SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

05-SCA-125-032-ENK

Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICPE-9800 Series
Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, EDX-7200

EDX-7200의 정확도 향상을 위해 ICPE-9820을 이용한 Black Mass의 분석

Alexander Nellessen
Shimadzu Europa GmbH

사용자 활용 포인트

- ICPE-9800 시리즈는 EDX-7200의 교정을 위해 블랙 매스 시료를 정밀 분석하고, 공정 관리에서 확인된 부적합 시료를 조사하는데 활용할 수 있다.
- EDX-7200은 시료 전처리가 거의 요구되지 않아 현장에서의 공정 관리를 위한 매우 빠른 도구이다.
- 두 기기는 서로를 보완하여 사용자들의 수고에 따르는 확실한 결과를 제공한다.

■ 서론

블랙 매스는 리튬 이온 배터리(Lithium-ion batteries, 이하 (LIB)의 재활용 과정에서 다양한 공정을 통해 니켈, 망간, 코발트와 같은 귀금속을 추출할 수 있는 중간 생성물이다. 이런 가치 있는 성분을 경제적으로 회수하려는 업체는 공정의 투입 재료로 사용하게 될 블랙 매스의 원소 조성 정보가 필요하다. 그와 동시에 블랙 매스 공급 업체는 제품의 일정한 품질을 보증하기 위해 재활용 공정의 기계적 단계를 제어하려고 노력한다. 양측 모두 품질 관리를 위해 빠르고 정확하게 원소를 분석할 수 있는 계측 장비를 필요로 한다.

● ED-XRF와 ICP-OES의 강점과 약점

EDX-7200의 큰 강점은 시료 전처리가 거의 없이 고체 시료를 직접 분석할 수 있다는 점이다. 그러나 간섭을 포착하고 결과의 정확성을 판단하는 것이 어려울 수 있다. ICPE-9820으로 시료를 분석하기 위한 전처리 과정은 시간이 많이 걸리고 복잡할 수 있지만, 매질 효과에 의한 영향을 더 쉽게 포착하여 분석 결과를 결정할 수 있다. 액상 시료 분석을 위해 SI 단위로 소급성이 확보된 인증 표준 물질(Certified reference materials, 이하 CRM)을 이용하여 검정곡선용 표준용액을 준비하는 것은 수월하다. 따라서 ICPE-9820은 생산 시료의 기준 값을 마련하는 데 적합하다.

두 기술의 상호 보완적인 강점과 약점 덕분에 시마즈 EDX-7200 시리즈와 ICPE9820 시리즈는 블랙 매스 내 원소 분석을 위한 확실한 해결책이다.

본 어플리케이션 뉴스에서는 EDX 분석에 앞서 정확한 기준 값을 얻기 위해 ICPE-9800으로 블랙 매스를 분석하는 방법을 소개한다.[1]



그림 1. Shimadzu EDX-7200 시리즈와 ICPE-9800 시리즈

■ ICP-OES 분석을 위한 시료와 표준 물질

각기 다른 유럽의 공급 업체로부터 8개의 블랙 매스 시료를 제공받았다.

시료 100 mg을 세라믹 도가니에 넣고 800 ℃에서 120분간 회화시켰다. 회분을 PTFE 마이크로웨이브 분해 용기로 옮기고 염산 6 mL와 질산 2 mL를 첨가했다. 마이크로웨이브 승온 프로그램에서는 25분간 220 ℃까지 승온 후 40분간 유지했다. 분해액을 냉각한 후 50 mL로 정용 하였다. 분석 전 시험 용액은 부피비로 10배 희석하였다. 이 과정에서 시험 용액은 투명했기 때문에 여과는 필요하지 않았다. 시험 용액은 전처리 과정과 균질성에 의한 변동을 확인하기 위해 각 시료 당 3개씩 총 24개를 준비하였다.

검정곡선용 표준 용액은 시판 중인 개별 원소 표준 용액(표 1 참조)을 혼합하여 조제하였다. 각 표준 용액과 시험 용액에는 시간에 따른 기기의 안정성을 모니터링하기 위해 Y(이트륨)를 내부 표준 원소로 첨가 하였다.

표 1. 분석 원소별 검정곡선 농도 범위

Elements	Min (mg/L)	Max (mg/L)
Ni	20	50
Mn, Co, Li, Al, Cu	2.5	20
P, S, Zn	0.25	2
Y Internal Standard 1 mg/L		

■ 기기 구성과 분석 조건

시료 주입용 연동 펌프 옵션이 포함된 기본 구성의 ICPE-9820을 이용하여 진행하였다, 기기 구성 및 분석 조건은 표 2와 같다.

표 2. ICP-OES 기기 구성과 분석 조건

Instrument	: ICPE-9820
Radio frequency power	: 1.2 kW
Plasma gas flowrate	: 10.0 L/min
Auxiliary gas flowrate	: 0.60 L/min
Carrier gas flowrate	: 0.70 L/min
Nebulizer	: Nebulizer 10 UES
Spray chamber	: Cyclone chamber
Plasma torch	: Mini-torch
Peristaltic pump	: Black-black tubing, 20 r.p.m.
Observation	: Axial (AX) / Radial (RD)

■ 분석 결과와 고찰

● 검정 곡선과 검출 한계

검정 곡선의 측정은 산출된 상관계수로 판단할 수 있는 것처럼 높은 직선성을 보였다. 관심 있는 모든 원소를 정확하게 분석할 수 있는 수준으로 기기 검출 한계(IDL)와 정량한계(LOQ)를 달성하였다(표 3 참조).

표 3. 선형 회귀 분석, IDL 및 LOQ

Elem.	View	Wavelength (nm)	Coefficient of Correlation	IDL (mg/L)	LOQ (mg/L)
Al	Axial	394.403	0.99999	0.002	0.007
Co	Axial	237.862	0.99994	0.001	0.004
Cu	Axial	327.396	0.99999	0.007	0.03
Li	Radial	670.784	1.00000	0.02	0.07
Mn	Radial	259.373	0.99996	0.005	0.02
Ni	Radial	231.604	0.99968	0.02	0.06
P	Axial	178.287	0.99990	0.02	0.06
S	Axial	180.731	0.99997	0.01	0.04
Zn	Axial	206.200	0.99956	0.001	0.004

IDL = 3 x σ/(검정 곡선의 기울기)
LOQ = 10 x σ/(검정 곡선의 기울기)

● 매질 효과 여부 확인

ICP-OES와 액상 시료를 이용한 분석은 매질 효과를 쉽게 확인할 수 있다는 장점이 있다. 표준 용액과 시료가 플라스마에서 다른 행동 특성을 보이는 경우 편향된 결과가 나타날 수 있다. 비분광 간섭이 없음을 확인하기 위해 하나의 시료를 2배, 3배로 희석 배수를 달리하여 회수율을 확인하였다. 표 4에 나타낸 결과에서 비분광 간섭이 없음을 알 수 있다.

표 4. Sample A #1에 대해 다른 희석 배수를 적용한 분석 결과.
확인한 모든 원소에서 회수율 (100 ±10) % 확인

Elem.	Undiluted Sample	Dilution Factor 2	Rec.	Dilution Factor 3	Rec.
Al/ %	2.43	2.39	98%	2.38	98%
Co/ %	5.59	5.54	99%	5.55	99%
Cu/ %	1.85	1.83	99%	1.82	98%
Li/ %	3.20	3.19	100%	3.14	98%
Mn/ %	5.56	5.51	99%	5.43	98%
Ni/ %	17.2	17.0	99%	16.8	98%
P/ %	0.315	0.290	92%	0.295	94%
S/ %	0.387	0.375	97%	0.396	102%
Zn/ %	0.0194	0.0197	102%	0.0200	103%

분석 결과를 추가로 검증하기 위해, 파장 중첩으로 인한 분광 간섭의 여부를 확인하였다. 일반적으로 빠르게 이를 확인하는 방법은 서로 다른 파장의 결과값을 비교하는 것이다. 한 원소의 모든 특성 파장에서 동시에 같은 수준의 분광 간섭이 나타날 가능성은 낮다. 따라서 각 파장별 결과가 유사하다면 분광 간섭이 없을 가능성이 높다. 표 5는 각 원소별로 세 개의 서로 다른 분석 파장으로부터 얻은 결과값이다. 이 중 P과 Zn의 경우, 모든 파장으로부터 동일한 분석 결과가 나타나지는 않았다. 따라서 해당 원소는 더욱 주의를 기울여야 한다.

P의 경우, 소프트웨어의 방출선 프로파일에 나타난 바와 같이 213.618 nm에서 Cu 또는 Fe과 부분적으로 중첩될 가능성을 보여준다(그림 2 참조). 100 mg/L의 Cu 표준 용액을 측정한 후 7 mg/L의 P 표준 용액의 스펙트럼과 겹쳐 비교함으로써 Cu에 의한 유의미한 간섭이 있음을 확인할 수 있다(그림 3 참조). 177.499 nm 파장에서도 유사한 간섭이 관측되었으나 그 영향은 상대적으로 크지 않다. 반면, 178.287 nm의 파장에서는 주요 성분인 Ni, Mn, Co, Al, Cu에 의한 유의미한 간섭이 관측되지 않았다. 이러한 이유로 178.287 nm를 P 분석을 위한 파장으로 선택했다. Zn의 경우도 P과 마찬가지로 파장에 따른 결과가 일치하지 않아 면밀하게 간섭을 확인해야 한다. Cu, Ni, Zn 단일 원소 용액을 측정한 결과 202.548 nm 및 213.856 nm에서 Cu, Ni에 의한 분광 간섭을 확인할 수 있었다. 반면 206.200 nm 에서는 블랙 매스의 주요 성분 원소(Al, Cu, Mn, Ni, P, S)에 의한 간섭이 관측되지 않는다. 따라서 206.200 nm로부터의 분석 결과를 시료 내 Zn 함량에 대한 최선의 추정치로 볼 수 있다.

● 측정 안정성 확보

측정한 모든 시료에 내부 표준 물질로서 Y를 첨가하였다. 측정 과정에서 내부 표준 물질(이하 ISTD)의 Intensity 변화는 측정의 안정성을 나타낸다. ISTD의 Intensity 변화는 (100 ± 10) %를 초과하지 않아 매우 우수한 안정성을 보였다. 측정 과정 전반에 걸쳐 일정한 간격으로 검정곡선용 표준 용액을 측정하여 검정곡선의 유효성을 주기적으로 확인하였다. 이러한 연속 검정 검증(Continuing calibration verification, 이하 CCV) 표준 용액의 회수율은 약 3.5시간 동안 (100 ± 5) % 를 초과하지 않았다. 전체 측정 순서는 총 39개의 희석된 시험 용액을 비롯해 5개의 검정곡선용 표준용액, 4회의 CCV, 9회의 세척 과정을 포함하여 구성하였다. 1회 시료를 주입하면서 축방향(Axial)과 횡방향(Radial)을 모두 측정하는 데에 시료 당 3분 50초의 시간이 소요되었다.

표 5. 희석 배수를 적용한 Sample A #1의 각 파장별 분석 결과

Elem.	Result Line 1	Result Line 2	Result Line 3
Al/ %	2.95 Al 167.081	2.43 Al 394.403	2.40 Al 396.153
Co/ %	5.53 Co 228.616	5.59 Co 237.862	5.51 Co 238.892
Cu/ %	1.84 Cu 224.700	1.88 Cu 324.754	1.85 Cu 327.396
Li/ %	3.10 Li 323.261	3.15 Li 610.364	3.20 Li 670.784
Mn/ %	5.58 Mn 257.610	5.56 Mn 259.373	5.52 Mn 260.569
Ni/ %	17.4 Ni 221.647	17.2 Ni 231.604	17.4 Ni 341.476
P/ %	0.303 P 177.499	0.315 P 178.287	0.259 P 213.618
S/ %	0.387 S 180.731	0.404 S 182.037	0.399 S 182.625
Zn/ %	0.0310 Zn 202.548	0.0194 Zn 206.200	0.0891 Zn 213.856

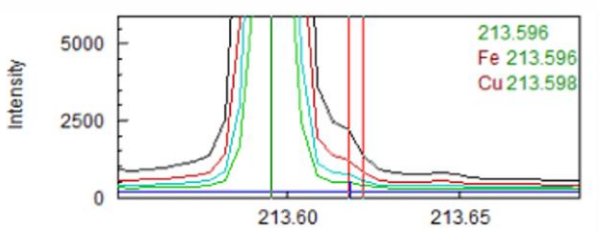


그림 2. 213.618nm의 P 방출선 프로파일. 적색 세로선은 적분 구간을, 녹색 세로선은 피크 탐색 기능을 나타내며, Fe와 Cu에 의한 간섭 가능성을 보여줌.

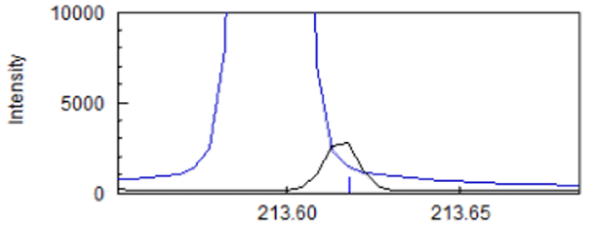


그림 3. 213.816 nm의 P 방출선에서 100 mg/L의 Cu(파랑), 7 mg/L의 P(검정) 단일 원소 용액의 중첩 프로파일

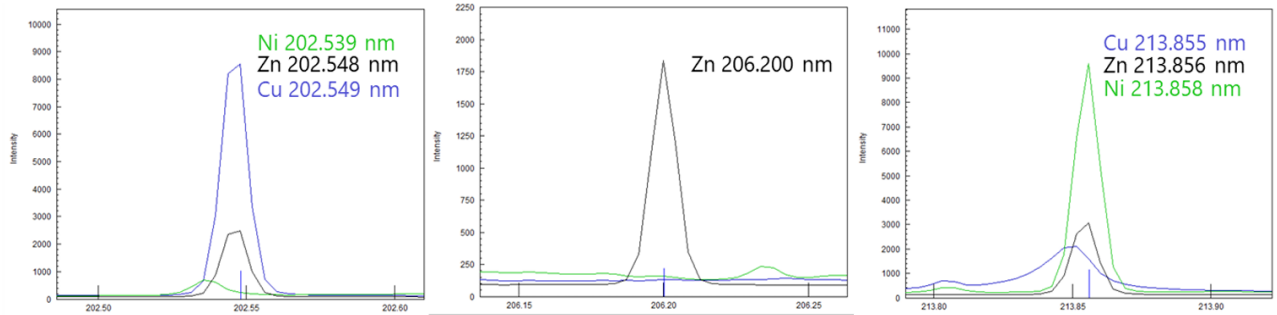


그림 4. 100 mg/L Ni(초록), 100 mg/L Cu(파랑), 0.270 mg/L Zn(검정) 단일 원소 용액의 프로파일.
202.548 nm 및 213.856 nm 방출선에서는 분광 간섭이 나타나고 있으며, 206.200 nm 방출선의 Zn 분석 결과 만이 간섭이 없음을 알 수 있음.

● 분석 결과

표 6은 각 시료별로 3회씩 독립적으로 전처리 후 분석하여 얻은 값에 희석 배수를 반영하여 산출한 결과이다. 시료의 원소 조성에 대한 최선의 추정치로서 각 시료 별 3회 분석의 평균값을 선택하였다.

ICP-OES 분석 결과의 상대표준편차(이하 RSD)는 각 독립 시료별 측정도 3회 반복으로 이루어져 각각 표시하였으며, 시료 별 3회 전처리에 따른 결과의 RSD 값도 시료의 균질성과 전처리 과정의 재현성을 확인하기 위한 지표로 함께 나타내었다, 또한 매우 정밀한 값과 큰 변동이 있는 값을 쉽게 식별할 수 있도록 셀 음영으로 강조 표시 하였다.

■ 결론

시마즈의 ICPE-9800 시리즈는 측정 후에도 사전에 등록하지 않은 분석 파장을 비교하고 추가할 수 있어 분석 결과 값을 수월하게 검증할 수 있다. 액상의 시험 용액으로는 고상 시료에서 쉽게 재현할 수 없는 희석 및 첨가 회수율 시험을 수행할 수 있다. 그러나 ED-XRF와 비교하면 시료 준비 과정이 훨씬 더 복잡하다. 따라서 두 분석 기법은 서로 잘 보완할 수 있다. 여기에 제시된 결과는 시마즈의 EDX-7200을 이용한 블랙 매스 분석 결과를 보정하기 위한 기준 값으로 사용되어, ICPE-9800 시리즈로 얻은 결과와 동등한 현장 분석 결과를 얻기 위한 신속한 블랙 매스 분석 절차를 구축하는 데에 기여할 것이다.[2]

● 추가 사항

본 어플리케이션 뉴스에 사용된 2단계 전처리 방법은 다른 문헌에서 일반적으로 설명하는 절차와 다르다.[2],[3] 해당 문헌에서는 후속 여과과정이 포함된 1단계 전처리 방법이 사용된다. 회화 단계를 포함하는 2단계 전처리 방법은 강열감량을 기반으로 탄소 함량을 결정할 수 있는 장점이 있다. 분해액에 고체 잔류물이 남지 않기 때문에, 1단계 전처리 방법보다 마이크로웨이브 분해 용기의 세척이 더 빠르고 간편하다. 마이크로웨이브 분해 용기 내 일회용 인서트의 사용은 일반적으로 블랙 매스 분해에 필요한 높은 온도에서는 권장되지 않으므로, 분해 용기를 쉽게 세척할 수 있다는 것도 추가적인 장점이라고 할 수 있다.

■ 참고문헌

[1] Fast and accurate analysis of Black Mass using EDX-7200 facilitated by using ICPE-9820, Nellessen, Shimadzu Europa GmbH, Germany Application News 05-SCA-125-031-EN

[2] Mousa et al. Characterization and Thermal Treatment of the Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. Sustainability 2023, 15, 15.

[3] Determination of Essential Metals and Trace Elements in Black Mass using ICPE-9820. Zhen Hao, Qi An, Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd, Singapore
Application News 04-AD-0298-en

표 6. 총 8개 시료의 3회 반복 분석 결과. 각 개별 시료의 상대표준편차(RSD)는 3회 반복 측정 값을 기반으로 하며 기기의 정밀성을 나타냄, 평균값의 RSD(색상 표시, 하단 범례 참조)는 독립된 3회 전처리에 따른 측정 값의 변동을 의미하며, 주로 시료의 균질성과 전처리 과정의 재현성에 의해 영향을 받음.

	Al		Co		Cu		Li		Mn		Ni		P		S		Zn	
	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)	AVG(%)	RSD(%)
Sample A																		
#1	2.43	0.6%	5.59	0.2%	1.85	0.3%	3.20	0.7%	5.56	1.0%	17.20	1.0%	0.315	1.2%	0.387	1.3%	0.0194	0.2%
#2	2.40	0.9%	5.58	0.4%	1.75	0.0%	3.15	0.9%	5.52	0.7%	17.10	0.7%	0.311	0.5%	0.388	1.2%	0.0208	0.5%
#3	2.38	1.4%	5.65	0.2%	1.88	0.4%	3.30	0.4%	5.62	0.7%	17.40	0.4%	0.323	2.6%	0.392	0.3%	0.0196	0.4%
Average	2.40	1.05%	5.61	0.68%	1.83	3.73%	3.22	2.37%	5.57	0.90%	17.23	0.89%	0.316	1.93%	0.389	0.68%	0.0199	3.80%
Sample B																		
#1	2.74	2.3%	5.71	0.4%	3.87	0.7%	3.35	0.7%	5.57	0.3%	17.20	0.2%	0.328	1.7%	0.375	0.6%	0.0279	0.5%
#2	2.68	1.3%	5.75	0.3%	3.56	0.9%	3.22	0.4%	5.56	0.4%	17.20	0.2%	0.270	1.5%	0.385	1.6%	0.0273	0.5%
#3	2.42	0.7%	5.33	0.2%	3.30	0.5%	3.02	0.5%	5.18	0.6%	16.00	0.6%	0.300	1.0%	0.349	1.2%	0.0264	0.1%
Average	2.61	6.51%	5.60	4.14%	3.58	7.98%	3.20	5.20%	5.44	4.09%	16.80	4.12%	0.299	9.69%	0.370	5.03%	0.0272	2.78%
Sample C																		
#1	1.45	0.8%	4.38	0.2%	3.08	0.7%	3.31	2.3%	4.93	1.6%	20.10	1.2%	0.334	2.7%	0.154	3.2%	0.0051	0.8%
#2	1.36	2.1%	4.37	0.1%	3.44	0.6%	3.48	0.8%	4.90	0.7%	20.00	0.4%	0.388	1.2%	0.145	3.0%	0.0054	0.4%
#3	1.26	0.4%	4.27	0.1%	3.33	0.4%	3.54	0.9%	4.81	0.9%	19.70	1.0%	0.377	0.9%	0.142	3.5%	0.0053	0.9%
Average	1.36	7.01%	4.34	1.40%	3.28	5.62%	3.44	3.46%	4.88	1.28%	19.93	1.04%	0.366	7.79%	0.147	4.25%	0.0053	2.19%
Sample D																		
#1	1.04	1.7%	3.38	0.2%	4.83	0.5%	2.60	1.6%	1.67	1.2%	22.60	0.9%	0.398	1.6%	0.112	2.3%	0.0023	1.2%
#2	0.97	2.0%	3.43	0.3%	5.02	1.0%	2.82	0.7%	1.69	0.5%	22.80	0.5%	0.408	0.7%	0.111	0.8%	0.0019	1.1%
#3	0.96	0.5%	3.48	0.2%	5.03	0.1%	3.07	0.5%	1.72	0.5%	23.10	0.4%	0.409	1.3%	0.115	5.3%	0.0020	0.8%
Average	0.99	4.43%	3.43	1.46%	4.96	2.27%	2.83	8.31%	1.69	1.49%	22.83	1.10%	0.405	1.50%	0.113	1.85%	0.0021	8.87%
Sample E																		
#1	1.12	0.5%	3.37	0.4%	6.63	0.6%	2.82	1.3%	1.59	1.2%	22.80	0.9%	0.462	1.3%	0.115	3.8%	0.0033	1.5%
#2	0.98	1.0%	3.39	0.2%	6.44	0.6%	3.08	0.6%	1.60	0.2%	23.00	0.0%	0.466	2.0%	0.117	0.7%	0.0018	5.7%
#3	1.11	0.9%	3.41	0.2%	6.50	0.4%	3.37	0.3%	1.59	0.6%	22.80	0.4%	0.458	1.6%	0.120	3.8%	0.0036	1.7%
Average	1.07	7.30%	3.39	0.59%	6.52	1.49%	3.09	8.90%	1.59	0.36%	22.87	0.50%	0.462	0.87%	0.117	2.14%	0.0029	33.70%
Sample F																		
#1	1.76	1.2%	3.05	0.1%	2.71	0.7%	1.87	1.0%	2.93	0.7%	8.87	0.5%	0.390	1.1%	0.474	0.5%	0.0092	0.9%
#2	1.79	0.8%	3.10	0.2%	2.60	0.6%	1.94	1.3%	2.98	0.4%	9.04	0.2%	0.369	1.4%	0.479	0.8%	0.0059	0.7%
#3	1.70	1.1%	3.06	0.1%	2.68	0.4%	1.91	0.7%	2.95	0.3%	8.96	0.1%	0.376	2.0%	0.495	0.7%	0.0076	0.5%
Average	1.75	2.62%	3.07	0.86%	2.66	2.14%	1.91	1.84%	2.95	0.85%	8.96	0.95%	0.378	2.83%	0.483	2.27%	0.0076	21.90%
Sample G																		
#1	4.81	2.4%	7.20	0.2%	5.45	1.0%	3.93	1.3%	6.94	0.9%	21.20	0.8%	0.283	2.1%	0.387	1.2%	0.0056	1.8%
#2	4.69	1.3%	7.23	0.2%	5.47	0.6%	4.12	1.3%	7.00	0.7%	21.40	0.5%	0.255	2.9%	0.381	0.3%	0.0055	0.9%
#3	4.83	0.9%	6.99	0.4%	5.35	0.5%	3.82	1.7%	6.71	1.4%	20.50	1.3%	0.271	0.9%	0.365	1.6%	0.0058	1.4%
Average	4.78	1.59%	7.14	1.83%	5.42	1.19%	3.96	3.84%	6.88	2.22%	21.03	2.25%	0.270	5.21%	0.378	3.01%	0.0056	3.08%
Sample H																		
#1	1.68	2.4%	6.01	0.2%	1.92	0.8%	3.55	0.5%	5.72	0.3%	17.70	0.4%	0.329	0.5%	0.438	0.6%	0.0215	0.4%
#2	1.69	1.3%	6.10	0.2%	1.99	0.5%	3.52	0.7%	5.80	0.8%	17.90	0.5%	0.279	2.3%	0.445	1.5%	0.0217	0.4%
#3	1.67	0.9%	6.15	0.3%	1.96	0.3%	3.62	0.7%	5.83	0.6%	18.00	0.5%	0.341	1.3%	0.441	1.0%	0.0226	0.6%
Average	1.68	0.60%	6.09	1.17%	1.96	1.79%	3.56	1.44%	5.78	0.98%	17.87	0.85%	0.316	10.40%	0.441	0.80%	0.0219	2.67%

Average RSD >10% | 5 – 10% | <5%

05-SCA-125-032-ENK First Edition: Oct. 2024

Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.
The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html for details.
Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.
The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2024 Shimadzu Corporation. All rights reserved.