

Contenido de litio en minerales de pegmatitas: Análisis rápido y sencillo mediante AAS de llama

Análisis rápido, exacto y robusto de Li_2O en muestras de minerales fundidos con el uso de la espectroscopia de absorción atómica de Agilent



Autores

Marc-André Gagnon y Longbo Yang
Agilent Technologies, Inc.

Introducción

Debido a que es el metal más ligero y pequeño, el litio (Li) se utiliza ampliamente en la producción de baterías recargables de alta densidad energética. Las baterías de ion de litio (LIB, Li-ion Batteries) se emplean en productos y sectores técnicos, como vehículos eléctricos (EV, Electric Vehicles), sistemas de almacenamiento de energía, productos electrónicos de consumo y sistemas de respaldo de energía de emergencia. Se proyecta que la demanda de Li, especialmente en el sector de EV, aumentará en los próximos 20 o 30 años (1).

Los minerales que contienen Li (p. ej., espodumena, petalita, lepidolita) en yacimientos pegmatíticos son una de las fuentes principales de Li. El contenido de Li_2O de estos yacimientos normalmente oscila entre 0,5 y 3 % p/p y esto los convierte en una fuente viable de Li para el sector de la minería. Para explorar los yacimientos, procesar las rocas que contienen minerales y producir concentrados de Li, se requiere información sobre la composición química de las rocas, especialmente el contenido de Li.

La medición in situ de las muestras representativas generalmente representa el medio de análisis más rápido, práctico y económico para evaluar el contenido de Li en los minerales. Los instrumentos de espectrofotometría de absorción atómica (AAS, Atomic Absorption Spectrophotometry) de Agilent son ideales cuando se deben realizar análisis rápidos en sitios remotos debido a su robustez y fiabilidad en entornos difíciles.

En este estudio, se han preparado cinco materiales de referencia certificados (CRM, Certified Reference Materials) empleando el procedimiento de fusión con peróxido de sodio (Na_2O_2) seguido de un análisis mediante el robusto e intuitivo sistema AAS de Agilent. En los resultados se muestra que la AAS de llama (FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry) es una técnica sencilla y eficiente para la medición in situ de Li y minerales ricos en Li.

Experimento

Preparación de muestras

Fusión de peróxido de sodio

En este estudio se han preparado y analizado dos materiales de referencia estándar (SRM, Standard Reference Materials) de mineral de Li del Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, EE. UU.) y tres materiales de referencia certificados (Certified Reference Materials, CRM) de OREAS (Melbourne, Australia). Entre los SRM y CRM, se incluyeron: NIST 182 (petalita), NIST 183 (lepidolita), OREAS 752 (pegmatita), OREAS 148 (Li-Nb-Sn pegmatíticos) y OREAS 999 (concentrado).

La fusión con peróxido de sodio (Na_2O_2) es una técnica sencilla y comprobada para la digestión total de muestras geológicas. Este método es versátil, permite la disolución de algunos minerales refractarios y normalmente se utiliza en las minas.

Aproximadamente 0,125 g de CRM en polvo fino se pesaron directamente en un crisol de circonio seguido de 1,50 g de Na_2O_2 (pureza de más del 97 %). La mezcla se fundió a una temperatura ligeramente por encima del punto de fusión del Na_2O_2 durante aproximadamente 30 segundos. Cuando se enfrió, se añadió agua desionizada (DI) para disolver la mezcla. La solución se acidificó con 10 ml de HCl y 10 ml de HNO_3 concentrados; a continuación, se completaron hasta 100 ml con agua DI.

Se eliminó la sílice (SiO_2) sin disolver utilizando un filtro de jeringa. A continuación, todas las muestras se diluyeron 10 veces en HCl al 10 % y HNO_3 al 10 % para ajustar la concentración de Li al intervalo lineal de la AAS. Se agregó 1 mg/l de Li a una alícuota separada de cada muestra y se analizaron respecto a la muestra sin adiciones. Se obtuvo un blanco de fusión mediante la fusión del Na_2O_2 sin agregar ninguna muestra al crisol.

Patrones de calibración con matriz simulada

Los patrones de calibración con matriz simulada se prepararon con 0; 0,5; 1; 2,5 y 5 mg/l de Li. En cada patrón de calibración, se añadieron 5 ml de la solución de blanco de fusión a una cantidad conocida de soluciones madre estándar de Li (1.000 mg/l) y se completaron hasta 50 ml con la solución de HCl al 10 % y HNO_3 al 10 %. La concentración de Na (>800 mg/l) en la solución de la mezcla de fusión actuó como un tampón de ionización adecuado.

Instrumentación

El sistema de AAS Agilent 240FS se utilizó para realizar mediciones en este estudio. Sin embargo, debido a que el modo secuencial rápido (FS, Fast Sequential) no fue necesario, el sistema de AAS Agilent 55B, sin software integrado, también es especialmente adecuado para esta aplicación. Los instrumentos de FAAS de Agilent son robustos e intuitivos, y ofrecen una fiabilidad y durabilidad excepcionales. Los instrumentos controlados con el software Agilent SpectrAA incluyen el PROMT (Precision Optimized Measurement Time, Tiempo de medida optimizado para precisión), que agiliza el análisis sin afectar a la precisión. El PROMT reduce automáticamente el tiempo de medición para las muestras de elevada concentración al tiempo que logra la precisión (Desviación estándar relativa [RSD, Relative Standard Deviation] porcentual) que el operador ha establecido. Asimismo, reduce el volumen de muestra, lo que mejora la eficiencia y reduce el efecto memoria. En este estudio el tiempo de medición manual entre muestras fue, en promedio, de aproximadamente 20 segundos, con un tiempo de lavado de 10 segundos. Las condiciones de funcionamiento del instrumento se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de funcionamiento del sistema de AAS de Agilent.

Parámetro	Ajuste
Lámpara	Cátodo hueco de Li (codificada)
Corriente de la lámpara (mA)	5,0
Longitud de onda (nm)	670,8
Ancho de rendija (nm)	1,0
Tipo de llama	Aire-Acetileno
Cámara de nebulización	Mark-7
Flujo de aire (l/min)	13,5
Flujo de acetileno (l/min)	1,8
Modo de muestreo	Manual
Retardo en la toma de muestras (s)	3
Tiempo máximo de lectura (s)	10
Modo de medición	PROMT
Precisión (muestra y estándares)	1 %
Algoritmo de ajuste de la curva de calibración	Nueva lógica

En la Figura 1 aparece una curva de calibración representativa para el Li, que se obtuvo utilizando el ajuste de calibración "New Rational". La curva de calibración muestra una excelente linealidad hasta 5 mg/l.

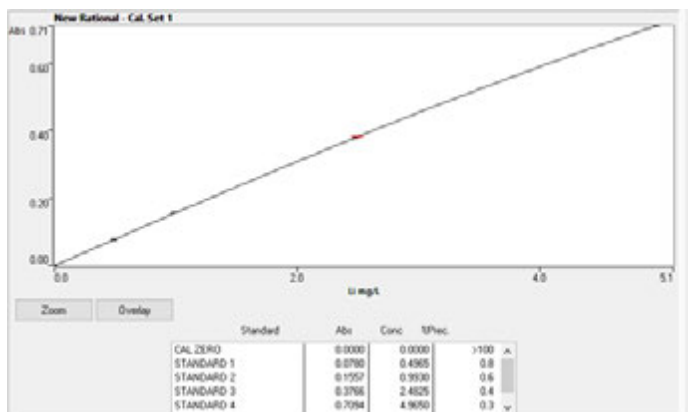


Figura 1. Curva de calibración de la longitud de onda de absorción del Li de 670,8 nm.

Resultados y comentarios

Recuperaciones de los CRM y recuperaciones de las concentraciones añadidas

Para evaluar la exactitud en la preparación de muestras y el método de AAS, el Li se midió en las cinco muestras de CRM. Se obtuvieron buenas recuperaciones (101-106 %) para el Li medido en todos los CRM (Tabla 2). Los resultados muestran que la fusión del Na_2O_2 es eficiente en la extracción de Li a partir de distintos minerales de pegmatitas, independientemente de la presencia de partículas de sílice sin disolver.

Asimismo, todas las recuperaciones de las adiciones de Li de 1 mg/l se encontraron dentro de un rango de entre 91 y 102 % (Tabla 2), y esto demuestra aún más la exactitud del método.

Tabla 2. Resultados de la medición de Li en cinco CRM diferentes y datos de recuperación de la adición de Li de 1 mg/l.

SRM y CRM	Li_2O		Recuperación	Recuperación de adición de 1 ppm
	Valor certificado (%)	Valor medido (%)	(%)	(%)
NIST 182 (Petalita)	4,34	4,50	104	101
NIST 183 (Lepidolita)	4,12	4,26	103	94
OREAS 752 (Pegmatita)	1,52	1,62	106	96
OREAS 148 (Li-Nb-Sn pegmatíticos)	1,03	1,06	103	102
OREAS 999 (Concentrado)	5,76	5,79	101	91

Límite de detección del método (MDL)

Se calculó el límite de detección del método (MDL, Method Detection Limit) multiplicando por tres la desviación estándar de diez lecturas consecutivas de una solución de Li de 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ preparada en el blanco de fusión. El MDL del Li calculado fue 0,005 mg/l. Según el protocolo de preparación de muestras, el MDL se corresponde con 0,008 % de Li_2O en la roca, lo que representa prácticamente dos órdenes de magnitud menores que el grado de corte industrial del Li_2O de alrededor del 0,2-0,5 %.

Conclusión

En el estudio se ha demostrado la exactitud y la sensibilidad del robusto sistema de AAS de Agilent para la medición de Li en diversos grados de minerales de pegmatitas. Gracias a la combinación de la eficiencia de la fusión de peróxido de sodio y la simplicidad del uso de un sistema de AAS rentable, Agilent proporciona un método rápido, sencillo y exacto para el análisis rutinario in situ de Li en rocas.

Referencia

- Xu, C., Dai, Q., Gaines, L. *et al.* Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Commun Mater*, 1, 99 **2020**. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x>

www.agilent.com/chem/240FS-AAS

DE25923623

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
Impreso en EE. UU., 15 de mayo de 2023
5994-6011ES

