

使用 ICP-OES 对回收的锂离子电池样品中的金属进行测定

使用 Agilent 5800 ICP-OES 定量分析“黑物质”
电池材料中的 18 种金属



作者

Shuping Li

安捷伦科技有限公司

前言

锂离子电池 (LIB) 以其高储能容量、快速充电能力和耐用性而成为消费电子产品的理想电源^[1]。LIB 也越来越多地用于电动汽车 (EVs) 以及由可再生能源产生的能量的储能解决方案。随着 LIB 成为许多现代技术不可或缺的一部分，对用过的（废弃）LIBs 所产生的越来越多的电子废弃物的处理引起人们关注。许多国家/地区正在投资回收电子废弃物，作为垃圾填埋或焚烧处置的替代方案^[2]。

LIBs 含有 Li、Mn、Co 和 Ni 等元素，这些元素越来越稀缺，因此废弃 LIBs 是这些关键元素的重要次级来源。从电子废弃物中回收有价值的金属可以减缓有限资源的枯竭，并减少对传统采矿的过度依赖，以维持电池生产的供应链^[2]。此外，回收 LIB 可减少废弃物处置过程中金属浸入环境的潜在影响^[3]。

专门的电池回收厂将用过的 LIBs 拆解、切碎并加工成“黑物质”粉末。电池主要组件中使用的金属包含在“黑物质”中^[4]。这种“黑物质”可精炼成商品级石墨、氢氧化钴、碳酸锂以供再利用。需要使用可靠的质量控制 (QC) 分析方法检测所有回收材料的纯度。

目前尚无用于测定“黑物质”样品中的元素的行业标准方法。但是，许多涉及用于制造 LIB 的化学品的污染物元素控制的标准方法均规定采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)。例如，在中国，使用 ICP-OES 的标准方法包括 YS/T 928.4、GB/T 24533-2019、GB/T 26300-202 和 GB/T 26008-2020。因此，耐用且稳定的仪器，例如 Agilent 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES，被 LIB 原料供应商和电池制造商广泛用于测定 LIB 原料和组件中的元素^[5-9]。5800 ICP-OES 的性能特征同样适用于分析复杂的电子废弃物样品（包括 LIB “黑物质”）。本研究采用 5800 VDV ICP-OES 测量由废弃 LIBs 所产生的电子废弃物回收材料中的 18 种元素。利用 Agilent ICP Expert Pro 软件中的 Agilent IntelliQuant Screening 智能工具简化方法开发并大幅减少样品重复测量^[10]。使用智能冲洗自动优化样品之间的冲洗时间，从而大幅提高复杂、高基质样品的样品通量。

仪器

5800 VDV ICP-OES 配备 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和可拆卸的 1.8 mm 内径中心管炬管。采用 Agilent SPS 4 自动进样器进行样品引入。仪器操作参数见表 1。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 仪器操作条件

参数	径向观测	轴向观测
读取时间 (s)	5	10
重复次数	3	
样品提升延迟 (s)	15	
稳定时间 (s)	5	10
冲洗时间 (s)	60*	
泵速 (rpm)	12	
RF 功率 (kW)	1.4	
辅助气流速 (L/min)	1.0	
等离子体流速 (L/min)	12	
雾化器流速 (L/min)	0.65	
观测高度 (mm)	8	NA
样品泵管	白色-白色	
废液泵管	蓝色-蓝色	
背景校正	FBC 和 FACT	

FBC: 拟合背景校正; FACT: 快速自动曲线拟合技术* 针对智能冲洗定义的最长冲洗时间

方法开发

IntelliQuant Screening 使分析人员能够通过运行快速的全谱扫描（只需几秒钟即可完成）来了解有关未知样品的元素含量的更多信息^[10]。由 IntelliQuant Screening 生成的数据可提供自动化光谱干扰鉴别，从而提供无干扰波长的选择。IntelliQuant Screening 还可以鉴定和估计样品中元素的浓度，帮助确定定量方法中包含的元素的合适校准浓度范围。“黑物质”样品的浓度数据可以表示为元素周期表“热图”视图，如图 1 所示。热图显示，钴 (Co) 是样品中含量最高的元素。

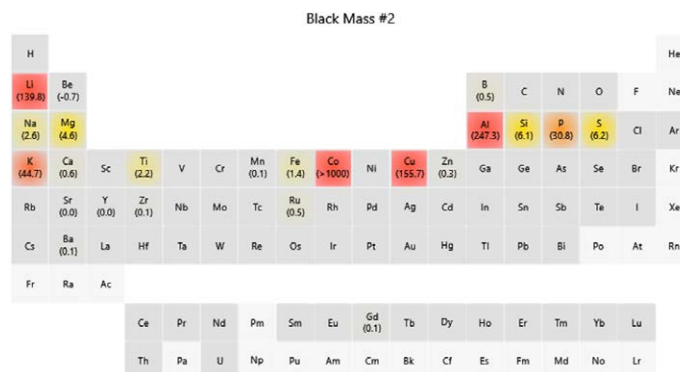


图 1. IntelliQuant Screening 元素“热图”，示出其中一个“黑物质”电子废弃物 LIB 样品中存在的元素和半定量浓度 (ppm)

标样和样品前处理

LIB “黑物质” 样品由新加坡的一家电池回收厂以细磨粉末的形式提供。将大约 0.20 g “黑物质” 样品在 250–300 °C 的加热板上用 20 mL 王水消解 3 小时。将溶液通过 0.45 μm 针头过滤器过滤去除所有未消解的炭，并用去离子水 (DIW) 定容至 50 mL。每个样品平行配制两份。同时平行制备两份消解液空白。将消解的样品进一步稀释五倍，以分析高浓度元素 (Al、Co、Cu、Li、S、P、Mg、Si、Ni、Na、Ti 和 Fe)。外部校准标样和质量控制 (QC) 样品使用在与样品相同的酸基质进行制备。元素的校准浓度范围列于表 2 中。由安捷伦多元素校准标样 2A 和标样 4、安捷伦 1000 ppm Co 和 P 单元素标准储备液以及 Merck ICP 多元素标准品制备校准标样和加标样品。

表 2. 定量方法中包含的所有元素的校准范围

元素	校准浓度范围 (ppm)
Co	0–500
Al、Cu、Li	0–50
P、Si	0–10
Mg、Na、S	0–5
其他元素	0–2

智能冲洗

ICP Expert 软件中的智能冲洗功能可监测冲洗过程中指定元素波长的强度，并控制 SPS 4 自动进样器冲洗时间^[1]。当元素强度降至用户指定的阈值后，该软件将自动停止冲洗。智能冲洗中定义了三个冲洗阈值：快速、中等和彻底。监测信号强度意味着冲洗时间是变化的，具体取决于冲洗每个样品所需的时间。在本研究中，根据 Al、Co、Li 和 Mg 的浓度（阈值设置）不同，冲洗时间从用于空白的 3 s 到用于校准标样的 21–43 s 和用于样品的 17–60 s 不等。智能冲洗是一种同时优化样品通量和氦气用量的简单方法。

背景校正

ICP Expert 软件采用简单易用的背景校正技术：拟合背景校正 (FBC) 和快速自动曲线拟合技术 (FACT)。两种技术均应用于本研究中。

FBC 使用先进的数学算法对分析物峰下的背景信号进行建模，无需手动确定离峰背景校正点。对于大多数不存在直接谱图重叠的元素，选择 FBC。图 2 显示了使用 FBC 对 Zr 339.198 nm 进行自动背景拟合的示例。FBC 对氦气发射谱线产生的背景结构进行准确校正，从而能够准确检测 “黑物质” 样品中的 Zr。

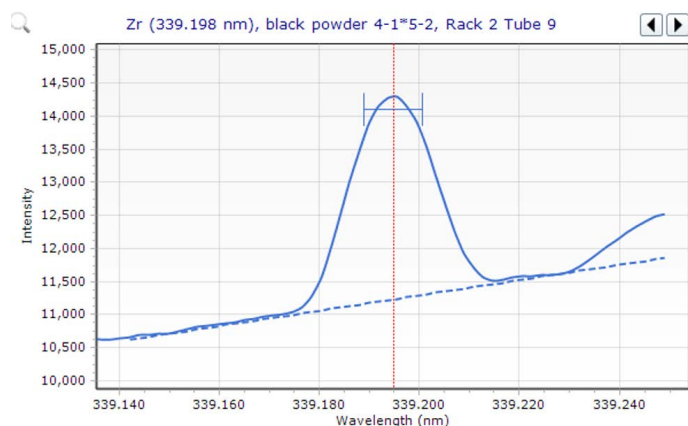


图 2. 使用 FBC 对 Zr 339.198 nm 进行自动背景拟合

对于受更复杂的背景信号影响的元素，则使用 FACT。图 3 显示了用于 Na 589.592 nm 的 FACT 模型，其对 Ba 589.612 nm 进行校正。FACT 对 Ba 干扰峰（红色虚线）进行建模，并从组合峰（蓝线）中分离出分析物信号（绿线），从而提供准确的 Na 分析结果。

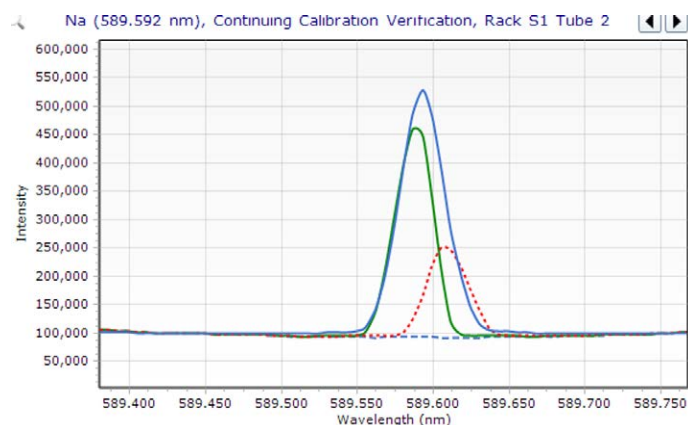
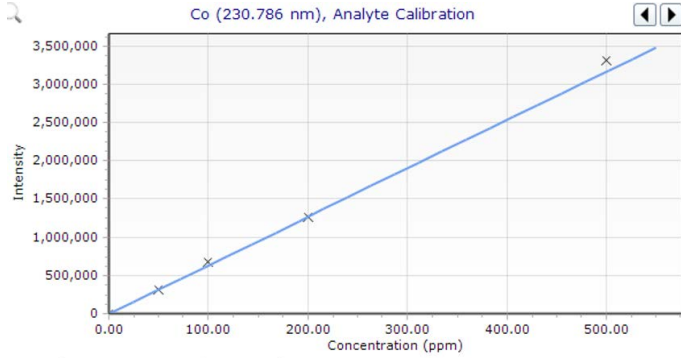


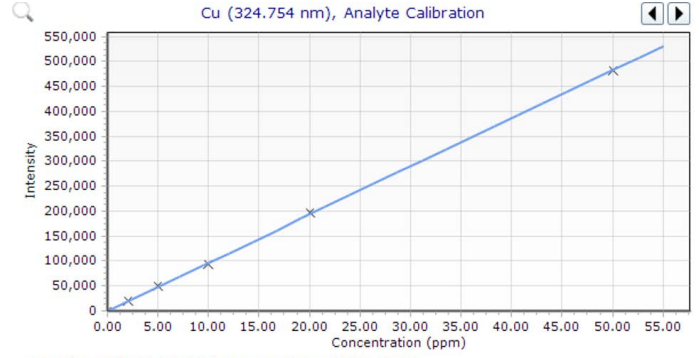
图 3. 用于校正 Ba 对 Na 的干扰（以蓝色显示）的 FACT 模型。Ba 589.612 nm（红色虚线）干扰谱线与 Na 589.592 nm（绿色）谱线重叠。浅蓝色虚线表示空白

结果与讨论

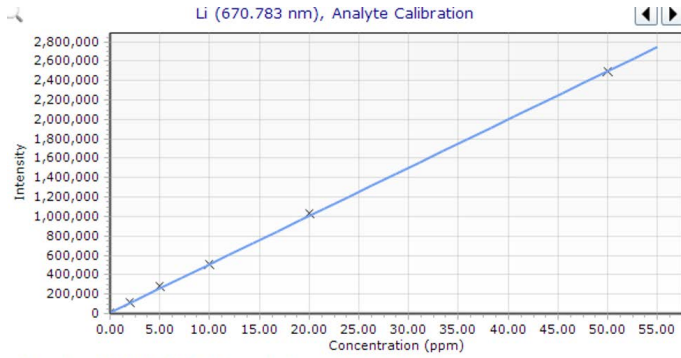
Co、Cu、Li、Mn、Ni 和 P 的代表性校准曲线如图 4 所示。



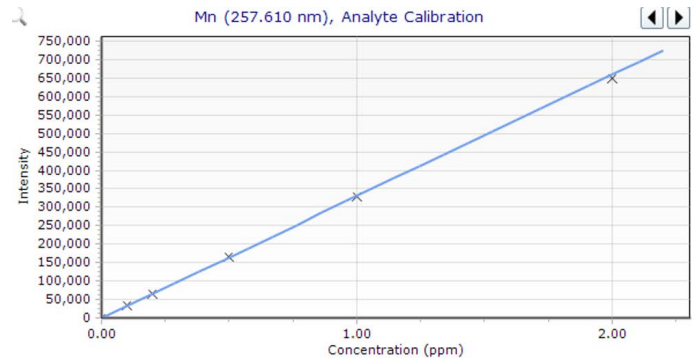
Intensity = 6342.74980046 * Concentration + 14.89569450
Correlation coefficient: 0.99978
%RSE:5.57662729
Estimated DL:0.00445058



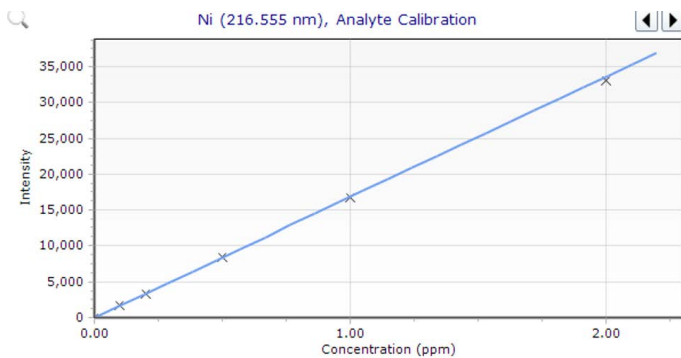
Intensity = 9667.28400620 * Concentration + 95.64147083
Correlation coefficient: 0.99992
%RSE:4.13488179
Estimated DL:0.00151526



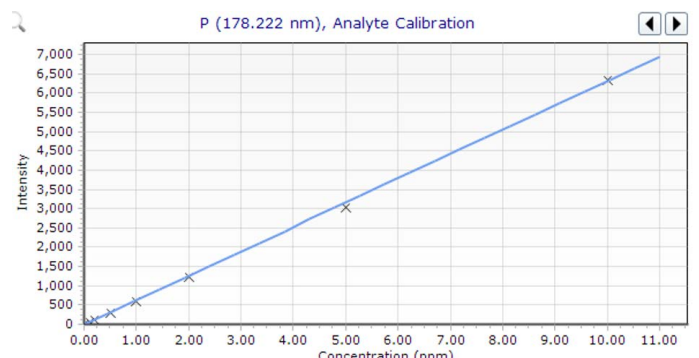
Intensity = 49818.71514865 * Concentration + 12334.74258114
Correlation coefficient: 0.99992
%RSE:8.64686870
Estimated DL:0.00038834



Intensity = 330172.82755081 * Concentration + 11.89051071
Correlation coefficient: 0.99998
%RSE:0.92928959
Estimated DL:0.00002943



Intensity = 16810.21057430 * Concentration + 1.52678227
Correlation coefficient: 0.99997
%RSE:1.07553837
Estimated DL:0.00026146



Intensity = 632.35803065 * Concentration - 2.77781686
Correlation coefficient: 0.99978
%RSE:7.28517204
Estimated DL:0.02691256

图 4. Co、Cu、Li、Mn、Ni 和 P 的代表性校准曲线

检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 如表 3 所示。LOD 和 LOQ 基于 11 份方法空白的测量结果, 分别作为 $3 \times SD$ 和 $10 \times SD$ 来计算。方法检测限 (MDL) 按各元素测定浓度的 3 倍 SD 再乘以稀释倍数 (DF) (250 或 1250) 来计算。校准曲线的线性回归 (R) 值同样如表 3 所示。MDL 显示了 5800 VDV ICP-OES 在“黑物质”样品中各种元素的测定中的适用性。另外, 5800 系统的响应在所有元素的校准范围内均呈线性, 如高于 0.999 的 R 值所示。

表 3. Agilent 5800 VDV ICP-OES 校准系数 (R) 和检测限 (* DF 1250, ** DF 250)

元素, 波长 (nm)	相关系数	等离子体观测模式	背景校正	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	MDL (mg/kg)
Al 396.152	0.99994	径向观测	拟合	11.3	37.7	14.0*
Ba 493.408	0.99999	轴向观测	拟合	0.51	1.69	0.13**
Ca 396.847	0.99998	轴向观测	拟合	0.49	1.63	0.12**
Co 230.786	0.99978	径向观测	拟合	4.09	13.6	5.10*
Cr 267.716	1.00000	轴向观测	拟合	0.54	1.79	0.14**
Cu 324.754	0.99992	径向观测	拟合	4.96	16.5	6.20*
Fe 259.940	0.99999	轴向观测	拟合	0.69	2.29	0.90*
Li 670.783	0.99992	径向观测	拟合	8.35	27.8	10.0*
Mg 279.553	0.99995	径向观测	拟合	0.28	0.94	0.35*
Mn 257.610	0.99998	径向观测	拟合	0.47	1.56	0.12**
Na 589.592	0.99905	轴向观测	FACT	0.39	1.30	0.49*
Ni 216.555	0.99997	轴向观测	拟合	1.02	3.39	1.30*
P 178.222	0.99978	径向观测	拟合	9.46	31.5	12.0*
S 180.669	0.99984	轴向观测	拟合	4.05	13.5	5.10*
Si 251.611	0.99953	轴向观测	拟合	3.49	11.6	4.40*
Ti 334.941	0.99999	轴向观测	拟合	0.14	0.47	0.20*
Zn 209.200	0.99997	轴向观测	拟合	0.49	1.64	0.12**
Zr 339.198	1.00000	轴向观测	拟合	0.23	0.75	0.058**

样品结果

根据校准曲线对 4 个“黑物质”样品中 18 种目标元素的浓度进行定量。表 4 所示的定量结果已根据稀释倍数进行了校正, 因此在原始固体“黑物质”样品中以 mg/kg (或 %) 为单位报告。

在所有四个样品中测得的 Al、Co、Cu 和 Li 含量均高于 1%, 其他元素的浓度则为 < 1% 至 ppm 级不等。结果表明, 5800 VDV 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。

表 4. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 测定四个单独的“黑物质”样品所得到的定量结果。数据已根据样品质量和最终质量进行了校正。单位：除非指定为%，否则均为 mg/kg

元素, 波长 (nm)	“黑物质”样品 1	“黑物质”样品 2	“黑物质”样品 3	“黑物质”样品 4
Al 396.152	3.23%	3.70%	2.52%	3.10%
Ba 493.408	32.3	25.4	51.1	65.4
Ca 396.847	71.6	91.8	77.9	98.7
Co 230.786	32.0%	30.0%	27.6%	28.6%
Cr 267.716	7.49	6.98	10.5	7.57
Cu 324.754	1.35%	1.43%	1.84%	2.86%
Fe 259.940	268	231	220	364
Li 670.783	3.94%	3.70%	3.49%	3.63%
Mg 279.553	0.12%	0.12%	0.12%	811
Mn 257.610	16.1	12.6	35.1	195
Na 589.592	437	449	519	504
Ni 216.555	61.9	64.2	115	288
P 178.222	0.31%	0.42%	0.35%	0.37%
S 180.669	0.11%	0.12%	0.11%	0.11%
Si 251.611	247	0.11%	0.11%	0.11%
Ti 334.941	468	438	510	440
Zn 209.200	24.6	21.2	37.6	22.2
Zr 339.198	24.4	26	18.9	28.1

长期稳定性

为确定 5800 VDV ICP-OES 的稳定性，在 7 小时内对 198 份溶液进行了分析。这些溶液由四个“黑物质”样品和 CCV 溶液组成。将 CCV 溶液中元素的回收率相对于时间作图，如图 5 所示。所有回收率均在预期值的 $\pm 10\%$ 以内，且所有元素的 RSD 均 $\leq 2.1\%$ ，证明该方法在延长运行期间具有出色的稳定性和精密度（表 5）。

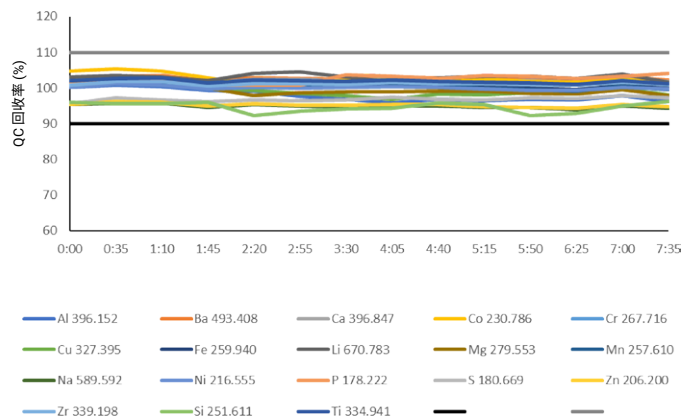


图 5. Agilent 5800 VDV ICP-OES 在 7 小时内分析 198 份溶液期间的稳定性，其中不进行重新校准，也不采用内标校正。每 10 个样品后分析一次 CCV QC 样品

表 5. CCV QC 溶液中元素的浓度以及在 7 小时内获得的测量结果的 %RSD

元素	浓度 (ppm)	RSD (%)	元素	浓度 (ppm)	RSD (%)
Al	20	1.84	Mn	1	0.69
Ba	1	0.46	Na	1	0.60
Ca	1	0.49	Ni	1	0.59
Co	200	1.45	P	1	1.23
Cr	1	0.6	S	1	0.58
Cu	20	1.88	Si	1	2.06
Fe	1	0.64	Ti	1	0.52
Li	20	0.87	Zn	1	0.62
Mg	1	1.49	Zr	1	0.37

加标回收率

向四个“黑物质”样品中添加低浓度的目标元素。所有回收率均在预期值的 $\pm 15\%$ 以内（表 6），证明该方法用于测定 LIB 电子废弃物样品中的低浓度目标元素具有良好的准确度。

表 6. 使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 测得的四个“黑物质”样品的加标回收率结果。单位：mg/L

元素, 波长 (nm)	“黑物质” 样品 1				“黑物质” 样品 2			
	加标浓度	实测浓度	加标测量样品	加标回收率 (%)	加标浓度	实测浓度	加标测量样品	加标回收率 (%)
Al 396.152	18	28.3	44.4	90	20	35.3	54.07	94
Ba 493.408	0.2	0.153	0.3304	89	0.2	0.114	0.295	91
Ca 396.847	0.2	0.266	0.436	85	0.2	0.363	0.535	86
Co 230.786	200	280.4	470.9	95	200	277	459	91
Cr 267.716	0.2	0.0322	0.214	91	0.2	0.0314	0.216	92
Cu 324.754	18	11.5	30.08	104	20	14.4	33.9	97
Fe 259.940	1	0.242	1.30	106	1	0.217	1.15	93
Li 670.783	18	33.8	49.7	88	20	33.6	52.6	95
Mg 279.553	1	1.009	2.044	104	1	1.062	1.94	88
Mn 257.610	0.2	0.0687	0.246	89	0.2	0.0604	0.241	90
Na 589.592	1	0.4047	1.55	114	1	0.4047	1.505	110
Ni 216.555	1	0.0566	1.12	106	1	0.0468	0.984	94
P 178.222	1	2.61	3.69	108	4	3.807	7.75	99
S 180.669	1	0.928	1.88	95	1	1.12	2.06	94
Si 251.611	1	0.310	1.25	94	1	0.914	1.84	92
Ti 334.941	1	0.4074	1.36	95	1	0.396	1.35	96
Zn 209.200	0.2	0.117	0.289	86	0.2	0.0858	0.262	88
Zr 339.198	0.2	0.1089	0.289	90	0.2	0.117	0.299	91
元素, 波长 (nm)	“黑物质” 样品 3				“黑物质” 样品 4			
	加标浓度	实测浓度	加标测量样品	加标回收率 (%)	加标浓度	实测浓度	加标测量样品	加标回收率 (%)
Al 396.152	20	21.7	40.89	96	20	27.03	46.4	97
Ba 493.408	0.2	0.233	0.4095	88	0.2	0.2004	0.381	90
Ca 396.847	0.2	0.269	0.443	87	0.2	0.383	0.554	86
Co 230.786	200	234	423	95	200	228	419	95
Cr 267.716	0.2	0.0425	0.225	91	0.2	0.0346	0.218	92
Cu 324.754	20	15.4	34.9	98	20	27.4	46.9	98
Fe 259.940	1	0.196	1.15	95	1	0.387	1.47	109
Li 670.783	20	29.0	48.5	98	20	28.4	48.2	99
Mg 279.553	1	1.049	1.96	91	1	0.646	1.75	110
Mn 257.610	0.2	0.1502	0.327	88	1	0.1508	1.26	111
Na 589.592	1	0.4082	1.490	108	1	0.422	1.57	115
Ni 216.555	1	0.0994	1.048	95	1	0.2201	1.31	109
P 178.222	4	2.87	6.93	101	4	2.88	6.76	97
S 180.669	1	0.9081	1.88	97	1	0.846	1.82	98
Si 251.611	1	0.863	1.87	101	1	0.831	1.79	96
Ti 334.941	1	0.43	1.40	97	1	0.342	1.31	97
Zn 209.200	0.2	0.152	0.325	87	0.2	0.0965	0.272	88
Zr 339.198	0.2	0.076	0.264	94	0.2	0.1088	0.294	93

结论

利用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 测量在加热板上用王水消解后的锂离子回收样品（称为“黑物质”样品）中的金属。

ICP Expert 软件中的智能软件工具简化了方法设置。

- 使用 IntelliQuant Screening 快速扫描样品，以鉴定和估计元素的浓度。然后使用半定量结果确定校准范围并选择每种目标分析物的无干扰波长
- 通过软件中的 FBC 和 FACT 背景校正程序成功校正了高度复杂的背景结构和光谱干扰
- 使用智能冲洗优化样品之间的冲洗时间，可大幅提高样品通量

在缺乏合适的“黑物质”样品标准物质的情况下，通过样品中的加标回收率数据 ($\pm 15\%$) 证实了 5800 ICP-OES 方法的准确度。该方法在 7 小时内保持稳定，CCV 标准品的回收率在预期值的 $\pm 10\%$ 以内，且所有元素的 RSD 均小于 2.1%。四个“黑物质”样品的定量结果显示，Al、Co、Cu 和 Li 的含量高于 1%，其他元素的含量则在低百分级至 ppm 级。

性能数据证明 5800 VDV ICP-OES 方法适用于在同一次运行中对“黑物质”样品中的高浓度和低浓度元素进行常规的准确测量。该方法可用于测定有经济价值的元素（例如 Co、Mn、Ni 和 Li）以及污染物元素（例如 Fe、Cu 和 Zn）。

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

DE00224527

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，2023
2023 年 1 月 24 日，中国出版
5994-5561ZH-CN

参考文献

1. J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, 414, 359
2. Joseph Jegan Roy, Saptak Rarotra, Vida Krikstolaityte et al, Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability, *Adv Mats*, **2022**, 34, 2103346
3. Chunxia Gong, Lixu Lei, Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium-Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View, *J Environ and Ecol*, **2013**, 4, 14
4. Chengetai Portia Makwarimba, Minghui Tang, Yaqi Peng, Shengyong Lu, Lingxia Zheng, Zhefei Zhao, Ai-gang Zhen, Assessment of recycling methods and processes for lithium-ion batteries, *iScience*, **2022**, 25, 104321
5. 测定镍钴锰氢氧化物三元材料中的元素：使用 ICP-OES 测定锂电池阴极材料中的 25 种元素，安捷伦出版物 [5991-9506ZH-CN](#)
6. 使用 ICP-OES 测定碳酸锂中的 14 种杂质元素：锂离子电池阴极生产原材料的常规质量控制，安捷伦出版物 [5991-9507ZH-CN](#)
7. 使用 ICP-OES 测定石墨阳极中的元素杂质：准确测定锂电池阳极，安捷伦出版物 [5991-9508ZH-CN](#)
8. Rapid Analysis of Elemental Impurities in Battery Electrolyte by ICP-OES: Quality control measurement of 12 elements in lithium hexafluorophosphate (使用 ICP-OES 快速分析电池电解液中的元素杂质：六氟磷酸锂中 12 种元素的质量控制测量)，安捷伦出版物 [5994-1937EN](#)
9. Elemental Analysis of Brine Samples used for Lithium Extraction (用于锂提取的卤水样品的元素分析)，安捷伦出版物 [5994-5149EN](#)
10. Agilent IntelliQuant Screening: 更智能、更快速的半定量 ICP-OES 分析，安捷伦出版物 [5994-1518ZH-CN](#)
11. ICP-OES 的智能冲洗功能，安捷伦出版物 [5991-8456ZH-CN](#)

