

用于锂提取的卤水样品的元素分析

使用配备 AVS 7 切换阀的 Agilent 5800 ICP-OES
对高基质样品进行快速、稳定的分析



作者

Marc-André Gagnon
安捷伦科技有限公司

前言

由于锂 (Li) 在高密度可充电电池生产中的重要性，对其需求正在迅速增加^[1]。

锂离子电池用于消费电子产品（如笔记本电脑、手机、游戏机、工具和无人机）以及电动汽车 (EV)、摩托车、自行车和轮椅中。而且，随着各个国家/地区减少依赖化石燃料进行能源生产，需要大规模电池储能系统来储存可再生能源工厂所产生的能量。为满足对更高纯度锂的预期增长的需求，需要从现有或新的来源（包括海水卤水和含锂地下卤水）中提取更多锂。

为提高电池的性能，电池制造商对原材料的纯度要求越来越高。锂和含锂化合物供应商需要在提取前测定海水卤水中一些关键元素的含量，以便管理提取过程并确保最终产品的质量。但是，由于卤水中的总溶解态固体 (TDS) 含量高、溶液密度高并且可能存在藻类和未溶解的颗粒，因此采用基于 ICP 的分析技术进行测量具有挑战性。高 TDS 样品中任何未解离的基质可能会沉积到样品引入系统或导致等离子体熄灭，影响测量的长期稳定性。

对大量高基质卤水样品进行常规元素分析需要稳定耐用的仪器。Agilent 5800 ICP-OES 使用垂直等离子体炬管以及在 27 MHz 下运行的固态射频 (SSRF) 发生器产生等离子体，具有卤水分析所需的稳定性。

带有安捷伦高级阀系统 (AVS 7) 切换阀的 ICP-OES 可减少仪器与高 TDS 样品中的固体的接触。该附件还可大幅减少钠引起的交叉污染，并防止炬管过度失去光泽。AVS 大大降低了仪器清洁频率，延长了部件的使用寿命。切换阀还可加快分析速度，在本研究中，样品分析周期仅为 73 s，这对于交叉污染比较严重的样品类型来说是相对较快的。

本研究采用 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 测量 15%–25% NaCl 卤水样品上清液中的关键元素 (B、Ca、Cl、K、Li、Mg、Mn、Na、S、Si 和 Sr)，并在测量前用 5% HNO₃ 稀释样品。

实验部分

仪器

所有测量均采用 5800 VDV ICP-OES，配备 SeaSpray 玻璃同心雾化器、双通道旋流雾化室以及安捷伦带 1.8 mm 中心管的可拆卸式易安装 VDV 炬管。该仪器配备集成的 AVS 7 七通切换阀和 Agilent SPS 4 自动进样器。AVS 7 使用高速正排量泵快速填充样品定量环，加快分析速度并减少氩气消耗量^[2]。该阀还降低了炬管和雾化器的维护和清洁要求，因为与传统进样相比，通过该样品引入系统的样品量更少。

5800 系统的 Agilent Vista Chip III 检测器可提供 167–785 nm 的高速连续波长覆盖，确保为大多数分析物找到合适的无干扰谱线。在分析中为元素添加额外的波长时无需耗费额外时间。检测器的宽动态范围使同一样品内的常量元素（如 Mg 和 Ca）与微量元素（如 Mn 和 Si）能够同时得到分析，无需进行多次稀释。

使用 AVS 7 的第七个接口在线添加含有 Sc (5 ppm)、In (25 ppm) 和 Rb (75 ppm) 的内标混合物。采用内标校正由样品中的高含量 NaCl 所引起的基质和非光谱干扰。

利用带有 IntelliQuant Screening 和早期维护反馈 (EMF) 功能的 Agilent ICP Expert 软件提供有关样品的有价值信息并追踪仪器操作性能^[3–5]。仪器和方法参数列于表 1 中，AVS 7 设置列于表 2 中。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 仪器和方法参数

参数	设置
观测模式	径向观测
读取时间 (s)	5
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	20
泵速 (rpm)	12
RF 功率 (kW)	1.45
辅助气流速 (L/min)	1.6
等离子体流速 (L/min)	13.5
雾化器流速 (L/min)	0.70
观测高度 (mm)	8
样品泵管	PVC 白色-白色
内标泵管	PVC 橙色-绿色
废液泵管	蓝色-蓝色
背景校正	拟合

表 2. Agilent AVS 7 切换阀参数

参数	设置
样品定量环体积 (mL)	1
泵速 — 提升 (mL/min)	25
泵速 — 进样 (mL/min)	10
阀提升延迟时间 (s)	7.7
气泡注射时间 (s)	2.5
预先冲洗时间 (s)	2
冲洗时间 (s)	20

在方法开发过程中使用 IntelliQuant Screening 来确定某些卤水样品中元素的近似浓度。这些信息有助于确定校准范围和所需的任何稀释度。此软件生成的元素周期表热图直观地显示了样品中所含元素的相对浓度。低浓度元素显示为黄色，中等浓度显示为橙色，高浓度则显示为红色。图 1 显示了稀释卤水样品的热图。

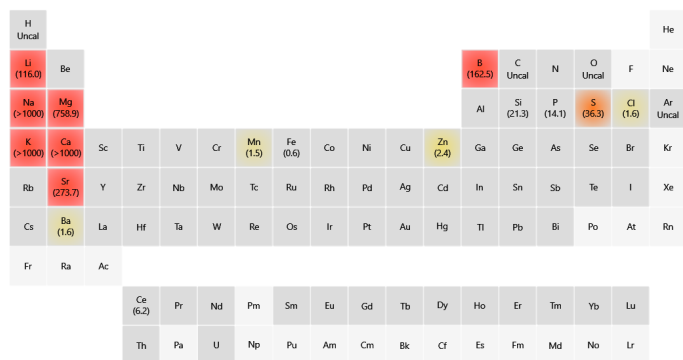


图 1. 卤水样品的 IntelliQuant 热图，示出样品中元素的相对浓度

样品前处理

将 7 个上清液卤水样品用 5% HNO₃ 按 1:20 和 1:100 的重量比稀释，以避免对高密度样品进行体积稀释所引起的准确度问题。通常，在处理卤水溶液时，建议使用含有高浓度 NaCl（类似于样品中发现的情况）的基质匹配校准标样。但是，该方法非常耗时，且无法有效地说明真实锂卤水样品中遇到的基质的巨大差异，其中 NaCl 浓度从 15% 到 25% 不等。本工作采用的策略依赖于精心选择内标 (IS) 混合物来校正物理基质干扰。IS 混合物还可以校正非光谱干扰，例如由这些样品中存在的大量 NaCl 所引起的易电离元素 (EIE) 效应。另外，径向观测模式可减少 EIE 干扰，因此通常用于分析锂卤水。

校准和线性动态范围

校准标样用 5% HNO₃ 由安捷伦储备液进行制备：

- 安捷伦多元素校准混标 2 和常量元素混标
- 安捷伦 Li、Sr、B 和 Si 单元素储备液，1000 ppm
- 安捷伦 Na、Ca 和 S 单元素储备液，1%

为定量分析氯，用 5% HNO₃ 制备浓度分别为 1.25% (w/v) 和 5% (w/v) 的两种 NH₄Cl 校准标样。各元素的校准标样详细信息和校准相关系数列于表 3 中。

表 3. 校准标样的浓度（单位为 mg/L；但 Cl 除外，其浓度单位为 %）、校准相关系数以及各元素使用的内标

元素	标样浓度															相关系数	内标
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
B						1	10									1.00000	In 325.609
Ca				10			100	250	500	1000	2000					0.99999	Sc 361.383
Cl														0.75%	1.25%	0.99989	-
K				10			100	250	500							0.99989	Rb 780.026
Li	0					1	10									1.00000	Rb 780.026
Mg				10	100											1.00000	In 230.606
Mn	0	1	5													1.00000	Sc 361.383
Na				10	100		100	250	500	1000	2000					0.99996	Rb 780.026
S												10	100			1.00000	In 325.609
Si						1	10									0.99999	In 325.609
Sr						1	10	50								1.00000	In 230.606

卤水样品含有高 ppb 至百分级的元素，因此 ICP-OES 需要具有宽线性动态范围 (LDR)，以免样品稀释步骤和样品重新测量过多。5800 系统的 Vista Chip III 检测器提供全波长覆盖，能够使用多个波长测量许多元素。由于不同波长下通常具有不同的灵敏度，因此可以对同一元素使用波长组合。例如，钙在以下波长下具有不同强度的发射：317.933 nm、315.887 nm 和 318.127 nm，相应的灵敏度分别为 0–100 ppm、0–1000 ppm 和 0–2000 ppm。利用 ICP Expert 软件的 MultiCal 功能为 Na、Mg 和 Ca 创建多个校准范围，这是一种在不牺牲性能的情况下快速有效地扩展 LDR 的方法。

结果与讨论

方法检测限

在所有卤水样品中，Na 和 Cl 均经过初步定量，并根据这些结果估算等效 NaCl 浓度。发现卤水浓度中值约为 20%。因此，1% NaCl 溶液代表用 5% HNO₃ 稀释 20 倍时的卤水样品基质。通过将添加有 20 ppb 的目标分析物的 1% NaCl 样品测量 10 次来确定方法检测限 (MDLs)。MDL 按各元素测定浓度的 3 倍标准偏差再乘以稀释倍数来计算 (表 4)。

表 4. 在加标浓度为 20 ppb 的合成 1% NaCl 溶液中元素的方法检测限

元素与波长 (nm)	MDL (mg/L)
B 249.678	0.005
*Ca	0.003
K 766.491	0.129
Li 670.783	0.004
*Mg	0.0007
Mn 257.610	0.0006
S 171.972	0.019
Si 251.611	0.008
Sr 216.596	0.004

*利用波长组合进行 MultiCal 校准

定量分析

将七个真实卤水样品按 1:20 和 1:100 稀释，然后利用配备 AVS 7 的 5800 ICP-OES 进行分析。使用 1:20 稀释来减小所有基质效应以及样品间的粘度差异。即使在此类条件下，所有目标元素仍然能够得到定量 (高于 MDL)，如表 5 所示。所得溶液的 TDS 含量约为 1%。

表 5. 7 个代表性卤水样品中 B、Ca、Cl、K、Li、Mg、Mn、Na、S、Si 和 Sr 的平均定量数据

元素, 波长 (nm)	卤水样品浓度 (mg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
B 249.678	175	47.1	36.5	50.1	129	126	125
*Ca	25782	4444	1591	24812	7993	7550	7578
Cl 774.497	56 929	48 900	54 454	45 522	75 166	70 574	72057
K 766.491	4567	3533	1499	5586	2479	2347	2346
Li 670.783	108.3	48.5	28.8	64.8	76.2	72.3	71.8
*Mg	884	1118	260	1943	827	790	786
Mn 257.610	0.920	0.411	0.655	0.077	0.804	1.23	0.746
*Na	67 411	40 264	73 664	66 957	75 166	92 193	93560
S 181.97	420	80.8	789	982	150	143	149
Si 251.611	23.8	4.56	3.01	2.94	0.673	0.977	1.38
Sr 216.596	573	117	71.1	151	413	394	392

*利用波长组合进行 MultiCal 校准

卤水样品中的 Na 含量通常高于 5%，因此稀释 20 倍后的浓度仍处于较高范围内。因此，按 1:100 的重量比进行稀释，以定量分析卤水样品中的 Na 以及所有其他目标元素。在高稀释度下，大大减小了粘度和基质效应。因此，与 1:20 数据进行比较可以很好地指示内标在高 TDS 下补偿这些效应的效率。所有元素的结果均具有良好的重现性，相对百分比偏差 (RPD) 大多在 0.2% 至 8% 之间^[6]。因此，RPD 数据证实了内标元素补偿样品间粘度差异和 EIE 效应的效率，以及该方法在 1% TDS 下的准确度。

AVS 7 的设计有助于该方法在 1% TDS 下保持良好的性能。内标的在线引入通常通过使用“Y”形接头合并两条蠕动泵管线来进行。在处理高 TDS 样品时，由于样品与内标溶液之间的粘度不匹配，该方法有时会出现问题。不匹配会妨碍内标元素与样品溶液的正确混合，从而影响充分校正。为克服这一困难，AVS 7 具有一个预混合室，可以在样品到达雾化器之前将内标溶液与样品正确混合。

加标回收率测试

为进一步评估 5800 VDV ICP-OES 方法，对按 1:20 稀释并用 1 ppm 目标元素加标的真实卤水样品进行加标回收率测试。由于 Na、Ca、Cl、K 和 S 以百分级存在于卤水中，因此它们不包括在该测试中。如表 6 所示，所有回收率均在 ±10% 以内，证明该方法用于测定卤水中的目标元素具有良好的准确度。

表 6. 锂卤水样品中的加标回收率数据

元素和波长	锂卤水中的浓度 (mg/L)	锂卤水 + 加标样品 (mg/L)	回收率 (%)
B 249.678	99.3	117.4	91
Li 670.783	70.0	88.2	91
*Mg	714	733	95
Mn 257.610	0.963	19.5	93
Si 251.611	0.958	21.1	101
Sr 216.596	340	361	105

*利用波长组合进行 MultiCal 校准

稳定性测试

为证明 5800 ICP-OES 的稳定性，在 2.5 小时内连续测量 120 个样品（每个样品 73 s）。对按 1:20 稀释的合成 20% NaCl 样品进行测量，其中含有代表真实卤水的浓度的所有元素。计算测量结果的平均值、标准偏差和 %RSD，如表 7 和图 2 所示。结果表明，该方法在高基质卤水样品的长时间分析中具有优异的稳定性。最具挑战性的情形是硅，因为它在卤水样品中的浓度通常在 0.05–1 ppm 的范围内。稀释 20 倍后，浓度处于低范围（仍高于 MDL）。测量条件未针对痕量硅进行特别优化，因为该元素通常不具有重要商业价值。因此，在 1% TDS 下，微量元素在 2.5 小时内的 6% 变异性仍然被认为令人满意。

表 7. 利用 Agilent 5800 ICP-OES 和 AVS 7 切换阀在 2.5 小时内分析 120 个合成 20% NaCl (1:20) 样品中的元素 (每个样品 73 秒), 对测量稳定性进行评估

元素和波长	平均浓度 (mg/L)	标准偏差	RSD (%)
B 249.678	95.2	0.77	0.8
*Ca	6629	40	0.6
K 766.491	1246	14	1.1
Li 670.783	69.3	1.02	1.5
*Mg	681	5.3	0.8
Mn 257.610	0.9	0.01	0.7
Si 251.611	1.10	0.07	6.2
Sr 216.596	324	2.5	0.8

*利用波长组合进行 MultiCal 校准

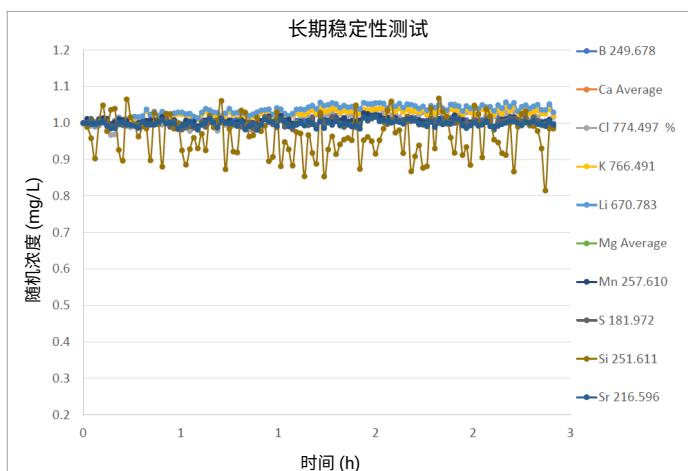


图 2. 利用配备 AVS 7 切换阀的 Agilent 5800 ICP-OES 在 2.5 小时内分析 120 个合成 20% NaCl (1:20) 样品中的元素 (每个样品 73 秒) 对测量稳定性进行评估

结论

利用配备 AVS 7 进样阀的 Agilent 5800 VDV ICP-OES 分析真实卤水样品中的关键元素。

未制备基质匹配校准标样, 而是使用内标来补偿卤水样品中存在的高 TDS 水平下的物理基质和非光谱干扰。关键元素的良好回收率以及长期稳定性实验证明了该方法的基质耐受性、稳定性和准确度。

5800 ICP-OES 方法在样品前处理、速度、灵敏度 (DL) 与基质交叉污染管理之间提供了实用折衷方案, 适用于分析真实锂卤水样品。

参考文献

1. Xu, C., Dai, Q., Gaines, L. *et al.* Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Commun Mater*, 1, 99 **2020**. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x>
2. 利用高级阀系统 (AVS) 6 或 7 通切换阀系统降低成本并提高分析效率, 安捷伦出版物 [5991-6863ZHNCN](#)
3. Agilent IntelliQuant 软件: 更深入地了解样品并简化方法开发, 安捷伦出版物 [5994-1516ZHNCN](#)
4. Agilent IntelliQuant Screening: 更智能、更快速的半定量 ICP-OES 分析, 安捷伦出版物 [5994-1518ZHNCN](#)
5. Early Maintenance Feedback for ICP-OES: Programmed notifications of instrument maintenance requirements (用于 ICP-OES 的早期维护反馈: 程序化通知仪器维护要求), 安捷伦出版物 [5994-2164EN](#)
6. Quantification of Key Elements in Lithium Brines by ICP-OES (使用 ICP-OES 对锂卤水中的关键元素进行定量分析), 安捷伦出版物 [5994-4868EN](#)

安捷伦货号

G8010-60236	用于 5000 系列 VDV/SVDV ICP-OES 的易安装 1.8 mm 半可拆卸式炬管。
G8010-60256	玻璃双通道旋流雾化室，带有球形接头和 UniFit 排废口，适用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES。
G8010-60255	用于 5000 系列 ICP-OES 的 Seaspray 同心玻璃雾化器。
3710034400	蠕动泵管，白色/白色，12/包。
3710034600	蠕动泵管，蓝色/蓝色，12/包。
G8010-60305	用于 AVS 切换阀的样品环，1.0 mL 体积
6610030600	安捷伦多元素校准混标 2 储备液
6610030700	安捷伦多元素校准常量元素混标储备液
5190-8477	安捷伦 Li 单元素储备液，1000 ppm
5190-8527	安捷伦 Sr 单元素储备液，1000 ppm
5190-8254	安捷伦 B 单元素储备液，1000 ppm
ICP-314	安捷伦 Si 单元素储备液，1000 ppm
5190-8206	安捷伦 Na 单元素储备液，1%
5190-8369	安捷伦 Ca 单元素储备液，1%
5190-8433	安捷伦 S 单元素储备液，1%

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/5800icp-oes

DE19513172

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。