

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 二次电池废料中锂、镍、钴、锰的含量

罗海霞^{1,2} 苏春风^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司; 2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘 要 采用 HCl-HNO₃ 溶解样品, 使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法直接测定二次电池废料中含量低于 20% 的锂、镍、钴和锰的含量。选用元素最佳分析谱线和仪器合适的工作条件测定实际样品, 实验结果表明共存元素对测定结果基本没有影响。相对标准偏差($n=11$, $RSD<2\%$)。通过不同方法的测试结果对比, 同一样品的不同测定结果基本吻合, 结果表明, 方法操作快速简便, 分析结果准确, 能够满足二次电池废料中 20% 以下的锂、镍、钴和锰的测定。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES); 加标回收率; 二次电池废料; 锂; 镍; 钴; 锰

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)01-0049-05

Determination of Lithium, Nickel, Cobalt and Manganese in Waste Secondary Battery by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

LUO Haixia^{1,2}, SU Chunfeng^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Technical Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Lab of Mineral Resource Evaluation & Analysis, Beijing 102628, China)

Abstract HCl-HNO₃ was used to dissolve the sample and ICP-OES was used to directly determine lithium, nickel, cobalt and manganese content that less than 20% in waste secondary battery. The optimum analytical line of elements and suitable working conditions of the instrument were selected to determine the actual samples. The experimental results showed that the coexisting elements had little effect on the determination results. Relative standard deviation ($n=11$), $RSD<2\%$. By comparing the test results of different methods, the different test results of the same sample are basically identical. The results show that the method is fast, simple and accurate, and can meet the requirements of the determination of lithium, nickel, cobalt and manganese that less than 20% in waste secondary battery.

Keywords inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES); recovery rate; waste secondary battery; lithium; nickel; cobalt; manganese

收稿日期: 2019-05-30

修回日期: 2019-11-01

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介: 罗海霞, 女, 工程师, 主要从事地矿及冶金样品无机元素的分析检测研究。E-mail: haixia0813@126.com

本文引用格式: 罗海霞, 苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定二次电池废料中锂、镍、钴、锰的含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 49-53.

LUO Haixia, SU Chunfeng. Determination of Lithium, Nickel, Cobalt and Manganese in Waste Secondary Battery by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 49-53.

前言

二次电池中有镍钴锰酸锂、锰酸锂、钴酸锂、镍氢粉、磷酸铁锂等正极材料,铜、铁、铝、石墨、黏结剂和隔膜等辅助材料。其中正极材料中含有镍、钴、锰、锂有价金属。如果对报废后的电池不进行分析和回收,而是采取简单的填埋方式,会造成不可逆转的环境污染和水体污染。由于镍、钴、锰等金属越来越紧缺,二次电池废料中有价金属作为二次资源回收利用也刻不容缓。可利用元素含量不同,回收价值也不同。准确测定二次电池废料中锂、镍、钴、锰的含量,建立准确可靠的检测分析方法,为锂、镍、钴、锰的回收利用起到积极的推动作用。

锰的测定方法有重量法、滴定法(电位滴定、硫酸亚铁铵滴定法)、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体光谱法;镍的测定方法有重量法、滴定法(丁二酮肟分离-EDTA 滴定法、直接 EDTA 滴定法)、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体光谱法;钴的测定方法有滴定法(EDTA 法、电位滴定法和碘量法),还有分光光度法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体光谱法;锂的测定方法有原子吸收光谱法和电感耦合等离子体光谱法。张玲等^[1]采用原子吸收光谱法测定锂离子电池正极材料中钴、镍、锰的含量。陈平等^[2-4]采用化学法测定锂电池中镍、钴、锰的含量。徐金玲^[5]利用高浓度差示光度法、重量法、氧化还原滴定法测定锂离子电池正极材料中镍、钴、锰的含量。黄瑞鸿^[6]等采用高浓度示差光度法分析镍钴锰酸锂中钴的含量。谭静进等^[7]采用络合滴定、电位滴定法和差减法测定锂离子电池中镍、钴、锰的含量。曹文忠等^[8]利用标准加入法 ICP-AES 同时测定废旧电池中的铁、镉、铬、铅、锡和铜等 6 种元素。标准加入法操作起来比较繁琐,不利于大批流程化试验。王静^[9]用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍钴锰酸锂中主元素含量。重量法和容量法一般流程长,耗时耗力,且只能单元素操作,而电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)只需要一次溶样,待测元素同时测定,高效快速^[10-11]。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法直接测定二次电池废料中含量低于 20% 的锂、镍、钴、锰的含量为推动电池回收行业、环保事业和新能源产业的发展 and 普及起到正向的积极效应,意义深远。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸、硝酸、高氯酸(分析纯,国药集团);实验用水三级水即可;锂、镍、锰和钴标准储备溶液(1 000 μg/mL,钢研纳克)。

725 电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦科技公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样,将试样置于 200 mL 玻璃烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL HCl 低温溶解约 10 min,加入 5 mL HNO₃ 低温加热至试样溶解完全后,取下冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容后混匀,静置澄清。同法制备样品空白,按仪器工作条件进行测定。

超出曲线的待测元素按表 1 分取上清液于 100 mL 容量瓶中,补加 10 mL HCl 后,用水稀释至刻度,混匀。

表 1 称样质量及分取体积

Table 1 Weighing mass and separation volume				
称样质量/g	元素含量/%	试液体积/mL	分取体积/mL	定容体积/mL
0.5	0.50~2.00	500		
	>2.00~20.0	500	10	100

1.2.2 工作曲线的绘制

混合标准溶液系列的质量浓度根据表 2 规定的浓度进行配制。于 ICP-OES 在选定的波长处进行测定,以待测元素浓度为横坐标,待测元素的发射强度为纵坐标,绘制工作曲线,工作曲线的相关系数≥0.999 9。工作曲线线性关系见表 3。

表 2 工作曲线系列

Table 2 Working curve series / (μg · mL ⁻¹)				
元素	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4
Li	1	5	10	20
Ni	1	5	10	20
Co	1	5	10	20
Mn	1	5	10	20

2 结果与讨论

2.1 溶样方法选择

采用两种方案溶解 1#~4# 试样。

方案 1:称取 0.500 0 g 试样于 250 mL 玻璃烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL HCl 低温溶解约

10 min,加入 5 mL HNO₃ 低温加热至试样溶解完全后,取下冷却至室温。

表 3 工作曲线线性关系

Table 3 Linear relation of working curve			
元素	波长/nm	线性方程	相关系数
Li	610.365	$y=5\ 605.9x-104.07$	1.000 0
Ni	231.604	$y=372.83x+5.733\ 3$	1.000 0
Co	228.615	$y=1\ 671.3x+190.91$	0.999 9
Mn	257.610	$y=28\ 723x+2\ 908.5$	0.999 9

方案 2:称取 0.500 0 g 试样于 250 mL 玻璃烧杯中,加入 15 mL 盐酸低温溶解约 10 min,再加入 5 mL 硝酸,3 mL 高氯酸,继续加热至高氯酸浓烟冒起,蒸至湿盐状。

表 4 样品的溶解情况

Table 4 Dissolution of samples				
试样名称 溶样方法	1#	2#	3#	4#
方案 1	样品溶解后,有微量的黑色不溶物	溶解完全,样品清亮	样品溶解后,有黑色不溶物	溶解完全,样品清亮
方案 2	溶解完全,样品清亮	溶解完全,样品清亮	溶解完全,样品清亮	溶解完全,样品清亮

表 5 方案 1 和方案 2 测试结果对照

Table 5 Comparison of test results between scheme 1 and scheme 2			
试样编号	元素	方案 1 结果/%	方案 2 结果/%
1#	Li	0.91	0.93
	Co	4.91	4.85
	Mn	2.99	3.04
3#	Li	6.52	6.47
	Ni	19.68	19.85
	Co	19.76	19.65
	Mn	19.16	19.24

2.2 分析谱线的选择

二次电池废料中除锂、镍、锰和钴外,主要存在 10%左右的 C、0.50%左右的 S、15%左右的 Fe、25%左右的 Al 和 20%左右的 Cu 等元素。表 5 中结果表明,C、S 的存在不影响结果的测定。由于 ICP-OES 法同时测定多种元素的多条谱线,本文选

用以上两种方案对试样进行溶解,溶解情况见表 4。

对方案 1 中浑浊的样品和方案 2 进行结果对照,对照结果见表 5。

由表 5 所列结果发现方案 1 中浑浊的样品和方案 2 所测定出的结果基本吻合,使用方案 1 溶解样品时,1# 和 3# 溶液中出现黑色不溶物,是因为样品中含有一定量的碳。方案 2 流程较长,且需要使用高氯酸,对环境有污染,综合考虑,实验选择方案 1 作为最佳溶样方法。

择被测元素的几条谱线同时进行测定,最终选择干扰小、背景低、信噪比高的谱线 Li 610.673 nm、Ni 231.604 nm、Co 228.615 nm、Mn 257.610 nm 为分析谱线。

2.3 干扰元素的影响

二次电池废料中除锂、镍、锰和钴外,主要存在 10%左右的 C、0.50%左右的 S、15%左右的 Fe、25%左右的 Al 和 20%左右的 Cu 等元素。表 5 中的结果表明,C、S 的存在对测定结果基本没有影响。在 100 mL 容量瓶中加入 2.5 mg Al、1.5 mg Fe 和 2.0 mg Cu 的干扰元素(按最小稀释倍数稀释后溶液中所含基体元素的最大含量加入)和 Li、Ni、Co 和 Mn 标准溶液配制成浓度为 1.00 μg/mL 和 10.00 μg/mL 的混合标准溶液,按方法测定其浓度值,结果见表 6。

表 6 干扰元素的影响

Table 6 Effects of interference elements								
干扰元素加入量/mg	1.00 μg/mL 溶液测定值/ (μg·mL ⁻¹)				10.00 μg/mL 溶液测定值/ (μg·mL ⁻¹)			
	Li	Ni	Co	Mn	Li	Ni	Co	Mn
Al(2.5)+Fe(1.5)+Cu(2.0)	0.99	1.00	1.02	1.02	10.02	10.04	9.96	10.03

结果表明,2.5 mg Al、1.5 mg Fe 和 2.0 mg Cu 的干扰元素对 Li、Ni、Co 和 Mn 的测定基本没有影响。

2.4 方法的精密度实验

称取一系列 1#~4# 二次电池废料样品 0.5 g,

精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 玻璃烧杯中,按照实验方法处理样品,在选定的最佳仪器条件下测定样品中的 Li、Ni、Co 和 Mn 的含量,每个样品平行测定 11 次,相对标准偏差($n=11$,RSD) $<2\%$ 。表明方法有较好的精密度,结果见表 7。

表 7 方法精密度试验结果
Table 7 Method precision test results($n=11$)

样品编号	元素	含量/%							平均值/%	RSD/%
1#	Li	0.94	0.91	0.89	0.92	0.89	0.88		0.91	2.0
		0.91	0.89	0.92	0.91	0.93				
	Co	4.85	4.87	4.89	4.90	4.91	4.93		4.91	0.71
		4.92	4.88	4.94	4.95	4.97				
	Mn	2.96	2.95	2.98	2.99	3.01	3.03		2.99	1.1
		2.94	2.97	2.99	3.04	3.03				
2#	Li	3.73	3.91	3.87	3.94	3.92	3.95		3.87	1.6
		3.89	3.87	3.89	3.79	3.86				
	Ni	11.06	11.15	11.22	11.09	11.25	11.07		11.14	0.54
		11.16	11.12	11.17	11.20	11.09				
	Mn	7.96	7.95	7.93	8.06	8.01	8.03		7.99	0.58
		7.94	7.97	7.93	8.04	8.03				
3#	Li	6.48	6.44	6.40	6.52	6.50	6.57		6.52	1.1
		6.61	6.62	6.54	6.56	6.43				
	Ni	19.65	19.83	19.78	19.64	19.57	19.54		19.68	0.46
		19.66	19.67	19.58	19.78	19.73				
	Co	19.88	19.64	19.79	19.74	19.85	19.75		19.76	0.43
		19.91	19.79	19.68	19.67	19.69				
4#	Li	9.00	8.77	8.94	8.92	8.95	8.89		8.87	0.97
		8.87	8.69	8.79	8.86	8.91				
	Ni	6.06	5.99	5.92	6.09	5.95	6.07		6.02	0.92
		5.96	6.02	6.03	6.02	6.09				
	Co	2.92	2.82	2.90	2.96	2.93	2.87		2.92	1.4
		2.84	2.86	2.89	2.91	2.89				

2.5 方法对照实验

对二次电池废料试样 1#~4#，按照实验方法进行溶解样品，分别采用 ICP-OES 法、AAS 法(Li; 含量≤10% Ni、Co 和 Mn)和滴定法(含量>10% Ni、Co 和 Mn)测定 Li、Ni、Co 和 Mn 元素，三种方法测定结果基本一致(表 8)。

表 8 不同方法对照结果

Table 8 Comparison results with different methods /%				
样品编号	元素	ICP-OES 法	AAS 法	滴定法
1#	Li	0.91	0.94	
	Co	4.91	4.96	
	Mn	2.99	3.02	
2#	Li	3.87	3.9	-
	Ni	11.14	-	11.21
	Mn	7.99	8.03	-
3#	Li	6.52	6.48	-
	Ni	19.68	-	19.91
	Co	19.76	-	19.88
4#	Mn	19.16	-	19.23
	Li	8.87	8.93	-
	Ni	6.02	6.06	-
	Co	2.92	2.88	-

3 结论

该方法采用一次性溶样，同时测定二次电池废

料中锂、镍、钴和锰 4 种元素，且分别采用 ICP-OES 法、AAS 法(Li; 含量≤10% Ni、Co 和 Mn)和滴定法(含量>10% Ni、Co 和 Mn)测定 Li、Ni、Co 和 Mn 元素，三种测定方法进行了结果对照，发现 ICP-OES 法测定二次电池废料中含量低于 20% 的锂、镍、钴和锰准确可靠。该方法简单快速，容易操作推广，能够满足的日常分析检测的需要。

参考文献

[1]张玲,陈平,张涛,等. 锂离子电池正极材料中钴、镍、锰的测定[J]. 电池,2005,35(1):78-79.
ZHANG Ling, CHEN Ping, ZHANG Tao, et al. Determination of Co, Ni, Mn in cathode material of Li ion battery[J]. Battery Bimonthly,2005,35(1):78-79.
[2]陈平,张玲. 化学分析法测定 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中的钴含量[J]. 电池,2009,39(1):56-57.
CHEN Ping, ZHANG Ling. Determining Co content in $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ by chemical analysis method[J]. Battery Bimonthly, 2009,39(1):56-57.
[3]陈平,张玲,李丹,等. 化学法测定锂离子电池正极材料中的镍[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2006,3(1):89-92.
CHEN Ping, ZHANG Ling, LI Dan, et al.

- Determination of Ni in cathode material of Li ion battery by chemical method[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science), 2006, 3(1):89-92.
- [4]张玲,陈平,李丹. 化学分析法测定锂离子电池正极材料中的锰[J]. 电池,2007,37(6):476-477.
ZHANG Lin, CHEN Ping, LI Dan. Determination of Mn in Li ion battery cathode material by chemical analysis method [J]. Battery Bimonthly,2007,37(6):476-477.
- [5]徐金玲. 锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂中镍、钴、锰含量测定[J]. 矿冶工程,2013, 33(2):120-124.
XU Jinling. Determination of Ni,Co and Mn content in Li-ion battery cathode material [J]. Mining And Metallurgical Engineering,2013,33(1):120-124.
- [6]黄瑞鸿,杨英全,李华成,等. 锂电池正极材料镍钴锰酸锂中钴含量的测定[J]. 中国锰业, 2018,36(2):144-147.
HUANG Ruihong,YANG Yingquan,LI Huacheng,et al. Determination of cobalt content in lithium cobalt manganate lithium battery cathode material[J]. China's Manganese Industry. 2018,36(2):144-147.
- [7]谭静进,吴开洪,张敏,等. $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中镍、钴、锰的快速测定[J]. 电池,2012,42(1):50-53.
TAN Jingjin, WU Kaihong, ZHANG Min, et al. Rapid determination of nickel, cobalt and manganese content in $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ [J]. Battery Bimonthly, 2012, 42(1):50-53.
- [8]曹文忠,夏拥军,张慧. 标准加入法 ICP-AES 同时测定废旧电池中的 6 种元素[J]. 光谱实验室,2012,29(5):3014-3016.
CAO Wenzhong, XIA Yongjun, ZHANG Hui. Simultaneous determination of 6 elements in used battery by ICP-AES with standard addition method[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29 (5): 3014-3016.
- [9]王静. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍钴锰酸锂中主元素含量[J]. 中国无机分析化学. 2016, 6(1):45-47.
WANG Jing. Determination of major elements in Li ion battery cathode materials $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(1):45-47.
- [10]王树英,左文家,郭雅尘,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石中 5 种氧化物含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):17-22.
WANG Shuying, ZUO Wenjia, GUO Yachen, et al. Determination of five oxides in limestone by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 17-22.
- [11]朱小龙. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钕铁硼磁体中铅含量[J]. 中国无机分析化学,2019, 9(2):9-11.
ZHU Xiaolong. Determination of heavy metal lead in neodymium-iron-boron with ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(2): 9-11.