**二次电池废料化学分析方法**

**第4部分：锂量的测定**

**火焰原子吸收光谱法**

**编制说明**

**（预审稿）**

**一、工作简况**

**1.1任务来源**

根据工业和信息化部办公厅关于印发2016年第二批行业标准制修订计划的通知（工信厅科[2016]110号）文件， “二次电池废料化学分析方法 第4部分：锂量的测定火焰原子吸收光谱法”行业标准（项目号：2016-0474T-YS）由广东邦普循环科技有限公司牵头起草，2017年6月21日，全国有色金属标准化技术委员会在湖北武汉举办了任务落实会议，会议增加天齐锂业股份有限公司和北京有色院为共同起草单位，计划完成年限2018年。

**1.2标准编写的目的和意义**

2017年我国电池总产量约600亿只，其中锂离子电池产量150亿只，同比增长40%，我国电池产量约超过世界电池总产量的一半。2017年新能源乘用车和客车电池搭载量累计分别达120亿瓦时和190亿瓦时，占比为32%和57%。2017年，废电池（铅酸电池除外）回收量约为13万吨，其中废二次电池回收量约为10万吨，未来回收规模将越来越大。

二次电池中含有镍钴锰化合物、碳素材料、隔膜、有机电解液、稀有元素、铜、铁、铝等，如果不对报废后的电池进行回收，不但导致大量的有价金属元素损失，还会对环境带来严重污染。由国家环境保护总局发布的《废电池污染防治技术政策》（环发[2003]163号）要求加快符合环境保护要求的废电池分类收集、贮存、资源再生及处理处置体系和设施建设，推动废电池污染防治工作。发改委发布的《汽车产品回收利用技术政策》（2006年第9号）中规定电动汽车生产企业要负责回收、处理其销售的电动汽车的蓄电池。国务院发布的《节能与新能源汽车产业发展规划（2012—2020年）》[国发〔2012〕22]要求构建动力电池回收利用体系，形成完备的技术标准和管理规范体系。

在市场利好和政策鼓励的条件下，我国形成了大量的电池回收企业，如年回收处理量25000吨的邦普、年回收处理量15000吨的格林美等一大批上规模的企业。测算从废旧动力锂电池中回收钴、镍、锰、锂、铜及铁和铝等金属所创造的市场规模会在2018年爆发，达到52亿元；2020年达到136亿元。二次电池废料具有很高的回收价值，带来可观的经济效益。

但是，可利用元素含量不同，回收价值也不同。在二次电池废料贸易的过程中，主要以镍、钴、锰、锂、铁、铜和铝等元素含量来定价。据了解，贵金属和有色金属的价格是每天都在变化，如果笼统的以电池废料的价格来计算，没有按照电池废料中的可利用元素进行计算，有可能回收的废料仅仅是废料，没有可利用价值，这会给回收企业很大的压力，对回收企业来说是不公平的。为了保证回收行业的可持续发展，需要按元素含量来进行计价，就必须对废料中的元素进行分析。故电池废料中的元素分析是回收过程中的重要一环，关系到采购、回收再利用工艺等各个环节，而现在电池的报废量又逐年增加，《二次电池废料化学分析方法》系列标准的研究目的也显得格外明朗，能减少贸易过程中的摩擦，促进电池回收行业的发展，满足供应商、客户的需求。因此，对于相对欠缺的这些方面，有必要完善电池废料分析的相关标准。

废料中元素含量的不同，采用的处理工艺也会不同，基于此，在电池废料进入回收体系之前，有必要对电池废料在的元素进行分析。

《二次电池废料化学分析方法》系列标准的制定，可为新能源的普及起到正向的积极效应，控制电池回收成本，缓解材料危机，还可以减少其他有害化学物质对环境的污染。是推动电池回收行业、环保事业和新能源产业的发展，是重要一环，意义深远。

**1.3承担单位情况及主要工作过程**

1.3.1承担单位情况

邦普，创立于2005年。企业总部（广东邦普循环科技有限公司）位于广东南海新材料产业基地核心区，总注册资本9481.48万元人民币；循环基地（湖南邦普循环科技有限公司）位于湖南长沙国家节能环保新材料产业基地，总注册资本6000万元人民币。邦普，是全球专业的废旧电池及报废汽车资源化回收处理和高端电池材料生产的国家级高新技术企业。

通过几年的快速发展，邦普已形成“电池循环、载体循环和循环服务”三大产业板块，专业从事数码电池（手机和笔记本电脑等数码电子产品用充电电池）和动力电池（电动汽车用动力电池）回收处理、梯度储能利用；传统报废汽车回收拆解、关键零部件再制造；以及高端电池材料和汽车功能瓶颈材料的工业生产、商业化循环服务解决方案的提供。

其中，邦普年处理废旧电池总量超过20000吨、年生产镍钴锰氢氧化物10000吨，总收率超过98.58%，回收处理规模和资源循环产能已跃居亚洲首位。邦普通过独创的“逆向产品定位设计”技术，在全球废旧电池回收领域率先破解“废料还原”的行业性难题，并成功开发和掌握了废料与原料对接的“定向循环”核心技术，一举成为回收行业为数不多的新材料企业。

邦普是国内同时拥有电池回收和汽车回收双料资质的资源综合利用企业。邦普围绕电池和汽车回收产业，邦普作为广东省创新型试点企业和战略性新兴产业骨干培育企业，已全面投入电动汽车全产业链循环服务解决方案的研究，以“静脉回收”推动“动脉制造”产业升级，为国家“循环经济”和“低碳经济”多做贡献。

1.3.2 主要工作过程

1）2016年7月11日，广东邦普循环科技有限公司接收《二次电池废料化学分析方法 第4部分：锂量的测定火焰原子吸收光谱法》任务。2017年3月20日成立了标准编制工作组。

2）由于该标准为首次制订，2017年3月~6月，标准编制工作组查阅国内外锂离子电池材料以及废料中锂测定方法的资料，收集、整理、对比分析资料后撰写《二次电池废料化学分析方法文献小结》。

3）2017年6月21日，全国有色金属标准化技术委员会在湖北武汉举办了任务落实会议，会议明确了标准的测定范围，确定了标准的起草单位为广东邦普循环科技有限公司、天齐锂业股份有限公司和北京有色金属研究总院，一验单位为：江西赣锋锂业股份有限公司、北京有色金属研究总院，二验单位是：浙江华友钴业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、格林美股份有限公司、北京矿冶研究总院、湖南邦普循环科技有限公司。

4）2017年9月~2018年5月，起草单位进行起草工作，完成标准文本、实验报告和编制说明。2018年4月~6月，验证单位对标准进行验证工作。并根据各单位的建议完善标准。

5）2017年6月27~28日，全国有色金属标准化技术委员会在新疆乌鲁木齐举办标准预审会。

**二、编制原则**

1）以满足国内二次电池的生产企业和二次电池废料回收企业的检测需要为原则，提高标准的适用性。

2）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

3）完全按照GB/T 1.1—2009的要求编写。

**三、确定标准主要内容的依据**

**3.1测定范围的确定**

本标准测定的试样为二次电池废料，其主要含有锂的都是锂离子电池正极材料 ，其常见含量如下：

表1 二次电池废料中的锂含量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 电池类型 | 镍含量/% |
| 1 | 镍钴锰酸锂 | 6.5~8.5 |
| 2 | 镍酸锂 | 6.9~7.3 |
| 3 | 镍钴铝酸锂 | 6.5~7.5 |
| 4 | 镍锰酸锂 | 3.6~4.0 |
| 5 | 锰酸锂 | 3.9~4.5 |
| 6 | 钴酸锂 | 6.5~7.5 |
| 7 | 磷酸铁锂 | 3.9~5.0 |
| 8 | 镍氢电池 | 0 |
| 9 | 富锂锰基正极材料 | 7~12 |

根据上表1可知，镍氢类电池等不含锂，而锂离子电池中锂含量约为3%~12%，二次电池废料中锂的含量一般会比正极材料中的略低，最高含量测定到10%即满足。二次电池废料中锂含量作为计价需要，一般测到1%左右即可满足需求。故根据二次电池废料的锂含量以及实际需求，本标准推荐检测范围为1%~10%。

**3.2 方法的确定**

目前常用的锂的测定方法有火焰光度法、火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子发射光谱法。

火焰原子吸收光谱法测定电池正极材料中锂含量的文献：张玲等用硝酸溶解试样用火焰原子吸收光谱法测定电池正极材料中锂的含量，并消除其他金属离子的干扰，回收率达到97.3%~102.7%，平均相对标准偏差小于1.6%；胡丽娜等用火焰原子吸收光谱法测定磷酸亚铁锂正极材料中锂的含量，在硝酸介质中，以KCl为电离计，铁对铝含量的测定基本没有影响，当磷酸根含量低于磷酸亚铁锂中锂离子理论值含量的50%时，对其锂含量的测定没有干扰，利用拟定方法测定三种磷酸亚铁锂样品，发现其中锂的含量和理论值接近，回收率为98.86%；GB/T 13370—1992，试样溶于硝酸后，在5 mol/L硝酸介质中通过TBP萃淋树脂，使待测元素与铀基体分开，收集杂质淋洗液，用火焰原子发射光谱法测定溶液中的锂、钠、钾、铯元素的吸光度，再计算元素的含量。

火焰光度法有YS/T 1028.2—2015 磷酸铁锂化学分析方法 第2部分：锂量的测定 火焰光度法，磷酸铁锂用盐酸溶解，过滤酸不溶物（如碳）后，在硫酸介质中，采用火焰光度计测定磷酸铁锂中锂的含量。

电感耦合等离子发射光谱法有YS/T 1006.2—2014 镍锰酸锂化学分析方法 第2部分：锂、镍、钴、锰、钠、镁、铝、钾、铜、钙、铁、锌和硅量的测定 电感耦合等离子发射光谱法。镍锰酸锂试样用盐酸溶解后，在盐酸介质中，按仪器优化后的工作条件及推荐的分析谱线，采用工作曲线法，利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定锂、镍、钴、锰、钠、镁、铝、钾、铜、钙、铁、锌和硅量，其中锂、镍、钴、锰量的测定采用加钇标准溶液作为内标进行测定。

根据实验数据，火焰光度计、原子吸收光谱仪、ICP均能进行锂含量的测试。法是测定碱金属最理想的方法，，原子吸收光谱法次之，ICP效果最差。不过ICP仪器价格昂贵，不少公司未配备，不具有普适性，部分ICP型号测碱金属稳定性较差，因此予以排除；火焰光度计干扰小，但灵敏度、稳定性和重复性略差；原子吸收光谱仪较火焰光度计更常用，且原子吸收光谱仪具有如下特点：（1）灵敏的高，采用火焰原子化方式，锂元素测定灵敏的可达ppm级；（2）选择性好，原子吸收线比原子发射线少，光谱干扰少，加之采用单元素制成的空芯阴极灯，光谱较纯，不易产生背景发射干扰；（3）操作方便快速；（4）抗干扰能力强，从玻尔兹曼方程可知，火焰温度的波动对发射光谱的谱线强度影响很大，而对原子吸收分析的影响则要小的多；（5）准确度好，空芯阴极灯辐射出的特征谱线仅被其特定元素所吸收。（6）精密度高，从方法和仪器本身考虑，其相对标准偏差可达0.5%以下。所以，原子吸收分析的正确度较高。因此本标准选择用原子吸收光谱法测定镍钴铝酸锂中锂的含量。

1. **原子吸收光谱法实验方案的确定**

**4.1原子吸收光谱仪测定条件的选择**

4.1.1分析线选择

原子吸收光谱仪锂推荐分析波长为 670.78nm，次灵敏线波长为 323.3nm，通常选择灵敏度高的谱线作为分析线，在浓度高等具体条件下可选择次灵敏线作为分析线。鉴于样品中锂含量，本实验选定测定样品和标准曲线浓度为 0μg/mL～10μg/mL 之间，属于低浓度范围， 所以选择分析线 670.78nm。

4.1.2燃气和助燃气选择

选择燃气助燃气混合比从待测试样的性质、待测元素的灵敏度和稳定性等因素。锂元素在原子吸收上的灵敏度较高，测定锂选择用贫燃性火焰，固定空气压力 0.25MPa，乙炔压力 0.08MPa，固定单色器通带为 0.3 nm，灯电流 3.0 mA，燃烧器高度 7 mm，改变乙炔流量， 考察标准溶液的吸光度值变化，试验结果见表 2。

表 2 不同乙炔流量测定锂的吸光度

|  |  |
| --- | --- |
| Li 浓度，μg/mL | 乙炔流量，L/min |
| 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |
| 5.00 | 0.1501 | 0.1502 | 0.1507 | 0.1518 | 0.1511 |
| 0.1499 | 0.1506 | 0.1508 | 0.1507 | 0.1523 |
| 0.1492 | 0.1513 | 0.1503 | 0.1514 | 0.1509 |
| 0.1506 | 0.1489 | 0.1506 | 0.1523 | 0.1516 |
| 0.1501 | 0.1497 | 0.1504 | 0.1509 | 0.1519 |

由表 2可知，随着乙炔流量的变化，吸光度均值略有增加，但乙炔流量在 1.6 L/min 附近，标准系列溶液的吸光度最为稳定性，本实验选择燃气流量 1.6 L/min。

4.1.3灯电流的选择

灯电流选择主要从灵敏度和稳定性方面考虑。固定单色器通带为 0.3 nm，乙炔流量为 1.6 L/min， 燃烧器高度 5mm，改变灯电流，考察标准溶液的吸光度值变化，试验结果见表 3。

表3 不同灯电流测定锂的吸光度

|  |  |
| --- | --- |
| Li 浓度， μg/mL |  灯电流， mA |
| 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |
| 2.00 | 0.0606 | 0.0614 | 0.0612 | 0.0608 | 0.0596 |
| 4.00 | 0.1206 | 0.1219 | 0.12111 | 0.1218 | 0.1201 |

由表 3的实验数据可以看出，灯电流在2.5～4.0mA范围内，随着灯电流的增加，灵敏度略有下降。但灯电流越小，仪器的副高压就越高，稳定性就可能变差。从表3的数据可知， 2.5mA和3.0mA的吸光度差别不大，是合适的选择。

进一步补充试验，在 2.5mA 及 3.0 mA 条件下，对 4.00μg /mL 的锂标准溶液连续测定 11 次，相对标准偏差分别为 0.55%和 0.43%，3.0mA的稳定性略优于2.5mA。因此，顾灵敏度和稳定性，优选灯电流为 3.0 mA。

4.1.4光谱仪通带宽度选择

固定灯电流 3.0 mA，乙炔流量 1.6 L/min，燃烧器高度 5mm，改变单色器通带，考察标准溶液的吸光度值变化，试验结果见表 4。

表 4 不同单色器通带测定锂的吸光度

|  |  |
| --- | --- |
| Li浓度，μg/mL | 单色器通带，nm |
| 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 2.00 | 0.0589 | 0.0593 | 0.0612 | 0.0615 |
| 4.00 | 0.1178 | 0.1192 | 0.1207 | 0.1213 |

由表 4的实验数据可以看出，单色器通带的增加，灵敏度增加，根据在能分离出待测元素分析线的范围内尽量选择较宽的狭缝，以获得较好的信噪比。锂元素的谱线相对较简单，灵敏度较高，干扰较少，因此可以使用较宽的通带，结合实验通带宽度在 0.3nm 后灵敏度增加不明显，选择单色器通带 0.3 nm。

4.1.5燃烧器高度和角度的选择

在火焰区自由原子的空间分布是不均匀的，随火焰条件而改变，通过调节燃烧器高度使光束从基态原子浓度最大的火焰区通过，可获得较高的灵敏度。

固定单色器通带 0.3 nm，乙炔流量 1.6 L/min，灯电流为 3.0 mA，改变燃烧器高度，考察标准溶液的吸光度值变化，试验结果见表5。

表 5 不同燃烧器高度测定锂的吸光度

|  |  |
| --- | --- |
| Li 浓度，μg/mL | 燃烧器高度， mm |
| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 2.00 | 0.0605 | 0.0603 | 0.0607 | 0.0604 | 0.0604 |
| 4.00 | 0.1208 | 0.1205 | 0.1199 | 0.1197 | 0.1205 |

由表 5可知，燃烧器高度对测试数据影响不明显，本实验选择燃烧器高度为 5mm。燃烧器角度调整角度以将浓度2μg /mL 的锂溶液的吸光度于 0.055-0.065之间来调节。

4.1.6仪器测定条件确认

综合选定仪器最佳测定条件见表 6。

表 6 测定条件

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析线 | 灯电流 | 通带宽度 | 燃烧器高度 | 空气压力 | 乙炔压力力 | 乙炔流量 |
| 670.78nm | 3.0 mA | 0.3nm | 5 mm | 0.25MPa | 0.08MPa | 1.6 L/min |

**4.2酸性介质的选择**

将浓度为 0、1.00 μg /mL、2.00 μg /mL、5.00 μg /mL 的Li溶液配在 0%～5%的盐酸、硝酸和硫酸介质中，在以纯水介质标准曲线下测定其含量，验证不同酸及不同酸度下对测定的影响。结果见表 7、表8、表9。

表7 硝酸介质对测试结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸浓度，测定值Li 浓度（μg/mL） | 0 | 1% | 2% | 3% | 4% | 5% |
| 1.00 | 0.99 | 1.01 | 1.03 | 0.98 | 1.02 | 1.00 |
| 2.00 | 2.01 | 2.03 | 2.02 | 2.02 | 2.03 | 2.02 |
| 5.00 | 5.01 | 4.98 | 5.03 | 5.03 | 5.04 | 5.02 |

表8 硫酸介质对测试结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸浓度 ，测定值（μg/mL）Li 浓度（μg/mL） | 0 | 1% | 2% | 3% | 4% | 5% |
| 1.00 | 0.97 | 0.99 | 1.01 | 1.02 | 1.01 | 1.03 |
| 2.00 | 2.01 | 1.99 | 2.02 | 2.00 | 2.01 | 2.02 |
| 5.00 | 5.03 | 4.99 | 5.01 | 4.96 | 5.02 | 5.01 |

表9 盐酸介质对测试结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸浓度 测定值（μg/mL）Li 浓度（μg/mL） | 0 | 1% | 2% | 3% | 4% | 5% |
| 1.00 | 0.98 | 0.95 | 0.87 | 0.79 | 0.74 | 0.67 |
| 2.00 | 2.02 | 1.91 | 1.73 | 1.61 | 1.52 | 1.36 |
| 5.00 | 5.05 | 4.88 | 4.43 | 3.97 | 3.68 | 3.41 |

由表 7、表 8、表9 数据可知，在硝酸介质、硫酸介质中，在0%～5%范围内，随着酸度的增加，对测定结果无显著影响。在盐酸介质中，测定结果随着酸度的增加急剧减小，酸度影响很大。综合考虑可以选择硫酸或者硝酸介质，酸度在 1%～5%范围内测定结果接近，本实验建议选择酸度 为2%。

进一步试验，分别在 2%的硝酸介质和硫酸介质中配制含锂浓度为 1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、4.00 μg/mL、6.00 μg/mL、8.00 μg/mL 的锂系列标准溶液，于原子吸收光谱仪下测定其吸光度， 绘制工作曲线。吸光度见表 10。

表10 锂在硝酸和硫酸介质标准溶液的吸光度和线性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 介质类别 | 0μg/mL | 1.00 μg/mL | 2.00 μg/mL | 4.00μg/mL | 6.00 μg/mL | 8.00 μg/mL | R2 |
| 硫酸 | 0 | 0.0287 | 0.0582 | 0.1151 | 0.1731 | 0.2302 | 1 |
| 硝酸 | 0 | 0.0301 | 0.0602 | 0.1207 | 0.1805 | 0.2421 | 1 |

图 1 在硫酸和硝酸介质中的浓度-吸光度曲线

由图1 可知，在2%的硫酸和硝酸介质中，标准曲线的相关线性都很好，但相同浓度的锂溶液在硝酸介质中吸光度略高于在硫酸介质，即硝酸介质灵敏度略高于硫酸介质，故推荐使用硝酸做为测锂介质。

**4.3溶样用硝酸和过氧化氢用量选择**

试验结果表明，磷酸铁锂和三元材料、锰酸锂、钴酸锂均易溶于盐酸中，在硫酸和硝酸介质中则较难溶解；一些电池材料如三元材料由于溶解时有高价离子变成低价离子的反应发生，因此在硫酸和硝酸体系中需要加入一定量的还原剂来协助反应，否则反应会非常慢。有些废料较复杂，可能含有碳、铝、泥土、塑料等杂质。

由于一些试料中含碳、隔膜等不溶物，因此较难靠肉眼判断是否溶解完全，可依据测试数据来判断。

根据酸性介质的选择实验（实验结果与讨论2）可知，盐酸对锂的测定产生较为严重的负干扰，因此溶样选择硝酸。

各称取三元材料和磷酸铁锂试料0.50 g，置于 100 mL 烧杯中，加少许水湿润后加入3～20 mL 硝酸（1+1），于低温下加热溶解，干过滤后按步骤实验部分6.5进行。

各称取三元材料和磷酸铁锂试料0.50 g，置于 100 mL 烧杯中，加少许水湿润后加入3～20 mL 硝酸（1+1），加入1～3mL过氧化氢（2.3）助溶，于低温下加热溶解，干过滤后按实验部分步骤6.5进行。

称取钴酸锂试料0.50 g，置于 100 mL 烧杯中，加少许水湿润后加入3～20 mL 硝酸（1+1），加入1～3mL过氧化氢（2.3）助溶，于低温下加热溶解，干过滤后按实验部分步骤6.5进行。

称取锰酸锂试料0.50 g，置于 100 mL 烧杯中，加少许水湿润后加入3～20 mL 硝酸（1+1），加入1～3mL过氧化氢（2.3）助溶，于低温下加热溶解，干过滤后按实验部分步骤6.5进行。

硝酸和过氧化氢用量重复实验：称取 0.50g 试样，加少许水湿润后加10mL硝酸（1+1）、2mL过氧化氢（2.3），加热，各种试样均能溶解完全（除酸不溶物外）。

表 11 酸溶样现象

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品类型 | 溶样方式 | 加热方式 | 溶样现象 | 检测结果/% | 原结果/% |
| 三元材料 | 硝酸 | 加热 | 几乎不能反应 | 0.51 | 6.47 |
| 硝酸+过氧化氢 | 不加热 | 反应缓慢，不能溶解完全 | 1.27 | 6.47 |
| 硝酸+过氧化氢 | 加热 | 反应较快，可以溶解完全（除碳等酸不溶物外） | 6.45 | 6.47 |
| 磷酸铁锂 | 硝酸 | 不加热 | 几乎不能反应 | 0.79 | 4.03 |
| 硝酸 | 加热 | 反应缓慢，不能溶解完全 | 3.51 | 4.03 |
| 硝酸+过氧化氢 | 加热 | 反应较快，可以溶解完全（除碳等酸不溶物外） | 3.99 | 4.03 |
| 钴酸锂 | 硝酸+过氧化氢 | 加热 | 反应较快，可以溶解完全（除碳等酸不溶物外） | 6.69 | 6.73 |
| 锰酸锂 | 硝酸+过氧化氢 | 加热 | 反应较快，可以溶解完全（除碳等酸不溶物外） | 6.74 | 6.81 |



图2 三元材料溶解试验

由表11和图2可知，只加入硝酸或不加热，溶解速度很慢或不能进行。试验结果表明，在有过氧化氢的情况下，硝酸（1+1）加入量为5～20mL时，都能使试料溶解完全（除酸不可溶物外），考虑到一些样品较为复杂，本实验推荐使用10mL；过氧化氢能起到很好的助溶作用，用量为1～3mL时，均能使试料溶解完全，本实验推荐使用2mL；溶样时需要加热，但应控制初始温度不能过高，否则过氧化氢很快就被分解、并冒泡使溶液飞溅，故控制温度初始时50～60℃，溶解1～3min后可升温至70～90℃即可溶解完全，总时间5min以内足够；如果试料里含有较高的铝，可适当延长时间，还可补入适量的酸和水；盖上表面皿可防止过氧化氢分解导致的溶液飞溅，也可防止物料中的细微碳粉上升过程中将物料带至杯壁上迅速干掉而影响结果。

理论上，0.50g三元材料（以622计算）需要大约2.5mLHNO3（1+1）和0.5mL过氧化氢，故10mL的硝酸量和2mL的过氧化氢已经足够。溶液方式选择硝酸加过氧化氢并加热，能很好的使试料分解。推荐硝酸（1+1）用量 10 mL ，过氧化氢（2.3）用量2mL。

当待测物料能溶解至清亮时，可以不过滤；当物料中等存在碳、泥土、隔膜、塑料等酸不溶物时，为防止堵塞仪器，溶样后需要过滤。由于称样量很少（0.50g），酸不溶物占比也很少，因此推荐使用干过滤法，酸不溶物占比体积对测试结果的影响可忽略不计。

**4.4基体对测定的影响**

二次电池废料中主要存在元素有Ni、Co、Mn、Al、PO43-、Fe、Li 及微量的Ca、Mg、Cu、Zn、Na、Mn、Si 等杂质元素。杂质元素含量较低，不考虑对测定的影响，选择镍、钴、锰、铝、铁、磷酸根作为基体元素，研究对锂测定的影响。

各元素以可能存在的最高值及最高值的一半作为加入量（镍按811计，钴按钴酸锂计，锰按锰酸锂计，铁、磷按磷酸铁锂计）。

准备18组100mL 容量瓶，每组分别移取 0、2.00mL、4.00mL、8.00mL、10.00mL锂标准溶液（2.5）。第一组加入 4mL 硝酸（1+1）后定容做无基体试样；后面各组分别按表12、表13加入基体（2.6～2.11），加入 4mL 硝酸（1+1）维持酸度为2%的硝酸体系。用原子吸收光谱仪测定锂的吸光度并于标准工作曲线上查出锂含量，试验结果见表12、表13。

表12 基体对测定结果的影响(基体量最高值一半加入)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Li 浓度（μg /mL）基体/测试值 | 0 | 2.00 | 4.00 | 8.00 | 10.00 |
| 无基体 | 0 | 2.00 | 3.97 | 7.98 | 9.97 |
| 加镍2.5 mg | 0 | 2.01 | 4.03 | 7.99 | 9.93 |
| 加钴3.0mg | 0 | 1.99 | 3.95 | 8.03 | 9.93 |
| 加锰3.0mg | 0 | 2.08 | 4.02 | 8.01 | 9.95 |
| 加铝0.1mg | 0 | 2.01 | 4.04 | 804 | 9.97 |
| 加镍钴锰铝（2.5+3.0+3.0+0.1）mg | 0 | 2.03 | 3.98 | 8.01 | 9.99 |
| 加铁1.8mg | 0 | 1.97 | 3.97 | 7.99 | 9.98 |
| 加磷酸根3.0mg | 0 | 1.96 | 3.96 | 7.98 | 9.92 |
| 加铁磷酸根铝（1.8+3.0 + 0.1）mg | 0 | 1.97 | 4.02 | 7.97 | 9.89 |

表13 基体对测定结果的影响(基体量按最高值加入)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  Li 浓度 （μg/mL）基体/测试值 | 0 | 2.00 | 4.00 | 8.00 | 10.00 |
| 无基体 | 0 | 1.96 | 3.98 | 8.02 | 9.93 |
| 加镍5.0 mg | 0 | 2.03 | 3.95 | 7.93 | 9.92 |
| 加钴6.0mg | 0 | 2.01 | 4.03 | 7.91 | 9.97 |
| 加锰6.0mg | 0 | 1.97 | 4.07 | 8.04 | 9.89 |
| 加铝0.2mg | 0 | 1.99 | 3.98 | 7.94 | 2.01 |
| 加镍钴锰铝（5.0+6.0+6.0+0.2）mg | 0 | 1.92 | 3,97 | 7.98 | 9.95 |
| 加铁 3.5 mg | 0 | 2.04 | 4.02 | 8.00 | 9.88 |
| 加磷酸根6.0mg | 0 | 2.03 | 4.01 | 8.02 | 9.94 |
| 加铁磷酸根铝（3.5+6.0 + 0.2）mg | 0 | 2.05 | 3.98 | 7.96 | 9.96 |

由表 12、表13可知，当待测溶液中存在最高量的基体及最高量一半量基体时，其测定结果与未加基体的测定值均无明显差异， 因此认为二次电池废料中可能存在的基体镍、钴、锰、铝、铁、磷酸根不会对测定结果造成影响，故测定过程不需要考虑基体的影响，可直接采用标准工作曲线法测定锂含量。

**4.5电离干扰消除实验**

电离干扰是由于原子在火焰中电离而引起的效应，元素在火焰中形成自由原子之后又发生电离，使基态原子数目减少，导致元素测定灵敏度降低、工作曲线弯曲。锂元素属于碱金属族，是最容易电离的一族，测定时需要考虑电离干扰。电离干扰消除的方法通常是加入消电离剂，常见的是铯、钾，由于锂在碱金属一族中电离电位最高， 添加钾即可满足消除电离干扰的要求，本实验采用硝酸钾作为消电离剂。

取 4 组 100 mL 容量瓶，第 1 组容量瓶分别移入0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00 mL、8.00mL、10.00mL 浓度为 100 μg/mL 的锂标准溶液（2.5），各加入 4mL 硝酸（1+1）后定容做无消电离剂试样。后面各组分别按表14加入硝酸钾（2.12，以钾计），加入 4mL 硝酸（1+1）维持酸度为2%的硝酸体系。用原子吸收光谱仪测定锂的吸光度并与标准工作曲线上查出锂含量，试验结果见表14。

表 14 加入消电离剂加入实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锂量钾量，g/L**/**吸光度 | 锂浓度 | R2 |
| 0 μg/mL | 2.00 μg/mL | 4.00μg/mL | 8.00 μg/mL | 10.00μg/mL |
| 0 | 0 | 0.0598 | 0.1195 | 0.2407 | 0.2986 | 0.9999 |
| 1 | 0 | 0.0583 | 0.1165 | 0.2331 | 0.2889 | 1 |
| 2 | 0 | 0.0571 | 0.1147 | 0.2301 | 0.2864 | 0.9998 |
| 4 | 0 | 0.0562 | 0.1130 | 0.2242 | 0.2793 | 1 |
| 8 | 0 | 0.0546 | 0.1095 | 0.2183 | 0.2707 | 0.9998 |

图3 消电离剂加入实验

由表14及图3 可知，加入消电离剂与未加消电离剂线性关系都很好，但加入硝酸钾后相同浓度锂溶液吸光度反而降低了，所以测锂时不需要加消电离剂。

**4.6标准工作曲线线性和特征浓度**

4.6.1标准工作曲线线性

配制硝酸浓度 为2%，锂浓度为 0、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、4.00 μg/mL、6.00 μg/mL、8.00 μg/mL、10.00 μg/mL的系列标准溶液，在原子吸收光谱仪仪器最佳工作条件下，偏转燃烧头，将浓度为2.00 μg/mL标准溶液吸光度调于 0.055-0.065 之间。按浓度由高到低依次测定吸光度，测三次取其平均值，绘制标准工作曲线。数据见表 15。

表 15 系列标准溶液测定吸光度值

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Li 浓度，μg/mL | 吸光度 | 吸光度平均值 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |

|  |
| --- |
|  0  |
|  |
| 0.0299 |
| 0.0601 |
| 0.1198 |
| 0.179 |
| 0.2376 |
| 0.2952 |

 |
| 1.00 | 0.0301 | 0.0298 | 0.0297 | 0.0299 |
| 2.00 | 0.0601 | 0.0597 | 0.0604 | 0.0601 |
| 4.00 | 0.1197 | 0.1205 | 0.1192 | 0.1198 |
| 6.00 | 0.1789 | 0.1794 | 0.1788 | 0.1790 |
| 8.00 | 0.2369 | 0.2388 | 0.2371 | 0.2376 |
| 10.00 | 0.2946 | 0.2957 | 0.2953 | 0.2952 |

根据表15数据绘制工作曲线如图 4。

 图 4 Li标准工作曲线图

4.6.2锂的特征浓度

在相同条件下，对 1.00 μg/mL 的溶液连续测定 11 次吸光度，根据公式 y=0.0296x +0.0007(图4)带入数据，结果见表 16。

表 16 11 次吸光度值及对应浓度

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 均值 |
| A | 0.0303 | 0.0291 | 0.0299 | 0.0302 | 0.0297 | 0.0298 | 0.0303 | 0.0308 | 0.0294 | 0.0297 | 0.0289 | 0.0298 |
| 结果，μg/mL | 1.000 | 0.9595 | 0.9865 | 0.9966 | 0.9797 | 0.9831 | 1.000 | 1.0169 | 0.9696 | 0.9797 | 0.9527 | 0.9840 |

根表 16结果，求得吸光度值的相对标准偏差 SA=0.001879（A），

故检出限DL=3SA=0.0057μg/mL，

特征浓度 SC=0.0044C/A=0.0044×0.9840/0.0298=0.1453 μg/mL

**4.7精密度实验**

各参与验证按前述试验条件对 1#、2#、3#、4#、5#样品进行测定 Li 的含量。

称取0.50g试样，精确值0.0001g，于100mL玻璃烧杯中，加少许水润湿试料，加入10mL HNO3（2.5），振荡均匀，缓慢加入2mL 过氧化氢（2.3），盖上表面皿，微热使酸可溶物溶解完全，冷却至室温，转移至250mL容量瓶中，定容，摇匀，干过滤，得待测试液。

分取5.00mL待测试液于100mL容量瓶中，加入4mLHNO3(2.5)，于原子吸收波长760.78nm处测吸光度，于标准工作曲线（实验部分6.5.3）上查出并计算物料中的锂含量。

起草单位和一验单位样品独立平行测11次，其余单位独立平行测11次或7次。结果见表17～表25。

4.7.1广东邦普测试数据

表17 广东邦普测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.146 | 2.342 | 4.381 | 6.493 | 7.506 |
| 2 | 1.162 | 2.356 | 4.426 | 6.554 | 7.483 |
| 3 | 1.155 | 2.389 | 4.386 | 6.456 | 7.496 |
| 4 | 1.134 | 2.362 | 4.395 | 6.539 | 7.525 |
| 5 | 1.172 | 2.351 | 4.430 | 6.619 | 7.438 |
| 6 | 1.160 | 2.350 | 4.418 | 6.561 | 7.491 |
| 7 | 1.144 | 2.344 | 4.382 | 6.542 | 7.511 |
| 8 | 1.178 | 2.413 | 4.389 | 6.533 | 7.405 |
| 9 | 1.151 | 2.308 | 4.406 | 6.540 | 7.456 |
| 10 | 1.166 | 2.395 | 4.469 | 6.566 | 7.482 |
| 11 | 1.138 | 2.377 | 4.365 | 6.505 | 7.453 |
| 均值/% | 1.160 | 2.36 | 4.400 | 6.54 | 7.48 |
| 标准偏差S | 0.01436 | 0.02926 | 0.02948 | 0.04251 | 0.03516 |
| RSD/% | 1.21 | 1.24 | 0.67 | 0.65 | 0.47 |

4.7.2天齐锂业测试数据

表18广东邦普测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.198 | 2.443 | 4.380 | 6.540 | 7.571 |
| 2 | 1.198 | 2.415 | 4.441 | 6.522 | 7.525 |
| 3 | 1.184 | 2.323 | 4.366 | 6.633 | 7.613 |
| 4 | 1.198 | 2.327 | 4.413 | 6.498 | 7.520 |
| 5 | 1.194 | 2.295 | 4.450 | 6.545 | 7.576 |
| 6 | 1.194 | 2.313 | 4.478 | 6.484 | 7.506 |
| 7 | 1.198 | 2.346 | 4.422 | 6.605 | 7.492 |
| 8 | 1.171 | 2.336 | 4.478 | 6.624 | 7.571 |
| 9 | 1.194 | 2.355 | 4.403 | 6.568 | 7.609 |
| 10 | 1.194 | 2.383 | 4.371 | 6.591 | 7.632 |
| 11 | 1.161 | 2.351 | 4.385 | 6.536 | 7.520 |
| 均值/% | 1.185 | 2.353 | 4.417 | 6.553 | 7.558 |
| 标准偏差S | 0.01247 | 0.01765 | 0.04056 | 0.04968 | 0.04775 |
| RSD/% | 1.05 | 0.75 | 0.92 | 0.76 | 0.63 |

4.7.3湖南邦普测试数据

表19 湖南邦普测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.132 | 2.306 | 4.390 | 6.488 | 7.499 |
| 2 | 1.141 | 2.322 | 4.433 | 6.541 | 7.486 |
| 3 | 1.125 | 2.329 | 4.368 | 6.472 | 7.461 |
| 4 | 1.136 | 2.323 | 4.392 | 6.413 | 7.477 |
| 5 | 1.155 | 2.356 | 4.349 | 6.420 | 7.442 |
| 6 | 1.156 | 2.315 | 4.355 | 6.510 | 7.438 |
| 7 | 1.144 | 2.321 | 4.403 | 6.465 | 7.511 |
| 8 | 1.163 | 2.375 | 4.372 | 6.432 | 7.465 |
| 9 | 1.151 | 2.308 | 4.398 | 6.497 | 7.412 |
| 10 | 1.160 | 2.366 | 4.423 | 6.468 | 7.441 |
| 11 | 1.129 | 2.388 | 4.335 | 6.473 | 7.452 |
| 均值/% | 1.140 | 2.340 | 4.380 | 6.470 | 7.46 |
| 标准偏差S | 0.01311 | 0.02878 | 0.03066 | 0.03882 | 0.02909 |
| RSD/% | 1.15 | 1.23 | 0.70 | 0.60 | 0.39 |

4.7.4荆门格林美测试数据

表20 荆门格林美测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.126 | 2.368 | 4.336 | 6.362 | 未提供 |
| 2 | 1.132 | 2.330 | 4.366 | 6.351 | 未提供 |
| 3 | 1.143 | 2.406 | 4.393 | 6.382 | 未提供 |
| 4 | 1.135 | 2.404 | 4.248 | 6.362 | 未提供 |
| 5 | 1.124 | 2.339 | 4.297 | 6.335 | 未提供 |
| 6 | 1.127 | 2.356 | 4.348 | 6.377 | 未提供 |
| 7 | 1.141 | 2.432 | 4.400 | 6.401 | 未提供 |
| 8 | 1.133 | 2.281 | 4.354 | 6.326 | 未提供 |
| 9 | 1.121 | 2.312 | 4.311 | 6.363 | 未提供 |
| 10 | 1.124 | 2.282 | 4.272 | 6.295 | 未提供 |
| 11 | 1.138 | 2.282 | 4.423 | 6.364 | 未提供 |
| 均值/% | 1.131 | 2.345 | 4.341 | 6.356 | 未提供 |
| 标准偏差S | 0.0073 | 0.0536 | 0.0548 | 0.0289 | 未提供 |
| RSD/% | 0.647 | 2.287 | 1.263 | 0.455 | 未提供 |

4.7.5赣锋锂业测试数据

表21 赣锋锂业测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 2 | 1.177 | 2.402 | 4.390 | 6.424 | 7.392 |
| 3 | 1.169 | 2.423 | 4.377 | 6.466 | 7.432 |
| 4 | 1.197 | 2.418 | 4.385 | 6.441 | 7.460 |
| 5 | 1.173 | 2.345 | 4.397 | 6.420 | 7.392 |
| 6 | 1.171 | 2.368 | 4.351 | 6.452 | 7.402 |
| 7 | 1.172 | 2.421 | 4.380 | 6.449 | 7.471 |
| 8 | 1.186 | 2.355 | 4.393 | 6.430 | 7.475 |
| 9 | 1.190 | 2.364 | 4.370 | 6.436 | 7.442 |
| 10 | 1.161 | 2.398 | 4.382 | 6.451 | 7.392 |
| 11 | 1.183 | 2.439 | 4.367 | 6.439 | 7.420 |
| 均值/% | 1.179 | 2.395 | 4.381 | 6.444 | 7.426 |
| 标准偏差SD | 0.01081 | 0.03189 | 0.01460 | 0.01618 | 0.03218 |
| RSD/% | 0.92 | 1.33 | 0.33 | 0.25 | 0.43 |

4.7.6赣州豪鹏测试数据

表22 赣州豪鹏测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.185 | 2.360 | 4.421 | 6.450 | 7.558 |
| 2 | 1.180  | 2.355 |  4.400 |  6.500 | 7.600 |
| 3 | 1.183 | 2.300 | 4.415 | 6.522 | 7.503 |
| 4 | 1.190  | 2.410 |  4.430 | 6.458 | 7.600 |
| 5 | 1.186 | 2.335 | 4.428 |  6.520 |  7.575 |
| 6 |  1.201 |  2.400 | 4.120 | 6.501 | 7.498 |
| 7 | 1.183 | 2.350 | 4.412 | 6.478 | 7.560 |
| 8 |  1.190 | 2.360 | 4.395 | 6.488 |  7.590 |
| 9 | 1.186 |  2.350 | 4.450 |  6.520 | 7.500 |
| 10 | 1.200 |  2.400 | 4.500 | 6.525 | 7.560 |
| 11 | 1.188 | 2.350 | 4.350 | 6.505 | 7.548 |
| 均值/% | 1.188 | 2.361 | 4.419 | 6.497 | 7.558 |
| 标准偏差S | 0.0065 | 0.0305 | 0.0351 | 0.0380 | 0.0247 |
| RSD/% | 0.545 | 1.292 | 0.794 | 0.502 | 0.381 |

4.7.7国标检测测试数据

表23 国标检测测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.211 | 2.409 | 4.383 | 6.359 | 7.496 |
| 2 | 1.204 | 2.354 | 4.296 | 6.289 | 7.501 |
| 3 | 1.219 | 2.414 | 4.296 | 6.288 | 7.670 |
| 4 | 1.195 | 2.353 | 4.417 | 6.553 | 7.558 |
| 5 | 1.172 | 2.322 | 4.383 | 6.414 | 7.489 |
| 6 | 1.189 | 2.316 | 4.352 | 6.358 | 7.503 |
| 7 | 1.228 | 2.420 | 4.535 | 6.476 | 7.552 |
| 8 | 1.199 | 2.404 | 4.416 | 6.401 | 7.387 |
| 9 | 1.238 | 2.438 | 4.445 | 6.413 | 7.408 |
| 10 | 1.190 | 2.305 | 4.418 | 6.452 | 7.516 |
| 11 | 1.181 | 2.318 | 4.535 | 6.254 | 7.464 |
| 均值/% | 1.202 | 2.368 | 4.407 | 6.387 | 7.504 |
| 标准偏差S | 0.020 | 0.049 | 0.080 | 0.089 | 0.076 |
| RSD/% | 1.67 | 1.69 | 1.82 | 1.39 | 1.01 |

4.7.8北矿院测试数据

表24 北矿院测试数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.155 | 2.431 | 4.422 | 6.600 | 7.492 |
| 2 | 1.143 | 2.428 | 4.478 | 6.589 | 7.570 |
| 3 | 1.142 | 2.419 | 4.385 | 6.542 | 7.632 |
| 4 | 1.158 | 2.430 | 4.441 | 6.591 | 7.555 |
| 5 | 1.152 | 2.427 | 4.450 | 6.588 | 7.520 |
| 6 | 1.160 | 2.402 | 4.413 | 6.601 | 7.630 |
| 7 | 1.155 | 2.423 | 4.417 | 6.539 | 7.558 |
| 均值/% | 1.152 | 2.423 | 4.429 | 6.579 | 7.565 |
| 标准偏差S | 0.007 | 0.010 | 0.030 | 0.027 | 0.052 |
| RSD/% | 0.613 | 0.416 | 0.675 | 0.403 | 0.688 |

4.7.9华友钴业检测数据

表25 华友姑爷检测数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 1 | 1.152 | 2.307 | 4.307  | 6.367 | 7.357 |
| 2 | 1.143 | 2.300 | 4.305 | 6.453 | 7.369 |
| 3 | 1.116 | 2.301 | 4.268 | 6.406 |  7.213 |
| 4 | 1.127 | 2.300 | 4.303 | 6.428 | 7.279 |
| 5 | 1.120 |  2.274 | 4.335 | 6.365 | 7.330 |
| 6 | 1.128 | 2.306 | 4.392 | 6.339 | 7.405 |
| 7 | 1.129 | 2.301 | 4.280 | 6.422 | 7.270 |
| 均值/% | 1.131 | 2.298 | 4.313 | 6.412 | 7.318 |
| 标准偏差S | 0.012 | 0.011 | 0.040836 | 0.056 | 0.066842 |
| RSD/% | 1.06 | 0.48 | 0.95 | 0.87 | 0.92 |

4.7.10实验室之间的精密度数据

表26 实验室之间的精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组别编号 | 1＃ | 2＃ | 3＃ | 4＃ | 5＃ |
| 天齐锂业 | 1.185 | 2.353 | 4.417 | 6.553 | 7.558 |
| 广东邦普 | 1.16 | 2.36 | 4.40 | 6.54 | 7.48 |
| 北矿检测 | 1.152 | 2.423 | 4.429 | 6.579 | 7.565 |
| 赣锋锂业 | 1.179 | 2.395 | 4.381 | 6.444 | 7.426 |
| 湖南邦普 | 1.14 | 2.34 | 4.38 | 6.47 | 7.46 |
| 赣州豪鹏 | 1.188 | 2.361 | 4.419 | 6.497 | 7.558 |
| 荆门格林美 | 1.131 | 2.345 | 4.341 | 6.356 | / |
| 国标检测 | 1.202 | 2.368 | 4.407 | 6.387 | 7.505 |
| 华友钴业 | 1.131 | 2.298 | 4.313 | 6.412 | 7.318 |
| 均值/% | 1.163 | 2.360 | 4.387 | 6.471 | 7.484 |
| 标准偏差S | 0.02644 | 0.03496 | 0.03862 | 0.07772 | 0.08406 |
| RSD/% | 2.34 | 1.52 | 0.90 | 1.21 | 1.15 |

**数据结论：**由各实验室的数据可知，除了1#、2#样品因为含量较低而得到的相对标准偏差略高外，其余值均在1%左右，实验室之间的精密度很好。

**4.8加标回收率实验**

按分析步骤对 4#样品进行测定锂含量的加标回收率，结果见表27。

表27 加标回收率实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 原测定值(μg/mL) | 加标量（μg/mL) | 测得量(μg/mL) | 回收率/% |
| 1 | 4.41 | 2.00 | 6.45 | 100.91 |
| 2 | 4.41 | 4.00 | 8.37 | 99.09 |
| 3 | 4.41 | 5.00 | 9.36 | 98.87 |

 由表27数据可知，方法的回收率在 98%～101%之间，回收率较好。

**4.9 总结**

二次电池废料用硝酸和过氧化氢分解后，在 2%硝酸介质中，于火焰原子吸收光谱仪上，采用标准工作曲线法测定锂的含量，方法操作简便，可能共存的镍、钴、锰、铝、铁、磷等元素不干扰测定，相对标准偏差小于 1%，回收率在 98%-102%之间，测定结果可靠，推荐作为二次电池废料中锂含量测定的标准方法。

**五、标准水平分析**

**5.1 采用国际标准和国外先进标准的程度**

经查，国外无相同类型的标准。

**5.2 国际、国外同类标准水平的对比分析**

经查，国外无相同类型的标准。

**5.3 与现有标准及制定中标准协调配套的情况**

经查，标准与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。

经查，本标准不涉及国内外专利。

**六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无重大分歧。

**八、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议**

建议作为推荐性有色行业标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

由于本标准反映了二次电池废料行业的需求，因此可积极向电池生产及回收厂家及国内外用户推荐采用本标准。

**十、废止现行有关标准的建议**

无。

**十一、其他应予说明的事项**

无。

**《二次电池废料化学分析方法》标准编制组**

**二〇一八年六月**