

使用安捷伦 ICP-MS 对锂离子电池负极的元素杂质进行分析

石墨负极材料中的低浓度污染物的准确、多元素测定



作者

Vinay Jain 博士，
Abid Zainul 博士，Ed McCurdy
安捷伦科技有限公司

前言

可充电锂离子 (Li-ion) 电池 (LIB) 自 1991 年首次商业化以来，已成为现代生活中不可或缺甚至至关重要的一部分。从智能手机和手表到植入式医疗器械，从电动汽车 (EV) 到 NASA 宇航员航天服中的生命支持系统，均由 LIB 供电。更大规模的 LIB 也被用于电网级储存由风能和太阳能等间歇性可再生能源所产生的电力。LIB 以其高能量密度、快速充电能力、均匀（平坦）的放电电压曲线、几乎不存在记忆效应、低自放电率、良好的耐用性和相对较低的成本而变得无处不在。

简而言之，现代锂离子电池由四个组件（即负极、正极、电解液和隔膜）组成。几种不同的锂-过渡金属合金（如钴酸锂）和锂盐（包括六氟磷酸锂）分别用于正极材料和电解液。但是，自 1994 年以来，所有 LIB 中的负极材料几乎全都使用石墨^[1]。无论是天然石墨（纯化至 99.99% 石墨）还是合成石墨，它们都以其成本、可用性和优异的充电/放电特性而成为理想的材料。其他负极材料已经得到过研究，但目前没有一种能与石墨的总体性能相媲美。

在 LIB 充电过程中，锂离子从正极释放出来，通过电解液迁移，并储存在锂化石墨化合物 LiC_6 中的石墨负极中。放电过程中则反过来，锂离子从阳极迁移到阴极。LIB 电池性能在很大程度上受到负极石墨晶格在充电/放电循环中储存和释放锂离子的能力的限制。负极容量取决于石墨的形貌和组成，其电化学性能受到负极掺杂物和包覆元素以及污染物的巨大影响^[2]。随着 LIB 电池制造商努力开发具有更高容量和更快充电周期的电池，石墨负极的性能是正在研究的关键领域之一。因此，石墨负极原料的纯度正在得到仔细研究。

大多数 LIB 负极石墨均在中国生产和精炼，且通常用于测量石墨中的污染物元素的技术是电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)^[3]。国家标准《锂离子电池石墨类负极材料》(GB/T 24533-2019)^[4] 规定了 Na、Al、Fe、Co、Cr、Cu、Ni、Zn、Mo 和 S 的限量。根据该 GB 标准，元素 Fe、Cr、Ni、Zn 和 Co 被分入一组，其浓度总和作为“磁性物质”来报告。此外，GB 标准规定了有害重金属 (Cd、Hg、Pb 和 Cr(VI)) 的最大限量，并将 ICP-MS 指定为推荐分析技术。

先进电池制造商对测量更广泛的污染物很感兴趣，其中一些污染物的浓度低于 ICP-OES 的检测限。因此，研究人员正在研究 ICP-质谱 (ICP-MS) 作为表征石墨和石墨类负极材料的替代分析技术，该技术的检测限比 ICP-OES 低几个数量级。ICP-MS 为几乎所有元素提供了低检测限，因此可用于表征更广泛的污染物，而不仅限于当前标准方法中规定的元素。本研究利用 ICP-MS 共测量了石墨材料中的 45 种元素。

实验部分

仪器

石墨负极材料样品的分析采用 Agilent 7850 ICP-MS，包括超高基质进样 (UHMI) 气溶胶稀释系统和 ORS⁴ 碰撞/反应池。7850 配备标准进样系统，该系统由 MicroMist 雾化器、帕尔贴冷却石英双通道雾化室和 2.5 mm 中心管石英炬管组成。使用标准镍头接口锥。为提高分析速度和方法简便性，使用一组 ORS⁴ He/KED 碰撞模式条件对从低 ng/L (ppt) 至高 mg/L (ppm) 浓度范围内的所有元素进行测量。如果目标是获得更低的检出限，所测量的一些元素（例如 P、S 和 Se）将受益于使用增强（碰撞能量更高）He 模式或氢气或氧气反应气体模式的替代池条件。这些模式经过优化，以去除或避免严重的基于等离子体的多原子干扰。主要仪器操作条件如表 1 所示。使用 Agilent SPS 4 自动进样器进行样品引入，同时使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件优化 7850 系统并对自动分析序列进行运行控制。

表 1. Agilent 7850 ICP-MS 操作条件

| 参数 | 值 |
|--------------------|------|
| RF 功率 (W) | 1550 |
| 采样深度 (mm) | 8.0 |
| 雾化器气体流速 (L/min) | 1.01 |
| UHMI 稀释气流速 (L/min) | 0.10 |
| 雾化室温度 (°C) | 2.0 |
| 透镜调谐 | 自动调谐 |
| He 流速 (mL/min) | 4.3 |
| KED 偏置电压 (V) | 3 |

样品前处理

两个不同的石墨类负极材料样品购自锂离子电池制造业。将这两个样品分别定义为样品 A 和样品 B。

准确称取约 1.00 ± 0.01 g 各样品并置于聚四氟乙烯 (PTFE) 微波消解容器中。在 8 mL 由超纯级 HNO_3 (2 mL) 和 HCl (6 mL) 制备的王水中, 对各样品进行消解。将样品消解液在室温下放置 20 分钟, 然后使用 Milestone Ethos 微波消解系统进行消解。微波消解程序如表 2 所示。

表 2. 微波消解程序

| 步骤 | 温度 (°C) | 保持时间 (分钟) |
|-----|---------|-----------|
| 0 | 室温 | 预消解 20 分钟 |
| I | 150 | 10 |
| II | 160 | 10 |
| III | 180 | 25 |
| IV | 室温 | 冷却至室温 |

冷却至室温后, 将消解溶液转移至 50 mL 离心管中, 并用去离子水定容至最终体积 40 mL。将消解液冷藏, 然后在 23°C 下以 10000 rpm 离心 10 分钟, 提取上清液进行分析。所有样品、方法空白和加标样品均使用相同的程序制备 (图 1)。对于各石墨样品 (样品 A 和样品 B), 制备六份单独的重复样品。

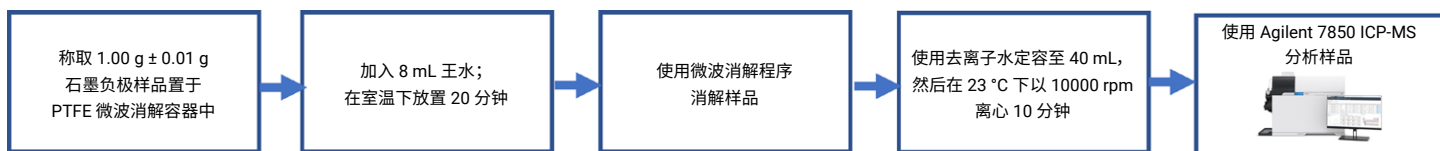


图 1. 锂离子电池负极用石墨材料的制备和 ICP-MS 分析的分析工作流程

校准标样

在石墨样品中研究的 45 种元素的校准标样由安捷伦标准溶液制备: 多元素校准标样 2A (货号 8500-6940)、多元素校准标样 3 (货号 8500-6948)、多元素校准标样 4 (货号 8500-6942) 以及磷的单元素标准品 (货号 ICP-115) 和硫的单元素标准品 (货号 5190-8529)。校准标样用 5% HNO_3 (体积比, v/v) 和 HCl (在校准标样 3 中的含量为 10%) 的混合物进行制备, 以使一些化学性质不兼容的元素 (例如 Ag、Sn、Hg 和 PGE) 保持稳定。使用混合酸冲洗溶液, 以确保所有元素的交叉污染得到良好控制。

大多数目标分析物 (Be、V、Cr、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Hf、Re、Ir、Pt、Au、Tl、Pb 和 U) 使用 0.01–20.0 ppb 的标样进行校准。B 和 Zn 使用相同的标样 (浓度范围为 1.0–20.0 ppb) 进行校准。Hg 在 0.005–1.0 ppb 的范围内单独校准, 以确保获得低背景和良好的化学稳定性, 而常量元素 Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 则在 0.01–10 ppm 的范围内进行校准。

通过将以下安捷伦单元素标准品混合在 2% HNO_3 (v/v) 的基质中来制备混合内标 (ISTD) 溶液: 钪 (Sc) (货号 5190-8517)、铽 (Tb) (货号 5190-8535)、镧 (Lu) (货号 5190-8479) 和铋 (Bi) (货号 5190-8362)。使用标准 ISTD T 型接头将 ISTD 溶液 (1 mg/L) 与样品在线混合。与将 ISTD 溶液离线添加至各样品瓶中相比, 在线添加可省去一个手动样品处理步骤, 从而节省操作人员时间并减少出错的可能性。

加标样品前处理

为了测试定量方法的准确性，通过向负极材料样品消解液中添加已知浓度的元素，进行加标回收率研究。从初步研究中，观察到石墨样品 A 和 B 含有不同浓度的目标元素。考虑到这种差异，将两个负极消解液样品以不同的分析物浓度加标，获得适合消解溶液中不同天然浓度的加标浓度。制备加标回收率样品，并对每个负极材料平行加标三份样品。

结果与讨论

检测限

计算在校准空白 ($n = 10$) 中测定的浓度的 3 倍标准偏差 (SD)，作为在石墨中测量的 45 种元素的仪器检测限 (IDL)。在应用稀释倍数 40 (1.00 ± 0.01 g 样品，消解并稀释至 40 mL) 后，计算经稀释校正的检测限，得到相对于原始固体石墨样品的 DL。实测 DL 和经稀释校正的 DL 以及校准曲线的线性回归 (R) 值如表 3 所示。低 DLs 证明 7850 ICP-MS 适用于痕量元素的测定，而接近 1 的 R 值表明 7850 系统在宽浓度范围内具有线性响应。

表 3. 45 种元素的校准系数 (R)、IDL 和经稀释校正的 DLs

| 元素 | R 值 | 溶液中的 IDL (ng/L; 以粗体显示的元素除外, 其数值单位为 $\mu\text{g/L}$) | 经稀释校正的 固体中的 DL, $\mu\text{g/kg}$ |
|--------------|---------------|--|-------------------------------------|
| 9 Be | 1.0000 | 0.76 | 0.03 |
| 11 B | 1.0000 | 130 | 5.2 |
| 23 Na | 0.9999 | 0.1483 | 5.93 |
| 24 Mg | 0.9999 | 60 | 2.4 |
| 27 Al | 1.0000 | 70 | 2.8 |
| 31 P | 1.0000 | 4.36 | 174.4 |
| 34 S | 0.9997 | 33.05 | 1322 |
| 39 K | 1.0000 | 449.9 | 18 |
| 44 Ca | 0.9999 | 3.723 | 148.92 |
| 51 V | 0.9999 | 10.94 | 0.44 |
| 52 Cr | 0.9999 | 1.676 | 0.07 |
| 55 Mn | 1.0000 | 13.22 | 0.53 |
| 56 Fe | 1.0000 | 41.56 | 1.66 |
| 59 Co | 0.9999 | 19 | 0.76 |
| 60 Ni | 0.9999 | 11.06 | 0.44 |
| 63 Cu | 0.9999 | 44.33 | 1.77 |
| 66 Zn | 0.9999 | 76.9 | 3.08 |
| 71 Ga | 0.9999 | 0.6434 | 0.03 |
| 72 Ge | 0.9999 | 3.99 | 0.16 |
| 75 As | 0.9999 | 1.761 | 0.07 |
| 78 Se | 0.9999 | 50.55 | 2.02 |
| 85 Rb | 0.9999 | 1.278 | 0.05 |
| 88 Sr | 1.0000 | 6.853 | 0.27 |
| 90 Zr | 1.0000 | 0.4358 | 0.02 |
| 93 Nb | 1.0000 | 0.475 | 0.02 |
| 95 Mo | 1.0000 | 0.9422 | 0.04 |
| 101 Ru | 1.0000 | 0.1645 | 0.01 |
| 103 Rh | 1.0000 | 1.999 | 0.08 |
| 105 Pd | 1.0000 | 2.099 | 0.08 |
| 107 Ag | 0.9995 | 0.39 | 0.02 |
| 111 Cd | 1.0000 | 0.3225 | 0.01 |
| 118 Sn | 1.0000 | 7.046 | 0.28 |
| 121 Sb | 1.0000 | 1.502 | 0.06 |
| 125 Te | 0.9999 | 4.522 | 0.18 |
| 133 Cs | 0.9999 | 1.781 | 0.07 |
| 137 Ba | 1.0000 | 2.611 | 0.1 |
| 178 Hf | 0.9999 | 2.498 | 0.1 |
| 185 Re | 0.9998 | 0.1567 | 0.01 |
| 193 Ir | 1.0000 | 2.134 | 0.09 |
| 195 Pt | 1.0000 | 1.095 | 0.04 |
| 197 Au | 0.9996 | 7.445 | 0.3 |
| 202 Hg | 0.9998 | 5.773 | 0.23 |
| 205 Tl | 1.0000 | 0.2042 | 0.01 |
| Pb* | 1.0000 | 5.021 | 0.2 |
| 238 U | 1.0000 | 0.7788 | 0.03 |

* Pb 基于三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 的实测强度之和来定量

仪器耐用性和内标稳定性

在 10 小时内重复分析包括以下的分析序列：消解样品（两个石墨样品各有六份消解液）、方法空白、质量控制 (QC) 检验样品和加标回收率溶液。整个序列总共包含超过 200 次样品运行，样品消解液中含有高浓度酸和标称含量为 2.5% 的总溶解态固体 (TDS)。使用 Tb、Lu 和 Bi 作为 ISTD 来分析石墨负极样品中的污染物元素。如图 2 所示，在整个运行过程中，ISTD 回收率保持稳定，结果处于 $\pm 20\%$ 限值范围内（如红色虚线所示）。一致、稳定的 ISTD 回收率表明，采用 UHMI 气溶胶稀释的 7850 ICP-MS 的稳定的等离子体能够有效分解基质，从而在长时间运行中保持优异的稳定性的。另外，未观察到漂移，证实分析过程中未出现大量基质沉积在接口上的现象。结果表明，对于石墨负极材料的简单、常规元素分析而言，7850 ICP-MS 具有出色的稳定性和高基质耐受性。

质量控制检查

为检查仪器稳定性和校准的长期有效性，在批次分析前后对 QC 标准品进行分析，该 QC 标准品含有 0.10 $\mu\text{g/L}$ Hg、1.0 $\mu\text{g/L}$ Be、B、V、Cr、Ga、Ge、Zn、As、Se、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Hf、Re、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、U 和 1.0 mg/L Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu。所有元素在测量之间的漂移（% 差异）小于 5.0%，且大多数元素的漂移（% 差异）小于 1%，如表 4 所示。这种一致性再次证明了 7850 ICP-MS 在石墨基材料常规分析中的稳定性和耐用性。

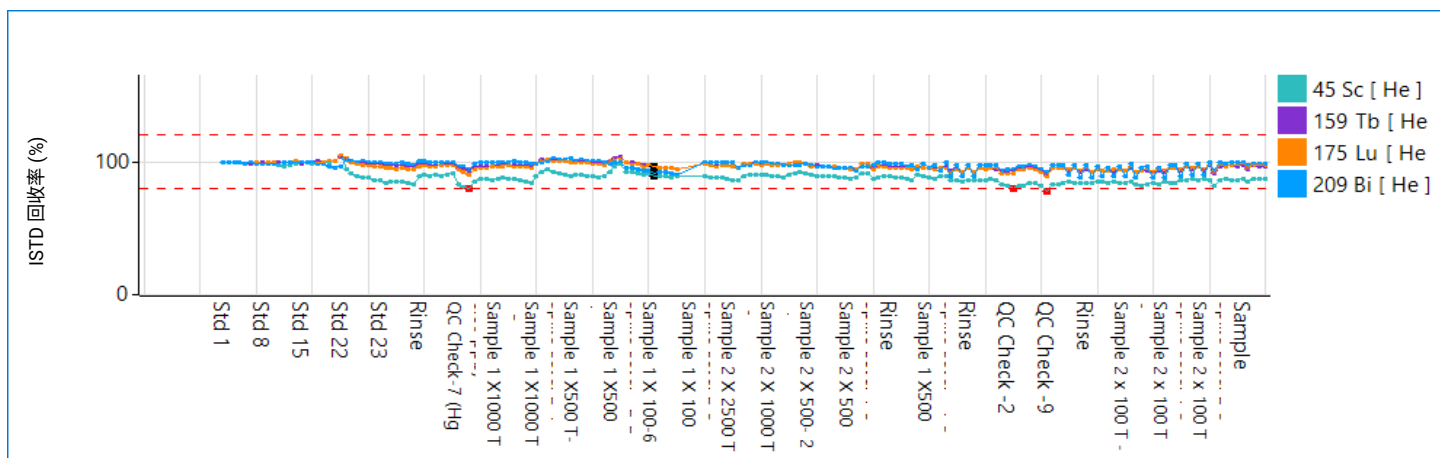


图 2. 使用 Agilent 7850 ICP-MS 进行 10 小时（超过 200 次采集）ISTD 测量得到的回收率。由于空间有限，未示出所有样品的名称

表 4. 使用 Agilent 7850 ICP-MS 在 10 小时样品分析运行前后测量 QC 校验溶液得到的实测浓度和测量之间的漂移

| 元素 | 单位 | QC 运行中的浓度 | 实测浓度 | | 漂移 (%) |
|--------|------|-----------|--------|--------|--------|
| | | | 批次分析之前 | 批次分析之后 | |
| 9 Be | µg/L | 1.00 | 0.96 | 0.96 | 0.14 |
| 11 B | µg/L | 1.00 | 1.04 | 1.00 | -4.02 |
| 23 Na | mg/L | 1.00 | 0.94 | 0.95 | 1.14 |
| 24 Mg | mg/L | 1.00 | 0.95 | 0.97 | 2.03 |
| 27 Al | mg/L | 1.00 | 0.93 | 0.95 | 2.33 |
| 31 P | mg/L | 1.00 | 0.95 | 0.97 | 1.77 |
| 34 S | mg/L | 1.00 | 0.98 | 0.98 | 0.31 |
| 39 K | mg/L | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.69 |
| 44 Ca | mg/L | 1.00 | 0.98 | 0.97 | -1.53 |
| 51 V | µg/L | 1.00 | 0.93 | 0.93 | 0.06 |
| 52 Cr | µg/L | 1.00 | 0.99 | 0.99 | 0.09 |
| 55 Mn | mg/L | 1.00 | 0.94 | 0.96 | 1.62 |
| 56 Fe | mg/L | 1.00 | 0.94 | 0.96 | 1.69 |
| 59 Co | mg/L | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.85 |
| 60 Ni | mg/L | 1.00 | 1.00 | 1.01 | 1.06 |
| 63 Cu | mg/L | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.16 |
| 66 Zn | µg/L | 1.00 | 0.95 | 0.93 | -2.11 |
| 71 Ga | µg/L | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 0.51 |
| 72 Ge | µg/L | 1.00 | 1.05 | 1.04 | -0.99 |
| 75 As | µg/L | 1.00 | 1.02 | 1.02 | 0.06 |
| 78 Se | µg/L | 1.00 | 0.94 | 0.95 | 1.67 |
| 85 Rb | µg/L | 1.00 | 1.02 | 1.01 | -1.04 |
| 88 Sr | µg/L | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.01 |
| 90 Zr | µg/L | 1.00 | 1.00 | 1.01 | 1.09 |
| 93 Nb | µg/L | 1.00 | 1.02 | 1.02 | 0.57 |
| 95 Mo | µg/L | 1.00 | 1.05 | 1.04 | -0.39 |
| 101 Ru | µg/L | 1.00 | 1.05 | 1.05 | 0.34 |
| 103 Rh | µg/L | 1.00 | 1.03 | 1.04 | 0.17 |
| 105 Pd | µg/L | 1.00 | 0.99 | 0.99 | 0.52 |
| 107 Ag | µg/L | 1.00 | 1.03 | 1.03 | 0.52 |
| 111 Cd | µg/L | 1.00 | 1.06 | 1.04 | -1.64 |
| 118 Sn | µg/L | 1.00 | 1.04 | 1.06 | 1.57 |
| 121 Sb | µg/L | 1.00 | 1.06 | 1.05 | -0.81 |
| 125 Te | µg/L | 1.00 | 1.02 | 1.02 | 0.02 |
| 133 Cs | µg/L | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.95 |
| 137 Ba | µg/L | 1.00 | 1.04 | 1.06 | 1.50 |
| 178 Hf | µg/L | 1.00 | 1.02 | 1.02 | 0.63 |
| 185 Re | µg/L | 1.00 | 1.05 | 1.04 | -1.38 |
| 193 Ir | µg/L | 1.00 | 1.05 | 1.06 | 0.55 |
| 195 Pt | µg/L | 1.00 | 1.11 | 1.10 | -0.81 |
| 197 Au | µg/L | 1.00 | 0.96 | 1.00 | 4.50 |
| 202 Hg | µg/L | 0.10 | 0.094 | 0.094 | 0.47 |
| 205 Tl | µg/L | 1.00 | 1.04 | 1.05 | 0.41 |
| Pb* | µg/L | 1.00 | 1.07 | 1.07 | 0.68 |
| 238 U | µg/L | 1.00 | 1.04 | 1.04 | 0.22 |

* Pb 基于三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 的实测强度之和来定量

定量批次结果

使用 7850 ICP-MS 分析两个石墨负极样品（样品 A 和 B）的各六份独立消解液，并根据多元素校准对 45 种污染物元素的浓度进行定量。在样品 A 和 B 中测定的实测结果分别如表 5 和表 6 所示。根据稀释倍数对结果进行校正，因此在原始固体石墨材料中以 mg/kg 为单位报告。在六份单独的消解液中测得的定量结果的变化非常出色，%RSD 小于 5%。

表 5. 石墨样品 A 的六份单独消解液中 45 种元素的实测浓度。原始固体样品中的结果以 mg/kg 为单位报告

| 元素 | 样品 A 消解液平行样 | | | | | | 平均值 (n = 6) | % RSD |
|--------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | | |
| 9 Be | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 11 B | 0.25 | 0.23 | 0.24 | 0.23 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 4.8 |
| 23 Na | 40 | 40 | 39 | 39 | 39 | 39 | 39 | 0.9 |
| 24 Mg | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 0.7 |
| 27 Al | 144 | 143 | 143 | 144 | 144 | 145 | 144 | 0.6 |
| 31 P | 86 | 83 | 84 | 84 | 85 | 86 | 85 | 1.3 |
| 34 S | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 39 K | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 44 Ca | 22 | 22 | 23 | 21 | 21 | 23 | 22 | 4.8 |
| 51 V | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.9 |
| 52 Cr | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.7 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 0.4 |
| 55 Mn | 15508 | 15413 | 15431 | 15493 | 15427 | 15244 | 15419 | 0.6 |
| 56 Fe | 297 | 296 | 295 | 294 | 295 | 295 | 295 | 0.3 |
| 59 Co | 1655 | 1642 | 1639 | 1646 | 1643 | 1625 | 1642 | 0.6 |
| 60 Ni | 441 | 443 | 439 | 439 | 438 | 438 | 440 | 0.5 |
| 63 Cu | 405 | 407 | 405 | 404 | 402 | 405 | 405 | 0.4 |
| 66 Zn | 0.70 | 0.69 | 0.69 | 0.70 | 0.69 | 0.69 | 0.69 | 0.9 |
| 71 Ga | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.5 |
| 72 Ge | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.18 | 0.17 | 0.17 | 1.9 |
| 75 As | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 0.7 |
| 78 Se | 0.24 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 1.0 |
| 85 Rb | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.6 |
| 88 Sr | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.5 |
| 90 Zr | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.4 |
| 93 Nb | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 0.8 |
| 95 Mo | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 1.3 |
| 101 Ru | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 103 Rh | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 105 Pd | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |

表 5 接下页

表 5 (续)

| 元素 | 样品 A 消溶液平行样 | | | | | | 平均值 (n = 6) | % RSD |
|--------|-------------|------|------|------|------|------|-------------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | | |
| 107 Ag | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 111 Cd | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 118 Sn | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.8 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 0.5 |
| 121 Sb | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.7 |
| 125 Te | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 133 Cs | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 137 Ba | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.5 |
| 178 Hf | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 185 Re | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 193 Ir | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 195 Pt | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 197 Au | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 202 Hg | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 205 Tl | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| Pb* | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.4 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 0.4 |
| 238 U | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |

* Pb 基于三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 的实测强度之和来定量

表 6. 石墨样品 B 的六份单独消解液中 45 种元素的实测浓度。原始固体样品中的结果以 mg/kg 为单位报告

| 元素 | 样品 B 消溶液平行样 | | | | | | 平均值 (n = 6) | %RSD |
|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | | |
| 9 Be | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 11 B | 1.5 | 1.6 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 2.9 |
| 23 Na | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 1.3 |
| 24 Mg | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 1.4 |
| 27 Al | 303 | 318 | 313 | 313 | 315 | 313 | 313 | 1.7 |
| 31 P | 98 | 102 | 102 | 101 | 101 | 101 | 101 | 1.5 |
| 34 S | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 39 K | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 44 Ca | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 51 V | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 2.0 |
| 52 Cr | 0.31 | 0.32 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 1.4 |
| 55 Mn | 222 | 230 | 226 | 227 | 225 | 226 | 226 | 1.2 |
| 56 Fe | 104 | 108 | 106 | 106 | 105 | 106 | 106 | 1.2 |
| 59 Co | 15877 | 15807 | 15797 | 15888 | 15847 | 15964 | 15863 | 0.4 |
| 60 Ni | 210 | 219 | 214 | 214 | 213 | 214 | 214 | 1.3 |
| 63 Cu | 255 | 264 | 259 | 259 | 257 | 259 | 259 | 1.2 |
| 66 Zn | 2.6 | 2.7 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 1.4 |
| 71 Ga | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 3.0 |
| 72 Ge | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 4.4 |

表 6 接下页

表 6 (续)

| 元素 | 样品 B 消溶液平行样 | | | | | | 平均值 (n = 6) | %RSD |
|--------|-------------|------|------|------|------|------|-------------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | | |
| 75 As | 13.9 | 15.2 | 14.5 | 14.6 | 14.5 | 14.5 | 14.5 | 2.7 |
| 78 Se | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 2.0 |
| 85 Rb | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 88 Sr | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.2 |
| 90 Zr | 0.16 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.8 |
| 93 Nb | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 95 Mo | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 1.0 |
| 101 Ru | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 103 Rh | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 105 Pd | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 107 Ag | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 1.3 |
| 111 Cd | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 2.8 |
| 118 Sn | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.2 |
| 121 Sb | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 125 Te | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 133 Cs | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 137 Ba | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 1.2 |
| 178 Hf | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 185 Re | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 193 Ir | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 195 Pt | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 197 Au | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 202 Hg | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| 205 Tl | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |
| Pb* | 0.71 | 0.73 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.72 | 0.72 | 1.1 |
| 238 U | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | < DL | - |

* Pb 基于三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 的实测强度之和来定量

加标回收率和基质效应的评估

为确认定量分析结果的准确度，分别对两种石墨样品消溶液进行了加标回收率研究。样品 A 和 B 的结果分别如表 7 和表 8 所示。对于所有分析物，加标回收率 (n = 3) 在 100% ±10% 的范围内，且 %RSD 小于 5%。出色的回收率表明，所有元素都不受石墨样品基质产生的任何基质效应的影响。

表 7. 石墨样品 A 的三份重复样品的加标回收率准确度和精密度。除以粗体显示的元素（其浓度单位为 mg/L）外，所有其他元素的浓度均以 $\mu\text{g/L}$ 为单位

| 元素 | 样品 A | | | | | | | |
|--------|---------|------|--------------------------|---------|----------|-----------|-------------|-------|
| | 未加标样品浓度 | 加标浓度 | 加标样品中的平均 实测浓度 (n = 3) | % 回收率 | | | | |
| | | | | 加标平行样 I | 加标平行样 II | 加标平行样 III | 平均值 (n = 3) | % RSD |
| 9 Be | < DL | 12.5 | 12.25 | 97.5 | 94.7 | 97.7 | 96.6 | 1.7 |
| 11 B | 6.25 | 12.5 | 18.75 | 97.1 | 103.9 | 104.1 | 101.7 | 3.9 |
| 23 Na | 0.975 | 1.25 | 2.225 | 96.4 | 99.2 | 100.4 | 98.7 | 2.1 |
| 24 Mg | 0.25 | 1.25 | 1.45 | 94.9 | 98.1 | 98.9 | 97.3 | 2.2 |
| 27 Al | 3.6 | 1.25 | 4.8 | 93.2 | 97.0 | 97.6 | 95.9 | 2.5 |
| 31 P | 2.125 | 1.25 | 3.275 | 95.7 | 89.9 | 90.9 | 92.2 | 3.4 |
| 34 S | < DL | 1.25 | 1.2 | 94.7 | 95.8 | 96.8 | 95.7 | 1.1 |
| 39 K | < DL | 1.25 | 1.2 | 94.7 | 95.8 | 96.8 | 95.7 | 1.1 |
| 44 Ca | 0.55 | 1.25 | 1.725 | 91.7 | 94.7 | 95.3 | 93.9 | 2.0 |
| 51 V | 2.75 | 12.5 | 16 | 106.8 | 105.0 | 104.5 | 105.4 | 1.1 |
| 52 Cr | 65 | 12.5 | 77.5 | 95.1 | 95.8 | 103.2 | 98.0 | 4.6 |
| 55 Mn | 385.475 | 125 | 511.85 | 95.3 | 104.0 | 103.8 | 101.1 | 4.9 |
| 56 Fe | 7.375 | 1.25 | 8.64 | 98.6 | 102.5 | 103.5 | 101.5 | 2.5 |
| 59 Co | 41.05 | 125 | 173.18 | 103.3 | 106.1 | 107.8 | 105.7 | 2.2 |
| 60 Ni | 11 | 1.25 | 12.32 | 102.6 | 106.4 | 107.5 | 105.5 | 2.4 |
| 63 Cu | 10.125 | 1.25 | 11.46 | 103.6 | 107.5 | 108.4 | 106.5 | 2.4 |
| 66 Zn | 17.25 | 12.5 | 30 | 96.3 | 92.1 | 97.0 | 95.2 | 2.8 |
| 71 Ga | 27.5 | 12.5 | 40 | 93.5 | 97.5 | 91.1 | 94.0 | 3.4 |
| 72 Ge | 4.25 | 12.5 | 16.25 | 95.7 | 94.3 | 94.9 | 94.9 | 0.7 |
| 75 As | 35 | 12.5 | 47.5 | 97.9 | 95.7 | 94.0 | 95.9 | 2.0 |
| 78 Se | 5.75 | 12.5 | 17.25 | 91.4 | 92.7 | 93.7 | 92.6 | 1.3 |
| 85 Rb | 1 | 12.5 | 12.25 | 91.7 | 91.7 | 90.9 | 91.4 | 0.5 |
| 88 Sr | 4.25 | 12.5 | 15.75 | 91.7 | 90.4 | 91.8 | 91.3 | 0.8 |
| 90 Zr | 8.75 | 12.5 | 20.25 | 92.5 | 90.7 | 91.7 | 91.6 | 1.0 |
| 93 Nb | 27.5 | 12.5 | 40 | 102.9 | 98.4 | 100.0 | 100.4 | 2.3 |
| 95 Mo | 1.75 | 12.5 | 13.5 | 94.7 | 93.4 | 92.8 | 93.6 | 1.1 |
| 101 Ru | < DL | 12.5 | 11.5 | 91.7 | 91.2 | 91.0 | 91.3 | 0.4 |
| 103 Rh | < DL | 12.5 | 12.25 | 97.7 | 96.8 | 96.8 | 97.1 | 0.5 |
| 105 Pd | < DL | 12.5 | 11.75 | 95.0 | 93.0 | 93.4 | 93.8 | 1.1 |
| 107 Ag | < DL | 12.5 | 12.25 | 97.5 | 96.9 | 96.8 | 97.1 | 0.4 |
| 111 Cd | < DL | 12.5 | 13 | 103.6 | 102.3 | 103.2 | 103.0 | 0.7 |
| 118 Sn | 117.5 | 12.5 | 130 | 103.8 | 92.8 | 90.0 | 95.6 | 7.7 |
| 121 Sb | 3.5 | 12.5 | 15.25 | 94.9 | 93.8 | 93.7 | 94.1 | 0.7 |
| 125 Te | < DL | 12.5 | 11.75 | 95.5 | 91.6 | 94.8 | 94.0 | 2.2 |
| 133 Cs | < DL | 12.5 | 12.25 | 90.9 | 90.4 | 90.8 | 90.7 | 0.3 |
| 137 Ba | 15 | 12.5 | 27.5 | 96.6 | 93.8 | 94.9 | 95.1 | 1.5 |
| 178 Hf | < DL | 12.5 | 12 | 94.1 | 92.8 | 94.2 | 93.7 | 0.8 |
| 185 Re | < DL | 12.5 | 11.5 | 92.8 | 92.1 | 92.6 | 92.5 | 0.4 |
| 193 Ir | < DL | 12.5 | 12.5 | 99.4 | 98.8 | 99.0 | 99.1 | 0.3 |
| 195 Pt | < DL | 12.5 | 12 | 95.6 | 94.8 | 95.2 | 95.2 | 0.5 |
| 197 Au | < DL | 12.5 | 12.5 | 96.9 | 100.9 | 102.2 | 100.0 | 2.8 |
| 202 Hg | < DL | 1.8 | 1.75 | 92.4 | 96.1 | 96.7 | 95.1 | 2.5 |
| 205 Tl | < DL | 12.5 | 12.5 | 100.1 | 99.2 | 99.7 | 99.6 | 0.4 |
| Pb* | 107.5 | 12.5 | 120 | 101.4 | 98.5 | 100.9 | 100.3 | 1.5 |
| 238 U | < DL | 12.5 | 11.5 | 91.5 | 91.5 | 92.0 | 91.7 | 0.3 |

* Pb 基于三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 的实测强度之和来定量

表 8. 石墨样品 B 的三份重复样品的加标回收率准确度和精密度。除以粗体显示的元素（其浓度单位为 mg/L）外，所有其他元素的浓度均以 $\mu\text{g/L}$ 为单位

| 元素 | 样品 B | | | | | | | |
|--------|---------|------|--------------------------|---------|----------|-----------|-------------|-------|
| | 未加标样品浓度 | 加标浓度 | 加标样品中的平均 实测浓度 (n = 3) | % 回收率 | | | | |
| | | | | 加标平行样 I | 加标平行样 II | 加标平行样 III | 平均值 (n = 3) | % RSD |
| 9 Be | < DL | 12.5 | 12 | 92.5 | 94.9 | 96.1 | 94.5 | 1.9 |
| 11 B | 40 | 12.5 | 51 | 96.5 | 93 | 90.8 | 93.4 | 3 |
| 23 Na | 0.375 | 1.25 | 1.525 | 90.9 | 93.6 | 91.4 | 91.9 | 1.5 |
| 24 Mg | 0.35 | 1.25 | 1.5 | 91.5 | 93.6 | 91.4 | 92.2 | 1.4 |
| 27 Al | 7.825 | 1.25 | 9.15 | 104.8 | 105.4 | 104.5 | 104.9 | 0.5 |
| 31 P | 2.525 | 1.25 | 3.7 | 95 | 94 | 94 | 94.3 | 0.6 |
| 34 S | < DL | 1.25 | 1.25 | 98.9 | 101.8 | 99.1 | 99.9 | 1.6 |
| 39 K | < DL | 1.25 | 1.175 | 94.8 | 94.2 | 94 | 94.3 | 0.4 |
| 44 Ca | < DL | 1.25 | 1.225 | 98.8 | 97.8 | 97.3 | 98 | 0.7 |
| 51 V | 1.75 | 12.5 | 14.5 | 103.4 | 104 | 103.7 | 103.7 | 0.3 |
| 52 Cr | 7.75 | 12.5 | 21.25 | 106.1 | 106.5 | 107 | 106.5 | 0.4 |
| 55 Mn | 5.65 | 1.25 | 6.925 | 101.9 | 101.8 | 101.8 | 101.9 | 0 |
| 56 Fe | 2.65 | 1.25 | 3.9 | 99.6 | 99.4 | 99.4 | 99.5 | 0.1 |
| 59 Co | 396.575 | 125 | 514.075 | 93.3 | 97.8 | 90.9 | 94 | 3.7 |
| 60 Ni | 5.35 | 1.25 | 6.525 | 95.5 | 90 | 93.2 | 92.9 | 3 |
| 63 Cu | 6.475 | 1.25 | 7.675 | 95.3 | 100.3 | 93.2 | 96.3 | 3.8 |
| 66 Zn | 65 | 12.5 | 77.5 | 91.7 | 92.3 | 95.6 | 93.2 | 2.3 |
| 71 Ga | 2 | 12.5 | 14.5 | 98.5 | 98.1 | 98.8 | 98.5 | 0.3 |
| 72 Ge | 1.75 | 12.5 | 14.5 | 102 | 103.6 | 104.5 | 103.4 | 1.2 |
| 75 As | 362.5 | 125 | 480 | 92.5 | 94.2 | 92.3 | 93 | 1.1 |
| 78 Se | 3.25 | 12.5 | 16.25 | 103.5 | 104.6 | 104.8 | 104.3 | 0.7 |
| 85 Rb | < DL | 12.5 | 12.5 | 98.1 | 98.5 | 98.3 | 98.3 | 0.2 |
| 88 Sr | 27.5 | 12.5 | 40 | 97.8 | 96.1 | 94.6 | 96.2 | 1.7 |
| 90 Zr | 4 | 12.5 | 17.25 | 103.7 | 105.5 | 105.3 | 104.8 | 0.9 |
| 93 Nb | < DL | 12.5 | 13.25 | 101.7 | 103.3 | 102 | 102.3 | 0.8 |
| 95 Mo | 1 | 12.5 | 14.25 | 104.6 | 106 | 105.7 | 105.5 | 0.7 |
| 101 Ru | < DL | 12.5 | 12.75 | 101.3 | 102.1 | 102.2 | 101.8 | 0.5 |
| 103 Rh | < DL | 12.5 | 12.25 | 97.4 | 97.9 | 98.2 | 97.8 | 0.4 |
| 105 Pd | < DL | 12.5 | 12 | 95 | 95.7 | 95.6 | 95.4 | 0.4 |
| 107 Ag | 1.75 | 12.5 | 14 | 97.1 | 97.6 | 97.3 | 97.3 | 0.3 |
| 111 Cd | 0.01 | 12.5 | 13 | 102.5 | 102.7 | 103.1 | 102.8 | 0.3 |
| 118 Sn | 32.5 | 12.5 | 45 | 93.2 | 95.9 | 91.6 | 93.6 | 2.3 |
| 121 Sb | < DL | 12.5 | 13.5 | 104.8 | 105.2 | 104.9 | 105 | 0.2 |
| 125 Te | < DL | 12.5 | 12.75 | 103.6 | 100.3 | 101.2 | 101.7 | 1.7 |
| 133 Cs | < DL | 12.5 | 12.25 | 98.2 | 98.9 | 98 | 98.3 | 0.5 |
| 137 Ba | 7.25 | 12.5 | 20.25 | 102.2 | 104 | 103.8 | 103.4 | 1 |
| 178 Hf | < DL | 12.5 | 12.5 | 100.5 | 99 | 97.4 | 98.9 | 1.6 |
| 185 Re | < DL | 12.5 | 12.5 | 100.9 | 99.7 | 97.4 | 99.4 | 1.8 |
| 193 Ir | < DL | 12.5 | 12.5 | 97.5 | 102.4 | 102.2 | 100.7 | 2.8 |
| 195 Pt | < DL | 12.5 | 12.25 | 99.1 | 98.5 | 97.4 | 98.4 | 0.9 |
| 197 Au | < DL | 12.5 | 13.25 | 99.8 | 102.3 | 100.9 | 101 | 1.2 |
| 202 Hg | < DL | 1.8 | 1.75 | 90.9 | 93.3 | 92.1 | 92.1 | 1.3 |
| 205 Tl | < DL | 12.5 | 12.5 | 100.5 | 101.1 | 101.1 | 100.9 | 0.3 |
| Pb* | 18 | 12.5 | 30 | 100.2 | 102.3 | 99.5 | 100.7 | 1.5 |
| 238 U | < DL | 12.5 | 12 | 95.2 | 95.8 | 95.8 | 95.6 | 0.3 |

* Pb 基于三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 的实测强度之和来定量

结论

使用 Agilent 7850 ICP-MS 测量锂离子电池用石墨类负极材料的王水溶解液中的 45 种元素杂质，包括中国国家标准 GB/T 24533-2019 中规定的分析物。在酸空白中获得了低检测限，并且涵盖宽浓度范围元素获得了出色的校准线性。在 10 小时内运行了包括消解石墨样品、加标样品和 QC 标准品的扩展分析序列，大多数元素的最小漂移低于 1%，且所有元素的最小漂移均低于 5%。

在两个石墨样品中发现大多数污染物元素的浓度较低。一些过渡金属（特别是 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu）由于石墨用作电池负极之前和期间的加工而以高浓度存在。例如，样品 A 中的 Mn 浓度较高（在固体石墨中的含量为 1.54%），而样品 B 中的 Co 浓度较高（1.59%）。测量的许多元素受到制造商关注并且必须控制在低浓度水平，因为它们会影响石墨材料的电和磁特性。中国国家标准 GB/T 24533-2019 中列出的所有元素（包括污染物和有害重金属）均以良好的精密度（高于 DL）和准确的加标回收率得到测定。两个样品的六份单独消解液的分析精密度出色，六份消解液平行样的 RSD 约为 1% 或更低。加标回收率准确度和精密度也非常出色，三份单独的加标样品的平均回收率大多在真实加标量的 $\pm 5\%$ 以内，且大多数元素的准确度约为 1% ($n = 3$)。

使用 7850 ICP-MS 获得的性能评估结果表明，该仪器可用于对石墨类 LIB 负极材料进行常规分析。7850 系统提供了广泛的元素覆盖范围、良好的准确度和精密度，以及远低于现有标准 ICP-OES 技术的检测限。因此，7850 ICP-MS 为寻求通过将污染物控制在比使用 ICP-OES 能够测定的更低的浓度水平，从而开发更高性能石墨负极材料的 LIB 制造商提供了一种可行的替代方案。

参考文献

1. J. Asenbauer *et al.*, The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustainable Energy Fuels*, **2020**, 4, 5387–5416
2. H. Zhang, Y. Yang, D. Ren *et al.*, Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Materials*, 36, **2021**, 147–170
3. Ni Yingping, Feng Wenkun, 使用 Agilent 5110 ICP-OES 测定石墨阳极中的元素杂质, 安捷伦出版物 [5991-9508ZH-CN](#)
4. GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/7850icp-ms

DE03248471

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。