

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定工业级碳酸锂中钾、钠、钙、镁、铝、锌等 17 种元素含量

## 1、前言

碳酸锂用途非常广泛，在陶瓷、能源、冶金、电池、医药等重要工业领域都是不可或缺的原料。在全球范围内新能源开发成为热点，动力和储能用锂离子电池得到了飞速的发展，作为核心原材料的碳酸锂，其市场前景十分广阔。我国碳酸锂行业呈现工业级产品产量高，电池级碳酸锂产量相对较低，大部分依赖进口。因此将工业级碳酸锂提纯为电池级碳酸锂的技术研究已经成为锂电行业研究热点之一。相对于电池级碳酸锂，工业级碳酸锂的一大显著特征便是其杂质含量高，想提高碳酸锂的纯度，必须先了解工业级碳酸锂中的杂质含量与种类，方能根据各元素特性提出对应的解决办法。

当前阶段，对于碳酸锂杂质元素含量的测定标准有涉及到分光光度法、电极法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）。相对于其他方法如分光光度法、火焰原子吸收光谱法，电感耦合等离子体发射光谱法具有前处理过程简单、线性范围宽、检出限低、多元素含量快速同步测定等众多优势。用 ICP-OES 测定元素杂质含量的标准有《碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 16 部分：钙、镁、铜、铅、锌、镍、锰、镉、铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（GB/T 11064.16-2013），《卤水碳酸锂中 Na、K、Fe、Ca、Mg、B 含量的测定-电感耦合等离子发射光谱法》（DB63/T 1297-2014）。

本文参考上述标准，利用电感耦合等离子体发射光谱法对工业级碳酸锂中钾、钠、钙、镁、铝、锌等多种元素含量进行准确测定。

**关键词：**工业级碳酸锂，电感耦合等离子体发射光谱法

## 2、实验部分

### 2.1 仪器

文中所用的 EXPEC 6500 型电感耦合等离子体发射光谱仪配置和分析参数分别见表 1 与表 2。

表 1 仪器配置


ICP-OES 仪器
型号：EXPEC 6500 ICP-OES
配置：常规进样系统


表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪分析测试参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
RF 功率 (W)	1150	冲洗泵速 (rpm)	50.0
雾化气流量 (L/min)	0.60	分析泵速 (rpm)	50.0
辅助气流量 (L/min)	1.00	观测高度 (mm)	12.0
冷却气流量 (L/min)	12.0	观测方式	轴向

### 2.2 试剂及标准溶液

试剂：优级纯硝酸，优级纯盐酸；

超纯水：电阻率  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )，其余指标满足 GB/T 6682 一级标准；

高纯氩气：纯度  $\geq 99.999\%$ ；

高纯氮气：纯度  $\geq 99.999\%$ ；

标准溶液：Al、B、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、S、Si、Zn 单元素标准溶液， $\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$ ，国家有色金属研究院。

### 2.3 样品处理

本次测试样品取样量为 1.3308 g (精确至 0.0001 g)，置于聚四氟乙烯消解杯中，加入 10 mL 50% 硝酸，于低温处溶解，随后置于  $120^\circ\text{C}$  的电热板上回流 30 分钟。冷却后转移至 50 mL 塑料容量瓶中，并用超纯水润洗消解杯 3~5 次，润洗液一并转移至 50 mL 塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。同法同步制取空

白样品和平行样品。

## 2.4 标准曲线

准确量取 Al、B、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、S、Si、Zn 单元素标准溶液，稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 3。

表 3 标准溶液曲线浓度梯度

元素编号	待测元素	标准溶液浓度 (mg/L)
1	Al、B、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、S、Si、Zn	0.000/0.125/0.250/0.500/1.250/2.500

## 3、结果与讨论

### 3.1 校准曲线与检出限

选择待测元素合适分析谱线，绘制标准曲线，测试结果线性系数均大于 0.99990，具有较好的线性系数。重复 11 次空白实验，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算 11 次平行测定的标准偏差的 3 倍并乘以稀释倍数得到方法检出限。各待测元素的标准曲线线性相关系数及分析谱线、检出限数据列于表 4。

表 4 待测元素分析谱线其线性相关系数及检出限

待测元素	分析谱线 (nm)	线性相关系数 r	方法检出限 (mg/kg)
Al	396.152	0.99998	0.60
B	249.773	1.00000	0.26
Ca	396.847	1.00000	0.03
Co	238.892	1.00000	0.34
Cr	267.716	1.00000	0.24
Cu	324.754	0.99999	0.24
Fe	259.940	0.99999	0.18
K	766.490	0.99992	0.79
Mg	279.553	1.00000	0.01
Mn	257.610	1.00000	0.03
Na	589.592	0.99998	0.92
Ni	231.604	1.00000	0.59
P	213.618	0.99997	0.97
Pb	220.353	0.99997	0.83
S	182.624	0.99993	0.76
Si	251.611	0.99990	0.90
Zn	213.856	1.00000	0.38

### 3.2 方法精密度测试

对碳酸锂的一个加标样品进行连续 7 次测试计算其精密度, 各元素精密度测试结果见表 5, 各元素 RSD 均小于 5.0%, 表明该方法精密度良好。

表 5 方法精密度测试结果 (单位: %)

待测元素	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6	平行样-7	均值	RSD/%
Al	0.00081	0.00072	0.00074	0.00075	0.00082	0.00076	0.00077	0.00077	4.74
B	0.00080	0.00081	0.00083	0.00076	0.00085	0.00077	0.00082	0.00081	3.98
Ca	0.102	0.102	0.102	0.0977	0.0965	0.104	0.0984	0.100	2.79
Co	0.00075	0.00071	0.00078	0.00082	0.00079	0.00077	0.00073	0.00076	4.89
Cr	0.00076	0.00072	0.00077	0.00081	0.00075	0.00079	0.00078	0.00077	3.79
Cu	0.00086	0.00083	0.00093	0.00085	0.00085	0.00081	0.00084	0.00085	4.42
Fe	0.00081	0.00078	0.00075	0.00080	0.00085	0.00076	0.00076	0.00079	4.50
K	0.00118	0.00122	0.00125	0.00116	0.00111	0.00124	0.00118	0.00119	4.12
Mg	0.00840	0.00880	0.00890	0.00950	0.00910	0.00920	0.00870	0.00894	4.02
Mn	0.00070	0.00072	0.00075	0.00076	0.00074	0.00072	0.00077	0.00074	3.39
Na	0.979	0.980	0.951	0.981	0.931	0.982	0.943	0.964	2.24
Ni	0.00075	0.00073	0.00079	0.00081	0.00085	0.00078	0.00079	0.00079	4.98
P	0.00079	0.00072	0.00073	0.00075	0.00068	0.00077	0.00074	0.00074	4.81
Pb	0.00075	0.00071	0.00079	0.00072	0.00078	0.00081	0.00076	0.00076	4.80
S	0.00071	0.00073	0.00074	0.00077	0.00078	0.00080	0.00072	0.00075	4.49
Si	0.00328	0.00313	0.00327	0.00303	0.00338	0.00314	0.00327	0.00321	3.69
Zn	0.00061	0.00062	0.00064	0.00068	0.00067	0.00065	0.00062	0.00064	4.17

### 3.3 实际样品测试

对碳酸锂实际样品进行加标测试, 测试结果见表 6。实际样品中各元素加标回收率为 93.7%~109%, 表明加标测试具有较好的加标回收率。

表 6 样品中待测元素加标测试结果 (单位: mg/L)

测试元素	加标前	加标量	加标后	加标回收率/%
Al	N.D.	0.200	0.217	109
B	0.114	0.100	0.207	93.7
Ca	1.66	1.000	2.71	105
Co	N.D.	0.200	0.189	94.6
Cr	N.D.	0.200	0.194	96.8
Cu	0.140	0.100	0.242	102
Fe	0.113	0.100	0.220	107
K	0.131	0.200	0.328	98.7
Mg	1.26	1.000	2.23	97.0
Mn	N.D.	0.200	0.190	95.2
Na	1.66	1.000	2.61	95.0
Ni	N.D.	0.200	0.218	109

P	0.110	0.100	0.206	96.0
Pb	N.D.	0.200	0.199	99.3
S	0.0912	0.100	0.188	96.8
Si	0.394	0.500	0.904	102
Zn	0.0792	0.100	0.184	105

对碳酸锂的三个平行样品中各元素含量测试结果如表 7，结果显示，每个样品各平行样分析结果间精密度 RSD 小于 5%，具有较好的平行性，证明该数据准确可靠。

表 7 实际样品中待测元素含量测试结果（单位：%）

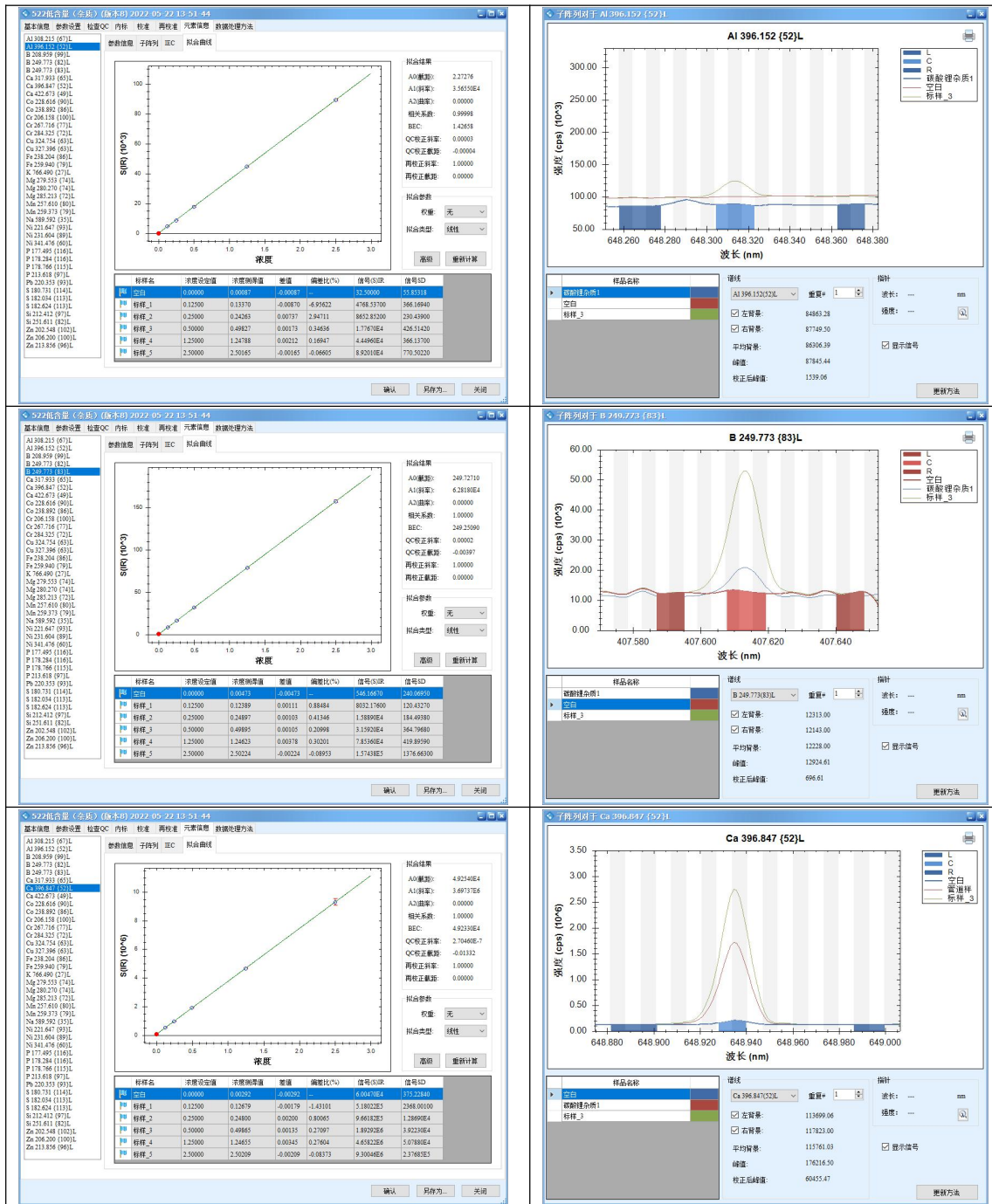
样品名称	元素	平均值	RSD/%
碳酸锂	Al	N.D.	-
	B	0.00042	4.53
	Ca	0.0601	4.38
	Co	N.D.	-
	Cr	N.D.	-
	Cu	0.00051	4.76
	Fe	0.00041	4.50
	K	0.00049	2.89
	Mg	0.00475	3.33
	Mn	N.D.	-
	Na	0.613	1.88
	Ni	N.D.	-
	P	0.00040	4.51
	Pb	N.D.	-
	S	0.00035	4.13
	Si	0.00146	4.41
	Zn	0.00030	4.98

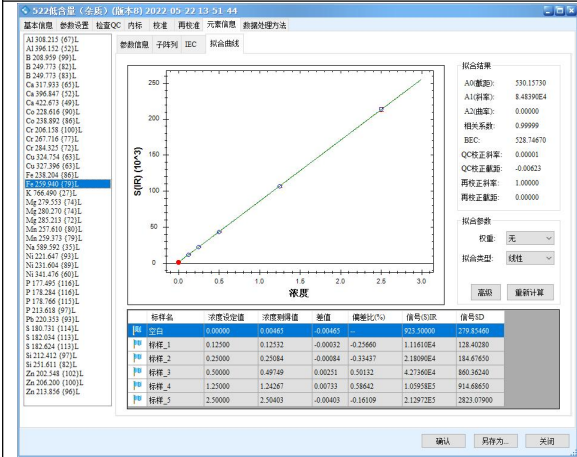
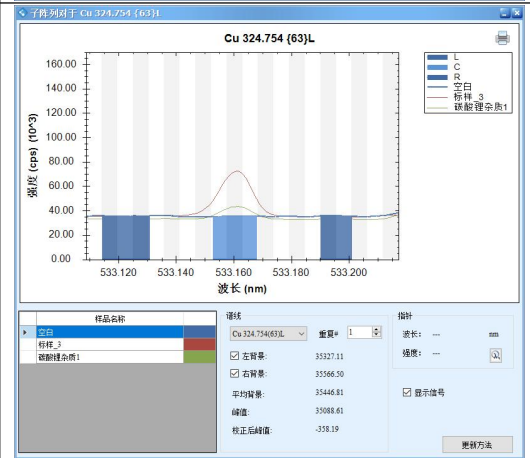
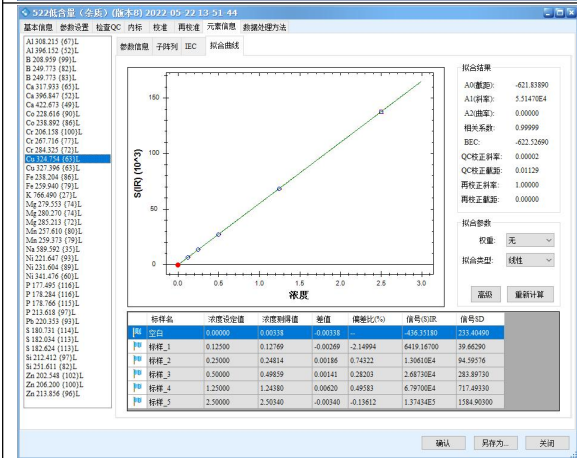
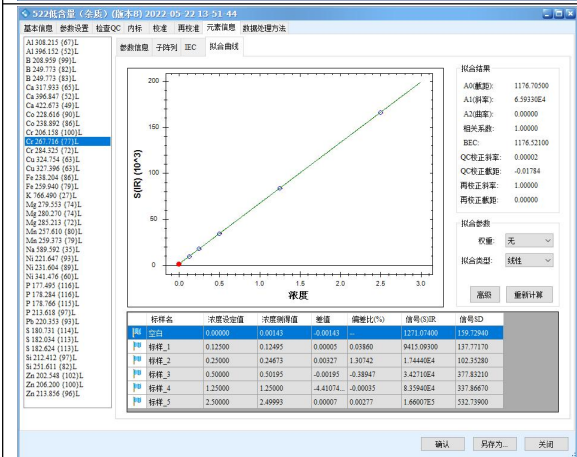
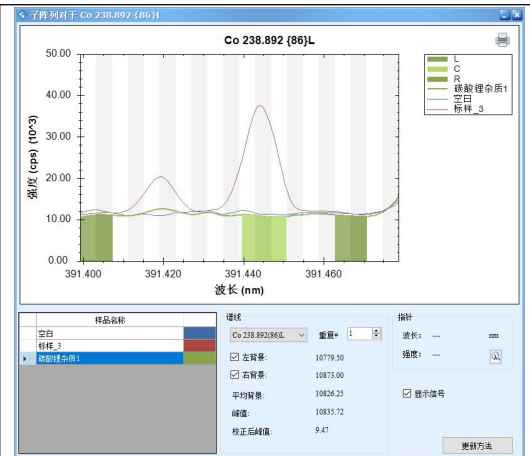
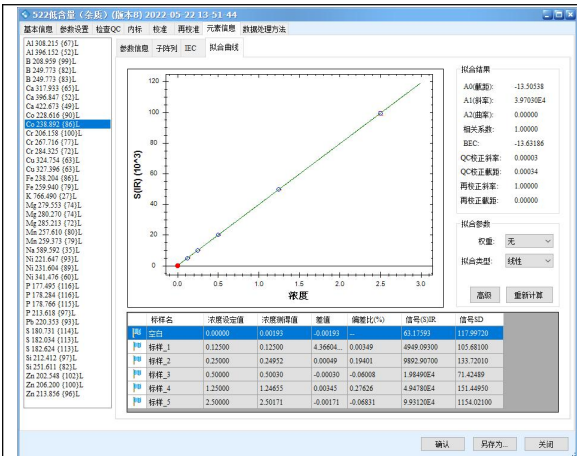
#### 4、结论

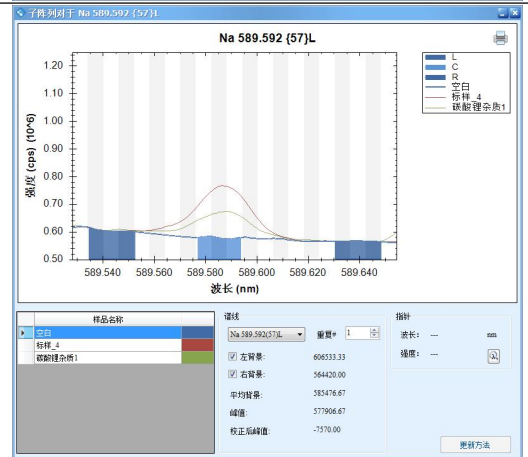
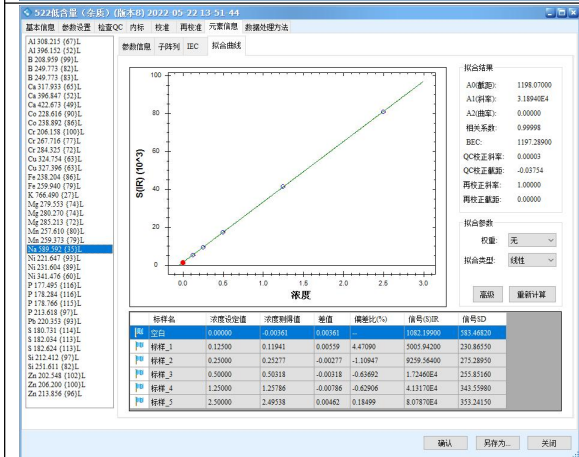
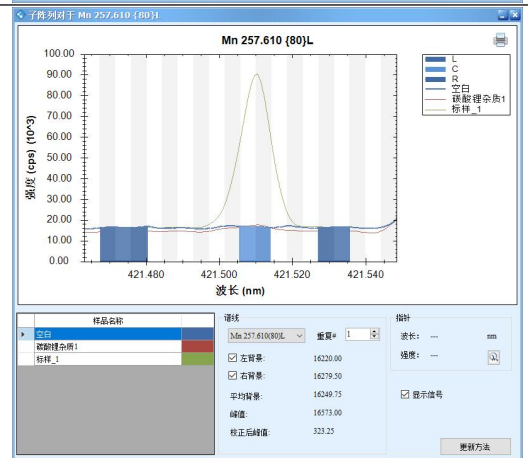
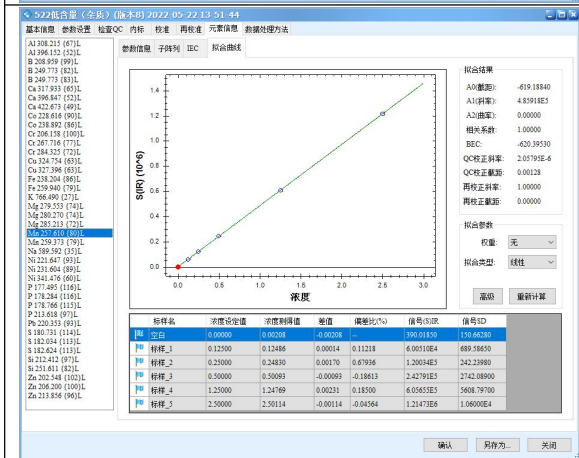
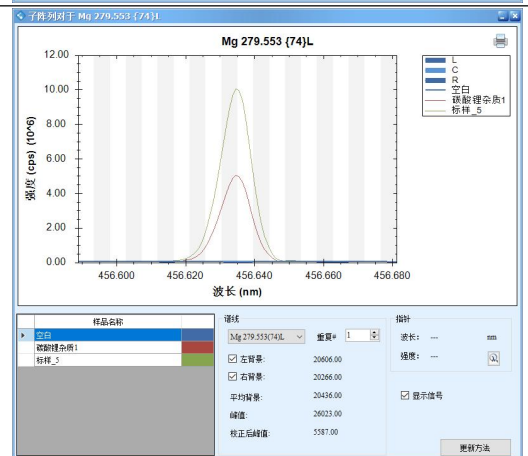
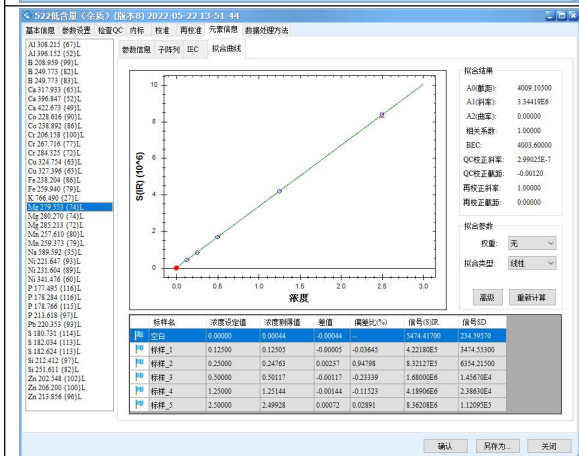
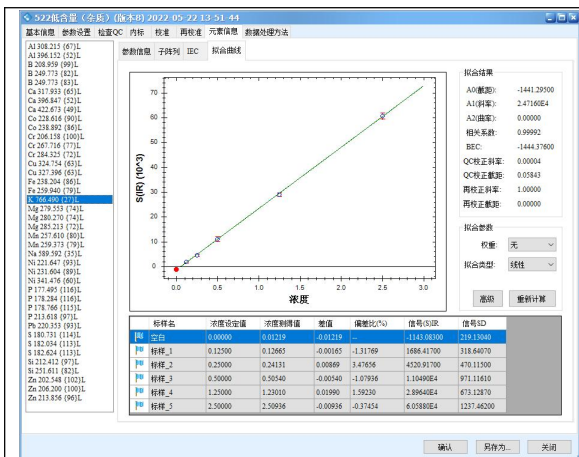
本文采用采用 ICP-OES 测定工业级碳酸锂中铝、硼、钙、钴、铬、铜等 17 种元素含量。样品中各待测元素标准曲线线性系数均大于 0.99990，实际样品中待测元素的精密度测试 RSD 均小于 5.0%，且实际样品中各待测元素加标回收率在 93.7%~109% 范围内，元素检出限范围在 0.01~0.97 mg/L。表明样品测试精密度和准确度结果良好，该方法可有效应用于工业级碳酸锂样品中铝、硼、钙、钴、铬、铜等 17 种元素含量的测定。

# 5、附录

## 5.1 校准曲线及其子阵列









522低合金 (全表) (版本: 2022-05-22 13:51:44)

基本设置 参数设置 检查QC 内标 校准 再校准 元素信息 数据处理方法

拟合结果

A0(截距):	-301.32100
A1(斜率):	2.6740684
A2(曲线):	0.00000
相关系数:	1.00000
BECC:	-301.38170
OC校正斜率:	0.00004
OC校正截距:	0.01127
再校正斜率:	1.00000
再校正截距:	0.00000

元素名称	浓度设定值	浓度测定值	偏差	偏差比(%)	信号强度	信号ID
空白	0.00000	0.00007	-0.00007	-0.0007	246.08330	87.56911
标准_1	0.12500	0.12208	-0.00294	-2.35237	2863.25000	81.62229
标准_2	0.25000	0.23015	-0.00015	-0.05826	4389.08300	168.51300
标准_3	0.50000	0.50041	0.00041	0.08219	1.3982984	107.27210
标准_4	1.25000	1.25054	0.00054	0.04347	3.3440684	64.13901
标准_5	2.50000	2.49977	-0.00023	-0.00908	6.4559884	158.10280

子阵列对于 Ni 231.604 (89)L

样品名称: Ni 231.604(89)L

谱线: Ni 231.604(89)L

重量: 1

平均背景: 9319.50

峰值: 9365.00

校正后峰值: -228.75

522低合金 (全表) (版本: 2022-05-22 13:51:44)

基本设置 参数设置 检查QC 内标 校准 再校准 元素信息 数据处理方法

拟合结果

A0(截距):	124.63330
A1(斜率):	6999.14390
A2(曲线):	0.00000
相关系数:	0.99997
BECC:	124.26390
OC校正斜率:	0.00014
OC校正截距:	-0.01775
再校正斜率:	1.00000
再校正截距:	0.00000

元素名称	浓度设定值	浓度测定值	偏差	偏差比(%)	信号强度	信号ID
空白	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	124.14110	113.94999
标准_1	0.25000	0.25423	0.00423	1.69994	1963.91300	26.54441
标准_2	0.50000	0.49814	-0.00186	-0.37121	3611.08300	74.92010
标准_3	1.25000	1.23905	-0.01095	-0.87375	8797.16700	54.36888
标准_5	2.50000	2.50563	0.00563	0.22534	1.7662084	214.62450

子阵列对于 P 213.618 (97)L

样品名称: P 213.618(97)L

谱线: P 213.618(97)L

重量: 1

平均背景: 4709.75

峰值: 4869.50

校正后峰值: 159.75

522低合金 (全表) (版本: 2022-05-22 13:51:44)

基本设置 参数设置 检查QC 内标 校准 再校准 元素信息 数据处理方法

拟合结果

A0(截距):	376.69780
A1(斜率):	2962.12200
A2(曲线):	0.00000
相关系数:	0.99997
BECC:	376.55590
OC校正斜率:	0.00034
OC校正截距:	-0.12712
再校正斜率:	1.00000
再校正截距:	0.00000

元素名称	浓度设定值	浓度测定值	偏差	偏差比(%)	信号强度	信号ID
空白	0.00000	0.01174	0.01174	0.113350	76.98603	176.98603
标准_1	0.12500	0.12494	-0.00006	-0.04836	746.66670	68.99698
标准_2	0.25000	0.24191	-0.00809	-3.24828	1093.16700	247.83750
标准_3	0.50000	0.49217	-0.00783	-1.56898	1834.50000	109.44890
标准_4	1.25000	1.23396	-0.01604	-1.28177	4091.16700	235.59770
标准_5	2.50000	2.50029	0.00029	0.01148	7782.16700	171.94500

子阵列对于 Pb 220.353 (93)L

样品名称: Pb 220.353(93)L

谱线: Pb 220.353(93)L

重量: 1

平均背景: 6156.00

峰值: 6479.50

校正后峰值: 323.50

522低合金 (全表) (版本: 2022-05-22 13:51:44)

基本设置 参数设置 检查QC 内标 校准 再校准 元素信息 数据处理方法

拟合结果

A0(截距):	-380.12870
A1(斜率):	4115.12600
A2(曲线):	0.00000
相关系数:	0.99993
BECC:	-380.61760
OC校正斜率:	0.00248
OC校正截距:	0.00248
再校正斜率:	1.00000
再校正截距:	0.00000

元素名称	浓度设定值	浓度测定值	偏差	偏差比(%)	信号强度	信号ID
空白	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	356.44450	176.62000
标准_2	0.25000	0.25694	0.00694	2.77675	676.87040	38.93907
标准_3	0.50000	0.48059	-0.01941	-3.96113	1595.70400	201.31900
标准_4	1.25000	1.23788	-0.01212	-0.97016	4796.38900	214.11090
标准_5	2.50000	2.49911	-0.00089	-0.03547	9994.90700	426.11870

子阵列对于 S 182.624 (113)L

样品名称: S 182.624(113)L

谱线: S 182.624(113)L

重量: 1

平均背景: 3035.72

峰值: 2646.11

校正后峰值: -389.61

522低含量 (多表) (版本8) 2022-05-22 13:51:44

基本设置 参数设置 校准QC 内标 校准 再校准 元素信息 数据处理方法

参数值 子序列 IEC 拟合曲线

拟合结果

A0(偏移): 2653.01300  
A1(斜率): 2.14406E4  
A2(曲线): 0.00000  
相关系数: 0.99999  
BEC: 2651.12800  
QC校正斜率: 0.00005  
QC校正截距: -0.12357  
再校正斜率: 1.00000  
再校正截距: 0.00000

拟合参数

校准: 无  
拟合类型: 线性

拟合 重新计算

样品名	浓度设定值	浓度检测值	偏差	偏差比(%)	信号S(欧)	信号ID
空白	0.00000	0.00035	0.00035	-	2660.67600	206.58660
标准_2	0.25000	0.25480	-0.00480	-1.91939	8117.57400	624.43350
标准_3	0.50000	0.51271	-0.01271	-2.54276	13650.00E4	765.58060
标准_4	1.25000	1.22688	0.02312	1.84962	24961.00E4	186.28970
标准_5	2.50000	2.50846	-0.00846	-0.33839	5.64670E4	524.40300

确认 另存为 关闭

子序列对于 Si 251.611 (82)L

强度 (cps) (10^3)

波长 (nm)

拟合结果

A0(偏移): 5181.11  
A1(斜率): 49995.50  
A2(曲线): 50865.31  
相关系数: 53129.06  
BEC: 2263.75

拟合参数

校准: 无  
拟合类型: 线性

拟合 重新计算

样品名称	谱线	强度	峰宽	峰位
空白	Si 251.611(82)L	5181.11	1.0	350.520
标准_2		49995.50		
标准_3		50865.31		
标准_4		53129.06		
标准_5		2263.75		

确认 另存为 关闭

522低含量 (多表) (版本8) 2022-05-22 13:51:44

基本设置 参数设置 校准QC 内标 校准 再校准 元素信息 数据处理方法

参数值 子序列 IEC 拟合曲线

拟合结果

A0(偏移): -5.30249  
A1(斜率): 4.61310E4  
A2(曲线): 0.00000  
相关系数: 1.00000  
BEC: -5.40403  
QC校正斜率: 0.00002  
QC校正截距: 0.00012  
再校正斜率: 1.00000  
再校正截距: 0.00000

拟合参数

校准: 无  
拟合类型: 线性

拟合 重新计算

样品名	浓度设定值	浓度检测值	偏差	偏差比(%)	信号S(欧)	信号ID
空白	0.00000	0.00197	0.00197	-	4715.22E4	1100.00E4
标准_1	0.12500	0.12519	-0.00019	-0.15128	5776.80200	201.64260
标准_2	0.25000	0.24846	0.00154	0.61509	11426.00E4	106.98410
标准_3	0.50000	0.50033	-0.00033	-0.06635	23075.00E4	164.49200
标准_4	1.25000	1.24772	0.00228	0.18256	57553.00E4	167.43780
标准_5	2.50000	2.50121	-0.00121	-0.04827	1.15379E5	332.19740

确认 另存为 关闭

子序列对于 Zn 213.856 (96)L

强度 (cps) (10^3)

波长 (nm)

拟合结果

A0(偏移): 5770.00  
A1(斜率): 4913.00  
A2(曲线): 4913.00  
相关系数: 5770.00  
BEC: 5467.67

拟合参数

校准: 无  
拟合类型: 线性

拟合 重新计算

样品名称	谱线	强度	峰宽	峰位
空白	Zn 213.856(96)L	5770.00	1.0	350.520
标准_1		4913.00		
标准_2		4913.00		
标准_3		5770.00		
标准_4		5467.67		
标准_5		126.17		

确认 另存为 关闭