

Erforschung der Bildung von Lithium-Thorin-Komplexen mittels UV-Vis-Spektroskopie

Vorteile des Agilent Cary 3500 Multizonen-UV-Vis für effiziente kinetische Untersuchungen von Metallkomplexen



Autor

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) spielen eine entscheidende Rolle in Wachstumssektoren wie Elektrofahrzeuge, Energiespeichersysteme und tragbare elektronische Geräte. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach LIB werden kosteneffektive Methoden zur genauen Quantifizierung von Lithium (Li) in verschiedenen Matrices benötigt. In dieser Application Note wird die Bildung von Li-Thorin-Komplexen unter verschiedenen Bedingungen unter Verwendung eines **Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometers** untersucht. Verschiedene experimentelle Bedingungen wurden auf der Grundlage der Fähigkeit der Technik zur Messung von Farbveränderungen infolge der Bindung von Li an ein chromogenes Reagenz untersucht. Die Multizonen-Funktion des Cary 3500 Systems, der eingebaute Küvettenrührer und die Temperaturkontrolle optimierten die Datenerfassung, ermöglichten die Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen und sorgten für einheitliche Ergebnisse.

Einleitung

Li wird in zahlreichen Bereichen verwendet, vor allem bei der Herstellung von LIB, Keramik, Glas und Schmiermitteln. Die steigende Nachfrage nach LIB für Elektrofahrzeuge und tragbare elektronische Geräte hat die Entwicklung zuverlässiger Analysemethoden zur genauen Messung der Li-Konzentration in verschiedenen Matrices erforderlich gemacht. So muss beispielsweise in Bergbau- und Produktionsstätten der Li-Gehalt in Industrie- und Abwasserproben vor der Behandlung und Einleitung überwacht werden.

Die UV-Vis-Spektroskopie wird in der analytischen Chemie aufgrund ihrer Einfachheit, Kosteneffizienz und schnellen Analysemöglichkeiten in großem Umfang eingesetzt. Die Technik ermöglicht den

Nachweis und die Quantifizierung von Elementen wie Li, Kobalt (Co), Nickel (Ni) usw. durch die Bildung von Komplexen mit chromogenen Reagenzien.¹⁻⁴

Thomason skizzierte eine UV-Vis-spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Li unter Verwendung von Thorin als Chromogen in einer Kaliumhydroxid(KOH)-Lösung.¹ Thorin wurde verwendet, um mit Li einen Komplex zu bilden, welcher wiederum eine Farbänderung herbeiführt, die mittels UV-Vis-Spektroskopie quantitativ analysiert werden kann. Allerdings können Interferenzen und die Stabilität des Li-Thorin-Komplexes zu Unstimmigkeiten bei den Ergebnissen führen. Daher ist es wichtig, die Reaktionskinetik unter verschiedenen Bedingungen zu erfassen, um alle Faktoren, die die Bildung des Komplexes beeinflussen, zu verstehen

und eine genaue Li-Quantifizierung zu gewährleisten.

Diese Untersuchung zeigt die Vorteile des Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometers (Abbildung 1) für die Untersuchung der Bildung von Li-Thorin-Komplexen unter verschiedenen Bedingungen.

Die Fähigkeit des Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis, mehrere Proben gleichzeitig zu messen, macht spektrophotometrische Messungen äußerst effizient und sorgt für einheitliche Messbedingungen. Das Cary 3500 verfügt über acht Küvettenpositionen und kann Proben in einer einzelnen Zone (acht Küvetten), zwei Zonen (vier Küvetten in jeder Zone) oder vier Zonen (zwei Küvetten in jeder Zone) analysieren. Jede Zone hat ihren eigenen Referenzkanal.



Abbildung 1. Das Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometer mit einem temperaturgeregelten Multizonen-Modul.

Experimentelles

Reagenzien und Material

- **Deionisiertes Wasser:** Frisches deionisiertes Wasser wurde einem Milli-Q Integral System entnommen (Millipak, Merck-Millipore, Billerica, MA, USA), das mit einer Entnahmekartusche mit 0,22-µm-Membran ausgestattet war.
- **Lithiumchlorid(LiCl)-Stammlösung (1000 ppm):** 142,54 mg Lithiumchlorid-Monohydrat wurden in einen 100-ml-Messkolben überführt, in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst und mit deionisiertem Wasser auf 100 ml verdünnt.
- **LiCl-Standards:** 1 ml einer 1000-mg/l-Stammlösung wurde in einem 100-ml-Messkolben mit deionisiertem Wasser verdünnt, um eine 10-ppm-Lösung zu erhalten. Anschließend wurden Serienverdünnungen durchgeführt, um 10-ml-Lösungen mit 0,3125, 0,625, 1,25, 2,5 und 5 ppm herzustellen.
- **10 % KOH-Lösung:** 10 g KOH wurden in einem 100-ml-Messkolben in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst und mit deionisiertem Wasser auf das Volumen gebracht.
- **0,2 % Thorin-Indikator:** 200 mg Thorin-Indikator (Thorin, 1-(2-Arsonophenylazo)-2-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2-(2-Hydroxy-3,6-disulfon-1-naphthylazo-(1))-phenylarsonsäure Natriumsalz (Merck, Produktnummer 1082940005)) wurden in einem 100-ml-Messkolben gelöst. Die 0,2 % Thorin-Lösung wurde mit deionisiertem Wasser auf Konzentrationen von 0,01, 0,05 und 0,10 % weiter verdünnt.

Experimente

In einer früheren Studie beschrieb Thomason eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Li unter Verwendung eines 0,2 % Thorin-Indikators als Chromogen in einem alkalischen Medium (10 % KOH) in einem Lösemittelgemisch aus 30 % Wasser und 70 % Aceton.¹ Diese Studie konzentrierte sich auf die Bewertung von zwei wichtigen Aspekten der veröffentlichten Methode, um die Bedingungen für die Bildung von Li-Thorin-Komplexen weiter zu optimieren:

- **Die Auswirkungen unterschiedlicher Konzentrationen des Thorin-Indikators:** In einen 10-ml-Messkolben wurden 3 ml eines 5-ppm-Li-Standards gegeben, gefolgt von der Zugabe von 0,5 ml 10 % KOH und dann 0,3 ml des Thorin-Indikators mit 0,01, 0,05, 0,10 oder 0,20 %. Das Volumen wurde mit Aceton auf 10 ml gebracht.
- **Auswirkungen verschiedener Lösemittelsysteme:** In einen 10-ml-Messkolben wurden 3 ml des 5-ppm-Li-Standards gegeben, gefolgt von der Zugabe von 0,5 ml 10 % KOH und dann 0,3 ml des Thorin-Indikators mit 0,20 %. Das Volumen wurde mit Aceton, Acetonitril, Ethanol oder Wasser auf 10 ml gebracht.

Alle Kolben wurden geschüttelt, um den Inhalt zu mischen, und entstandene Gase wurden entweichen gelassen. Danach wurden 3 ml jeder Lösung in eine 3,5-ml-Quarz-Standardküvette mit Magnetrührer überführt und für die Analyse vorbereitet.

Blindproben wurden auf die gleiche Weise wie die Standardlösungen hergestellt, jedoch mit 3 ml deionisiertem Wasser anstelle des Li-Standards.

Die Linearität der Kalibrierungskurven, die unter Verwendung der LiCl-Standards mit verschiedenen Lösemittelsystemen und 0,2 % Thorin erstellt wurden, wurde zu bestimmten Stabilitätszeitpunkten bewertet, wie im Abschnitt mit den Ergebnissen beschrieben.

Das 3500 Multiküvetten-UV-Vis, das mit der Agilent Cary UV Workstation-Software betrieben wurde, führte die Datenerfassung unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Parameter durch.

Tabelle 1. Parameter der Datenerfassung mit einem Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometer.

Parameter	Wert
Wellenlängenbereich	325 bis 700 nm
Signalmittelungszeit	0,1 s
Datenintervall	1 nm
Spektrale Bandbreite	2 nm
Rührgeschwindigkeit	500 U/min
Temperatur	25 °C
Temperatursteuerung	Block
Stoppzeit	180 Min
Zykluszeit	1 min

Ergebnisse und Diskussion

Identifizierung des Peaks des Li-Thorin-Komplexes

Um den Li-Thorin-Komplex und seinen charakteristischen Extinktionspeak besser zu verstehen, wurde eine LiCl-Lösung (in deionisiertem Wasser) in drei verschiedenen Konzentrationen (5, 10 und 1000 ppm) gescannt. Wie in Abbildung 2 dargestellt, wurde für LiCl im Bereich von 325 bis 700 nm unabhängig von der Konzentration kein Extinktionspeak beobachtet.

Diese Erkenntnis unterstreicht die Notwendigkeit, ein geeignetes chromogenes Reagenz zu finden, das an Li binden kann und einen Extinktionspeak bei einer bestimmten Wellenlänge erzeugt.

Abbildung 3 zeigt das Spektrum des Thorin-Reagenzes (violette Kurve mit einem $\lambda_{\max}$ bei 450 nm) und veranschaulicht, wie sich das Spektrum bei Vorliegen von Li (rote Kurve) verändert. Bei der Messung der Li-Thorin-Probe nach 40 Minuten (Zeit für die Stabilisierung des Komplexes) hatte sich das $\lambda_{\max}$ auf 460 nm verschoben und die Extinktion war gestiegen. Durch Subtraktion des Thorin-Spektrums vom Li-Thorin-Spektrum ergab sich ein deutlicher Peak bei 480 nm, der auf das Vorliegen von Li in der Probe hinweist (Bildung eines Li-Thorin-Komplexes). Dieser Peak wurde in allen nachfolgenden Analysen verwendet.

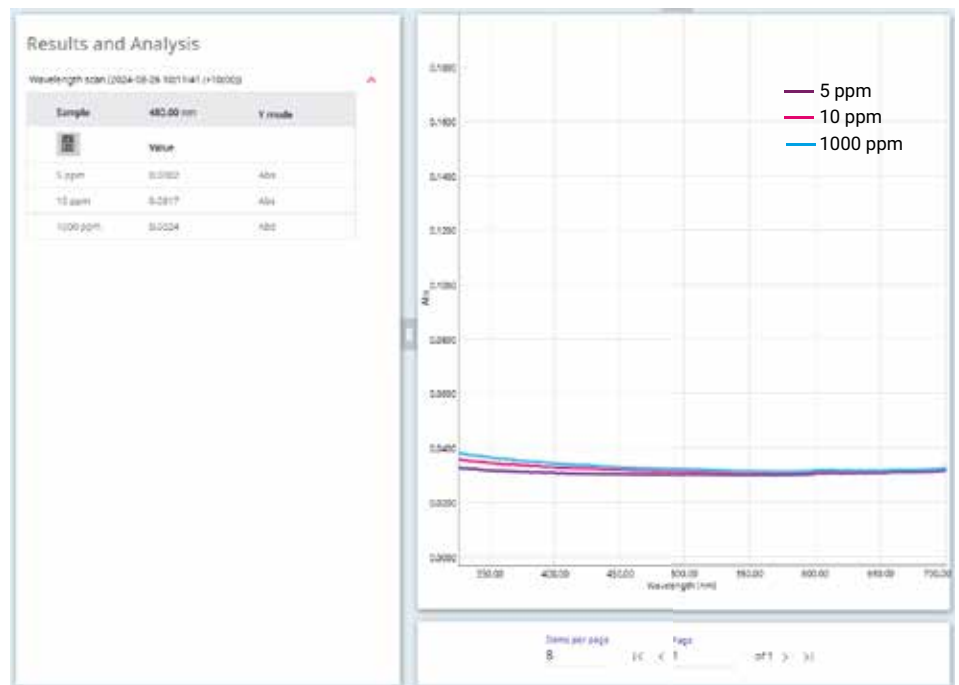


Abbildung 2. UV-Vis-Spektren einer LiCl-Lösung in Wasser (5, 10 und 1000 ppm), gemessen mit einem Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometer. Die Basislinie der Proben wurde gegen Luft korrigiert.

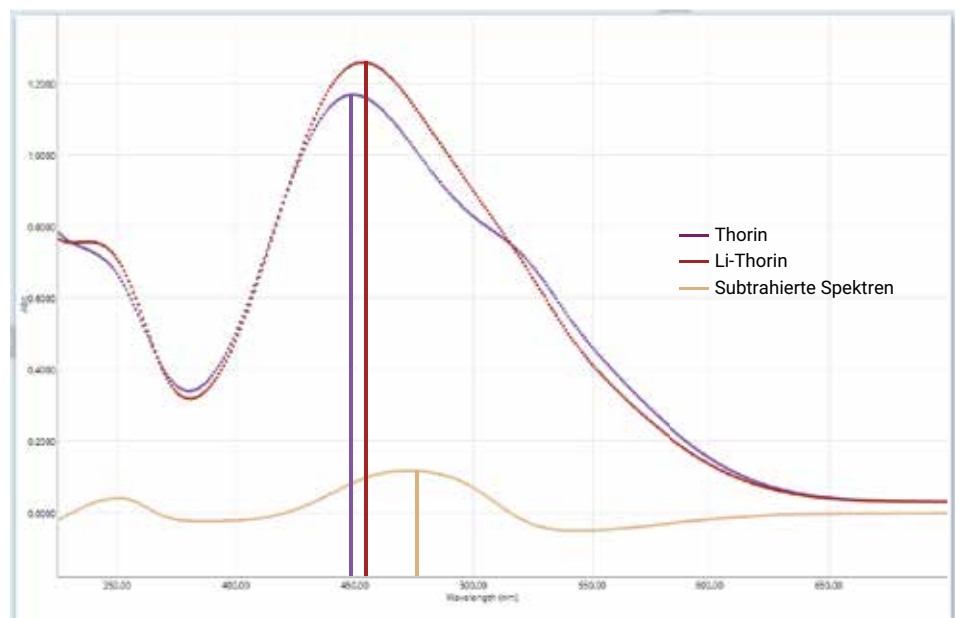


Abbildung 3. UV-Vis-Spektren von 0,2 % Thorin-Reagenz (violett), Thorin plus 4 ppm Li (rot) und Subtraktion von Thorin- und Thorin-Li-4-ppm-Spektren (gelb), was einen deutlichen Peak bei 480 nm ergibt.

Auswirkungen unterschiedlicher Thorin-Indikator-Konzentrationen

Vier Li-Standardproben mit einer Konzentration von jeweils 5 ppm Li wurden in einem Wasser-Aceton-System mit unterschiedlichen Thorin-Konzentrationen hergestellt, wie im Abschnitt zum Experiment beschrieben.

Mithilfe der Multizonen-Funktion des Cary 3500 konnten alle vier Proben und ihre jeweiligen Blindproben bei 480 nm mit sofortiger Blindproben-Korrektur gleichzeitig gemessen werden. Die Xenon-Blitzlampe des Geräts, die 250 Datenpunkte pro Sekunde erfasst, optimiert die Datenerfassung und ermöglicht die effiziente Untersuchung der Reaktionskinetik. Für äquivalente Messexperimente mit vier Proben benötigte die Multizonen-Methode drei Stunden, verglichen mit 12 Stunden bei Verwendung eines Einzelküvetten-UV-Vis-Spektrophotometers.

Wie in Abbildung 4 dargestellt, war eine Thorin-Konzentration von 0,2 % erforderlich, um eine angemessene Extinktions-Response zu erzielen und die Bildung des Metallkomplexes zu begünstigen. Die Reaktion stabilisierte sich nach 40 Minuten. Niedrigere Thorin-Konzentrationen führten zu einer geringeren Extinktion bei 480 nm, was die Notwendigkeit der Verwendung eines Überschusses des Indikators zur effektiven Bildung des Komplexes und zum Nachweis von Li mittels UV-Vis-Spektroskopie unterstreicht.

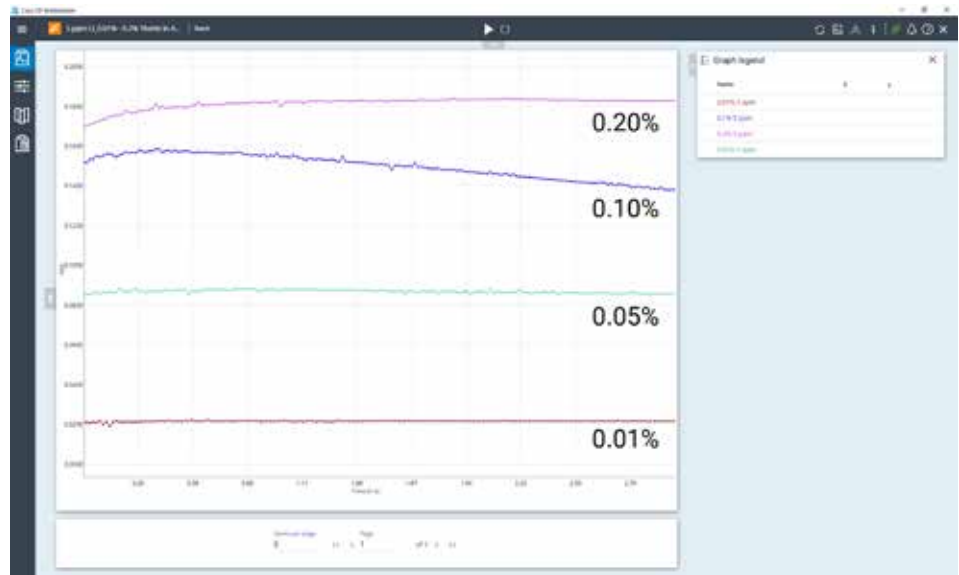


Abbildung 4. Vier 5-ppm-Li-Standards wurden in Aceton mit unterschiedlichen Thorin-Konzentrationen (0,01 bis 0,2 %) hergestellt. Die Extinktion bei 480 nm wurde gleichzeitig mithilfe der Multizonen-Funktionen eines Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektrophotometers gemessen.

Auswirkungen verschiedener Lösemittelsysteme

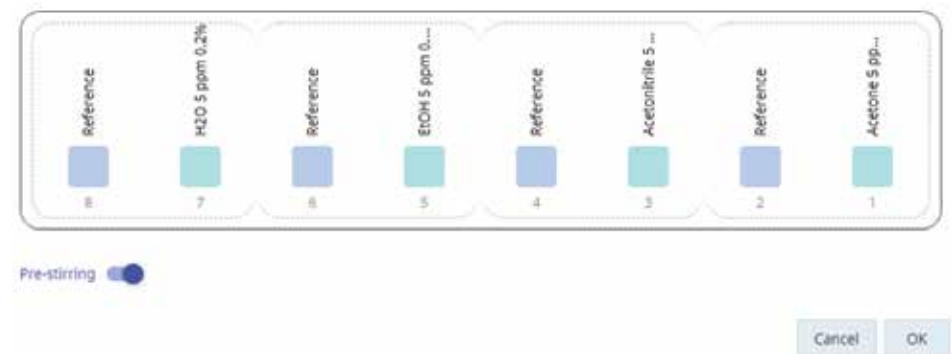
In dieser Studie wurde die Verwendung verschiedener Lösemittel untersucht, wobei die Fähigkeit des Cary 3500 Systems zur Unterteilung in vier unabhängig voneinander kontrollierte Zonen mit jeweils eigener Blindprobe (Referenz) verwendet wurde. Mit dieser Konfiguration ermöglicht das System die gleichzeitige Erfassung der Reaktionskinetik von bis zu vier Proben. Wie in Abbildung 5A dargestellt, befanden sich die vier Proben in den Positionen 1, 3, 5 und 7, wobei vier entsprechende Referenzstrahlen (in den Positionen 2, 4, 6 und 8) eine sofortige Korrektur der Messungen ermöglichten.

Das Multizonen-System ermöglicht eine unabhängige Temperaturregelung für jede Zone, was zusammen mit dem eingebauten Küvettenrührer die Homogenität der Reaktionsmischung gewährleistet. Die Temperatur für jede Zone wurde auf 25 °C eingestellt, um einheitliche Temperaturen für alle acht Küvetten zu gewährleisten und die Verdunstung zu minimieren. Auf der Grundlage früherer Ergebnisse wurde eine Thorin-Konzentration von 0,2 % beibehalten, während die Lösemittelsysteme variiert wurde.

Wie in Abbildung 5B dargestellt, wurde für den Li-Thorin-Komplex in Aceton die Reaktionsstabilität nach 40 Minuten erreicht und beibehalten, und die höchste Extinktion wurde bei 480 nm (0,1825) gemessen. Im Gegensatz dazu erreichte die Li-Thorin-Reaktion in Acetonitril Stabilität nach fünf Minuten mit einer Extinktion von 0,1650, jedoch setzte nach 90 Minuten ein Abbau ein. Mit Ethanol und Wasser (Extinktionswerte von 0,0940 bzw. 0,0140) schwankte die Reaktion und stabilisierte sich auch nach dreistündiger Beobachtung nicht.

A

Beladungsschema (Loading Guide)



B

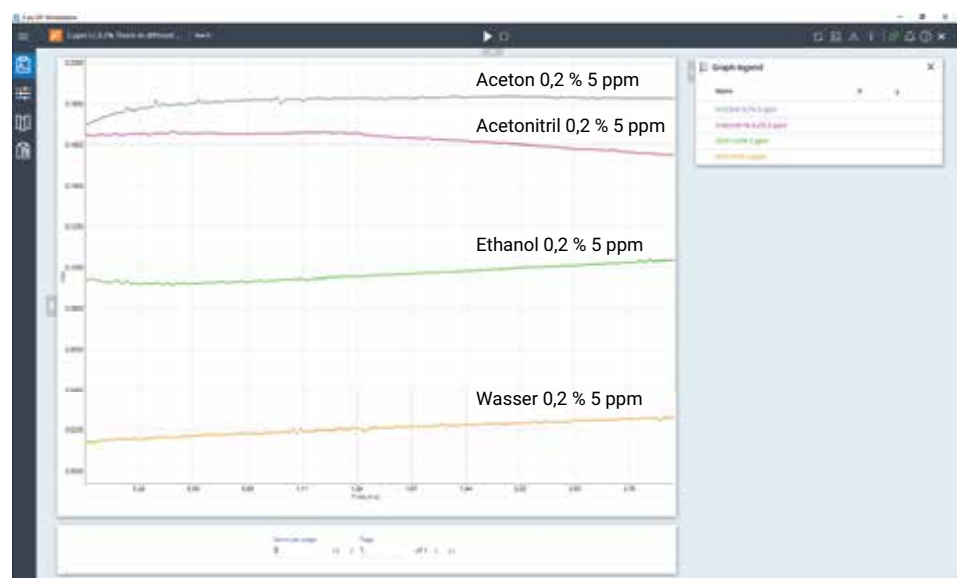


Abbildung 5. Extinktion bei 480 nm für 5-ppm-Li-Standards, die in Aceton, Acetonitril, Ethanol und Wasser hergestellt wurden, wobei jedem Standard 0,2 % Thorin zugegeben wurde.

Linearität mit verschiedenen Lösemitteln

Die Linearität der LiCl-Standards bei 0,3125, 0,625, 1,25, 2,5 und 5 ppm in den Lösemittelsystemen Aceton und Acetonitril mit 0,2 % Thorin wurde mit der Cary UV Workstation bewertet (Abbildung 6). Das Cary 3500 System ermöglicht die gleichzeitige Erfassung der Reaktionskinetik von bis zu sieben Proben, wobei eine einzige Blindprobe eine sofortige Korrektur für die Proben an den Positionen 1 bis 7 ermöglicht.

Auf der Grundlage der in Abbildung 5 dargestellten Stabilitätsergebnisse wurden die nach 40 Minuten für Aceton und nach 5 Minuten für Acetonitril aufgezeichneten Extinktionswerte zur Erstellung von Kalibrierungskurven für Li-Thorin-Komplexe verwendet. Die Kalibrierungen basierten auf LiCl-Konzentrationen von 0,3215 bis 5 ppm mit 0,2 % Thorin.

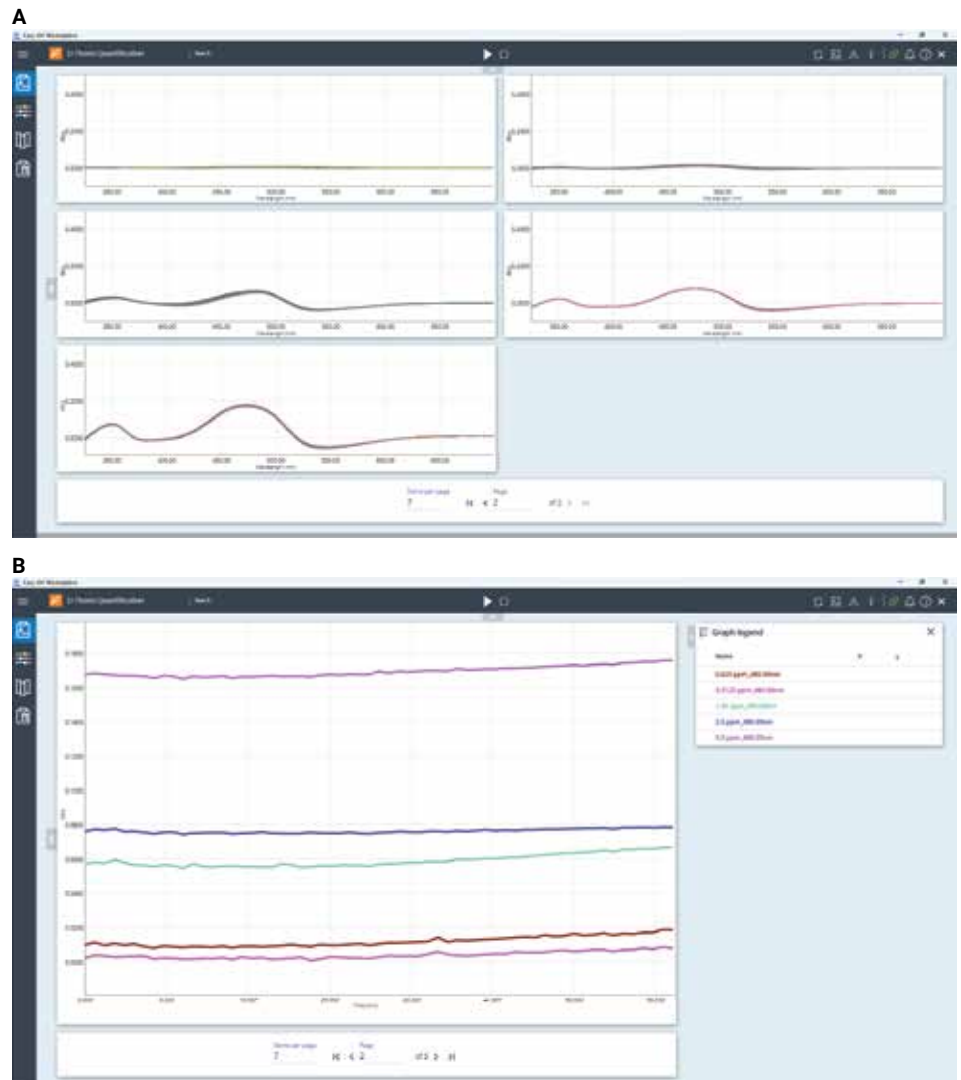


Abbildung 6. Die Kinetik von fünf LiCl-Standards (hergestellt in Acetonitril und 0,2 % Thorin) wurde über 60 Minuten erfasst: (A) Scan in einem Wellenlängenbereich und (B) Scan bei der Wellenlänge von 480 nm. Mit dem Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis können bis zu sieben Proben gleichzeitig gemessen werden.

Wie in Abbildung 7 dargestellt, wiesen beide Kalibrierungskurven eine ausgezeichnete Linearität auf, mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9992 bzw. 0,9990 für Aceton bzw. Acetonitril.

Zusammenfassung

In dieser Studie wurde die Eignung der UV-Vis-Spektroskopie mit einem Thorin-Indikator für die Quantifizierung von Lithium in verschiedenen Probenmatrizes nachgewiesen. Die Methode beruht auf der Bildung eines Li-Thorin-Komplexes, der einen deutlichen Extinktionspeak bei 480 nm aufweist und den Li-Nachweis ermöglicht. Die Kalibrierungskurve, die für Li-Konzentrationen von 0,3125 bis 5 ppm entwickelt wurde, zeigte eine ausgezeichnete Linearität sowohl mit Aceton als auch mit Acetonitril als Lösemittel, was das Potenzial der Methode für die Quantifizierung von Li enthaltenden Proben bestätigt.

Das Agilent Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometer mit der Agilent Cary UV Workstation ermöglichte die gründliche Untersuchung der Reaktionskinetik und bot unter anderem folgende Vorteile:

- Eine „Multizonen“-Funktion, die die Datenerfassung optimiert und im Vergleich zu Einzelküvettengeräten eine schnellere und effizientere Analyse ermöglicht
- Ein vereinfachtes Experimentdesign, das die Ermittlung optimaler Bedingungen und Zeitpunkte für die Komplexbildung ermöglicht
- Höhere Datenerfassungsgeschwindigkeit durch die Xenon-Blitzlampe, die 250 Datenpunkte pro Sekunde erfasst und so den Durchsatz erhöht
- Eingebauter Küvettenrührer für einheitliche Reaktionsbedingungen
- Aufrechterhaltung einer stabilen Temperatur über die acht Küvettenpositionen innerhalb von vier Zonen für einheitliche Ergebnisse.

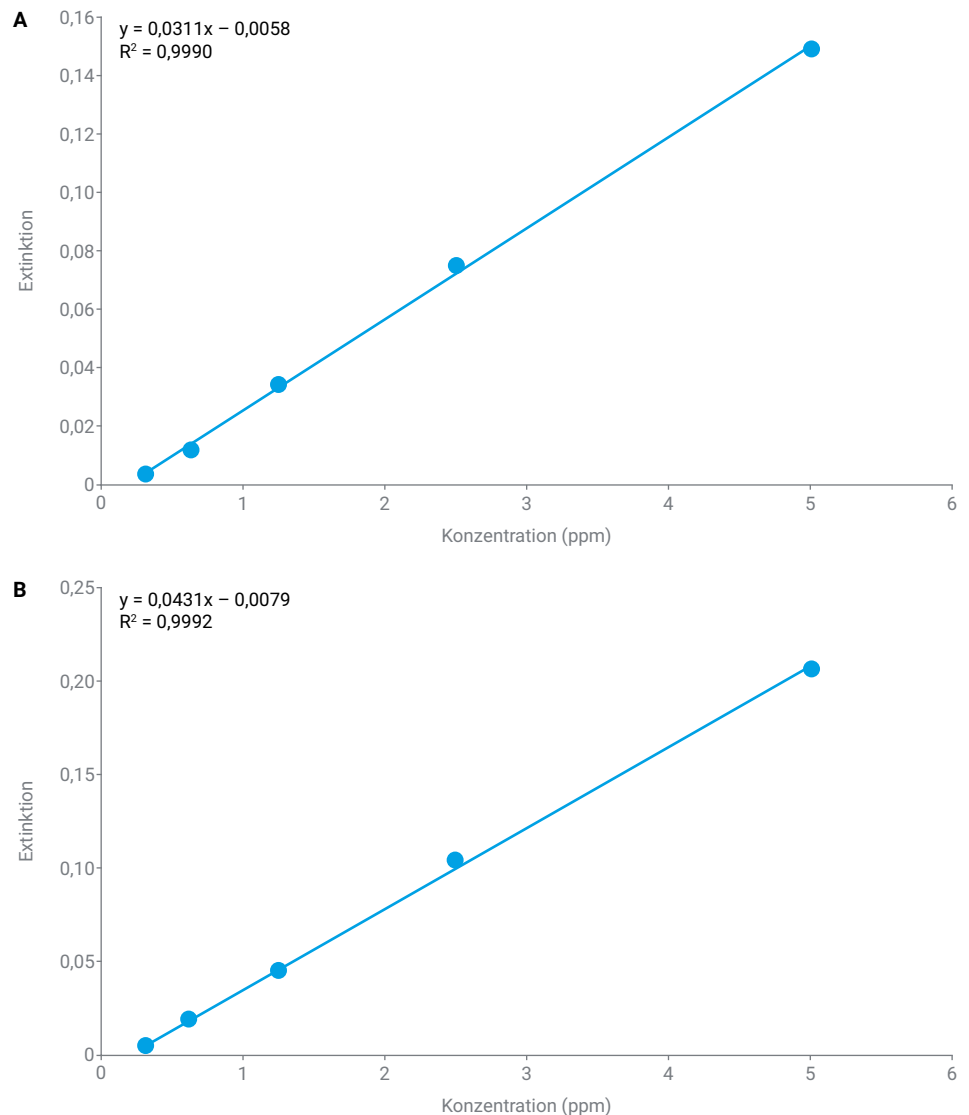


Abbildung 7: Kalibrierungskurve des Li-Thorin-Komplexes über einen Konzentrationsbereich von 0,3125 bis 5 ppm LiCl-Standards und 0,2 % Thorin in (A) Aceton bei 40 Minuten und (B) Acetonitril bei 5 Minuten.

Referenzen

1. Thomason, P. F. Spectrophotometric Determination of Lithium. *Anal. Chem.* **1956**, 28, 1527–1530, <https://doi.org/10.1021/ac60118a007>
2. Trautman, J. K.; Gadzekpo, V. P. Y.; Christian, G. D. Spectrophotometric Determination of Lithium in Blood Serum with Thoron, *Talanta* **1983**, 30, 587–591, [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(83\)80137-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(83)80137-4).
3. Zahir, K. O.; Keshtkar, H. A. Colorimetric Method for Trace Level Determination of Cobalt in Natural and Waste Water Samples. *Int. J. Environ Anal. Chem.* **1998**, 72(2), 151–162, <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319808035886>
4. DerVartanian, D. V.; Chenoweth, M. R. Rapid and Accurate Colorimetric Determination of Nickel and Cobalt in Protein Solutions. US6020204A, **2000**

Weitere Informationen

- Cary 3500 Multiküvetten-UV-Vis-Spektralphotometer
- Cary UV Workstation-Software
- Häufige Fragen zu UV-Vis-Spektroskopie und Spektralphotometern

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-002320

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Gedruckt in den USA, 13. November 2024
5994-7902DEE