

Exploración de la formación de complejos litio-torina mediante espectroscopia UV-Vis

Ventajas del sistema UV-Vis Agilent Cary 3500 Multizone para conseguir estudios cinéticos eficientes de complejos metálicos



Autor

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

Las baterías de iones de litio (LIB) desempeñan un papel fundamental en sectores en crecimiento como los vehículos eléctricos, los sistemas de almacenamiento de energía y los dispositivos electrónicos portátiles. La creciente demanda de LIB requiere métodos rentables para la cuantificación exacta del litio (Li) en diversas matrices. Esta nota de aplicación investiga la formación de complejos Li-torina en diferentes condiciones utilizando un **espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell**. Se estudiaron diferentes condiciones experimentales basadas en la capacidad de la técnica para monitorizar los cambios de color resultantes de la unión del Li a un reactivo cromogénico. La capacidad multizona, la función integrada de agitación de cubetas y el control de temperatura del sistema Cary 3500 agilizaron la recogida de datos, permitieron la identificación de las condiciones óptimas de reacción y garantizaron unos resultados uniformes.

Introducción

El Li se utiliza en numerosos sectores, sobre todo en la fabricación de LIB, materiales cerámicos, vidrio y lubricantes. La creciente demanda de LIB para alimentar vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos portátiles ha exigido el desarrollo de métodos analíticos fiables para medir con exactitud las concentraciones de Li en diversas matrices. Por ejemplo, en las explotaciones mineras y las plantas de producción, los niveles de Li se deben monitorizar en muestras de aguas industriales y residuales antes de su tratamiento y vertido.

La espectroscopia UV-Vis se utiliza ampliamente en química analítica debido a su sencillez, rentabilidad y capacidad de realizar análisis rápidos.

La técnica permite detectar y cuantificar elementos como el Li, el cobalto (Co) y el níquel (Ni), entre otros, mediante la formación de complejos con reactivos cromogénicos¹⁻⁴.

Thomason describió un método espectrofotométrico UV-Vis para la determinación del Li usando torina como agente cromogénico en una solución de hidróxido de potasio (KOH)¹. La torina se utilizó para formar un complejo con el Li, ya que provoca un cambio de color que puede analizarse cuantitativamente mediante espectroscopia UV-Vis. Sin embargo, las interferencias y la estabilidad del complejo Li-torina pueden causar incoherencias en los resultados. Por lo tanto, es importante monitorizar la cinética de la reacción en condiciones variables para comprender cualquier factor que pueda influir en la

formación del complejo y garantizar una cuantificación exacta del Li.

Este estudio demuestra las ventajas del espectrofotómetro UV-Vis Cary 3500 Multicell (Figura 1) para monitorizar la formación de complejos Li-torina en diferentes condiciones.

La capacidad del sistema UV-Vis Cary 3500 Multicell para medir varias muestras simultáneamente posibilita que las medidas espectrofotométricas sean muy eficientes, manteniendo al mismo tiempo unas condiciones de medición uniformes. Gracias a sus ocho posiciones para celdas, el sistema Cary 3500 puede realizar análisis de muestras en una sola zona (ocho cubetas), dos zonas (cuatro cubetas en cada zona) o cuatro zonas (dos cubetas en cada zona). Cada zona tiene su propio canal de referencia.



Figura 1. Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell equipado con un módulo multizona con control de temperatura.

Experimento

Reactivos y materiales

- **Agua desionizada (DI):** se obtuvo agua DI nueva a partir de un sistema Milli-Q Integral (Millipak, Merck-Millipore, Billerica, MA, EE. UU.) equipado con un cartucho de membrana de 0,22 μm en el punto de consumo.
- **Solución madre de cloruro de litio (LiCl) (1.000 ppm):** se transfirieron 142,54 mg de cloruro de litio monohidratado a un matraz volumétrico de 100 ml, se disolvieron en 50 ml de agua DI y se diluyeron hasta 100 ml con agua DI.
- **Patrones de LiCl:** se diluyó 1 ml de una solución madre de 1.000 mg/l en un matraz volumétrico de 100 ml con agua DI para obtener una solución de 10 ppm. A continuación, se realizaron diluciones en serie para crear soluciones de 10 ml con concentraciones de 0,3125, 0,625, 1,25, 2,5 y 5 ppm.
- **Solución de KOH al 10 %:** se disolvieron 10 g de KOH en 50 ml de agua DI en un matraz volumétrico de 100 ml y se enrasó con agua DI.
- **Indicador de torina al 0,2 %:** se disolvieron 200 mg de indicador de torina (torina, sal sódica del ácido 1-(2-arsonofenilazo)-2-hidroxi-3,6-naftalenodisulfónico, sal sódica del ácido 2-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo)benzoarsónico (Merck, número de referencia 1082940005)) en un matraz volumétrico de 100 ml. La solución de torina al 0,2 % se diluyó con agua DI hasta obtener concentraciones del 0,01, 0,05 y 0,10 %.

Experimentos

En un estudio anterior, Thomason describió un método espectrofotométrico para determinar Li utilizando un indicador de torina al 0,2 % como agente cromogénico en un medio alcalino (KOH al 10 %) dentro de una mezcla de disolventes compuesta por un 30 % de agua y un 70 % de acetona¹. El presente estudio se centró en la evaluación de dos aspectos clave del método publicado para optimizar aún más las condiciones de formación de complejos Li-torina:

- **Impacto de la variación de la concentración del indicador de torina:** en un matraz volumétrico de 10 ml, se depositaron 3 ml de un patrón de Li de 5 ppm; después, se añadieron 0,5 ml de KOH al 10 % y, a continuación, 0,3 ml del indicador de torina al 0,01, 0,05, 0,10 o 0,20 %. El volumen se enrasó a 10 ml con acetona.
- **Efectos de distintos sistemas de disolventes:** en un matraz volumétrico de 10 ml, se depositaron 3 ml del patrón de Li de 5 ppm; después, se añadieron 0,5 ml de KOH al 10 % y, a continuación, 0,3 ml del indicador de torina al 0,20 %. El volumen se enrasó a 10 ml con acetona, acetonitrilo, etanol o agua.

Se agitaron todos los matraces para mezclar el contenido y se permitió la liberación de los gases que se formaron. A continuación, se transfirieron 3 ml de cada solución a una cubeta de cuarzo estándar de 3,5 ml equipada con una barra de agitación magnética y lista para el análisis.

Los blancos se prepararon de la misma manera que las soluciones patrón, pero usando 3 ml de agua DI en lugar del patrón de Li.

Se evaluó la linealidad de las curvas de calibración generadas utilizando los patrones de LiCl con diferentes sistemas de disolventes y torina al 0,2 % en puntos temporales de estabilidad específicos, como se describe en la sección de resultados.

El sistema UV-Vis 3500 Multicell controlado por el software Agilent Cary UV Workstation realizó la recogida de datos utilizando los parámetros indicados en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de recogida de datos mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell.

Parámetro	Valor
Intervalo de longitud de onda	325-700 nm
Tiempo promedio de la señal	0,1 s
Intervalo de datos	1 nm
Ancho de banda espectral	2 nm
Velocidad de agitación	500 rpm
Temperatura	25 °C
Control de temperatura	Bloque
Tiempo de parada	180 min
Tiempo de ciclo	1 min

Resultados y comentarios

Identificación del pico del complejo Li-torina

Para comprender mejor el complejo Li-torina y su pico característico de absorbancia, se efectuó un barrido de una solución de LiCl (en agua DI) con tres concentraciones diferentes (5, 10 y 1.000 ppm). Como se muestra en la Figura 2, no se observó ningún pico de absorbancia para el LiCl en el intervalo de 325 a 700 nm, independientemente de la concentración.

Este hallazgo resalta la necesidad de identificar un reactivo cromogénico adecuado que pueda unirse al Li y producir un pico de absorbancia a una longitud de onda específica.

La Figura 3 muestra el espectro del reactivo de torina (curva morada con una $\lambda_{\text{máx.}}$ a 450 nm) e ilustra cómo cambia el espectro en presencia de Li (curva roja). Al realizar la medición de la muestra de Li-torina después de 40 minutos (tiempo de estabilización del complejo), la $\lambda_{\text{máx.}}$ se desplazó a 460 nm y la absorbancia aumentó. Al sustraer el espectro de torina del espectro de Li-torina, apareció un pico específico a 480 nm, lo que indica la presencia de Li en la muestra (formación de un complejo Li-torina). Este pico se utilizó en todos los análisis posteriores.

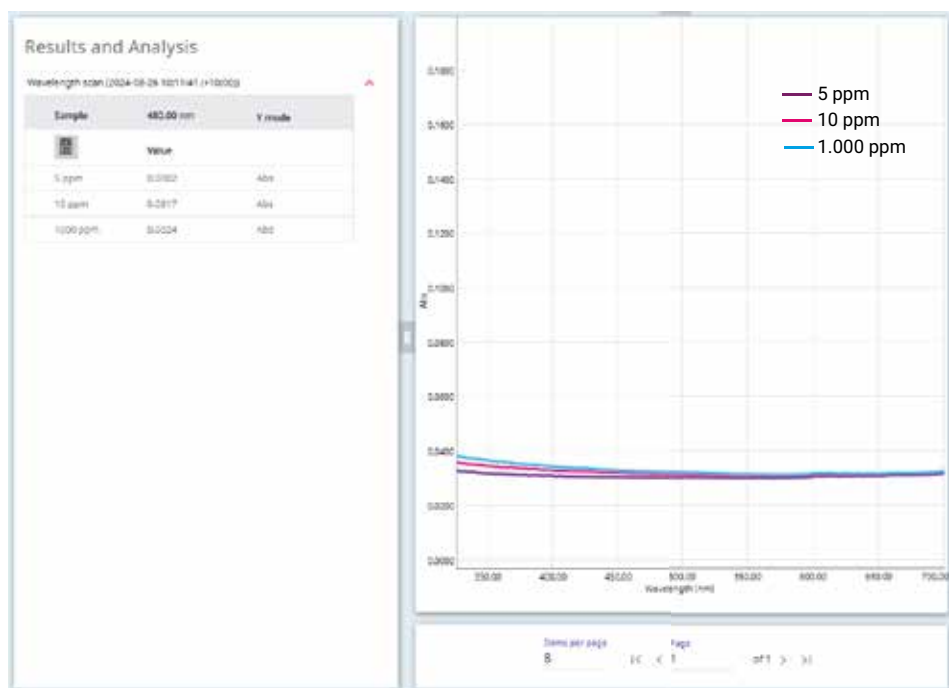


Figura 2. Espectros UV-Vis de la solución de LiCl en agua (5, 10 y 1.000 ppm) obtenidos con un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell. Se aplicó a las muestras una corrección de la línea base frente al aire.

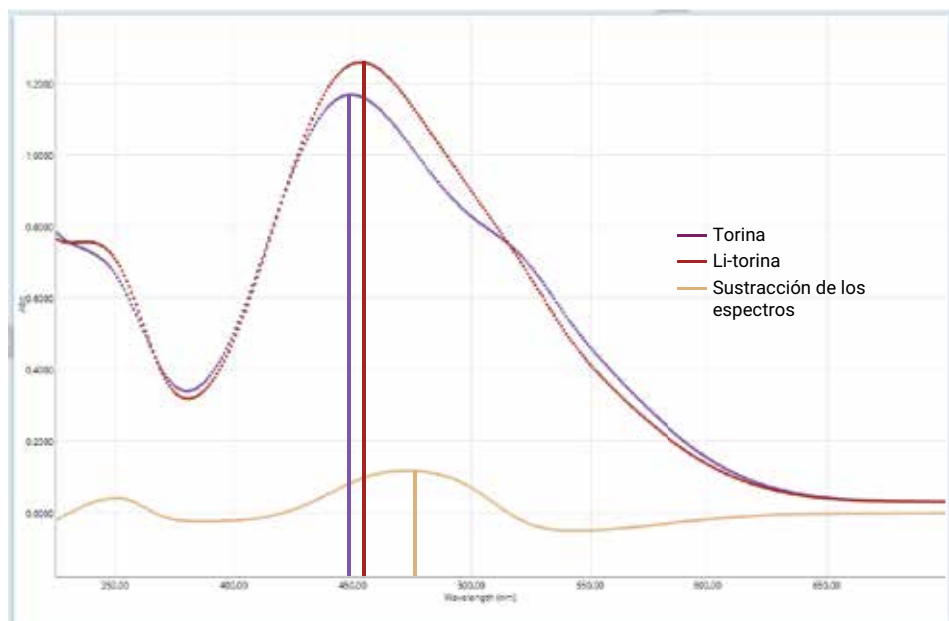


Figura 3. Espectros UV-Vis del reactivo de torina al 0,2 % (morado) y de la torina con 4 ppm de Li (rojo), y sustracción de los espectros de torina y torina-Li 4 ppm (amarillo) que revela un pico específico a 480 nm.

Impacto de la variación de las concentraciones del indicador de torina

Se prepararon cuatro muestras patrón de Li, cada una de ellas con una concentración de 5 ppm de Li, en un sistema agua-acetona con diversas concentraciones de torina, como se detalla en la sección “Experimento”.

La capacidad multizona del sistema Cary 3500 permitió la monitorización simultánea de las cuatro muestras y sus respectivos blancos a 480 nm con corrección instantánea del blanco. La lámpara de xenón pulsante del instrumento, que captura 250 puntos de datos por segundo, agiliza la recogida de datos, lo que permite estudiar de forma eficaz la cinética de las reacciones. Al realizar experimentos equivalentes de monitorización de cuatro muestras, el método multizona los completó en tres horas, frente a las 12 horas que se tardó con un espectrofotómetro UV-Vis de una sola cubeta.

Como se ilustra en la Figura 4, fue necesario usar una concentración de torina al 0,2 % para conseguir una respuesta de absorbancia adecuada y facilitar la formación del complejo metálico. La reacción se estabilizó a los 40 minutos. El uso de concentraciones más bajas de torina dio lugar a una reducción de la absorbancia a 480 nm, lo que pone de manifiesto la necesidad de utilizar un exceso del indicador para formar el complejo de forma eficaz y detectar el Li mediante espectroscopia UV-Vis.

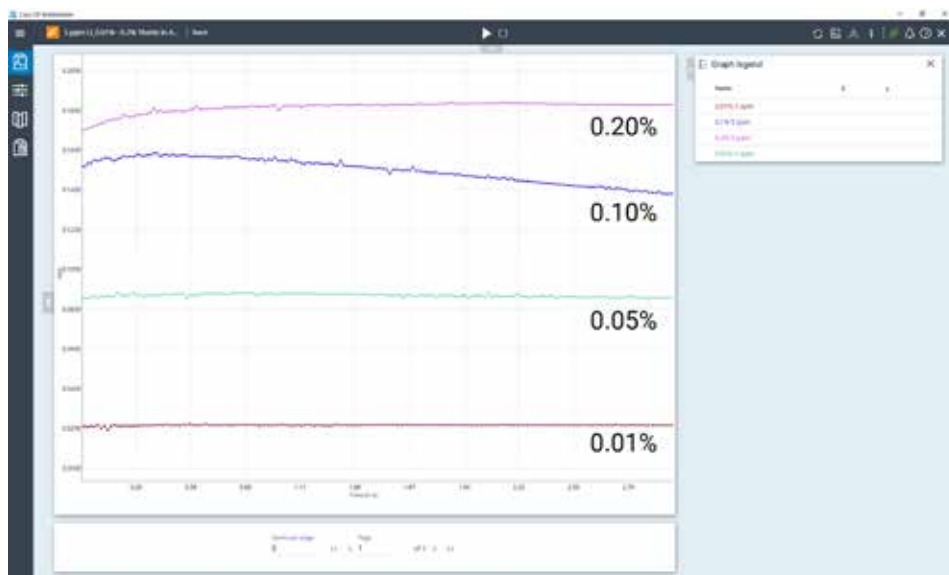


Figura 4. Cuatro patrones de Li de 5 ppm preparados en acetona con diversas concentraciones de torina (entre el 0,01 y el 0,2 %). La absorbancia a 480 nm se monitorizó de forma simultánea utilizando las capacidades multizona de un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell.

Efectos de distintos sistemas de disolventes

En este estudio se evaluó el uso de diferentes disolventes utilizando la capacidad de dividir el sistema Cary 3500 en cuatro zonas con control independiente, cada una con su propio blanco (referencia). Con esta configuración, el sistema permite la monitorización simultánea de la cinética de reacción de hasta cuatro muestras. Como se observa en la Figura 5A, las cuatro muestras se situaron en las posiciones 1, 3, 5 y 7, con cuatro haces de referencia correspondientes (en las posiciones 2, 4, 6 y 8) que proporcionaron una corrección instantánea de las medidas.

El sistema multizona permite el control independiente de la temperatura de cada zona; esto, junto con la función integrada de agitación de cubetas, garantiza la homogeneidad de la mezcla de reacción. La temperatura seleccionada en cada zona fue de 25 °C para garantizar una temperatura uniforme en las ocho cubetas y minimizar la evaporación. Tomando como referencia los resultados anteriores, la concentración de torina se mantuvo al 0,2 %, mientras que se varió el sistema de disolvente.

Como se muestra en la Figura 5B, en el caso del complejo Li-torina en acetona, la estabilidad de la reacción se alcanzó y mantuvo tras 40 minutos y la absorbancia máxima se midió a 480 nm (0,1825). Por el contrario, la reacción Li-torina alcanzó la estabilidad a los cinco minutos con una absorbancia de 0,1650 en acetonitrilo, pero comenzó a degradarse a los 90 minutos. Con etanol y agua (lecturas de absorbancia de 0,0940 y 0,0140, respectivamente), la reacción fluctuó y no llegó a estabilizarse tras tres horas de monitorización.

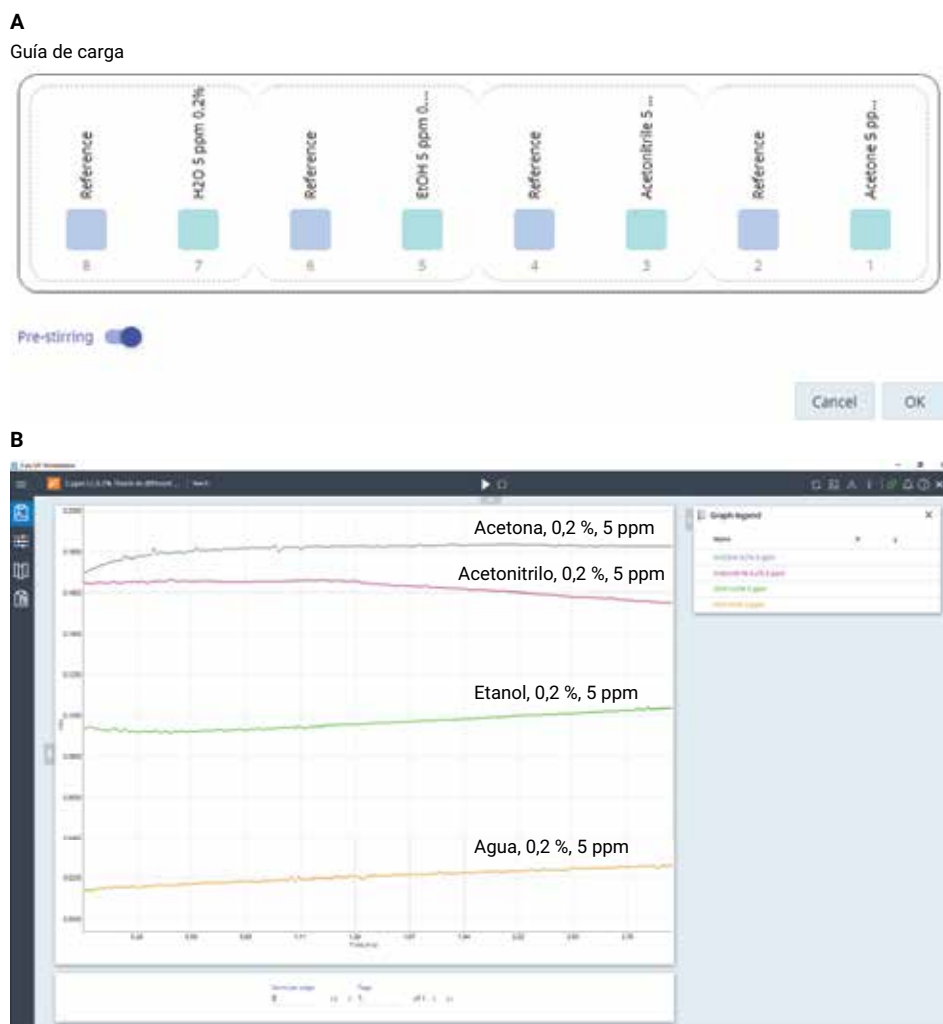


Figura 5. Absorbancia a 480 nm de patrones de Li de 5 ppm preparados en acetona, acetonitrilo, etanol y agua; se añadió torina al 0,2 % a cada patrón.

Linealidad con diferentes disolventes

La linealidad de los patrones de LiCl de 0,3125, 0,625, 1,25, 2,5 y 5 ppm con distintos sistemas de disolventes (acetona y acetonitrilo) con torina al 0,2 % se evaluó utilizando el software Cary UV Workstation (Figura 6). El sistema Cary 3500 permite la monitorización simultánea de la cinética de reacción de hasta siete muestras, con un único blanco que proporciona una corrección instantánea de las muestras situadas en las posiciones 1 a 7.

Sobre la base de los resultados de estabilidad obtenidos en la Figura 5, los valores de absorbancia registrados a los 40 minutos para la acetona y a los 5 minutos para el acetonitrilo se utilizaron para crear curvas de calibración para los complejos Li-torina. Las calibraciones se basaron en concentraciones de LiCl comprendidas entre 0,3215 y 5 ppm con torina al 0,2 %.

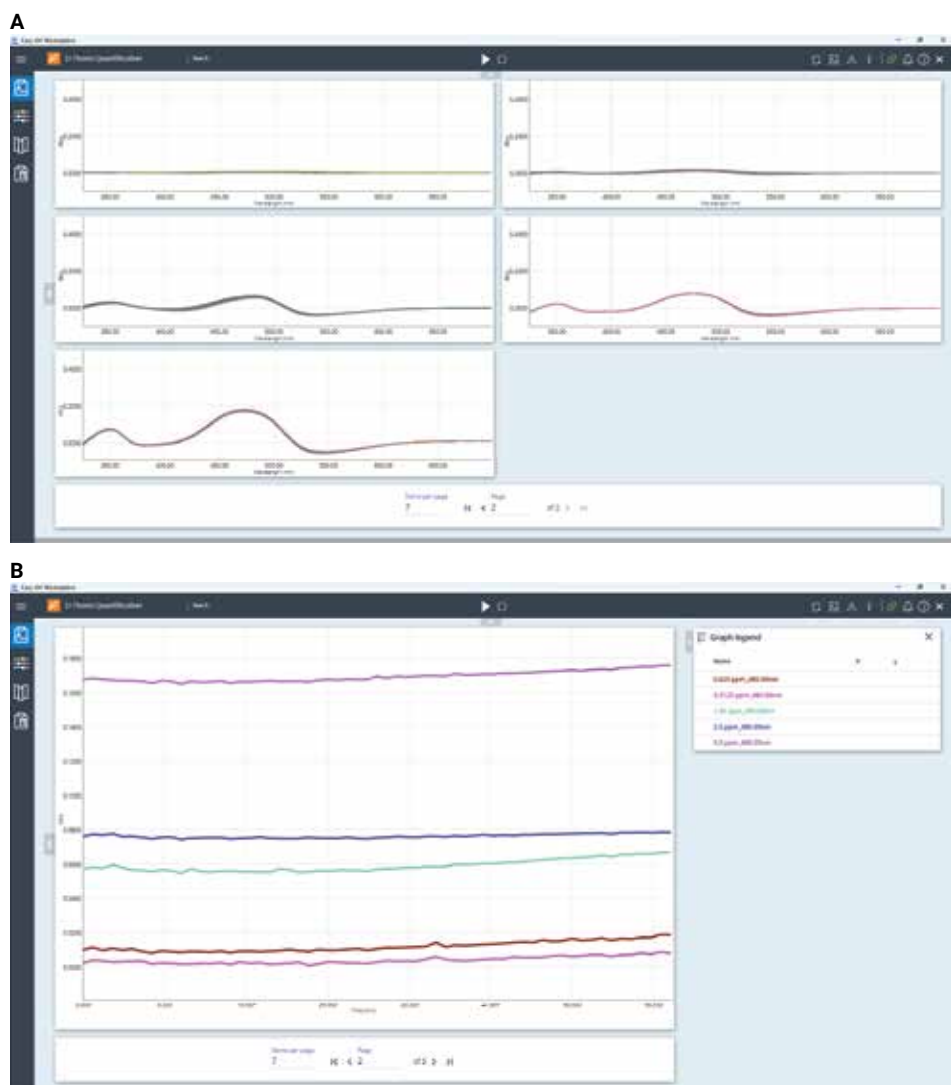


Figura 6. La cinética de cinco patrones de LiCl (preparados en acetonitrilo con torina al 0,2 %) se monitorizó durante 60 minutos: (A) barrido del intervalo de longitudes de onda; y (B) barrido de una sola longitud de onda a 480 nm. El sistema UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell permite monitorizar hasta siete muestras de forma simultánea.

Como se muestra en la Figura 7, ambas curvas de calibración presentaron una excelente linealidad, con un coeficiente de correlación de 0,9992 y 0,9990 para la acetona y el acetonitrilo, respectivamente.

Conclusión

Este estudio demostró la viabilidad del uso de la espectroscopia UV-Vis con un indicador de torina para la cuantificación del litio en diversas matrices de muestras. El método utilizó la formación de un complejo Li-torina, que presenta un pico específico de absorción a 480 nm, para permitir la detección del Li. La curva de calibración elaborada para concentraciones de Li comprendidas entre 0,3125 y 5 ppm mostró una excelente linealidad usando acetona y acetonitrilo como sistemas de disolventes, lo que confirma el potencial del método para cuantificar muestras que contienen Li.

El espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell con Agilent Cary UV Workstation permitió el estudio exhaustivo de la cinética de reacción, y ofrece ventajas como las siguientes:

- Capacidad “multizona” que agiliza la recogida de datos y permite realizar análisis más rápidos y eficaces en comparación con los instrumentos de una sola cubeta.
- Diseño experimental simplificado que permite identificar las condiciones y los tiempos óptimos de formación de complejos.
- Mayor velocidad de recogida de datos gracias a la lámpara de xenón pulsante, que captura 250 puntos de datos por segundo, lo que aumenta la productividad.
- Capacidad integrada de agitación de cubetas que garantiza unas condiciones de reacción uniformes.
- Mantenimiento de una temperatura estable en las ocho posiciones para celdas que se pueden agrupar hasta en cuatro zonas, lo que garantiza unos resultados uniformes.

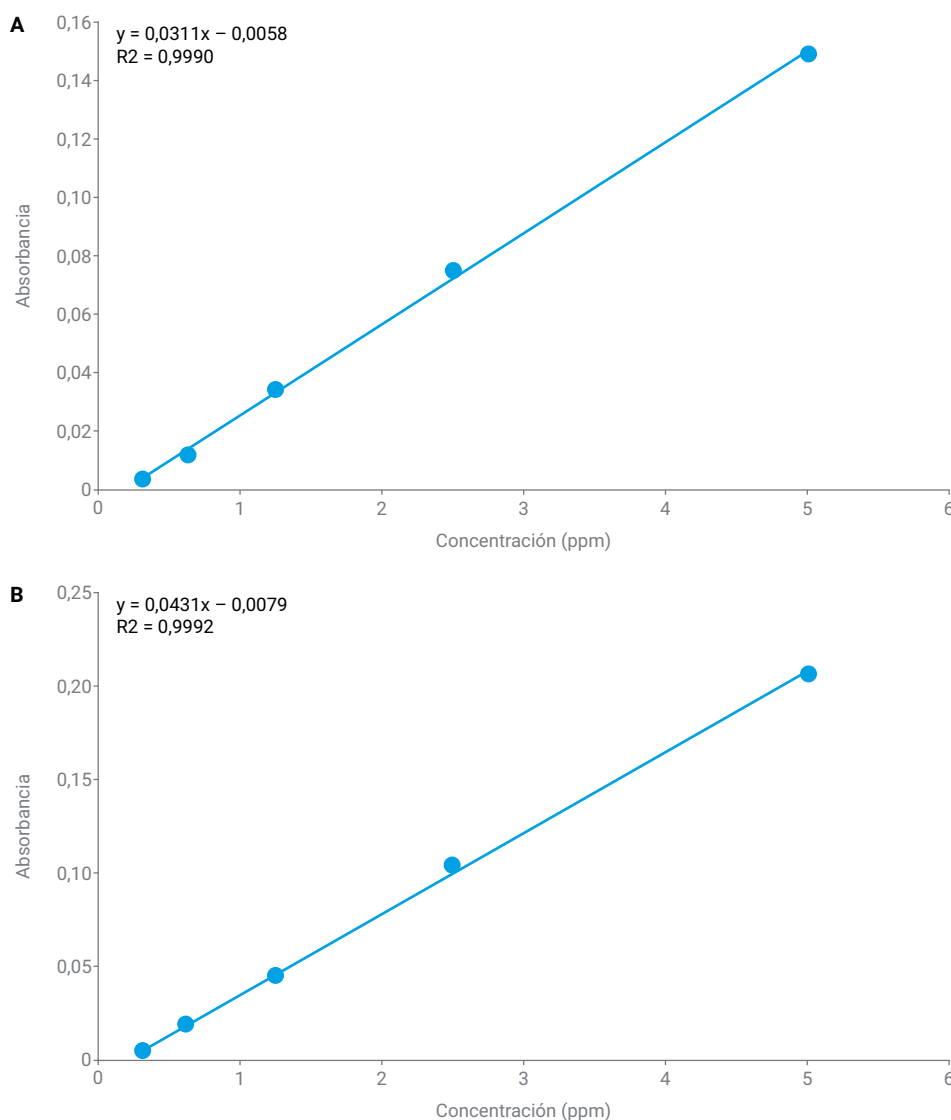


Figura 7. Curva de calibración del complejo Li-torina obtenida a partir de patrones de LiCl con un intervalo de concentración de 0,3125 a 5 ppm y torina al 0,2 % en: (A) acetona a los 40 minutos; y (B) acetonitrilo a los cinco minutos.

Referencias

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**.

Más información

- Espectrofotómetro UV-Vis Cary 3500 Multicell
- Software Cary UV Workstation
- Preguntas frecuentes sobre la espectroscopia y los espectrofotómetros UV-Vis

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-002320

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Impreso en EE. UU., 13 de noviembre de 2024
5994-7902ES