

### 特点描述

- ◆ TOC-L 可用于锂盐水溶液的 TOC 和 IC 分析。
- ◆ 采用高盐样品专用燃烧管套件，可延长燃烧管及催化剂使用寿命，降低维护频率。
- ◆ 利用自动稀释功能，可有效减少样品稀释制备的操作工作量。

### ■ 引言

随着锂离子电池市场的蓬勃发展，锂的消耗量正急剧攀升。因此，除了盐湖和矿山等传统的供应源外，市场正积极寻求新的锂供应途径。目前，黑粉和油页岩作为新型原料备受关注，而能够从中高效回收锂的直接提锂技术（Direct Lithium Extraction, DLE）也应运而生。

利用 DLE（直接提锂）法，可从上述新型原料中高效提取高浓度锂溶液；该锂溶液经后续精制工艺可进一步提升纯度。然而，提取所得锂溶液中，含有源自原料的有机物杂质。这种有机物杂质会影响提纯工艺，降低提纯效率和速度，因此实施减碳处理的同时，进行定量质量控制至关重要。减碳处理的效果和锂溶液中的有机物杂质含量，可通过分析总有机碳（TOC）进行评价。

近年来，用于生产高性能正极活性物质的氢氧化锂（LiOH）需求持续增长。氢氧化锂具有从大气中吸收二氧化碳（CO<sub>2</sub>），转换为碳酸锂的特性，而碳酸锂会对正极活性物质的性能产生影响，因此，需要进行必要的质量控制。该碳酸成分亦可通过 TOC 分析仪以无机碳（IC）的形式进行评价。

本文将介绍使用总有机碳分析仪 TOC-L（图 1），测试 DLE 方法提纯中，锂溶液的 TOC 和 IC 的应用案例。



图 1 总有机碳分析仪 TOC-L

### ■ 测量样品

本次实验准备了三类样品，具体如下表 1 所示：用纯水制备的氢氧化锂试剂溶液，以及在锂提纯工艺中实施了减碳处理和未实施减碳处理的两种锂提取溶液。

表 1 样品内容

样品	样品内容	pH
S1	氢氧化锂试剂的水溶液	约 12 ~ 13
S2	锂提取溶液、已减碳处理	
S3	锂提取溶液、未减碳处理	

### ■ TOC 分析条件

锂提纯工艺中获得的锂盐水溶液呈高碱性，具有盐浓度高的特点。因此，选择合适的分析方法和仪器附件至关重要。

#### ● TOC 分析方法

TOC 的测量方法有如下两种。

(1) TC-IC 法：总碳（Total Carbon:TC）与无机碳（Inorganic Carbon:IC）的差减 TOC 测量方法（TOC=TC-IC）。

(2) NPOC 法：基于不可吹除有机碳（Non-Purgeable Organic Carbon:NPOC）的 TOC 测量方法。添加酸，将样品的 pH 值调到 3 以下，通过吹除处理吹除 IC 后，用 TC 测量 TOC。采用 NPOC 法时，在仪器内部自动进行酸化和吹除处理。

直接使用锂盐水溶液等碱性样品测量 TC 时，灵敏度可能会迅速下降，重现性也会变差。另外，还会产生催化剂和燃烧管快速老化的问题。因此，建议采用 NPOC 法。

#### ● 高盐样品用燃烧管

测量锂盐水溶液类的碱性样品时，通过 NPOC 法添加酸后，会生成大量的盐。频繁测量含盐样品时，盐分会在燃烧管内蓄积，导致催化剂堵塞、灵敏度降低和重现性变差等问题。

本案例的分析中使用了图 2 所示的高盐样品用燃烧管。该燃烧管的直径比标准燃烧管更大，并部分采用了大颗粒的催化剂，可缓解盐类的堵塞问题。这样，可减少燃烧管的更换频次。

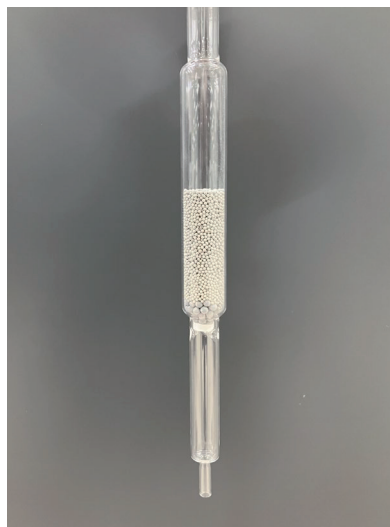


图 2 高盐样品用燃烧管

● 用于 NPOC 测量的酸溶液的确定

NPOC 法中，通常使用盐酸和硫酸等进行酸化处理，但需考虑添加这些酸后产生的盐。本案例中，如果使用盐酸处理锂提取溶液样品，会生成氯化锂。氯化锂的熔点约为 610°C，低于 TOC-L 的 680°C 燃烧温度，此盐类可能在燃烧管内熔化。该熔化盐雾化后，会逸出到燃烧管后段，影响分析结果，并导致燃烧管本身析晶，从而导致仪器损坏。

因此，本案例中，NPOC 法的添加酸使用了硫酸。添加后形成的硫酸锂熔点为 859°C，高于 TOC-L 的 680°C 燃烧温度，因此不会熔化。

另外，对碱性样品进行 NPOC 测量时，需要根据样品调整酸的添加比例，将样品酸化至 pH3 以下。本案例的锂提取溶液分析中，将酸添加比例设定为较高的 2.0%。

详细的分析条件如表 2 所示。

表 2 TOC 分析条件 (NPOC 法)

分析仪	总有机碳分析仪 TOC-L <sub>CPH+</sub> 高盐样品用燃烧管套件 + B 型卤素洗涤塔
催化剂	高盐样品用催化剂
测量项目	NPOC (不可吹除 TOC)
NPOC 法	酸添加: 4.5 mol/L 硫酸 2.0% 吹除处理: 80 mL/min、90 秒
校准曲线	NPOC: 0, 1, 5, 20 mgC/L 邻苯二甲酸氢钾水溶液的 4 点校准曲线

■ IC 分析条件

碱性锂提取溶液中的 IC 基本都以碳酸氢根离子 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 和碳酸根离子 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 的形式存在。在 IC 分析中，通过专用 IC 反应器将样品酸化，样品中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 转化为溶解态 CO<sub>2</sub>。该 IC 反应器填充了约 25 wt% 的磷酸溶液，通过载气形成微小气泡，进行鼓泡吹除，使溶解态 CO<sub>2</sub> 转换为 CO<sub>2</sub> 气体。

IC 分析的反应过程中可能会生成锂盐，但生成的磷酸锂可溶于酸，因此，不会在 IC 反应器内部形成堵塞，并可通过 IC 反应液再生功能轻松去除。IC 反应液再生功能是指当磷酸在测量过程中发生消耗或者性能下降时，通过补充磷酸液恢复其酸度的处理功能。另外，测量碱性溶液时，磷酸的劣化速度会比正常分析更快，因此可能需要增加再生频次。

IC 分析条件如表 3 所示。

表 3 IC 分析条件

分析仪	总有机碳分析仪 TOC-L <sub>CPH</sub>
测量项目	IC
IC 反应器 *	IC 反应液: 磷酸 (约 25 wt%) 载气: 持续鼓泡吹除
校准曲线	IC: 0, 10, 50, 200 mgC/L 碳酸钠和碳酸氢钠水溶液的 4 点校准曲线

\* IC 反应器仅配置在 TOC-L 的 H 型 (高灵敏度型) 中。

■ 校准曲线

用 0、1、5、20 mgC/L 的 4 点邻苯二甲酸氢钾水溶液绘制的 NPOC 校准曲线如图 3 所示。用 0、10、50、200 mgC/L 的 4 点碳酸氢钠、碳酸钠水溶液绘制的 IC 校准曲线如图 4 所示。制备标准溶液时使用的纯水中含有碳组分，校准曲线经原点平移后使用，以补偿制备标准溶液时使用的纯水中所含的碳组分。各校准曲线的相关系数 r 均为 1.0000，线性良好。

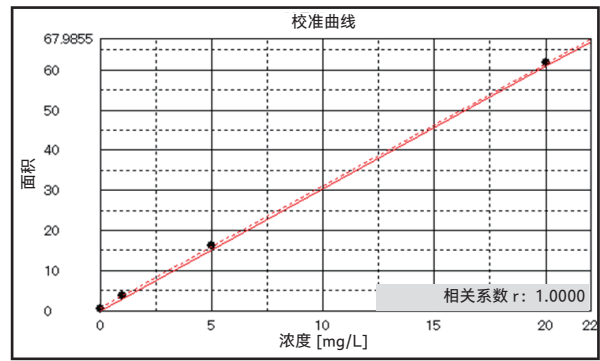


图 3 NPOC 校准曲线

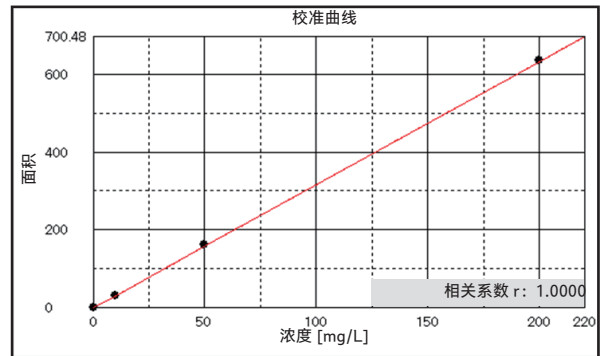


图 4 IC 校准曲线

■ 分析结果

TOC 分析结果如表 4 所示。另外，测量数据的示例如图 5 和 6 所示。

结果显示，减碳处理后的样品 S2 的 TOC 量与使用纯水制备的氢氧化锂试剂溶液样品 S1 相当。而未进行减碳处理的样品 S3 的 TOC 值高于其他样品。

上述结果表明，提纯工艺中的减碳处理能够有效去除锂提取液中的有机物杂质。

表 4 TOC 分析结果

样品	样品内容	TOC 值 [mgC/L]
S1	氢氧化锂试剂的水溶液	0.6147
S2	锂提取溶液、已减碳处理	0.6301
S3	锂提取溶液、未减碳处理	9.174

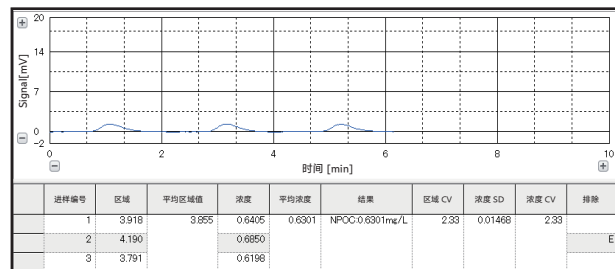


图 5 S2 TOC 测量数据

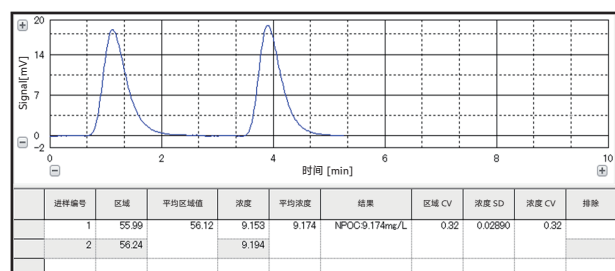


图 6 S3 TOC 测量数据

IC 分析结果如表 5 所示。另外，测量数据的示例如图 7 和 8 所示。

结果显示，与未进行减碳处理的 S3 相比，S2 中的 IC 量大幅减少。另外，S1 是由纯水制备的氢氧化锂试剂溶液，由于氢氧化锂溶液呈碱性，测得的 IC 量考虑是吸收了大气中的 CO<sub>2</sub> 所致。

这表明 IC 分析可用于锂提取溶液的质量控制。

表 5 IC 分析结果

样品	样品内容	IC 值 [mgC/L]
S1	氢氧化锂试剂的水溶液	5.821
S2	锂提取溶液、已减碳处理	11.34
S3	锂提取溶液、未减碳处理	119.8

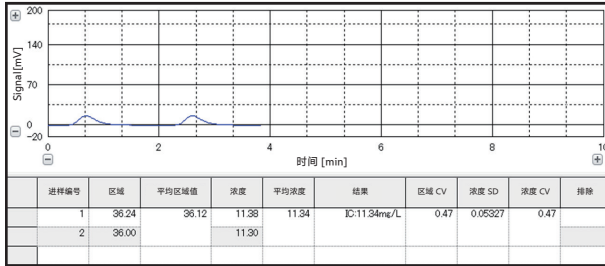


图 7 S2 IC 测量数据

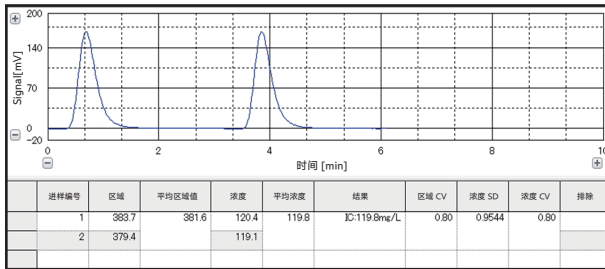


图 8 S3 IC 测量数据

## ■ 结论

本文为大家介绍了使用岛津的总有机碳分析仪 TOC-L 进行锂提取溶液的 TOC 和 IC 分析的应用案例。结果表明，提纯工艺中的减碳处理可有效降低锂提取液中的 TOC 量和 IC 量。

使用 NPOC 法对含锂盐溶液进行 TOC 分析时，需要考虑酸化过程中产生的盐，建议使用硫酸。

采用仪器配置的高盐样品专用燃烧管套件，可延长燃烧管及催化剂使用寿命，降低维护频率。该套件对锂提取溶液等的高盐浓度样品尤其有效。

此外，当盐浓度较高时，在进行 TOC 分析时稀释样品也有助于减少维护频次。通过使用 TOC-L 的自动稀释功能，可有效降低样品稀释制备过程中的操作工作量。

TOC-L 适用于锂提取液的 TOC 和 IC 分析，欢迎大家将其用于锂回收技术的研发之中。

< 致谢 >

本应用的编写过程中，获得了弘前大学佐佐木一哉教授提供的样品和大力协助。在此表示衷心地感谢。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日期：2025 年 11 月

> 请填写调查问卷

**相关产品** 某些产品可能更新为更新的型号。



> TOC-L 系列（燃烧催化酸化方式）  
总有机碳分析仪

**相关解决方案**

> 清洁能源

> 锂离子电池

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术服务 / 支持咨询

> 其他咨询