

# 可持续的锂离子电池回收： 使用 ICP-OES 回收绿色溶剂中的金属

使用配备切换阀的 Agilent 5800 VDV ICP-OES  
快速分析低共熔溶剂



## 作者

Leo Huang,  
安捷伦科技有限公司

## 前言

近年来，由于锂离子电池 (LIBs) 在电动汽车 (EVs)、便携式电子产品和储能系统中的应用，全球可充电电池市场迅速发展<sup>[1]</sup>。随着各个国家/地区从化石燃料转向清洁能源解决方案以减少碳排放，这一趋势预计将持续下去<sup>[1]</sup>。然而，LIB 行业对关键元素的依赖，尤其是负极和正极等关键电池组件中使用的锂 (Li)、钴 (Co) 和镍 (Ni)，给该行业带来了一些挑战。供应或成本问题会影响这些关键金属的可用性，从而可能限制 LIB 的生产并导致价格波动<sup>[2]</sup>。鉴于这些挑战，从报废（或废旧）LIBs 中回收金属受到越来越多的关注。回收和再利用材料有助于满足对关键元素的需求，稳定价格，并为 LIB 制造中更可持续的循环经济提供支持<sup>[3]</sup>。

目前，回收废旧 LIBs 主要采用两种工艺：火法冶金和湿法冶金。火法冶金涉及金属的高温提取，需要消耗大量能源，而且产出的金属质量相对较差<sup>[3]</sup>。湿法冶金需要使用多种提取剂，过程较长，但金属回收率比火法冶金高<sup>[3]</sup>。但是，湿法冶金工艺会产生大量酸性和碱性废水，如果管理不当，会对环境造成威胁<sup>[3]</sup>。

低共熔溶剂 (DESs) 是一类新兴的绿色溶剂，为 LIB 回收提供了一种创新的解决方案。DESs 由可生物降解成分的混合物制成，易于制备、成本较低、无毒且可重复使用<sup>[4]</sup>。科学家们正在积极研究如何利用 DESs 的独特性质从废旧 LIBs 中高效浸出关键金属<sup>[4]</sup>。

为了验证 DESs 在金属回收方面的有效性，研究人员通常会使用多元素分析技术，如电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)。然而，使用 ICP-OES 分析 DESs 中的浸出金属也存在一些挑战。总溶解态固体 (TDS) 含量较高的基质样品会对进样系统造成污染，从而可能导致结果出现误差。此外，系统还需要具备宽线性动态范围 (LDR)，因为报废 LIBs 的元素谱可能发生了巨大的变化。

Agilent 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 广泛用于测定 LIB 电池材料中的金属和其他元素<sup>[5]</sup>。5800 设计稳定可靠，能够快速、同步测量多种样品类型中的 70 多种元素。该仪器的 Vista Chip III 检测器具有宽 LDR，可对同一样品中的多种元素进行分析，无需进行多次稀释<sup>[6]</sup>。这款经过充分现场验证的仪器使用先进的工具和附件来支持新方法的开发，使其成为 LIB 回收计划的理想选择，例如促进 DESs 法回收高价值金属。

将安捷伦高级阀系统 7 通切换阀 (AVS 7)<sup>[7]</sup> 和 Agilent SPS 4 自动进样器附件与 5800 配合使用，实现分析自动化，提高样品通量，并减少仪器进样系统的污染。样品引入由 Agilent ICP Expert Pro 仪器控制软件控制。在本研究中，由于 AVS 具有高效冲洗机制，每个样品的分析时间从 90 秒左右缩短至 41 秒。检测速度更快，大幅减少了组件的污染，并将氦气消耗量减少 50% 及以上。

软件还包括 IntelliQuant Screening 智能功能，该功能用于定性检测样品的元素含量以及协助方法开发的实用工具<sup>[8]</sup>。IntelliQuant Screening 生成的半定量数据使分析人员在设定分析物的校准范围、选择最佳波长以及识别样品基质产生的任何非预期光谱干扰时充满信心。

在本应用中，使用 5800 VDV ICP-OES 测定氯化胆碱和尿素 (ChCl:Urea) DES 溶液中加标的 8 种废旧 LIBs 代表性元素。鉴于各类正极活性材料 (CAMs) 中广泛采用铝 (Al)、钴 (Co)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、锂 (Li)、锰 (Mn)、镍 (Ni) 和磷 (P)，因此选择它们作为分析元素。

## 实验部分

### 仪器

Agilent 5800 VDV ICP-OES 配备集成式 AVS 7 通切换阀和 SPS 4 自动进样器。与 AVS 6 相比，7 通阀系统使内标能够直接连接至阀。

5800 ICP-OES 配备 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室以及带内径 1.8 mm 中心管的安捷伦一体式易安装炬管。所有仪器均由 ICP Expert Pro 软件控制。

表 1 和表 2 提供了实现简单自动化工作流程的仪器操作条件。

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
观测高度 (mm)	8
RF 功率 (kW)	1.35
雾化器流速 (L/min)	0.7
等离子体流速 (L/min)	12
辅助气流速 (L/min)	1
重复次数	3
冲洗时间 (s)	3
读取时间 (s)	5
稳定时间 (s)	7
样品泵管	白色/白色
内标泵管	橙色/白色
废液泵管	蓝色/蓝色

表 2. Agilent AVS 7 操作参数

参数	设置
样品定量环体积 (mL)	1
泵速 — 提升 (mL/min)	35.1
泵速 — 进样 (mL/min)	9
阀提升延迟时间 (s)	8.2
气泡注入时间 (s)	2.0
预先冲洗时间 (s)	1.5

## 方法开发

### IntelliQuant Screening 软件

作为 ICP Expert Pro 软件的一部分，IntelliQuant Screening 可在几秒钟内采集全谱数据，几乎无需分析人员干预<sup>[9]</sup>。然后，IntelliQuant 算法根据预先测量的校准处理全谱数据，为样品中存在的每种元素生成半定量读数<sup>[9]</sup>。如图 1 所示，数据可以以表格和元素周期表热图的形式显示，分析人员还可以查看详细的谱图信息。简单易懂的星级评定系统可显示哪些分析物波长可能受到光谱干扰、存在背景漂移或灵敏度较差。图 2 显示了在使用定量方法分析任何样品之前，如何使用 IntelliQuant Screening 为 AI 选择灵敏度最高的谱线。

IntelliQuant 使分析人员能够为定量分析选择最佳波长，并确定每种元素的校准范围，是一种易于实施且节省时间的方法开发工具。该软件在开发用于分析未知样品（如 DES 溶剂中的浸出金属）的新方法时尤其有用。

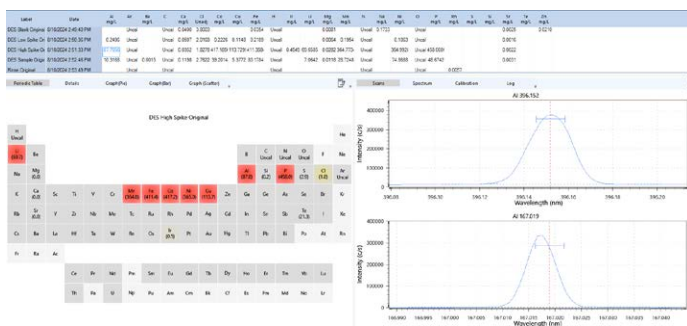


图 1. IntelliQuant 算法为 IntelliQuant Screening 全谱扫描期间分析的每个样品生成半定量结果

Periodic Table	Details	Graph(Pie)	Graph(Bar)	Graph (Scatter)		
Element Used	Flags	Wavelength	Rating	Concentration	Intensity	Background
Al	✓	396.152	★★★★★	3.86	25567.8	10328.3
		167.019	★★★★★	5.83	18367.7	140.6
		237.312	★★★	2.36	1716.6	1366.9
		308.215	★★★★	6.73	14607.7	4839.8
		309.271	★★★★★	7.18	14709.7	3204.8

图 2. 以铝为例，IntelliQuant 可确定每种分析物的最佳波长。软件自动对各种分析物波长进行星级评定，并用绿色“✓”符号标注推荐的谱线

## 标样和样品前处理

### 校准标样

用 18.2 MΩ 去离子水 (Merck Millipore) 稀释 HNO<sub>3</sub> (Emsure, Merck) 制备稀释剂，得到终浓度 2% 的 HNO<sub>3</sub> 基质。然后在 2% HNO<sub>3</sub> 基质中制备校准空白和标样。如表 3 所示，为所有 8 种元素制备了浓度为 1、10 和 100 mg/L 的校准标样，并为其中 5 种元素制备了浓度为 200 和 500 mg/L 的额外标样。用稀释剂稀释安捷伦 1000 和 10000 mg/L 单元素校准标样溶液以制备标样。校准溶液的浓度（表 3）为每种元素提供了较宽的线性范围，同时保持优异的检出限。

表 3. 所有元素的校准点

分析物	校准标样浓度 (mg/L)
Co、Fe、Mn、Ni、P	0、1、10、100、200、500
Al、Cu、Li	0、1、10、100

### DES 制备

通过重量分析法将 ChCl (≥ 98%, Sigma-Aldrich) 和尿素 (Sigma-Aldrich) 以 1:2 的摩尔比混合，制备 DES。在持续搅拌的情况下，将粘稠的 ChCl:尿素液体混合物加热至 80 °C，并在该温度下保持数小时。将 DES 冷却至室温，然后称重（将 5 g DES 置于 50 mL 样品瓶中），并用 2% HNO<sub>3</sub> 以 1:10 的比例进行稀释。分析之前，将稀释的 DESs 涡旋混合 30 秒，确保混合均匀。使用这些 DES 样品（在检出限部分称为“样品空白”）计算检出限。

## DES 加标溶液

为了代表 DESs 中的浸出金属，使用每种分析物的安捷伦单元素储备液制备了两组 DES 加标溶液，每种溶液平行制备三份。所选的加标浓度代表实际应用中遇到的典型和极端水平。分别制备 0.2 和 90 mg/L 的 Al、Cu 和 Li 加标浓度，以测试这些分析物的检出限和中等定量准确度。分别制备 0.2 和 400 mg/L 的 Co、Fe、Mn、Ni 和 P 加标浓度，以评估系统在更宽动态范围内的性能。

在长期稳定性测试中，将剩余的 DES 加标溶液合并，加入未加标的 DES 溶液，得到足够进行 7 小时测试的体积。

## 质量控制溶液

为进行质量控制 (QC)，使用 2% HNO<sub>3</sub> 空白溶液作为连续校准空白 (CCB)。使用所有元素含量分别为 1 mg/L 和 100 mg/L 的两种溶液作为连续校准验证 (CCV) 溶液。CCV 溶液由安捷伦 1000 和 10000 单元素储备标样溶液制备而成。

## 内标溶液

用安捷伦 1000 mg/L 单元素储备标样溶液和 2% HNO<sub>3</sub> 制备含有 5 mg/L 钇 (Y)、20 mg/L 铟 (In) 和 50 mg/L 碲 (Te) 的内标 (IS) 溶液。IS 溶液用于校正由 DES 基质引起的任何基质效应或电离干扰。

## 背景校正

本研究使用 ICP Expert 软件中的拟合背景校正 (FBC) 和快速自动曲线拟合 (FACT) 干扰校正技术。FBC 对分析物峰下的背景光谱进行数学建模，可对简单和复杂的背景结构进行快速、自动且准确的背景校正<sup>[10]</sup>。FBC 无需用户干预，适用于本研究中除 Li 670.783 nm 以外的所有分析物。使用 FACT 消除 670.803 nm 处氦背景信号的干扰，并对 DES 产生的基质相关干扰进行明确校正，从而提高准确度<sup>[11]</sup>。

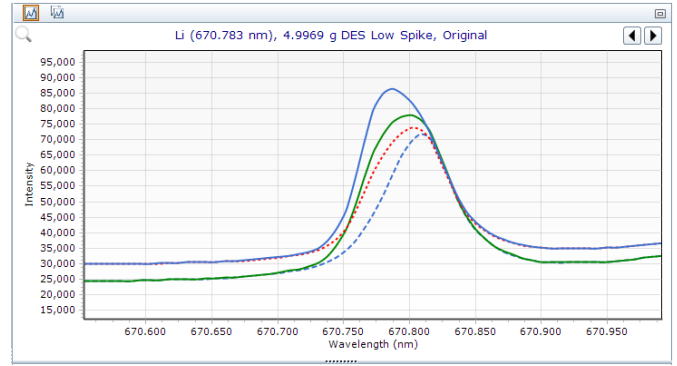
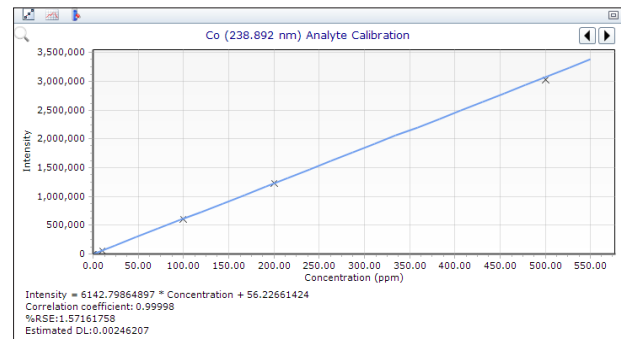
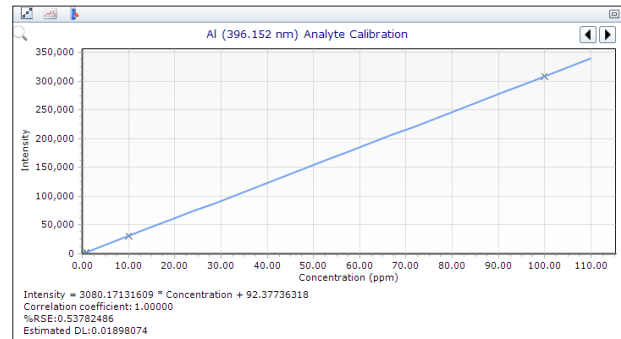


图 3. 使用 FACT 模型校正氦和基质对 Li 的干扰 (校正后的信号用蓝色实线表示)。Ar 670.803 和 DES 的干扰信号 (红色虚线) 与分析物 Li 670.783 (绿线) 重叠。浅蓝色虚线表示空白

## 结果与讨论

### 校准

对仪器进行了校准，确保能够精确检测 DES 中宽浓度范围的分析物。Al、Co、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 和 P 的校准浓度范围为 1–100 mg/L 或 1–500 mg/L，如表 3 所示。获得的所有元素的线性校准曲线相关系数 > 0.9999，如图 4 所示。



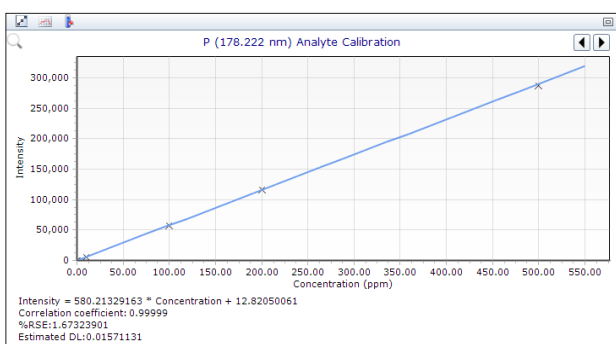
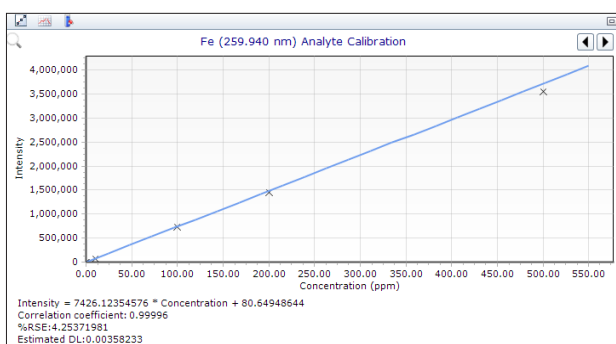
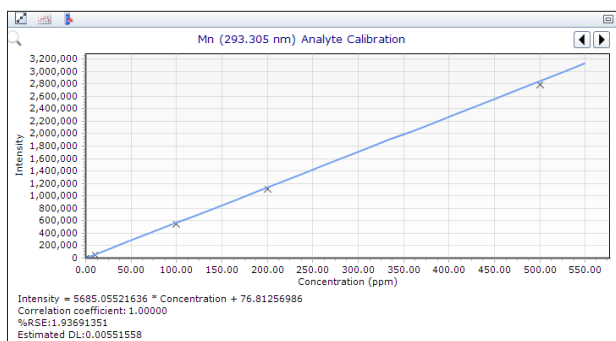
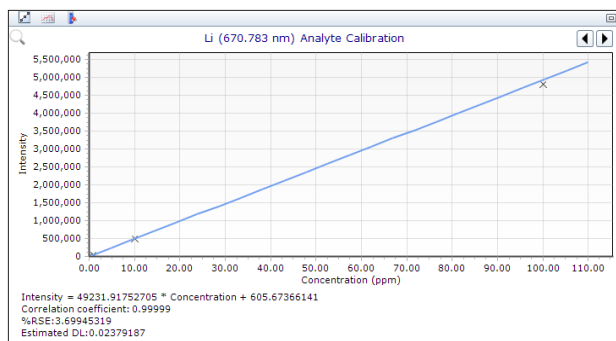
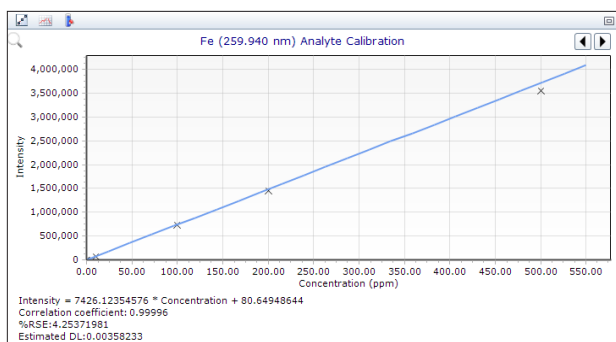
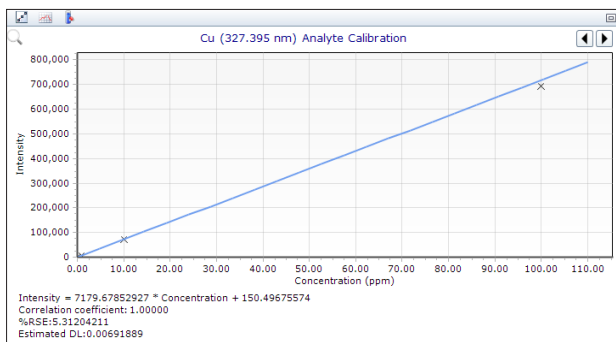


图 4. Al、Co、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 和 P 的校准曲线。曲线表明 Agilent 5800 ICP-OES 可实现出色的线性，所有分析物的相关系数 (R) 值均高于 0.9999

### 检出限

在不连续的三天内，通过同一台仪器对 10 份溶液进行分析计算得到定量限 (LOQs) 和方法检出限 (MDLs)。将 10 个平行样品空白的标准偏差乘以 10 计算得到 LOQs，将平行样品空白的标准偏差乘以 3 计算得到 MDLs。以“溶液中”形式报告的 MDLs 未考虑稀释因子，而“样品中”结果则应用了稀释因子 10 (表 4)。

### 加标回收率

由于缺乏适合该应用的有证标准物质 (CRMs)，因此使用加标回收率测试来检查方法的准确度。

如表 5 所示，向 DES 样品中加标低浓度和高浓度的分析物元素。加标样品平行制备三份，并在不连续的三天内进行分析。所有分析物的回收率均在 100 ±10% 范围内，如表 5 所示。

出色的加标回收率数据证实了 5800 VDV ICP-OES 方法适用于准确分析复杂的 ChCl:尿素 DES 溶液中低浓度和高浓度的 Al、Co、Cu、Fe、Li、Mn、Ni 和 P。

表 4. 样品空白中的分析物、背景校正、校准信息、内标 (IS)、LOQs 和 MDLs。已根据稀释因子对“样品中”的 MDLs 进行了校正

元素和波长 (nm)	背景校正	相关系数	IS 与波长 (nm)	LOQ (mg/L)	溶液中的 MDL (mg/L)	样品中的 MDL (mg/kg)
Al 396.152	拟合	1.00000	Y 371.029	0.042	0.013	0.13
Co 238.892	拟合	0.99998	In 410.176	0.007	0.002	0.02
Cu 327.395	拟合	1.00000	Y 371.029	0.017	0.005	0.05
Fe 259.940	拟合	0.99996	In 410.176	0.010	0.003	0.03
Li 670.783	FACT	0.99999	Y 371.029	0.043	0.013	0.13
Mn 293.305	拟合	1.00000	In 410.176	0.011	0.004	0.04
Ni 230.299	拟合	0.99996	In 410.176	0.023	0.007	0.07
P 178.222	拟合	0.99999	Te 214.282	0.049	0.015	0.15

表 5. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 测量加标了低浓度和高浓度的 8 种分析物的 DES 样品的加标回收率结果

元素和波长 (nm)	DES 测量结果 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	DES 加标测量结果 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标浓度 (mg/L)	DES 加标测量结果 (mg/L)	加标回收率 (%)
Al 196.152	0.018	0.2	0.225	104	90	89.8	100
Co 238.892	< MDL	0.2	0.197	99	400	401	100
Cu 327.395	< MDL	0.2	0.205	103	90	91.5	102
Fe 259.940	0.018	0.2	0.224	103	400	396	99
Li 670.783	< MDL	0.2	0.189	94	90	91.5	102
Mn 293.305	< MDL	0.2	0.198	99	400	403	101
Ni 230.299	< MDL	0.2	0.197	99	400	400	100
P 178.222	0.030	0.2	0.224	97	400	387	97

注：在未加标的 DES 样品中检测到 Al、Fe 和 P，可能是由于用于制备这些样品的化学品（例如纯度为 98% 的 ChCl）中存在痕量杂质

## 长期稳定性

为确定 5800 VDV ICP-OES 的稳定性，在 7 小时内对 645 份溶液进行了分析（每个样品 41 秒）。这些溶液包括 QC 溶液和剩余的加标 DES 溶液以及未加标 DES 溶液。如图 5 所示，在整个运行过程中，CCV 溶液中元素的回收率保持在  $100 \pm 10\%$  的范围内。在整个运行过程中，DES 样品中加标分析物的回收率也在预期值的  $100 \pm 10\%$  范围内，所有元素的 RSD 均  $\leq 2.2\%$ ，如表 6 所示。

这两组稳定性数据表明，5800 ICP-OES 方法在分析复杂的 DES 基质样品时具有出色的稳定性和精密度。

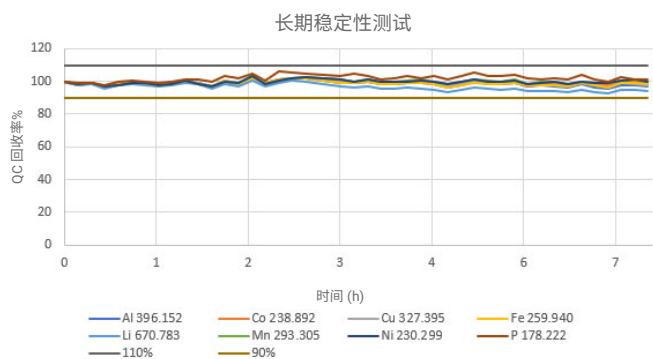


图 5. 长期稳定性测试显示了在 7 小时内分析的 CCV 溶液的回收率。实线表示  $\pm 10\%$  的对照限值

表 6. 在 7 小时内 (每个样品 41 秒) 测量的 %RSD, 以及平均回收率数据 (%).  
n = 425

元素	RSD (%)	平均回收率 (%)
Al	1.79	98
Co	1.72	99
Cu	1.67	99
Fe	1.66	98
Li	2.20	96
Mn	1.80	99
Ni	1.71	99
P	2.10	101

## 结论

配备集成式 AVS 7 切换阀的 Agilent 5800 VDV ICP-OES 有效测定了 DES 中与 LIB 相关的高价值元素。使用 DESs 从报废 LIBs 中浸出金属, 为电池回收提供了一种比传统冶金工艺更可持续的替代方案。在 Agilent ICP Expert Pro 软件的控制下, 5800 能够快速、稳定且准确地分析加标 ChCl:尿素 DES 溶液中 LIBs 的 8 种代表性元素。为确保定量数据的质量, 使用了以下硬件和软件工具:

- IntelliQuant Screening 通过为所有分析物推荐最佳校准范围和干扰波长, 简化了方法开发过程, 确保了 DESs 中分析物的准确分析
- AVS 7 提高了样品通量, 每个样品只需 41 秒即可完成分析, 而不使用 AVS 时则需要 90 秒。此外, 它还将每个样品的氦气消耗量降至 9.8 L, 降低了炬管和雾化器等消耗品的清洁频率, 从而大幅降低了成本
- FBC 自动校正 Al、Co、Cu、Fe、Mn、Ni 和 P 的背景结构, 而 FACT 则从更复杂的背景光谱中对 Li 峰进行解卷积

在 DES 中加标高浓度和低浓度的所有分析物的回收率 (结果在 100 ±10% 范围内) 证实了 5800 ICP-OES 方法的准确性。对 645 种溶液进行了 7 小时的分析, 结果表明该方法具有出色的长期稳定性。QC 和加标 DES 样品的回收率在预期值的 ±10% 范围内。加标 DES 样品的测量精度良好, 所有元素的 RSDs 均 ≤ 2.2%。

配备 AVS 7 的 5800 VDV ICP-OES 的性能证明其适用于快速定量分析 ChCl:尿素 DES 等复杂基质中的关键 LIB 相关元素, 如 Co、Mn 和 Li。

## 参考文献

1. Battery Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Lead Acid, Lithium Ion), By End-use (Aerospace, Automobile), By Application (Automotive Batteries, Industrial Batteries), By Region, And Segment Forecasts, 2024 – 2030, Grand View Research, [Battery Market Size, Share & Growth Analysis Report, 2030](#) (accessed December 2024)
2. Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. *J. Clean. Prod.*, 340, **2022**, 130535, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
3. Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The application of deep eutectic solvents in lithium-ion battery recycling: A comprehensive review. *Resources, Conservation and Recycling Advances*, 188, **2023**, 106690, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
4. Lu, Q.; Chen, L.; Li, X.; Chao, Y.; Sun, J.; Ji, H.; Zhu, W. Sustainable and Convenient Recovery of Valuable Metals from Spent Li-Ion Batteries by a One-Pot Extraction Process. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 9(41), **2021**, 13851–13861. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04717>
5. 使用 ICP-OES 对锂离子电池材料进行元素分析的实用指南, 安捷伦出版物, [5994-5489ZHCN](#)
6. Innovative Freeform Optical Design Improves ICP-OES Speed and Analytical Performance (创新自由曲面光学设计提升 ICP-OES 分析速度与性能), 安捷伦出版物, [5994-5891EN](#)
7. 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, [5991-6863ZHCN](#)
8. Agilent IntelliQuant Screening: 更智能、更快速的半定量 ICP-OES 分析, 安捷伦出版物, [5994-1518ZHCN](#)
9. 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, [5994-1516ZHCN](#)
10. 拟合背景校正 (FBC) — 快速、准确、全自动背景校正, [5991-4836ZHCN](#)
11. 使用 FACT 光谱图解析软件对复杂样品进行实时光谱校正, [5991-4837ZHCN](#)

## 安捷伦部件号

描述	部件号
一体式易安装炬管，内径 1.8 mm 的石英中心管，用于 5000 系列 VDV/SVDV ICP-OES	<a href="#">G8010-60228</a>
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	<a href="#">G8010-60256</a>
雾化器，用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES 的同心 Seaspray 玻璃雾化器	<a href="#">G8010-60255</a>
样品定量环，用于 ADS/AVS，1.00 mL，内径 1.00 mm，1/包	<a href="#">5005-0423</a>
蠕动泵管，白色/白色，12/包	<a href="#">3710034400</a>
PVC 蠕动泵管，橙色/白色，12/包	<a href="#">3710046900</a>
蠕动泵管，蓝色/蓝色，12/包	<a href="#">3710034600</a>
废液容器套件，10 L，带 Stay Safe 溶剂瓶安全盖和过滤器	<a href="#">5005-0437</a>
安捷伦 Al 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8243</a>
安捷伦 Co 单元素储备液，10000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8377</a>
安捷伦 Co 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8347</a>
安捷伦 Cu 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8349</a>
安捷伦 Fe 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8472</a>
安捷伦 Fe 单元素储备液，10000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8403</a>
安捷伦 In 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8468</a>
安捷伦 Li 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8478</a>
安捷伦 Mn 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8484</a>
安捷伦 Mn 单元素储备液，10000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8415</a>
安捷伦 Ni 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8492</a>
安捷伦 Ni 单元素储备液，10000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8423</a>
安捷伦 P 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8500</a>
安捷伦 P 单元素储备液，10000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8429</a>
安捷伦 Te 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8534</a>
安捷伦 Y 单元素储备液，1000 ppm，500 mL	<a href="#">5190-8556</a>

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com/chem/5800icpoes](http://www.agilent.com/chem/5800icpoes)

DE-003064

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 27 日，中国出版  
5994-8017ZHCN