

ICP-OES によるリチウムイオン電池 ブラックマスリサイクル材料の元素分析

Agilent 不活性 V-groove ネブライザを用いた
高 TDS サンプルの分析における装置の堅牢性の向上



著者

Alejandro Amarin
Agilent Technologies, Inc.

概要

本研究では、Agilent 不活性 V-groove ネブライザを搭載した Agilent 5900 SVDV ICP-OES が、ブラックマス (BM) サンプルの酸分解物の多元素分析に有効であることを明らかにします。この新しいネブライザにより、最大 30 % の総溶解固形分と最大サイズ 350 μm の懸濁粒子を含む、未ろ過サンプルのルーチン分析が可能になります。このシステムは、16 時間にわたる卓越した長期安定性と優れた添加回収率を示しました。さらに、V-groove ネブライザは、3 週間にわたり詰まりを引き起こさずに動作し、高い真度と精度を維持しながら、メンテナンスの必要性を低減しました。このメソッドは、未ろ過サンプル分解物中の主要な分析対象物を直接分析する信頼性の高いソリューションを BM メーカーに提供することにより、使用済みリチウムイオン電池から貴重な金属を回収する取り組みをサポートします。

はじめに

電気自動車、ポータブル電子機器、再生可能エネルギーアプリケーションにおいて、リチウムイオン (Li-ion) 電池の使用が増加しているため、使用済み電池をリサイクルすることは、廃棄物の削減と貴重な材料の回収のためにきわめて重要になっています。BM は、黒い粉末状の金属精鉱であり、廃棄電池部品を粉砕して分離した後で得られます。リチウム、ニッケル、コバルト、マンガンなどの高価値元素は、さまざまな精製プロセスを通して抽出されます。その後、この材料は、新しい電池プリカーサ材料の開発に使用されます。これらの貴重な資源を回収することにより、環境に影響を与えて地域社会を破壊することが多い、採掘やブラインプロセスからのリチウム抽出の必要性が低減されます。また、BM には鉛やカドミウムなどの毒性元素も含まれており、適切に管理しないと環境に悪影響を及ぼす可能性があるため、モニタリングが必要になります。

通常、BM の価値は、処理コスト、リサイクル業者のマージン、BM の種類、需要を考慮したうえで、未使用電池グレード鉱物の現行のスポット価格に基づいて決定されます。したがって、重要な電池元素を正確に分析することは、BM バッチの価値を定義するうえで重要になります。通常、この分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) などの多元素分析技術を使用して、BM サンプルを酸分解して得られた分解残留液に対して実施されます。ただし、このような複雑なサンプルのルーチン元素分析は困難です。サンプルのほとんどが酸に溶けない炭素 (グラファイト) であるため、分解プロセスでは透明な溶液は得られません。このような不溶性の懸濁粒子は、ICP-OES にサンプルを導入する際に問題となり、サンプル導入システム (SIS)、特にネブライザの細い液体ラインを詰まらせてしまう可能性があります。分析前にこの問題を克服するために一般的に推奨される 2 つの方法として、分解残留液をろ過するか、または時間をかけて懸濁粒子をバイアルの底部に沈殿させるという方法があります。どちらのプロセスも時間がかかり、ろ過の場合は、使い捨てフィルタなどの追加の消耗品も必要になるため、汚染の原因となる可能性があります。

電池のリサイクルおよび精製企業内の品質管理 (QC) ラボは、効率とサンプルスループットを向上させる方法を常に模索しています。SIS の詰まりによる装置のダウンタイムは、BM 分解物の分析時に発生する可能性があり、計画外のダウンタイムは、ラボの効率に大きな影響を及ぼします。ICP-OES 用の堅牢なネブライザを使用することは、ラボが高濃度の総溶解固形分 (TDS) または懸濁粒子を含むサンプルを、最小限の詰まりでより多く分析できるようにする別の方法です。この機能は、ラボの分析ワークフローを改善して、装置のダウンタイムとランニングコストの両方を削減します。

高 TDS 対応の Agilent 不活性 V-groove ネブライザ (図 1) を使用することにより、最大 30 % の総溶解固形分と懸濁粒子 (最大粒子サイズ 350 μm) を含む分析困難なサンプルマトリックスを ICP-OES に導入することができます。V-groove ネブライザは、最も分析困難なサンプルの分析において、卓越した装置性能、堅牢性、耐久性を保証し、長時間にわたる信頼性の高い動作を可能にします。

本研究では、電池リサイクル企業である Envirostream Australia から入手した BM サンプルを、高 TDS 対応の V-groove ネブライザを搭載した Agilent 5900 SVDV ICP-OES を使用して分析しました。

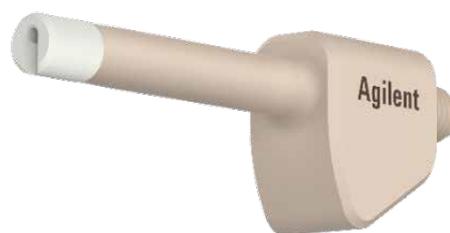


図 1. 高 TDS サンプルの分析用に最適化された Agilent V-groove ネブライザ

実験方法

装置構成

すべての測定には、5900 SVDV ICP-OES と Agilent SPS 4 オートサンブラを組み合わせたシステムを使用しました。SIS は、不活性 V-groove ネブライザ、Agilent 不活性サイクロニックダブルパススプレーチャンバ、および内径 2.4 mm 不活性アルミナインジェクタ付きフルデマンタブル Agilent Easy Fit トーチで構成しました。不活性 SIS 構成を選択した理由は、BM サンプルの中には、酸分解プロセス中にフッ酸 (HF) を使用するものがあるためです。ただし、本研究で分析したサンプルは、これには該当しませんでした。装置とメソッドの設定を表 1 に示します。本研究では、アルゴン加湿器は使用しませんでした。

表 1. 装置のパラメータ

パラメータ	設定値	
RF パワー	1.40 kW	
プラズマガス流量	15 L/min	
補助ガス流量	1.4 L/min	
ネブライザガス流量	Agilent 不活性 V-groove ネブライザ	
ネブライザガス流量	0.90 L/min	
スプレーチャンバ	不活性スプレーチャンバ、5000 シリーズ ICP-OES および MP-AES 用	
トーチ	フルデマンタブル内径 2.4 mm 不活性アルミナインジェクタ	
繰り返し回数	3	
読み取り時間	5 秒	
ポンプスピード	15 rpm	
安定化時間	20 秒	
取り込み遅延時間	16 秒 (高速ポンプ)	
リンス時間	60 秒 (高速ポンプ)	
測光モード	アキシャルおよびラジアル	
測光高さ	6 mm	
ペリスタルティックポンプチューブ	サンプル/キャリア	灰色/灰色
	排液	青/青

サンプルの前処理と標準液の調製

BM サンプルを、乳鉢と乳棒で細かい粉末に粉砕しました。約 0.4 g の粉砕した BM を、50 mL の分解チューブに直接計量しました。王水 (HCl と HNO₃ の 3:1 混合液 16 mL) を、ブランクを含む各チューブに直接添加して、ポリプロピレン製時計皿で蓋をしました。初期反応が落ち着いた後 (約 15 分)、105 °C でプログラムされた分解ブロック (図 2、Environmental Express HotBlock 150) にチューブを挿入しました。サンプルを分解ブロックから取り出して、冷却しました。室温に戻した後、サンプルとブランクを脱イオン水で 50 mL に希釈しました。その後、分解チューブにキャップをして、十分に混合し、21 ポジションのオートサンブラックにセットして、分析の準備を完了しました。



図 2. HotBlock 分解装置内の BM サンプル

不活性 V-groove ネブライザを使用して、希釈後のサンプルを直接分析することにより、サンプル前処理段階が簡略化されます。これにより、サンプルハンドリングが軽減され、固体が沈殿するのを待つ必要がなくなるだけでなく、汚染のリスクやフィルタなどの消耗品の使用も最小限に抑えられるため、ラボのワークフローが大幅に改善されます。不活性 V-groove ネブライザの平行パス設計により、ガスオリフィスの詰まりの可能性を低減し、内径 1 mm の大型サンプルチャンネルにより、詰まりを引き起こさずに懸濁粒子をすべて確実に流します。

Agilent 単元素標準液 (詳細は、消耗品の表を参照) を 10 % HNO₃ で段階希釈して、6 種類の標準溶液を調製しました。表 2 に、多元素標準溶液と高速自動曲線適合テクニック (FACT) 干渉溶液の組成を示します。FACT 溶液を使用して、メソッドで使用されているナトリウム 589.592 nm の波長のバックグラウンド信号のスペクトルモデリングを実施しました。

波長の選択とバックグラウンド補正

リチウムイオン電池はさまざまな製剤で製造されているため、BM サンプルの元素組成は濃度が大きく異なります。Agilent 5800 ICP-OES を使用してさまざまな BM サンプルを分析した以前の研究について検討しました¹。今回は、その研究で分析されたサンプルに対して最良の結果が得られた波長セットを使用しました。分光学的な観点からすると、元素組成が複雑であるため、装置メソッドでは、元素間の干渉が生じることを考慮する必要があります。また、異なる元素間の濃度差が大きいため、低濃度の分析対象物を定量しようとする、さらなる課題が発生します。今回分析したサンプルの元素組成は、以前のアプリケーションノートで説明したサンプルとはまったく異なります¹。

表 2. 標準溶液と FACT 溶液。濃度はすべて mg/L

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

以前のアプリケーションノートで使用された波長の一部は、元素組成の違いによりさらなる干渉が起こるため、このサンプルの分析には使用できませんでした。そのため、このサンプルでは、スペクトル干渉が最小限に抑えられ、ダイナミックレンジが広い波長を選択しました。各分析対象物に使用した波長選択とバックグラウンド補正の詳細を表 3 に示します。

表 3. 波長選択、バックグラウンド補正、相関係数

波長 (nm)	測光モード	バックグラウンド補正	検量線タイプ	相関係数
Al 396.152	アキシヤル	フィッティング	直線	1.000
B 182.577	アキシヤル	フィッティング	レーショナル	1.000
Ba 233.527	ラディアル	フィッティング	直線	0.998
Ca 396.847	ラディアル	フィッティング	直線	0.998
Cd 228.802	ラディアル	フィッティング	直線	0.998
Co 238.345	ラディアル	フィッティング	レーショナル	1.000
Cr 276.653	ラディアル	フィッティング	直線	0.997
Cu 327.395	ラディアル	フィッティング	直線	1.000
Fe 259.940	ラディアル	フィッティング	直線	1.000
Li 610.365	ラディアル	フィッティング	直線	1.000
Mg 279.553	ラディアル	オフピーク右	直線	0.997
Mn 293.305	ラディアル	フィッティング	直線	1.000
Na 589.592	ラディアル	FACT	レーショナル	1.000
Ni 227.021	ラディアル	フィッティング	直線	0.999
P 178.222	ラディアル	フィッティング	直線	1.000
S 181.972	ラディアル	フィッティング	直線	0.998
Si 212.41	アキシヤル	フィッティング	直線	0.997
Sn 189.925	アキシヤル	フィッティング	直線	0.997
Ti 334.941	アキシヤル	フィッティング	直線	0.998
Zn 206.200	アキシヤル	フィッティング	直線	0.997

FACT は、Agilent ICP Expert ソフトウェアで利用できるバックグラウンド補正方法の 1 つです²。この使いやすいスペクトルモデリング技法は、ICP-OES で分析困難なマトリックスや干渉物を分析する際に観察されることが多い、複雑な分析スペクトルを正確にモデル化します。FACT は、Na 589.592 nm の波長 (図 3) のバックグラウンド補正メソッドとして使用しました。サンプル中のナトリウムを正確に定量するために、Ba 10 mg/kg FACT 干渉溶液をシーケンスに含めました。添加回収試験で実証されたように、この溶液を使用することにより、バリウムによるバックグラウンド干渉を適切に補正できました。

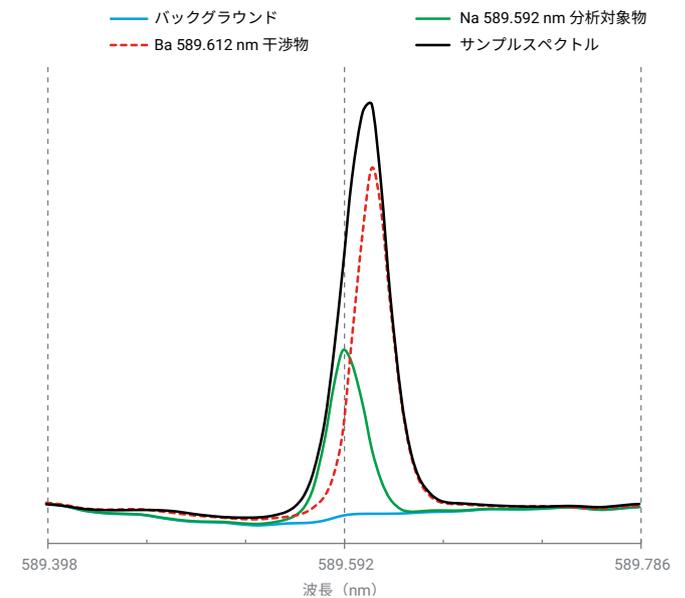


図 3. Na 589.592 nm の FACT モデル

結果と考察

BM サンプル中の 20 種類の対象元素濃度を、5900 ICP-OES を用いて定量しました。表 4 に示す定量結果は、希釈係数で補正されており、元の固体 BM サンプルでは、mg/kg (または %) で報告されています。数値は、サンプルを 3 回分解した結果の平均値です。相対標準偏差 (%RSD) が低いことは、分解メソッドに一貫性と有効性があることを実証しています。この結果は、1 回の分析で高濃度元素と低濃度元素の両方を分析する場合には、V-groove ネブライザを搭載した 5900 ICP-OES が適していることを示しています。

ろ過の評価

未ろ過サンプルの分析が結果に影響を与えるかどうかを評価するための試験を実施しました。BM サンプルの 3 種類の分解物を前処理し、沈殿物を 48 時間放置しました。各分解物から、10 mL の透明な上澄みを採取しました。その後、サンプルを攪拌して不溶性固体を再懸濁し、10 mL の各分解残留液を Captiva 0.45 μm シリンジフィルタでろ過しました。サンプルの残りは、分析用としてバイアルに残しました。

サンプルの 3 つの部分 (透明な上澄み、ろ過したもの、未ろ過のもの) を分析しました。濃度結果の差はすべて ± 5 % 以内でした。この結果から、V-groove ネブライザを分析に使用する場合、サンプル前処理中にサンプルを沈殿させる時間を設けたり、サンプルをろ過したりする必要はないことが確認されました。

添加回収試験

メソッドの堅牢性を評価するため、分解したサンプルに異なる元素濃度の標準を添加して、分析しました。添加サンプルと無添加サンプルで測定された濃度差を使用して、添加回収率を計算しました。本研究に含まれるすべての元素について、添加回収率は添加濃度の ± 10 % 以内と良好でした (表 5)。

表 5. ブラックマスサンプルの添加回収率

元素と波長 (nm)	濃度 (mg/kg)				添加回収率 (%)
	無添加	添加	差	添加濃度	
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

表 4. ブラックマスサンプルの分析結果は、パーセント (%) で表示されていない限り、mg/kg で表示されています。

元素	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li
平均濃度 (mg/kg)	0.79 %	30	134	280	54	10.5%	12	0.65%	2,337	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
平均濃度 (mg/kg)	303	3.23%	232	7.09%	2,376	514	1,005	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

メソッド検出限界

メソッド検出限界 (MDL) は、検量線を測定した後、分解ブランクを 10 回繰り返し分析することにより決定しました (表 6)。MDL は、各元素の濃度測定値の平均標準偏差の 3 倍に、平均希釈倍率 125 (50 mL/0.4 g) を乗算した値として定義されます。

表 6. 計算されたメソッド検出限界

元素と波長 (nm)	MDL (mg/kg)	元素と波長 (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

長期的な安定性

システムとメソッドの安定性を確認するため、8 g の BM サンプルを酸分解して 1 L の試料を調整し、これを数時間にわたり分析しました。このサンプルは常に再循環させ、微粒子を懸濁状態に保つために穏やかに攪拌しました。QC 溶液を前処理し (表 7)、この長期測定シーケンスで 15 種類の BM サンプルを測定するたびに測定しました。アルゴン加湿器は使用しませんでした。

装置では、サンプルがなくなるまで 16 時間連続して分析を実施しました。再検量、内部標準補正、再較正は使用しませんでした。図 4 は、最初の測定値に対して正規化した、QC 溶液の相対濃度を示しています。16 時間にわたる測定を通して、優れた長期安定性を達成しました。測定値はすべて期待値の ± 10 % 以内であり、すべての場合において、繰り返し分析精度は 5 % RSD よりも優れていました。

図 4 は、5900 ICP-OES が安定していること、および BM サンプルまたは懸濁固体を含むその他の分析困難なサンプルのルーチン QC 分析に不活性 V-groove ネブライザが適していることを実証しています。図 5 は、測定終了時のスプレーチャンバとネブライザを示しています。測定中は、スプレーチャンバも V-groove ネブライザもクリーニングしませんでした。未ろ過 BM サンプルの分析を続けたにもかかわらず、ネブライザの平行パス設計とサンプルチャネルの最適化された設計により、SIS の詰まりは発生しませんでした。

表 7. QC 溶液の組成。

元素	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Si	Sn	Ti	Zn
濃度 (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

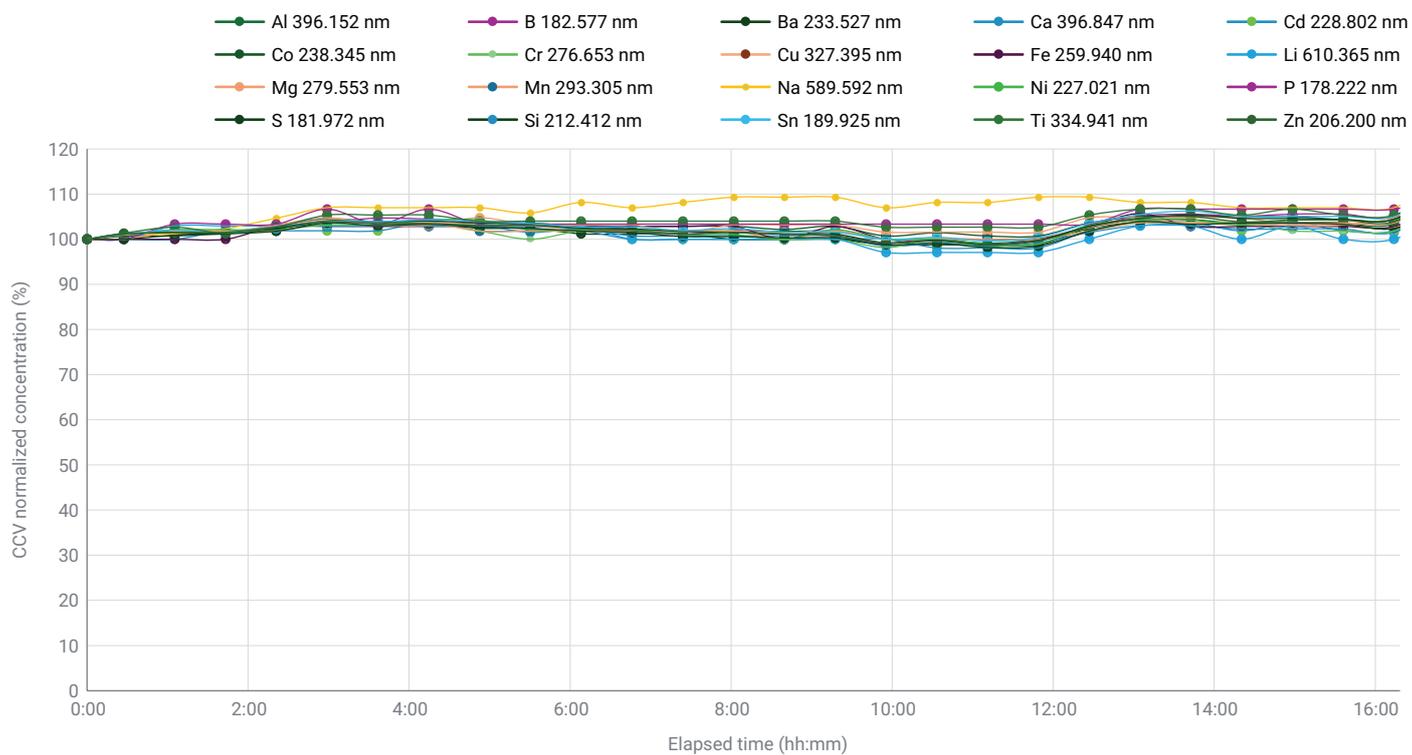


図 4. 異なる元素濃度で添加された QC 溶液の正規化濃度（最初の測定値と比較）を示した、16 時間にわたる長期安定性の試験



図 5. 測定終了時のスプレーチャンバと Agilent 不活性 V-groove ネブライザ

結論

本研究では、Agilent 不活性 V-groove ネブライザを搭載した Agilent 5900 SVDV ICP-OES が、ブラックマス (BM) サンプルの未ろ過酸分解物の多元素分析に適していることを示しました。この堅牢なネブライザは、最大 30 % の総溶解固形分 (TDS) と、粒子サイズが 350 μm 未満のサンプルのルーチン分析に推奨されます。

サンプルを 16 時間にわたり分析したところ、優れた長期安定性を示しました。QC 溶液の測定値は期待値の $\pm 10\%$ 以内であり、精度は 5 % RSD よりも優れていました。添加回収率は、低濃度および高濃度ともに添加濃度の $\pm 10\%$ 以内と良好であり、1 回の分析で幅広い範囲の元素濃度を検出できるメソッドの精度が確認されました。V-groove ネブライザを使用することにより、高い精度を維持しながら、トーチとネブライザのメンテナンス頻度を低減し、3 週間超にわたり詰まりを引き起こさずに、サンプルを分析することができました。

使用済みリチウムイオン電池から貴重な金属を回収することにますます注目が集まる中、BM メーカーは、5900 ICP-OES の堅牢性を強化する V-groove ネブライザを使用して、未ろ過サンプル分解物中の主要な分析対象物を高い信頼性で直接分析することができます。

参考文献

1. Li, S. ICP-OES による再生リチウムイオン電池サンプル中の金属の測定, アジレント・テクノロジー, アプリケーションノート, 資料番号 5994-5561JAJP, **2023**.
2. FACT スペクトルデコンボリューションソフトウェアによるリアルタイムスペクトル補正, アジレント・テクノロジー 技術概要, 資料番号 5991-4837JAJP, **2021**.

謝辞

アジレント・テクノロジーは、本研究全体で使用したブラックマスサンプルを快く提供していただいた Envirostream Australia の Mark Griffiths 氏に感謝いたします。

アジレントの消耗品

製品	部品番号
不活性 V-groove、高 TDS 対応ネブライザ	G8020-69001
不活性スプレーチャンバ、Agilent 5000 シリーズ ICP-OES および MP-AES 用	G8014-68002
Easy Fit フルデマンダブル DV トーチ、内径 2.4 mm アルミナ (不活性) インジェクタ付き	G8020-68022
PVC Solvaflex ベリスタルティックポンプチューブ、灰色/灰色	3710035200
PVC Solvaflex ベリスタルティックポンプチューブ、青/青	3710067900
分解チューブ、50 mL、ネジ式キャップ付き、500 個	190047900
時計皿、直径 41 mm、リブ付き、ポリプロピレン	190037200
Captiva エコノフィルタ、PES メンブレン、直径 25 mm、ポアサイズ 0.45 μ m、1,000 個	5190-5276
アルミニウム (Al) 標準液、10,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8352
ホウ素 (B) 標準液、1,000 μ g/mL、H ₂ O、100 mL	5190-8254
バリウム (Ba) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8248
カルシウム (Ca) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8329
カドミウム (Cd) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、500 mL	5190-8328
コバルト (Co) 標準液、10,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8376
クロム (Cr) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8344
銅 (Cu) 標準液、10,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8378
鉄 (Fe) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8471
リチウム (Li) 標準液、10,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8408
マグネシウム (Mg) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8481
マンガン (Mn) 標準液、10,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8414
ナトリウム (Na) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8525
ニッケル (Ni) 標準液、10,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8422
リン (P) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8499
硫黄 (S) 標準液、1,000 μ g/mL、H ₂ O、100 mL	5190-8529
ケイ素 (Si) 標準液、1,000 μ g/mL、H ₂ O、100 mL	5190-8521
スズ (Sn) 標準液、1,000 μ g/mL、20 % HCl、100 mL	5190-8543
チタン (Ti) 標準液、1,000 μ g/mL、H ₂ O、100 mL	5190-8545
亜鉛 (Zn) 標準液、1,000 μ g/mL、5 % HNO ₃ 、100 mL	5190-8557

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-003277

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, January 23, 2025

5994-8064JAJP