SHIMADZU
Excellence in Science

全有機体炭素計

Application News

ブラックマス中の水浸出性TOC含有量の測定

杜 佳杰

ユーザーベネフィット

- ブラックマス中の水浸出性TOC含有量を測定することが可能です。
- NPOC法を使用することで、前処理を簡略化してTOCを測定することも可能です。
- オートサンプラーASI-Lを用いることにより、多検体を自動測定することができます。

■はじめに

ブラックマス（Black Mass）は、リチウムイオン電池のリサイクル過程で得られる濃縮粉体であり、コバルトやニッケルなどの正極活物質、負極活物質のグラファイトを含んでいます。ブラックマスは貴重な金属を含むため、リサイクルによる再利用は、環境負荷の低減や資源の有効活用に大きく寄与します。

ブラックマスには、原料の使用済み電池に由来する有機物や、保管・輸送中に混入する環境由来の有機物が含まれる場合があります。これらの有機物は、水や酸溶液への浸出によって精錬工程に悪影響を及ぼし、再生材料の品質不良の原因となるだけでなく、廃液中に残存して環境汚染を引き起こす可能性があります。そのため、ブラックマスに含まれる有機物の全量を把握することが求められます。この有機物の量は、全有機体炭素（TOC）として評価することができます。

ブラックマスの主要な輸入国の1つである中国では、中国国家標準規格GB/T 45203-2024[1]に基づき、ブラックマス中の水浸出性TOC含有量を、燃焼酸化式-非分散型赤外線方式の全有機体炭素計で評価することが規定されています。

本稿では、燃焼酸化式-非分散型赤外線方式の全有機体炭素計TOC-Lを使用し、ブラックマス中の水浸出性TOC含有量を測定した事例をご紹介します。

■試料内容

今回、市販のブラックマスを購入し、250 μmのふるいを通して試料として準備しました（図1）。

図1　ブラックマス試料

GB/T 45203-2024規格では、処理ブランク試験および1試料に対する2回の併行試験の実施が求められています。今回の測定では、表1に示すように、ブランク試験グループ（BLK）と2つの試料試験グループ（S1、S2）を準備しました。S1は、市販のブラックマスを対象とした試験内容です。S2は、汚染された模擬試料として、別途10000 mgC/Lのシュウ酸を0.32 mL添加した試料です。また、添加したシュウ酸に含まれる炭素量を基準として、添加回収試験も兼ねています。

表1　各試験グループの試料内容

試料名		試料内容	備考
BLK		純水80 mL	ブランク試験
S1	①	ブラックマス 8.00 g 純水80 mL	併行試験×2
	②		
S2	①	ブラックマス 8.00 g 純水80 mL 10000 mgC/Lシュウ酸 0.32 mL	併行試験×2
	②		

■GB/T 45203-2024を参照した前処理と分析

前処理については、GB/T 45203-2024に記載されている手順を参照して実施しました。実施した前処理フローを図2に示します。

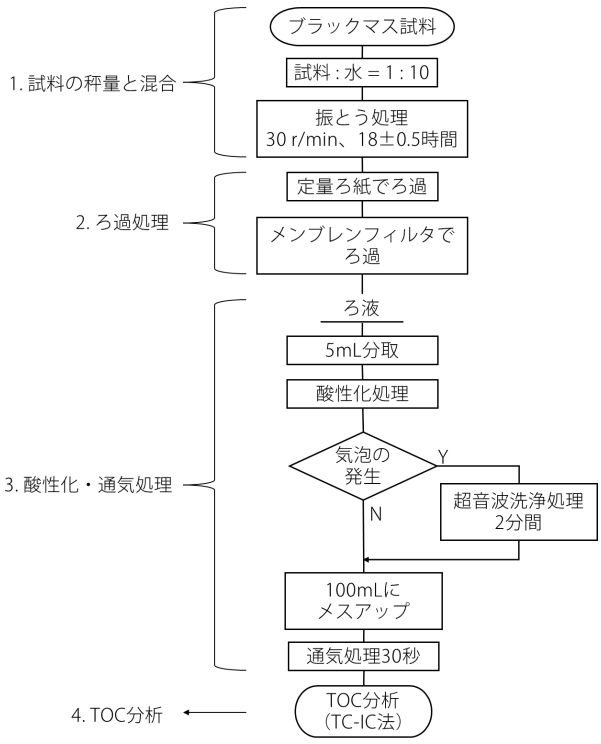


図2　ブラックマス試料の前処理フロー

1. 試料の秤量と混合

ブラックマスを8.00 g秤量し、160 mLの高密度ポリエチレン（HDPE）製容器に入れました。試料と水の比率が1:10となるように、純水を80 mL添加しました。

密閉した容器を振とう機にセットし、30 r/minで18±0.5時間の振とう処理を行いました。

2. ろ過処理

振とう処理後、抽出液を5C定量ろ紙でろ過しました。

その後、プラスチック製の注射器を使用し、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のメンブレンフィルタ（孔径：0.22 μm）を通し、更にろ過を行いました。

3. 酸性化・通気処理

上記で得られたろ液を5 mL分取し、100 mLのメスフラスコに移しました。塩酸（1:1）を使用して酸性化処理を行い、ろ液のpHを2以下に調整しました。

酸性化処理中、メスフラスコ内の液体から明らかな気泡が発生することが目視で確認されたため、2分間の超音波洗浄処理を実施しました。その後、純水を使用して100 mLにメスアップしました。

測定液に対して30秒間の通気処理を行い、その後、TOC分析を実施しました。

4. TOC分析

GB/T 45203-2024では、全炭素（Total Carbon: TC）と無機体炭素（Inorganic Carbon: IC）の差し引きによるTC-IC法を用いたTOC分析が求められています。TC-IC法は、TCとICをそれぞれ測定し、「TOC = TC − IC」の式に基づいてTOCを算出する方法です。

TOC分析には、図3に示す燃焼酸化式-非分散型赤外線方式の全有機体炭素計TOC-Lを用いました。測定条件を表2に示します。

図3　全有機体炭素計TOC-L（右）とオートサンプラASI-L（左）

表2　測定条件（TC-IC法）

分析計	全有機体炭素計TOC-L_{CPH}
触媒	TOC標準触媒
測定項目	TOC（TC-ICによるTOC）
オプション	オートサンプラーASI-L
検量線	TC：0, 4, 10, 20, 40, 80, 200 mgC/Lフタル酸水素カリウム水溶液による7点検量線
	IC：0, 2, 5, 10, 20, 40, 100 mgC/L炭酸水素ナトリウム・炭酸ナトリウム水溶液による7点検量線

■NPOC法を用いたTOC分析

TOCの測定方法には、TC-IC法の他に、不揮発性有機体炭素（Non-Purgeable Organic Carbon: NPOC）による測定法があります。

NPOC法では、酸を添加して試料を酸性化し、通気処理によってICを除去した後、「TC = TOC」として測定を行います。NPOC法における酸性化および通気処理は、装置によって自動的に実行されます。TC-IC法に比べて測定時間の短縮が想定され、検量線の作成も1本で対応可能です。

図4は、NPOC法を用いた場合の前処理フローを示しています。この方法では、装置による自動的な酸性化・通気処理によって液中のICを効率よく除去できるため、前処理手順の「3. 酸性化および通気処理」を省略することが可能です。「2. ろ過処理」で得られたろ液を5mL分取し、直接100mLにメスアップした希釈液を測定液として使用しました。

また、前処理で酸性化処理を行わない場合、測定液はアルカリ性となります。そのため、NPOC測定メソッドでは、酸の添加率を2.5%と高めに設定しました。

この方法は、GB/T 45203-2024には記載されていませんが、手作業工程を簡略化することで、処理の効率化が期待できます。

測定条件を表3に示します。

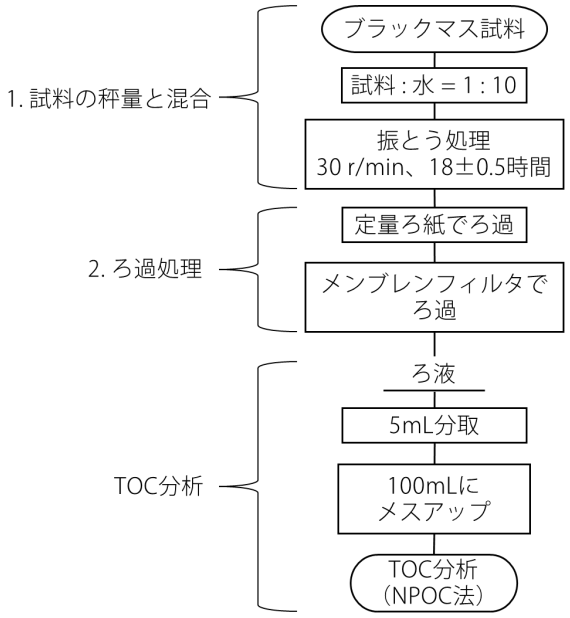


図4　NPOC法を用いた場合の前処理フロー

表3　測定条件（NPOC法）

分析計	全有機体炭素計TOC-L_{CPH}
触媒	TOC標準触媒
測定項目	NPOC（酸性化処理通気処理によるTOC）
NPOCメソッド	酸添加：1 mol/L 塩酸 2.5% 通気処理：80 mL/min、 90秒
オプション	オートサンプラーASI-L
検量線	NPOC：0, 2, 5, 10, 20, 40, 100 mgC/Lフタル酸水素カリウム水溶液による7点検量線

■検量線

0, 4, 10, 20, 40, 80, 200 mgC/Lの7点のフタル酸水素カリウム水溶液で作成したTC検量線を図5に示します。0, 2, 5, 10, 20, 40, 100 mgC/Lの7点の炭酸水素ナトリウム・炭酸ナトリウム水溶液で作成したIC検量線を図6に示します。いずれも相関係数rは0.9999であり、良好な直線性が得られました。

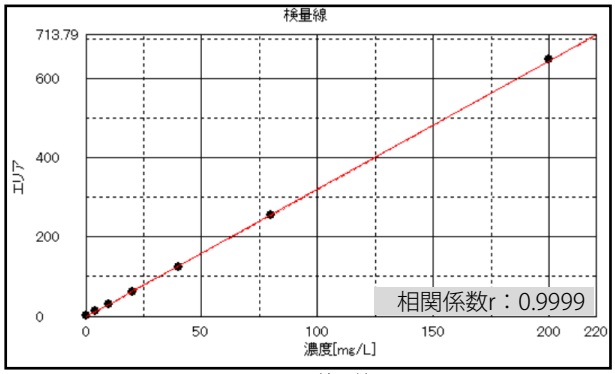


図 5　TC検量線

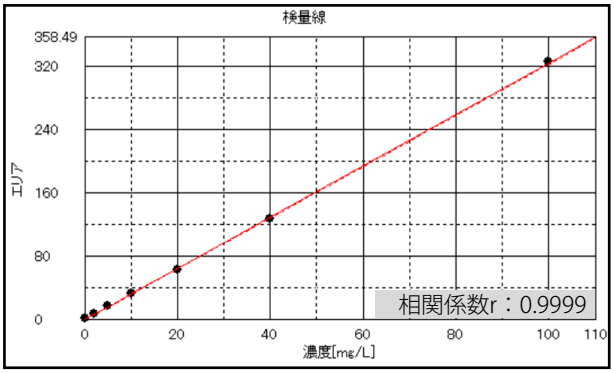


図 6　IC検量線

0, 2, 5, 10, 20, 40, 100 mgC/Lの7点のフタル酸水素カリウム水溶液で作成したNPOC検量線を図7に示します。相関係数rは1.0000であり、良好な直線性が得られました。

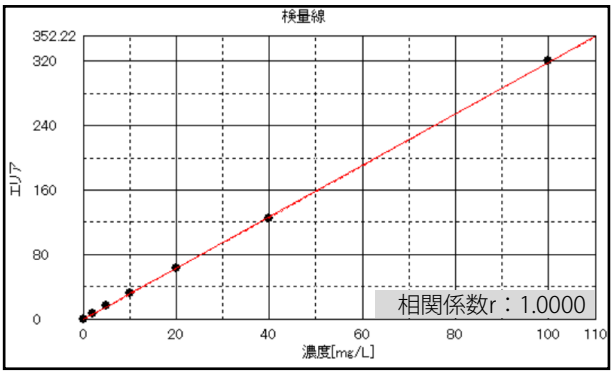


図 7　NPOC検量線

■測定結果

各試験グループ（BLK、S1、S2）で得られた測定液を、TC-IC法およびNPOC法にて測定した結果を表4に示します。また、測定データの一例を図8~図13に示します。

BLKグループでは、前処理に由来する炭素量が少ないことが確認されました。なお、標準触媒を使用した場合、TOC-Lの定量下限は、TCおよびICともに約0.2 mgC/Lです。

S1試験グループおよびS2試験グループでは、TC-IC法とNPOC法のいずれにおいても、ほぼ同等のレベルの測定結果が得られました。

S2試験グループでは、前処理の際に最初の抽出液に10000 mgC/Lシュウ酸を0.32 mL添加したことで、理論的にはS1試験グループと比較して2 mgC/Lの炭素量が増加しています。表4に示すように、TC-IC法では、97.6%の添加回収率が得られ、NPOC法では、99.9%の添加回収率が得られました。これにより、いずれの方法でも精度よく測定できることが確認されました。

表 4　測定結果

試料名		TC-IC法			NPOC法
		TC値 [mgC/L]	IC値 [mgC/L]	TOC値 [mgC/L]	TOC値 [mgC/L]
BLK		0.09850*1	0.03786*1	0.06064	0.07750*1
S1	①	2.515	2.272	0.2431	0.3056
	②	1.785	1.570	0.2151	0.2986
	平均値			0.2291	0.3021
S2	①	3.830	1.669	2.161	2.319
	②	3.738	1.535	2.203	2.280
	平均値			2.182	2.300
添加回収率[%]*2				97.6	99.9

*1 定量下限以下
　標準触媒を使用した条件で、TCとICの定量下限は約0.2 mgC/L
*2 添加回収率[%] = (S2の平均値 – S1の平均値)/ 2 ×100

■ブラックマス中の水浸出性TOC含有量

ブラックマス中の水浸出性TOC含有量は、以下の式に従い、計算しました。TOC含有量の計算値を表5に示します。

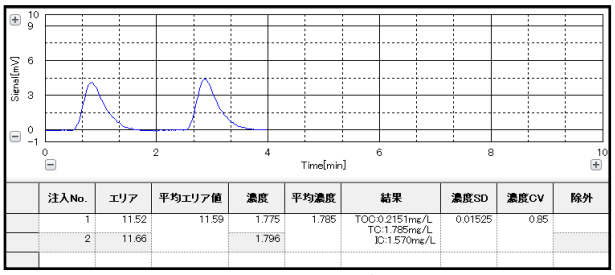
規格では、ブラックマス中の水浸出性TOC含有量が0.10%以下であることが評価基準として定められています。今回の分析に使用した市販のブラックマス（S1）は、この評価基準を満たしていることが確認されました。

$$\omega\mathrm{TOC} = \frac{(Ps - Pb) \times V1 \times V2 \times 10^{-6}}{m \times V3} \times 100\%$$

ωTOC：水浸出性TOCの質量分率
Ps：試験グループのTOC測定値の平均値 (mgC/L)
Pb：ブランクグループのTOC測定値 (mgC/L)
V1：抽出液に使用した純水量 (mL)
V2：定容量 (mL)
V3：ろ液の分取量 (mL)
m：試料秤量値 (g)

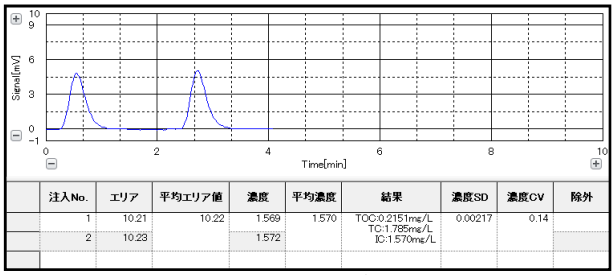
表 5　ブラックマス中の水浸出性TOC含有量

試料名	ブラックマス中の水浸出性TOC含有量 [wt%]	
	TC-IC法	NPOC法
S1	0.0034	0.0045
S2	0.0424	0.0444



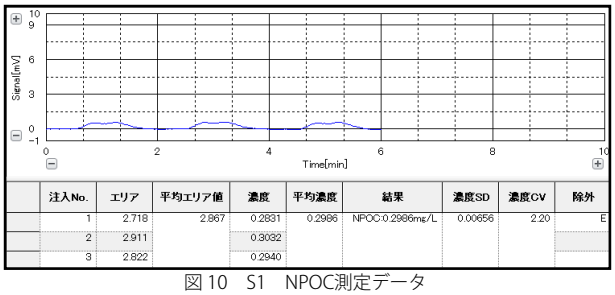
注入No.	エリア	平均エリア値	濃度	平均濃度	結果	濃度SD	濃度CV	除外
1	11.52	11.59	1.775	1.785	TOC:0.2151mg/L TC:1.785mg/L IC:1.570mg/L	0.01525	0.85	
2	11.66		1.796					

図 8　S1　TC測定データ



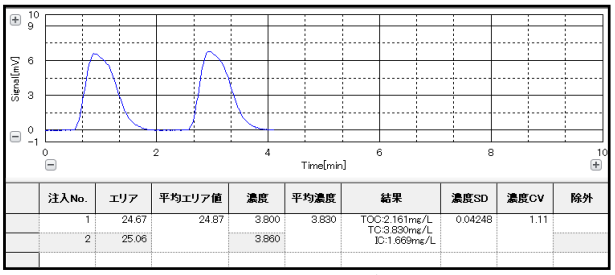
注入No.	エリア	平均エリア値	濃度	平均濃度	結果	濃度SD	濃度CV	除外
1	10.21	10.22	1.569	1.570	TOC:0.2151mg/L TC:1.785mg/L IC:1.570mg/L	0.00217	0.14	
2	10.23		1.572					

図 9　S1　IC測定データ



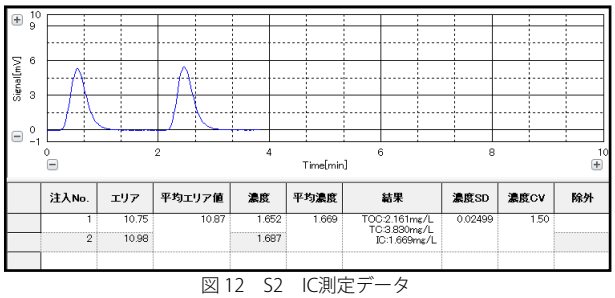
注入No.	エリア	平均エリア値	濃度	平均濃度	結果	濃度SD	濃度CV	除外
1	2.718	2.867	0.2831	0.2986	NPOC:0.2986mg/L	0.00656	2.20	E
2	2.911		0.3032					
3	2.822		0.2940					

図 10　S1　NPOC測定データ



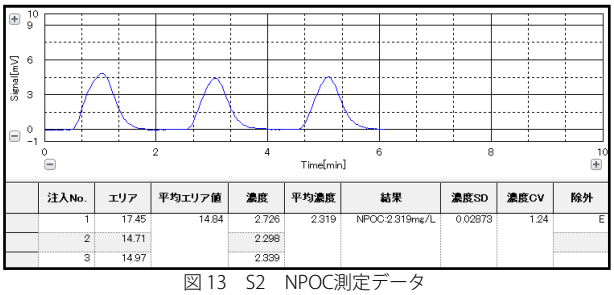
注入No.	エリア	平均エリア値	濃度	平均濃度	結果	濃度SD	濃度CV	除外
1	24.67	24.87	3.800	3.830	TOC:2.161mg/L TC:3.830mg/L IC:1.669mg/L	0.04248	1.11	
2	25.06		3.860					

図 11　S2　TC測定データ



注入No.	エリア	平均エリア値	濃度	平均濃度	結果	濃度SD	濃度CV	除外
1	10.75	10.87	1.652	1.669	TOC:2.161mg/L TC:3.830mg/L IC:1.669mg/L	0.02499	1.50	
2	10.98		1.687					

図 12　S2　IC測定データ



注入No.	エリア	平均エリア値	濃度	平均濃度	結果	濃度SD	濃度CV	除外
1	17.45	14.84	2.726	2.319	NPOC:2.319mg/L	0.02873	1.24	E
2	14.71		2.298					
3	14.97		2.339					

図 13　S2　NPOC測定データ

■まとめ

本稿では、燃焼酸化式-非分散型赤外線方式のTOC-Lを使用し、ブラックマス中の水浸出性TOC含有量の分析を実施しました。

GB/T 45203-2024を参照して前処理を実施し、TC-IC法を用いることで、ブラックマス中の水浸出性TOC含有量を測定できることを確認しました。

一方、NPOC法を使用することで前処理の一部手順を省略し、より簡便にTOCの定量分析を実施できることを示しました。この方法は、スクリーニングなどの用途において、測定効率の向上に有効です。

いずれの測定方法においても、添加回収試験で良好な結果が得られ、分析の妥当性が確認されました。

また、オートサンプラーASI-Lを使用することで、多検体を自動測定することが可能となり、分析効率の向上に貢献できます。

＜参考文献＞

1)　GB/T 45203-2024 Recycled black mass for lithium-ion battery

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

01-00919-JP　初版発行：2025年 8月

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

TOC-Lシリーズ（燃焼触媒酸化方式）
全有機体炭素計

関連分野

クリーンエネルギー

リチウムイオン電池

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ