ppm chuẩn đã spike
Al	1.18	107	0.498	101
Cd	0.022	100	< DL	94
Co	< DL	103	0.030	100
Cr	0.024	109	< DL	102
Cu	< DL	103	0.037	107
Fe	1.16	106	0.800	98
Hg	< DL	99	< DL	96
Mo	0.027	106	0.058	104
Na	0.475	106	0.619	100
Ni	0.283	107	1.86	97
Pb	< DL	105	< DL	104
S	4.64	101	3.55	101
Zn	0.026	100	< DL	101

Để đánh giá độ lặp của quy trình xử lý mẫu bằng máy gia nhiệt khối và Avio 220 Max ICP-OES, mẫu Graphite B đã được spike thêm 0.1mg/L chuẩn và được phân tích 11 lần. RSD của 11 phép đo được trình bày trong Bảng 8 và tất cả đều nhỏ hơn 1%, ngoại trừ thủy ngân, chứng minh tính nhất quán và độ chính xác của cả quy trình xử lý mẫu bằng máy gia nhiệt khối và Avio 220 Max.

Bảng 8. Độ lặp của phương pháp xử lý mẫu bằng máy gia nhiệt khối. RSD của 11 lần chuẩn bị và phân tích mẫu Graphite B đã được spike 0.1 mg/L chuẩn.

Nguyên tố	RSD của 11 lần đo
Al	0.4%
Cd	0.2%
Co	0.4%
Cu	0.8%
Fe	0.9%
Hg	2.3%
Mo	0.8%
Na	0.5%
Ni	0.1%
Pb	0.3%
S	0.8%
Zn	0.2%

Phương pháp phá mẫu sử dụng máy gia nhiệt khối được so sánh với phương pháp phá mẫu vi sóng đã thiết lập bằng cách chuẩn bị mẫu than chì bằng cả hai phương pháp và phân tích. Bảng 9 cho thấy kết quả phân tích các mẫu từ hai phương pháp chuẩn bị mẫu có độ lệch dưới 10%. Điều thú vị là khi nhiệt độ cao hơn được sử dụng trong vi sóng (220° C với 120° C trong máy gia nhiệt khối) không chiết ra được các ion kim loại với nồng độ cao hơn. Điều này chứng tỏ rằng tất cả các kim loại đều được chiết ra hết khỏi mẫu ở 120 °C.

Mặc dù thời gian chiết tách của máy gia nhiệt khối (60 phút) lâu hơn thời gian vi sóng (30 phút), kỹ thuật máy gia nhiệt khối có thể cung cấp thông lượng mẫu cao hơn khi xem xét một quá trình chuẩn bị mẫu hoàn chỉnh:

- Thời gian để đậy kín các ống phá mẫu vi sóng
- Thời gian để làm nguội các mẫu đến nhiệt độ phòng (120 °C khi chiết bằng máy gia nhiệt khối so với 220 °C phá mẫu bằng vi sóng) trước khi đưa đến thể tích cuối cùng
- Cần phải chuyển dung dịch mẫu sau khi xử lý từ các ống mẫu vi sóng sang các ống lấy mẫu tự động để phân tích.
- Thời gian rửa các ống phá mẫu vi sóng
- Khả năng dễ dàng chứa một số lượng mẫu lớn

Một lợi ích khác của phương pháp xử lý mẫu bằng máy gia nhiệt khối là phương pháp này sử dụng một nửa lượng axit (5 mL so với 10 mL).



Bảng 9. Bảng so sánh: máy gia nhiệt khối với phá mẫu vi sóng

Nguyên tố	Graphite A		Graphite B	
	Máy gia nhiệt khối (mg/kg)	Phá mẫu vi sóng (mg/kg)	Máy gia nhiệt khối (mg/kg)	Phá mẫu vi sóng (mg/kg)
Al	1.18	1.27	0.498	0.478
Cd	0.022	0.024	< DL	< DL
Co	< DL	< DL	0.030	0.025
Cr	0.024	0.028	< DL	< DL
Cu	< DL	< DL	0.037	0.035
Fe	1.16	1.23	0.800	0.730
Hg	< DL	< DL	< DL	< DL
Mo	0.027	0.032	0.058	0.069
Na	0.475	0.542	0.619	0.712
Ni	0.283	0.259	1.86	1.89
Pb	< DL	< DL	< DL	< DL
S	4.64	4.01	3.55	3.26
Zn	0.026	0.022	< DL	< DL

## Kết luận

Nghiên cứu này đã đưa ra một quy trình xử lý mẫu đơn giản, phù hợp để định lượng các tạp kim loại lượng vết trong than chì theo tiêu chuẩn Trung Quốc GB/T 24533-2019. Bằng cách sử dụng quy trình ngâm chiết với máy gia nhiệt khối, việc chuẩn bị mẫu được đơn giản hóa, sử dụng ít axit hơn và có khả năng chuẩn bị nhiều mẫu hơn. Quy trình ngâm chiết đã được xác minh bằng các so sánh các kết quả phân tích đạt được trên thiết bị ICP-OES Avio 220 Max với các kết quả phân tích từ quy trình phá mẫu vi sóng thông thường. Ưu điểm của Avio 220 Max bao gồm độ nhạy và độ bền cao, cho phép phân tích chính xác ở nồng độ thấp. Sự kết hợp giữa ngâm chiết nhanh với phân tích bằng Avio 220 Max ICP-OES là lý tưởng để xác định tạp chất trong than chì để đáp ứng nhu cầu của thị trường pin lithium-ion.

## Tài liệu tham khảo

1. GB/T 24533-2019 "Graphite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", <https://www.chinesestandard.net/PDF.aspx/GBT24533-2019>.
2. "The Avio 220 Max ICP-OES: A Unique Double-Monochromator Optical System", Technical Note, PerkinElmer, 2020.
3. "Avio 220 Max ICP-OES Custom-Designed Solid-State Detector with Hybrid Simultaneous Analysis", Technical Note, PerkinElmer, 2020.

PerkinElmer U.S. LLC  
710 Bridgeport Ave.  
Shelton, CT 06484-4794 USA  
(+1) 855-726-9377  
[www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)

## HTI Scientific

Hà Nội: Tầng 10 - VP2, Tòa Sun Square, số 21 Lê Đức Thọ, Phường Mỹ Đình 2, Quận Nam Từ Liêm, TP.Hà Nội  
Hồ Chí Minh: 203A Võ Thị Sáu, Phường Võ Thị Sáu, Quận 3, TP.HCM  
Hotline: 098.123.0055 | Email: [sales@htigroup.vn](mailto:sales@htigroup.vn) | Website: [perkinelmervietnam.vn](http://perkinelmervietnam.vn)

## Vật tư tiêu hao

Thành phần	Part Number
Nebulizer loại Concentric Glass K1 LDV	N0811287
Buồng phun loại Baffled Glass Cyclonic	N0791352
2.0 mm i.d. Alumina Injector	N0791183
Torch thạch anh	N0790131
DigiTUBEs loại 50 mL có nắp (số lượng = 750)	N9308037
Ống hút mẫu loại Black/Black (0.76 mm i.d.), PVC, flared	N0777043
Ống thải Red/Red (1.14 mm i.d.), PVC	09908585
Chuẩn đa nguyên tố: PerkinElmer Pure VIII, 100 ppm Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn	N9303942 (125 mL)
Chuẩn đơn nguyên tố: Mercury, 1000 ppm	N9300174 (125 mL)
Chuẩn đơn nguyên tố: Molybdenum, 1000 ppm	N9303748 (125 mL)
Chuẩn đơn nguyên tố: Sulfur, 1000 ppm	N9303796 (125 mL)

  
**PerkinElmer**  
Science with Purpose

  
**HTI**  
SCIENTIFIC