

使用 ICP-OES 对锂离子电池“黑粉”回收材料进行元素分析

使用惰性安捷伦 V 型槽雾化器增强高 TDS 样品分析的仪器稳健性



作者

Alejandro Amorin
安捷伦科技有限公司

摘要

本研究证明了配备安捷伦惰性 V 型槽雾化器的 Agilent 5900 SVDV ICP-OES 在“黑粉” (BM) 样品酸消解物的多元素分析中的优异性能。这种新型雾化器可实现对未过滤样品的常规分析，这些样品中的总溶解态固体含量可高达 30%，悬浮颗粒粒径可高达 350 μm 。16 小时连续运行结果表明，该系统具有出色的长期稳定性，且加标回收率表现优异。此外，V 型槽雾化器连续运行三周末出现堵塞，在保证高准确度和精密度的同时大幅降低了维护需求。该方法为 BM 生产商提供了一种可靠的解决方案，可以直接分析未过滤样品消解物中的关键分析物，有助于从废旧锂离子电池中回收贵金属。

前言

随着锂离子 (Li-ion) 电池在电动汽车、便携式电子设备和可再生能源领域的应用日益增多，废旧电池回收对于减少废弃物和回收宝贵材料变得至关重要。BM 是废旧电池组件经破碎、分离后得到的黑色粉末状金属富集体。其中锂、镍、钴、锰等高价元素需经过不同精炼工艺提取。然后可以利用这些材料来开发新的电池前驱体材料。通过回收这些宝贵资源可以减少对锂矿开采或卤水提锂的依赖，尽可能减少这些传统提取工艺对生态环境和周边社区的负面影响。此外，BM 中还含有铅和镉等有毒元素，若管理不当可能会对环境造成危害，因此需要严格监测。

BM 的定价主要参考电池级原生矿物的现行现货价格，并综合考虑加工成本、回收利润、BM 类型及市场需求等因素。因此，准确分析其中的关键电池元素非常重要，因为它决定了 BM 的价值。目前行业普遍采用酸消解 BM 样品获得消解物，然后使用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 等多元素检测技术进行分析。然而，这类复杂样品的常规元素分析可能具有挑战性。由于样品中存在大量不溶于酸的碳（石墨），获得的消解物会比较浑浊。进样至 ICP-OES 仪器时，这些不溶性悬浮颗粒极易堵塞进样系统 (SIS) 狭长的液路管线，尤其是雾化器。为解决这一问题，通常会建议对消解物进行过滤或静置沉淀，然后再进行分析。这两个过程都非常耗时，过滤还需要额外的消耗品，例如一次性过滤器，这也可能引入污染。

电池回收精炼企业的质量控制 (QC) 实验室一直在寻找提高效率和样品通量的方法。在分析 BM 消解物时，SIS 堵塞导致的仪器停机可能会严重影响实验室的效率。使用强大的 ICP-OES 雾化器是一种可行方案，它使实验室能够更高效地分析总溶解态固体 (TDS) 或悬浮颗粒含量较高的样品，大幅降低堵塞风险，从而优化实验室的分析工作流程，减少仪器停机时间和运行成本。

使用惰性、高 TDS 安捷伦 V 型槽雾化器 (图 1)，可以将含有高达 30% 溶解态固体和悬浮颗粒 (最大粒径为 350 μm) 的挑战性样品基质直接进样至 ICP-OES 进行分析。在分析挑战性样品时，V 型槽雾化器可确保出色的仪器性能、稳健性和耐用性，从而实现更长时间的可靠运行。

在本研究中，我们使用配备惰性高 TDS V 型槽雾化器的 Agilent 5900 SVDV ICP-OES 分析了从电池回收公司 Envirostream Australia 获得的 BM 样品。

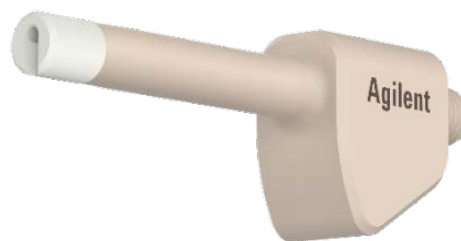


图 1. 安捷伦 V 型槽雾化器，针对高 TDS 样品的分析进行了优化

实验部分

仪器

所有分析均使用配备大容量 Agilent SPS 4 自动进样器的 5900 SVDV ICP-OES 进行。SIS 由惰性 V 型槽雾化器、安捷伦惰性旋流双通道雾化室以及配备 2.4 mm 内径惰性氧化铝中心管的安捷伦易安装全可拆卸炬管组成。选择惰性 SIS 配置是因为某些 BM 样品会在酸消解过程中产生氢氟酸 (HF)，但本研究分析的样品并非如此。仪器和方法设置如表 1 所示。本研究未使用氩气加湿器。

表 1. 仪器操作和方法参数

参数	设置	
RF 功率	1.40 kW	
等离子体气体	15 L/min	
辅助气体	1.4 L/min	
雾化器	安捷伦惰性 V 型槽雾化器	
雾化器气流	0.90 L/min	
雾化室	用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES 和 MP-AES 的惰性雾化室	
炬管	全可拆卸炬管，带 2.4 mm 内径惰性氧化铝中心管	
重复次数	3	
读取时间	5 s	
泵速	15 rpm	
稳定时间	20 s	
提升延迟	16 s (快速泵)	
冲洗时间	60 s (快速泵)	
观测模式	轴向和径向	
观测高度	6 mm	
蠕动泵管	样品/载液	灰色/灰色
	废液	蓝色/蓝色

样品前处理和标样配制

使用研钵和研杵将 BM 样品研磨成细粉。称取约 0.4 g 研磨的 BM 细粉置于 50 mL 消解管中。将王水 (16 mL, HCl 和 HNO₃ 3:1 混合) 直接加入到每根管中，包括空白管，并用聚丙烯表面皿盖好。初始反应结束后 (约 15 分钟)，将试管放入消解装置 (图 2)，将消解装置的温度设定为 105 °C (Environmental Express HotBlock 150)。将样品从消解装置中取出并冷却。恢复至室温后，用去离子水将样品和空白溶液稀释至 50 mL。然后将消解管盖好，充分混匀，并装入 21 位自动进样器样品架中，准备进行分析。



图 2. 消解仪中的 BM 样品

使用惰性 V 型槽雾化器简化了样品前处理步骤，因为用户可以在稀释后直接分析样品。这大幅改进了实验室工作流程，减少了样品处理步骤，无需等待固体沉淀，同时大大降低了污染风险，减少了过滤器等消耗品的使用。惰性 V 型槽雾化器的平行流路设计减少了气体孔口堵塞的风险，而 1 mm 内径的大样品通道可确保任何悬浮颗粒顺畅通过，不会引起堵塞。

通过使用 10% HNO₃ 连续稀释安捷伦单元素标准品 (详情请参阅消耗品表) 制备六个校准标样溶液。表 2 列出了多元素校准标样和快速自动曲线拟合技术 (FACT) 干扰物溶液的组成。使用 FACT 溶液对该方法中使用的钠 589.592 nm 波长的背景信号进行光谱建模。

波长选择和背景校正

锂离子电池因制造配方不同，BM 样品的元素组成在浓度水平上会有很大差异。此前的一项研究使用了 Agilent 5800 ICP-OES 来分析不同的 BM 样品^[1]。作者使用了一组波长，为该研究中分析的样品提供了理想结果。从光谱的角度来看，由于样品元素组成复杂，仪器方法必须考虑出现的任何元素干扰。此外，不同元素之间浓度的巨大差异也为低浓度分析物的定量检测带来了额外挑战。本研究所用样品的元素组成与之前应用简报中的样品完全不同^[1]。

表 2. 校准标样溶液和 FACT 溶液。所有浓度单位均为 mg/L

	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Si	Sn	Ti	Zn
标样 1			0.15	0.25	0.10		0.10				0.13		1.50			0.50	0.50	0.50	0.15	0.50
标样 2			0.90	1.50	0.60		0.60				0.75		9.00			3.00	3.00	3.00	0.90	3.00
标样 3			2.10	3.50	1.40		1.40				1.75		21			7.00	7.00	7.00	2.10	7.00
标样 4	14	0.20				150		10	4.0	40		60		100	4.0					
标样 5	56	0.80				600		40	16	160		240		400	16					
标样 6	112	1.60				1200		80	32	320		480		800	32					
FACT 溶液			10										10							

由于元素组成差异导致产生了额外的干扰，之前应用简报中使用的某些波长不适用于本研究中样品的分析。因此，我们针对本研究所用的样品，选择了光谱干扰最小以及动态范围更宽的波长。各分析物的具体波长选择及背景校正方法详见表 3。

表 3. 波长选择、背景校正和校准相关系数

波长 (nm)	观测模式	背景校正	校准拟合	相关系数
Al 396.152	轴向	拟合	线性	1.000
B 182.577	轴向	拟合	有理	1.000
Ba 233.527	径向	拟合	线性	0.998
Ca 396.847	径向	拟合	线性	0.998
Cd 228.802	径向	拟合	线性	0.998
Co 238.345	径向	拟合	有理	1.000
Cr 276.653	径向	拟合	线性	0.997
Cu 327.395	径向	拟合	线性	1.000
Fe 259.940	径向	拟合	线性	1.000
Li 610.365	径向	拟合	线性	1.000
Mg 279.553	径向	右侧离峰	线性	0.997
Mn 293.305	径向	拟合	线性	1.000
Na 589.592	径向	FACT	有理	1.000
Ni 227.021	径向	拟合	线性	0.999
P 178.222	径向	拟合	线性	1.000
S 181.972	径向	拟合	线性	0.998
Si 212.41	轴向	拟合	线性	0.997
Sn 189.925	轴向	拟合	线性	0.997
Ti 334.941	轴向	拟合	线性	0.998
Zn 206.200	轴向	拟合	线性	0.997

FACT 是 Agilent ICP Expert 软件中提供了一种背景校正方法^[2]。这种易于使用的光谱建模技术可以准确地模拟在使用 ICP-OES 分析具有挑战性的基质或干扰物时经常观察到的复杂分析光谱。采用 FACT 作为 Na 589.592 nm 谱线的背景校正方法 (图 3)。为了确保准确定量样品中的钠，在序列中加入了 Ba 10 mg/kg FACT 干扰物溶液。使用该溶液成功地校正了钡的背景干扰，如加标回收率实验所示。

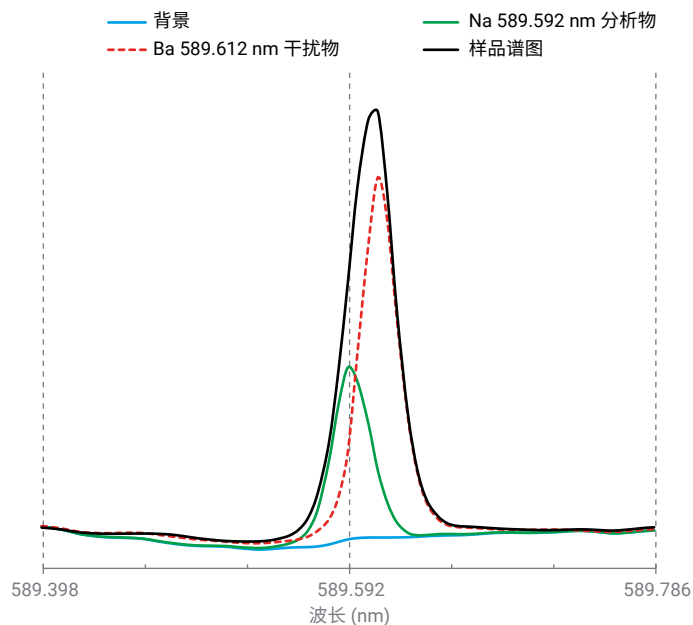


图 3. Na 589.592 nm 的 FACT 模型

结果与讨论

使用 5900 ICP-OES 方法对 BM 样品中 20 种目标元素的浓度进行了定量。表 4 所示的定量结果已根据稀释倍数进行了校正，因此以原始固体 BM 样品中的含量 (mg/kg 或 %) 进行报告。表中数据为样品三次独立消解测定结果的平均值。可以看到，相对标准偏差 (%RSDs) 较低，表明消解方法可靠、有效。结果表明，配备 V 型槽雾化器的 5900 ICP-OES 适用于在同一次运行中同时分析高浓度和低浓度元素。

评估过滤的影响

为评估未过滤样品是否会影响分析结果，我们开展了一项测试。我们对 BM 样品进行了消解，获得三份消解物，然后静置沉淀 48 小时。从每份消解物中各取 10 mL 澄清上清液。然后搅动样品使任何不溶性固体重新悬浮，每份消解物取 10 mL，使用 Captiva 0.45 μm 针头过滤器过滤。剩余样品留在样品瓶中以待分析。

我们对这三类样品（澄清上清液、过滤样品和未过滤样品）进行了分析，获得的浓度结果差异均在 $\pm 5\%$ 以内。该结果证实，使用 V 型槽雾化器进行分析时，无需在样品前处理过程中进行静置沉淀或过滤处理。

表 4. “黑粉”样品的分析结果均以 mg/kg 为单位，除非明确以百分比 (%) 表示

元素	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li
平均浓度 (mg/kg)	0.79%	30	134	280	54	10.5%	12	0.65%	2337	2.46%
RSD (%) n = 3	2.5	1.6	2.5	1.5	7.8	1.7	1.9	1.9	1.7	1.1
元素	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Si	Sn	Ti	Zn
平均浓度 (mg/kg)	303	3.23%	232	7.09%	2376	514	1005	283	169	588
RSD (%) n = 3	1.0	1.3	6.2	1.4	2.0	1.8	7.5	2.5	1.6	4.5

加标回收率研究

为了评估方法的稳健性，我们在消解样品中添加了不同浓度的元素标准溶液并进行分析。使用加标样品和未加标样品实测浓度之间的差异来计算加标回收率。对于本研究中涉及的所有元素，加标回收率均在加标浓度的 $\pm 10\%$ 以内 (表 5)。

表 5. “黑粉”样品的加标回收率

元素与谱线 (nm)	浓度 (mg/kg)				加标回收率 (%)
	溶液	加标溶液	差异	加标	
Al 396.152	67.4	74.4	7.01	7.0	100
B 182.577	0.266	0.361	0.095	0.10	95
Ba 233.527	1.27	1.57	0.298	0.30	99
Ca 396.847	2.35	2.83	0.486	0.50	97
Cd 228.802	0.561	0.749	0.189	0.20	94
Co 238.345	855	935	80.4	75	107
Cr 276.653	0.113	0.323	0.210	0.20	105
Cu 327.395	58.1	62.8	4.73	5.0	95
Fe 259.940	22.2	24	1.97	2.0	99
Li 610.365	212	232	20.2	20	101
Mg 279.553	2.55	2.80	0.244	0.25	98
Mn 293.305	290	320	29.6	30	99
Na 589.592	1.88	4.81	2.93	3.0	98
Ni 227.021	633	682	49.0	50	98
P 178.222	21.3	23.2	1.96	2.0	98
S 181.972	4.84	5.91	1.06	1.0	106
Si 212.412	5.19	6.19	1.00	1.0	100
Sn 189.925	2.47	3.39	0.918	1.0	92
Ti 334.941	1.25	1.54	0.287	0.30	96
Zn 206.200	4.88	5.85	0.975	1.0	97

方法检出限

运行全范围校准后，对消解空白进行 10 次重复分析，来确定方法检出限 (MDLs) (表 6)。MDL 定义为各元素浓度读数标准偏差均值的 3 倍，乘以平均稀释倍数 125 (50 mL/0.4 g)。

表 6. 方法检出限计算值

元素与谱线 (nm)	MDL (mg/kg)	元素与谱线 (nm)	MDL (mg/kg)
Al 396.152	0.65	Mg 279.553	0.02
B 182.577	0.20	Mn 293.305	0.75
Ba 233.527	0.25	Na 589.592	3.5
Ca 396.847	0.16	Ni 227.021	1.7
Cd 228.802	0.44	P 178.222	3.2
Co 238.345	0.91	S 181.972	3.1
Cr 276.653	1.0	Si 212.412	1.1
Cu 327.395	1.0	Sn 189.925	0.27
Fe 259.940	0.54	Ti 334.941	0.03
Li 610.365	2.5	Zn 206.200	0.14

表 7. QC 溶液组成

元素	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Si	Sn	Ti	Zn
浓度(mg/L)	12	0.5	0.8	1.3	0.5	14	0.5	8.0	3.5	30	0.6	50	8	80	3	3	5	3	0.75	2.5

长期稳定性

为了验证系统和方法的稳定性，将 8 g BM 样品进行酸消解，得到 1 L 溶液，然后进行数小时的分析。该样品在测试过程中持续循环进样并轻轻搅拌，使细小颗粒维持悬浮状态。根据表 7 制备 QC 溶液，并在此长期分析序列中每 15 个 BM 样品后插入 QC 溶液进行分析。实验全程未使用氩气加湿器。

仪器连续运行 16 小时，直到样品耗尽。期间未进行重新校准、内标校正或斜率修正。图 4 显示了 QC 溶液相对浓度（根据首次测定结果进行归一化）的变化。在整个长达 16 小时的分析过程中，系统表现出优异的长期稳定性。所有测量结果均在预期值的 $\pm 10\%$ 范围内，且所有情况下的重复测定精度均优于 5% RSD。

图 4 证明了 5900 ICP-OES 的稳定性，以及惰性 V 型槽雾化器对 BM 样品或其他含有悬浮固体的复杂样品的常规 QC 分析的适用性。图 5 为实验结束后雾化室和雾化器的状态。在整个研究过程中，未对雾化室和 V 型槽雾化器进行清洁。尽管连续分析未经过滤的 BM 样品，得益于雾化器的平行流路设计和优化的样品通道设计，SIS 未发生堵塞现象。

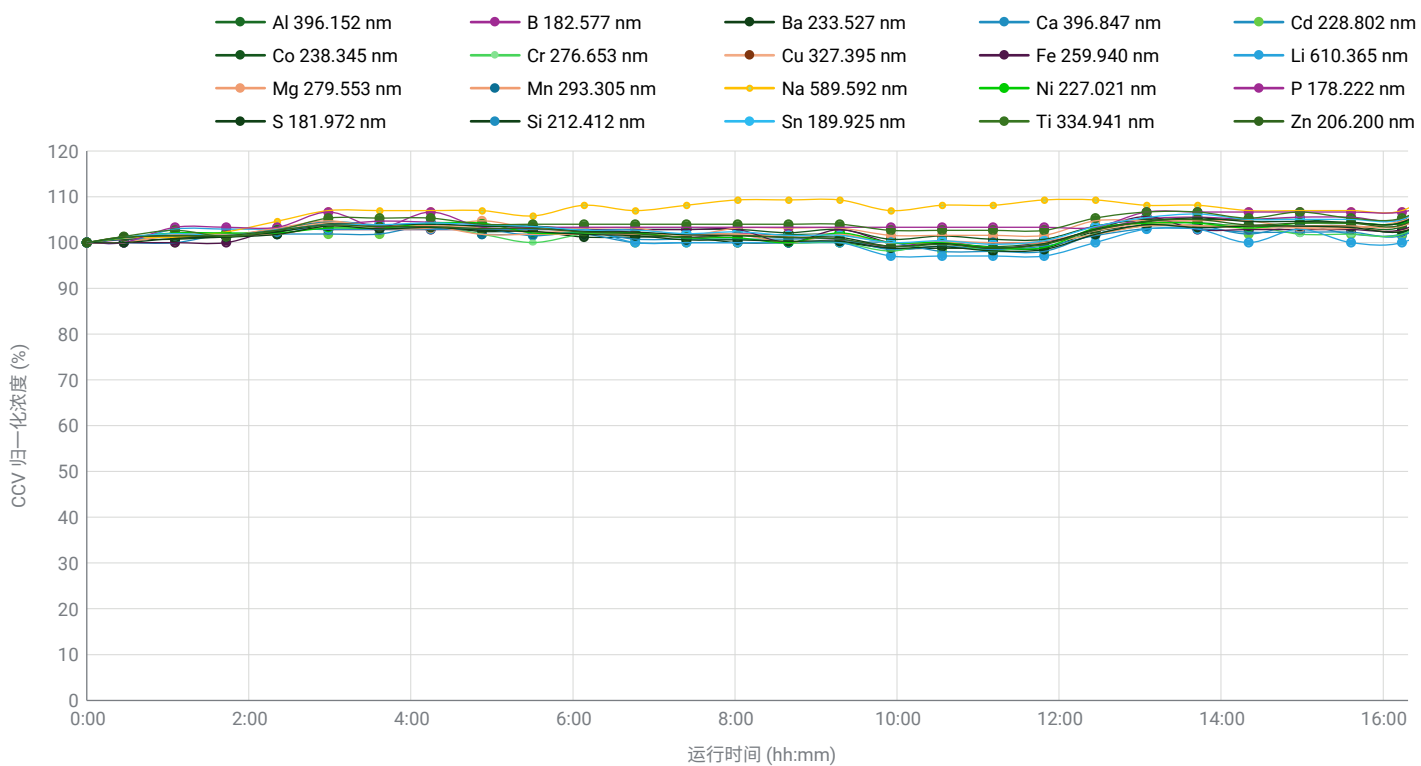


图 4. 16 个小时的长期稳定性研究，显示了加标不同浓度元素的 QC 溶液的归一化浓度（相对于首次分析结果）



图 5. 实验结束时雾化室和惰性安捷伦 V 型槽雾化器的状态

结论

本研究表明，配备安捷伦惰性 V 型槽雾化器的 Agilent 5900 SVDV ICP-OES 适用于对未过滤的“黑粉”(BM) 样品酸消解物进行多元素分析。对于总溶解态固体 (TDS) 含量高达 30% 以及颗粒粒径小于 350 μm 的样品，推荐使用这一强大的雾化器进行常规分析。

对样品进行了 16 小时的分析，结果表明，系统具有出色的长期稳定性。QC 溶液的测量结果在预期值的 $\pm 10\%$ 范围内，精度优于 5% RSD。低浓度和高浓度下的加标回收率均在加标浓度的 $\pm 10\%$ 以内，证实了该方法能够在单次分析中在较宽的浓度范围内实现准确检测。使用 V 型槽雾化器，可以连续进行至少三周的样品分析而不会出现任何堵塞，同时仍保持高准确度，减少了炬管和雾化器的维护频率。

随着对废旧锂离子电池中贵金属回收的关注度不断提高，BM 生产商可以使用 V 型槽雾化器来提升 5900 ICP-OES 的稳健性，直接分析未过滤样品消解物中的关键分析物，并获得可靠的结果。

参考文献

1. Li, S. 使用 ICP-OES 对回收的锂离子电池样品中的金属进行测定，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 **5994-5561ZH-CN**，**2023**
2. 使用 FACT 光谱图解析软件对复杂样品进行实时光谱校正，*安捷伦科技公司技术概述*，出版号 **5991-4837ZH-CN**，**2021**

致谢

安捷伦科技公司感谢 Envirostream Australia 的 Mark Griffiths 慷慨提供本研究中使用的“黑粉”样品。

安捷伦消耗品

描述	安捷伦部件号
惰性 V 型槽、高 TDS 雾化器	G8020-69001
用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES 和 MP-AES 的惰性雾化室	G8014-68002
易安装全可拆卸 DV 炬管, 带 2.4 mm 内径氧化铝 (惰性) 中心管	G8020-68022
PVC Solvaflex 蠕动泵管, 灰色/灰色	3710035200
PVC Solvaflex 蠕动泵管, 蓝色/蓝色	3710067900
消解管, 50 mL, 带螺纹盖, 500/包	190047900
表面皿, 直径 41 mm, 罗纹状聚丙烯	190037200
Captiva 经济型过滤器, PES 膜, 直径 25 mm, 孔径 0.45 μm , 1000/包	5190-5276
铝 (Al) 标准品, 10000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8352
硼 (B) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 H_2O , 100 mL	5190-8254
钡 (Ba) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8248
钙 (Ca) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8329
镉 (Cd) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 500 mL	5190-8328
钴 (Co) 标准品, 10000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8376
铬 (Cr) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8344
铜 (Cu) 标准品, 10000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8378
铁 (Fe) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8471
锂 (Li) 标准品, 10000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8408
镁 (Mg) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8481
锰 (Mn) 标准品, 10000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8414
钠 (Na) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8525
镍 (Ni) 标准品, 10000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8422
磷 (P) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8499
硫 (S) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 H_2O , 100 mL	5190-8529
硅 (Si) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 H_2O , 100 mL	5190-8521
锡 (Sn) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 20% HCl , 100 mL	5190-8543
钛 (Ti) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 H_2O , 100 mL	5190-8545
锌 (Zn) 标准品, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 基质为 5% HNO_3 , 100 mL	5190-8557

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

DE-003277

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2025
2025 年 1 月 23 日, 中国出版
5994-8064ZH-CN