

Étude de la complexation du lithium avec le thorin par spectroscopie UV-visible

Points forts du spectrophotomètre UV-visible Agilent Cary 3500 Multizone pour analyser efficacement des cinétiques de formation de complexes métalliques.



Auteur

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Les batteries lithium-ion (BLI) jouent un rôle essentiel dans les secteurs en plein essor, tels que les secteurs des véhicules électriques, des systèmes de stockage de l'énergie et des dispositifs électroniques portables. La demande croissante en BLI nécessite de disposer de méthodes rentables permettant de quantifier précisément le lithium (Li) dans différentes matrices. Cette note d'application présente l'étude de la formation de complexes Li-thorin, dans différentes conditions, à l'aide d'un **spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicuves**. Les cinétiques ont été analysées dans différentes conditions expérimentales avec le spectrophotomètre, dont les caractéristiques techniques permettent de suivre des changements de coloration résultant de la liaison du lithium à un réactif chromogène. La fonctionnalité multizone du spectrophotomètre Cary 3500, la fonction intégrée d'agitation de cuve ainsi que le système de régulation de la température ont permis d'optimiser la collecte des données, de garantir l'homogénéité des résultats obtenus et d'identifier les conditions réactionnelles optimales.

Introduction

Le lithium est employé dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans la fabrication de BLI, de céramiques, de verre et de lubrifiants. La demande croissante en BLI comme sources d'alimentation des véhicules électriques et des dispositifs électroniques portables a nécessité de développer des méthodes analytiques fiables afin de mesurer précisément les concentrations en Li dans différentes matrices. Par exemple, sur les sites d'exploitation minière et de production industrielle, les concentrations en Li doivent être mesurées dans des échantillons prélevés en cours d'opération ainsi que dans des échantillons d'eaux usées avant leur traitement et élimination.

La technique de spectroscopie UV-Visible est couramment utilisée en chimie analytique en raison de sa simplicité d'utilisation, de

son excellent rapport coût-efficacité et de la rapidité des analyses effectuées. La technique permet notamment de détecter et de quantifier des éléments tels que le Li, le cobalt (Co), le nickel (Ni), et autres, en étudiant leur complexation avec des réactifs chromogènes.¹⁻⁴

Thomason a décrit une méthode de spectroscopie UV-Vis permettant de doser le lithium en utilisant le thorin comme agent chromogène dans une solution d'hydroxide de potassium (KOH).¹ La formation de complexes lithium-thorin entraîne un changement de coloration qu'il est possible de quantifier en spectroscopie UV-Vis. Cependant, des problèmes d'interférence et de stabilité des complexes Li-thorin sont susceptibles d'entraîner des incohérences de résultats. Par conséquent, il est important d'étudier les cinétiques de réaction dans différentes conditions afin d'identifier tout facteur ayant une influence

sur la formation de ces complexes, et d'assurer la précision des dosages de Li.

Cette étude démontre les avantages du spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves (Figure 1) pour le suivi de la formation de complexes Li-thorin dans différentes conditions.

La capacité du spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves à analyser plusieurs échantillons simultanément permet de bénéficier d'une grande efficacité analytique tout en maintenant des conditions expérimentales constantes. Équipé de huit emplacements de cuve, le spectrophotomètre Cary 3500 permet d'effectuer des analyses d'échantillons dans une seule zone (huit cuves), dans deux zones (quatre cuves par zone) ou dans quatre zones (deux cuves par zone). Chaque zone dispose de son propre canal de référence.



Figure 1. Spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicuves équipé d'un module Multizone avec contrôle de la température.

Méthode expérimentale

Réactifs et matériel

- **Eau désionisée** : de l'eau désionisée a été fraîchement préparée à l'aide d'un système Milli-Q Integral (Millipak, Merck-Millipore, Billerica, MA, États-Unis) équipé d'une cartouche avec une membrane de 0,22 µm.
- **Solution mère de chlorure de lithium (LiCl) à 1 000 ppm** : 142,54 mg de chlorure de lithium monohydraté ont été introduits dans une fiole jaugée de 100 mL, dissous dans 50 mL d'eau désionisée, et dilués à nouveau dans de l'eau désionisée pour obtenir un volume de 100 mL.
- **Étalons de LiCl** : Une solution à 10 ppm a été obtenue en diluant dans une fiole jaugée de 100 mL un volume de 1 mL de solution mère à 1 000 mg/L dans de l'eau désionisée. Des dilutions en série ont ensuite été réalisées pour obtenir des solutions de 10 mL à 0,3125, 0,625, 1,25, 2,5 et 5 ppm.
- **Solution de KOH à 10 %** : 10 g de KOH ont été dissous dans 50 mL d'eau désionisée dans une fiole jaugée de 100 mL, et le volume a été ajusté avec de l'eau désionisée.
- **Indicateur chromogène (thorin à 0,2 %)** : 200 mg de thorin (sel de sodium de l'acide 1-(2-arsonophénylazo)-2-hydroxy-3,6-naphtalène-disulfonique), un indicateur chromogène (Merck, référence produit : 1082940005), ont été dissous dans une fiole jaugée de 100 mL. La solution de thorin à 0,2 % a ensuite été diluée dans de l'eau désionisée pour obtenir des solutions à 0,01 %, 0,05 % et 0,10 %.

Expériences

Dans une étude publiée précédemment, Thomason a décrit une méthode de spectrophotométrie permettant de doser le lithium en utilisant l'indicateur thorin à 0,2 % comme agent chromogène en milieu alcalin (KOH à 10 %) dans un solvant composé d'un mélange eau (30 %)-acétone (70 %).¹ La présente étude portait sur l'évaluation de deux critères majeurs de la méthode publiée précédemment afin d'optimiser les conditions de formation des complexes Li-thorin :

- **Effets de variation de concentration de l'indicateur thorin** : Dans une fiole jaugée de 10 mL ont été ajoutés 3 mL d'étalon de lithium à 5 ppm puis 0,5 mL de KOH à 10 % et 0,3 mL de thorin à l'une des concentrations suivantes : 0,01 %, 0,05 %, 0,10 % ou 0,20 %. Le volume a ensuite été ajusté à 10 mL avec de l'acétone.
- **Effets de l'utilisation de différents solvants** : Dans une fiole jaugée de 10 mL ont été ajoutés 3 mL d'étalon de lithium à 5 ppm puis 0,5 mL de KOH à 10 % et 0,3 mL de l'indicateur thorin à 0,20 %. Le volume a ensuite été ajusté à 10 mL avec de l'acétone, de l'acétonitrile, de l'éthanol ou de l'eau.

Toutes les fioles ont été agitées pour assurer un bon mélange des réactifs, et les gaz éventuellement produits ont été éliminés. Ensuite, 3 mL de chaque solution ont été ajoutés dans une cuve en quartz standard de 3,5 mL avec un agitateur magnétique. Les échantillons étaient alors prêts à être analysés.

Les blancs ont été préparés selon le même protocole que les solutions étalons, mais en utilisant 3 mL d'eau désionisée à la place de l'étalon de lithium.

La linéarité des courbes d'étalonnage obtenues avec les étalons de chlorure de lithium, 0,2 % de thorin et différents solvants a été mesurée à des instants spécifiques, comme décrit dans la section Résultats.

La collecte des données par le spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicell, piloté par le logiciel de la station de travail Agilent Cary UV Workstation, a été effectuée selon les paramètres présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres de collecte des données avec le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell

Paramètre	Valeur
Gamme de longueurs d'onde	325 à 700 nm
Durée d'intégration du signal	0,1 s
Intervalle de données	1 nm
Bande passante spectrale	2 nm
Vitesse d'agitation	500 tr/min
Température	25 °C
Régulation de la température	Bloc
Fin d'analyse	180 min
Temps de cycle	1 min

Résultats et discussion

Identification du pic de formation de complexes Li-thorin

Afin de mieux comprendre la complexation du lithium avec le thorin, et d'identifier son pic d'absorbance caractéristique, une solution de LiCl (dans de l'eau désionisée) a été analysée à trois concentrations différentes (5, 10 et 1 000 ppm). La Figure 2 montre qu'aucun pic d'absorbance n'a été observé pour la solution de LiCl dans la gamme de 325 à 700 nm, quelle que soit sa concentration.

Ce résultat souligne l'importance de trouver un réactif chromogène approprié capable de se lier au lithium et de produire un pic d'absorbance à une longueur d'onde spécifique.

La Figure 3 montre notamment le spectre d'absorbance du thorin (courbe violette, avec un λ_{max} à 450 nm) et confirme que son spectre est modifié en présence de Li (courbe rouge). La mesure de l'échantillon de Li-thorin au bout de 40 minutes (durée de stabilisation du complexe) montre un décalage de la λ_{max} à 460 nm et une augmentation de l'absorbance. La soustraction du spectre du thorin de celui du complexe Li-thorin fait apparaître un pic caractéristique à 480 nm, indiquant la présence de lithium dans l'échantillon (formation de complexe Li-thorin). Ce pic a été utilisé pour l'ensemble des analyses qui ont suivi.

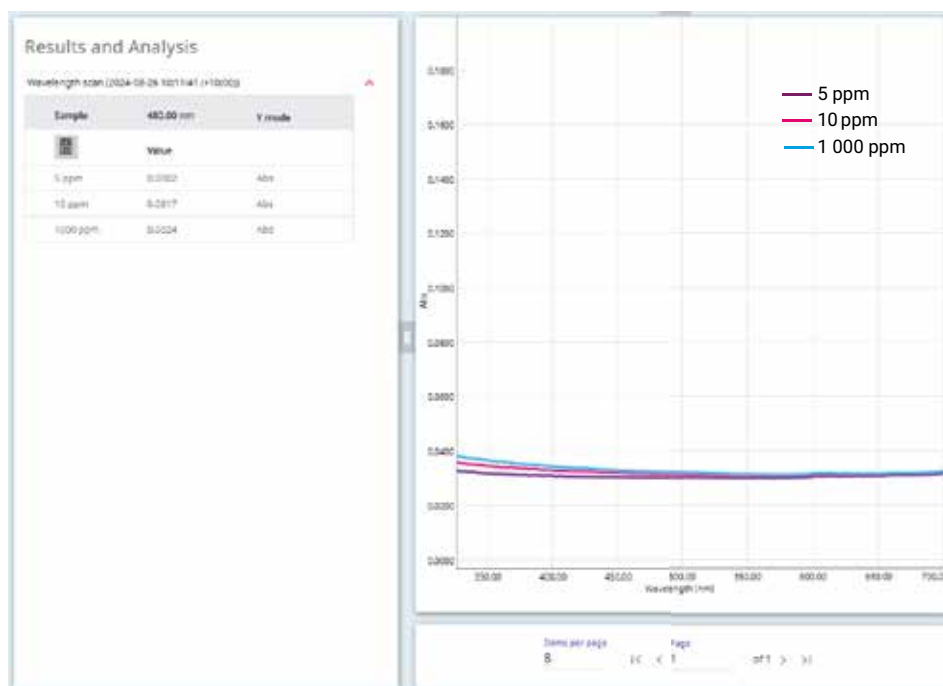


Figure 2. Spectres UV-Vis d'une solution de LiCl dans de l'eau (5, 10 et 1 000 ppm) obtenus avec le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicuves. Une correction de la ligne de base en fonction de l'air a été appliquée aux échantillons.

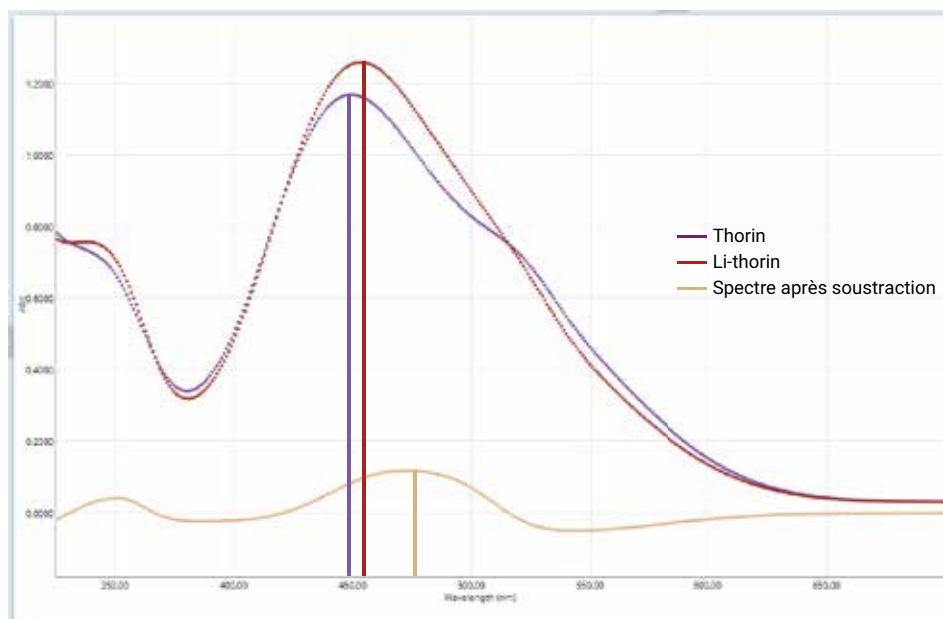


Figure 3. Spectres UV-Vis du réactif thorin à 0,2 % (violet), du thorin + Li à 4 ppm (rouge) et spectre obtenu après soustraction des spectres du thorin et du thorin + Li à 4 ppm (jaune), révélant un pic caractéristique à 480 nm.

Effets de variation de concentration de l'indicateur thorin

Quatre échantillons d'étalons de Li, chacun à une concentration de 5 ppm de Li, ont été préparés dans un solvant composé d'un mélange eau-acétone avec différentes concentrations de thorin, comme détaillé dans la section Expériences.

La fonctionnalité d'analyse multizone du spectrophotomètre Cary 3500 permet d'étudier simultanément les quatre échantillons et leurs blancs respectifs à 480 nm, avec correction instantanée du blanc. La lampe flash au xénon de l'appareil, qui permet d'acquérir 250 points de données par seconde, facilite la collecte des données et permet d'étudier efficacement la cinétique de la réaction. Le suivi des cinétiques des quatre échantillons a duré trois heures avec la méthode multizone, contre 12 heures avec un spectrophotomètre UV-Visible simple cuve.

Comme illustré sur la Figure 4, une concentration en thorin de 0,2 % était nécessaire pour obtenir un bon niveau d'absorbance et faciliter la formation des complexes métalliques. La réaction de complexation se stabilisait au bout de 40 minutes. Des concentrations en thorin plus faibles résultaient en une plus faible absorbance à 480 nm, soulignant l'importance d'utiliser un excès d'indicateur pour une complexation efficace et une bonne détection du Li en spectroscopie UV-Visible.

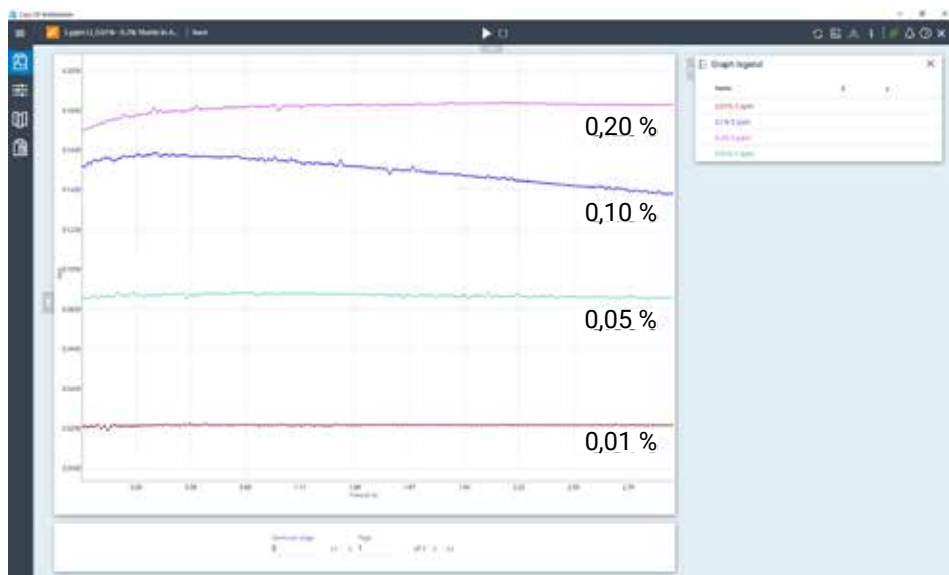


Figure 4. Quatre solutions étalons de Li à 5 ppm préparées dans de l'acétone avec différentes concentrations de thorin (de 0,01 à 0,2 %). L'absorbance à 480 nm a été mesurée simultanément grâce à la fonctionnalité multizone du spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicuves.

Effets de l'utilisation de différents solvants

L'utilisation de différents solvants a été étudiée en utilisant la fonctionnalité du système Cary 3500 de pouvoir diviser les analyses en quatre zones distinctes contrôlées, chacune avec son propre blanc (référence). Avec cette configuration, le système permet de suivre simultanément les cinétiques de réaction de un à quatre échantillons. Comme illustré sur la Figure 5A, les quatre échantillons se trouvaient en position 1, 3, 5 et 7 avec quatre faisceaux de référence correspondants (en positions 2, 4, 6 et 8), permettant d'effectuer une correction instantanée des mesures.

Le système multizone permet de contrôler indépendamment la température de chacune des zones, ce qui garantit, en plus de l'agitateur intégré à chaque cuve, une bonne homogénéité des mélanges réactionnels. La température de chaque zone a été réglée à 25 °C afin d'assurer une température constante dans l'ensemble des huit cuves et de limiter le phénomène d'évaporation. D'après les résultats précédents, la concentration en thorin a été maintenue à 0,2 % lors des analyses avec différents mélanges de solvants.

Comme illustré sur la Figure 5B, dans le cas des complexes Li-thorin formés dans l'acétone, la stabilité réactionnelle a été obtenue au bout de 40 minutes, avec un pic d'absorbance mesuré à 480 nm (0,1825). Au contraire, la stabilité réactionnelle de formation des complexes dans l'acétonitrile a été obtenue au bout de cinq minutes, avec un pic d'absorbance de 0,1650, mais une dégradation a été observée au-delà de 90 minutes. Avec un solvant composé d'éthanol et d'eau (valeurs d'absorbance respectives de 0,0940 et de 0,0140), la complexation s'est avérée fluctuante et n'était pas stabilisée après trois heures de suivi.

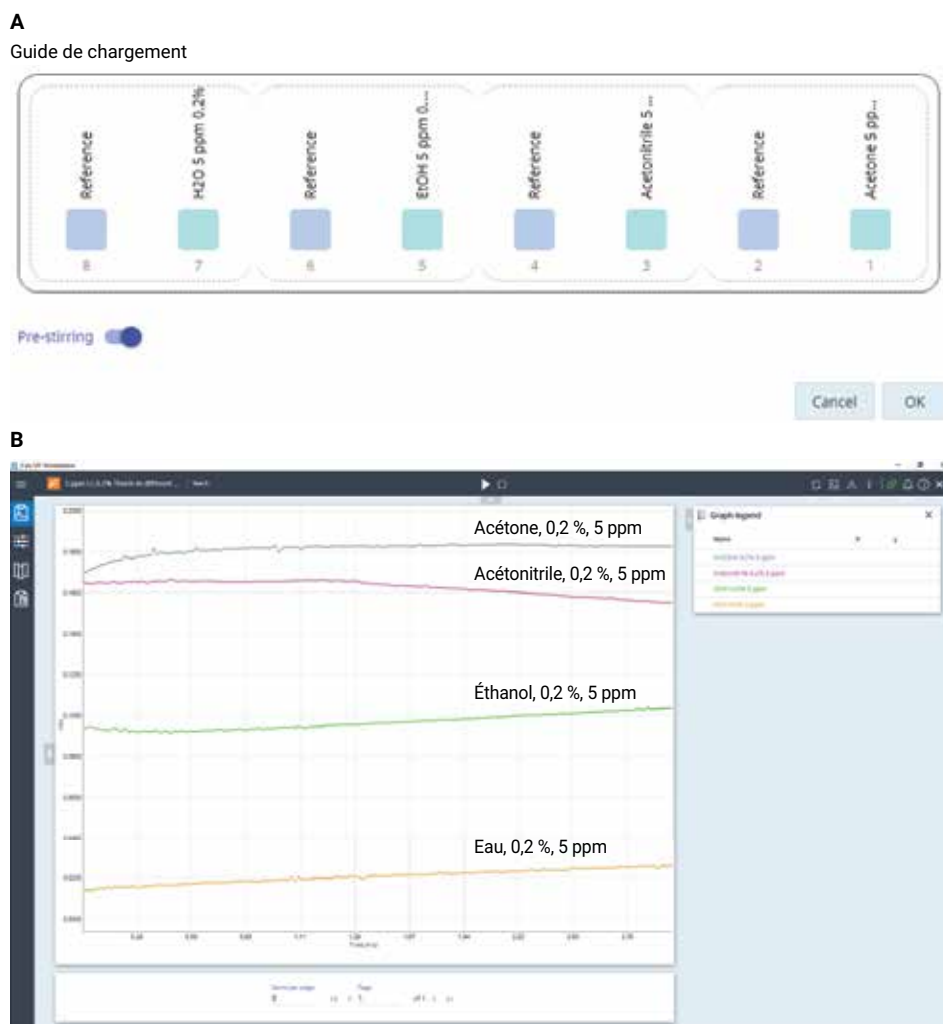


Figure 5. Absorbance à 480 nm d'étalons de Li à 5 ppm préparés dans de l'acétone, de l'acétonitrile, de l'éthanol et de l'eau, avec 0,2 % de thorin dans chaque étalon.

Linéarité en présence de différents solvants

La linéarité des courbes étalons de LiCl à 0,3125, 0,625, 1,25, 2,5, et 5 ppm dans l'acétone et l'acétonitrile avec 0,2 % de thorin a été évaluée avec la station de travail Cary UV Workstation (Figure 6). Le système Cary 3500 permet de suivre plusieurs cinétiques de réaction pour 1 à 7 échantillons simultanément, avec un blanc commun permettant d'effectuer une correction instantanée des échantillons en positions 1 à 7.

En fonction des résultats de stabilité obtenus sur la Figure 5, les valeurs d'absorbance mesurées à 40 minutes dans l'acétone, et à 5 minutes dans l'acétonitrile ont été utilisées pour tracer des courbes d'étalonnage pour les complexes Li-thorin. Les étalonnages ont été effectués avec des concentrations de LiCl comprises entre 0,3215 et 5 ppm en présence de 0,2 % de thorin.

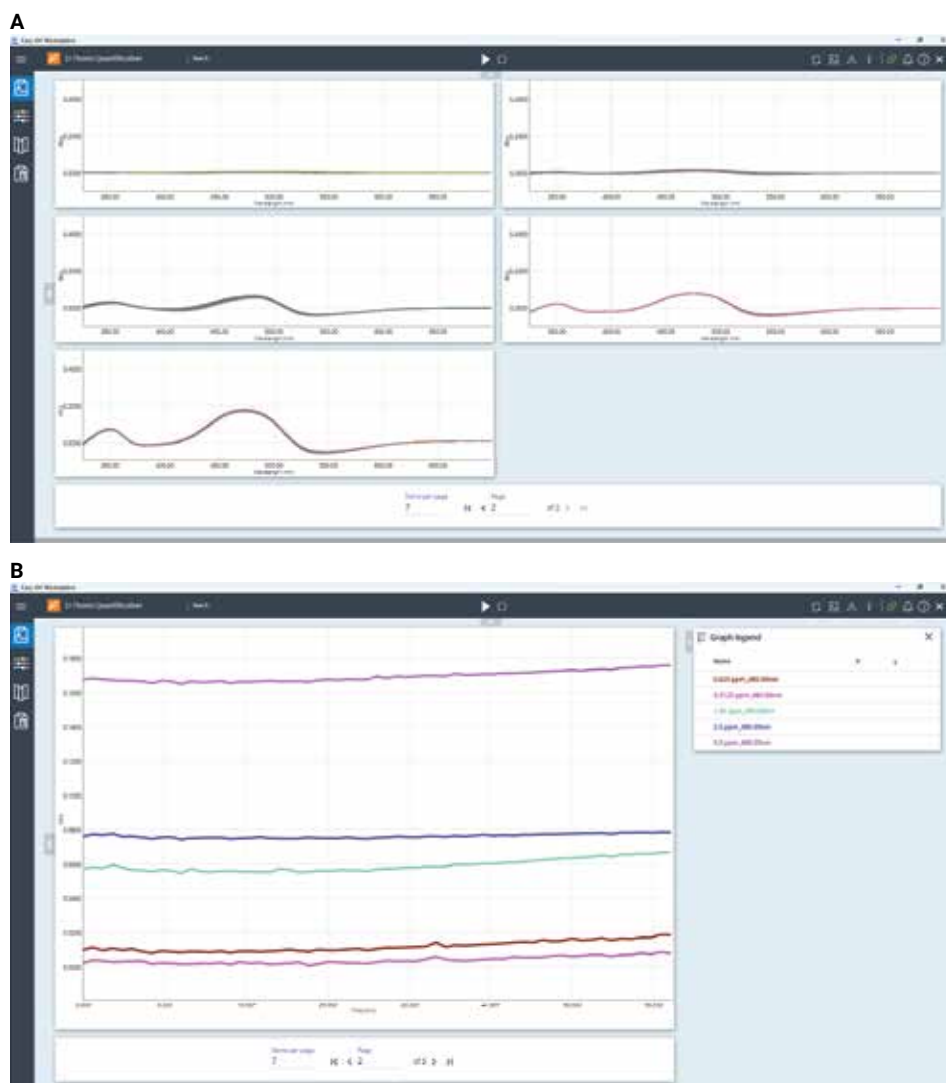


Figure 6. La cinétique de réaction de cinq étalons LiCl (préparés dans de l'acétonitrile avec 0,2 % de thorin) a été analysée pendant 60 minutes : (A) mesures réalisées dans la gamme de longueurs d'onde, et (B) mesures réalisées à une longueur d'onde unique de 480 nm. Le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicuves permet d'analyser jusqu'à sept échantillons simultanément.

La Figure 7 montre que les deux courbes d'étalonnage présentent une excellente linéarité, avec des coefficients de corrélation respectifs pour l'acétone et l'acétonitrile de 0,9992 et 0,9990.

Conclusion

La présente étude démontre la faisabilité d'une quantification de lithium dans différentes matrices d'échantillons à l'aide de la spectroscopie UV-Visible, avec un indicateur thorin. La méthode est fondée sur la formation de complexes Li-thorin, qui présentent un pic d'absorbance caractéristique à 480 nm, permettant la détection du lithium. Les courbes d'étalonnage obtenues avec des solvants contenant de l'acétone et de l'acétonitrile, avec des concentrations en Li comprises entre 0,3125 et 5 ppm ont présenté une excellente linéarité, ce qui confirme le potentiel de la méthode pour quantifier le lithium contenu dans les échantillons.

Le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicuves, associé à la station de travail Agilent Cary UV Workstation, a permis d'effectuer une analyse rigoureuse de la cinétique de réaction, et a notamment présenté les avantages suivants :

- La fonctionnalité « multizone » a permis de simplifier la collecte des données, avec des mesures plus rapides et plus efficaces qu'avec des systèmes à cuve unique
- Un protocole expérimental simplifié a permis d'identifier les conditions et durées optimales d'étude de la formation des complexes
- La lampe flash au xénon de l'appareil, qui permet d'acquérir 250 points de données par seconde, permet d'augmenter la vitesse de collecte des données, et donc la cadence des mesures
- La présence d'agitateur aimantés intégrés aux cuves permet d'assurer l'homogénéité des conditions réactionnelles
- La fonctionnalité permettant de maintenir une température constante à chacune des positions de cuve, réparties en quatre zones, assure l'homogénéité des résultats.

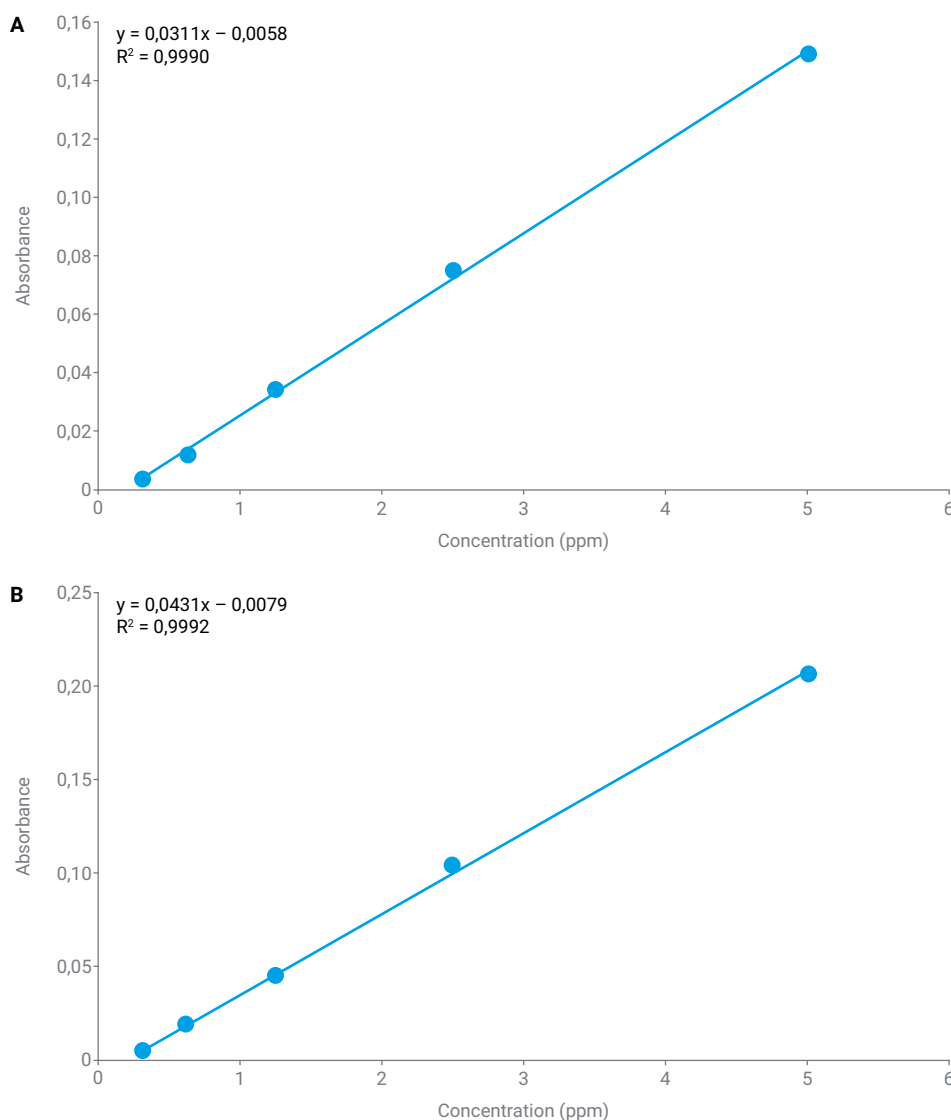


Figure 7. Courbes d'étalonnage de complexes Li-thorin à partir d'une gamme de concentrations d'étalons LiCl comprise entre 0,3125 et 5 ppm en présence de 0,2 % de thorin (A) dans de l'acétone à 40 minutes et (B) dans de l'acétonitrile à 5 minutes.

Références

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**

Informations complémentaires (en anglais)

- Spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves
- Logiciel de la station de travail Cary UV Workstation
- FAQ Spectroscopie et Spectrophotomètre UV-Vis

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-002320

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Imprimé aux États-Unis, le 13 novembre 2024
5994-7902FR