

Esplorazione della formazione del complesso litio-thorin tramite spettroscopia UV-Vis

Vantaggi del sistema UV-Vis multizona Agilent Cary 3500 per l'efficienza degli studi di cinetica di complessi metallici



Autore

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

Le batterie agli ioni di litio (LIB) giocano un ruolo fondamentale in vari settori in crescita, per esempio quelli dei veicoli elettrici, dei sistemi di accumulo di energia e dei dispositivi elettronici portatili. La crescente domanda di LIB impone la necessità di metodi economicamente convenienti per quantificare in maniera accurata il litio (Li) in varie matrici. La presente nota applicativa prende in esame la formazione di complessi Li-thorin in varie condizioni impiegando uno **spettrofotometro UV-Vis multicella Agilent Cary 3500**. Sono state esaminate varie condizioni sperimentali sfruttando la capacità della tecnica di monitorare le variazioni di colore risultanti dal legame tra il Li e un reagente cromogeno. La funzionalità multizona, l'agitazione integrata in cuvetta e il controllo della temperatura del sistema Cary 3500 hanno semplificato la raccolta dati, permesso l'identificazione delle condizioni di reazione ottimali e prodotto risultati coerenti.

Introduzione

Il Li è impiegato in molti settori, in particolare nella produzione di LIB, materiali ceramici, vetro e lubrificanti. La crescente domanda di LIB per alimentare veicoli elettrici e dispositivi elettronici portatili ha richiesto lo sviluppo di metodi analitici affidabili per la misura accurata delle concentrazioni di Li in varie matrici. A titolo di esempio, presso i siti di estrazione mineraria e produzione è necessario monitorare i livelli di Li nei campioni di acque reflue e industriali prima del loro trattamento e scarico.

La spettroscopia UV-Vis è ampiamente impiegata in chimica analitica in considerazione della sua semplicità, convenienza economica e rapidità di analisi. Questa tecnica consente la

rivelazione e quantificazione di elementi come Li, cobalto (Co), nickel (I) e altri ancora mediante la formazione di complessi con reagenti cromogeni.¹⁻⁴

Thomason ha descritto un metodo spettrofotometrico UV-Vis per la determinazione del Li utilizzando il Li come agente cromogeno in una soluzione di idrossido di potassio (KOH).¹ Il thorin veniva utilizzato per formare un complesso con il Li in quanto produce una variazione di colore che può essere analizzata in termini quantitativi mediante la spettroscopia UV-Vis. Le interferenze e la stabilità del complesso Li-thorin possono tuttavia dar luogo a incongruenze nei risultati. Pertanto, è importante monitorare le cinetiche di reazione in condizioni variabili per comprendere quali fattori possono influenzare la formazione

del complesso e garantire l'accuratezza della quantificazione del Li.

Il presente studio dimostra i vantaggi dello spettrofotometro UV-Vis multicella Cary 3500 (Figura 1) per monitorare la formazione di complessi Li-thorin in varie condizioni.

La capacità dello strumento UV-Vis multicella Cary 3500 di misurare più campioni simultaneamente rende le misure spettrofotometriche altamente efficienti, preservando al tempo stesso l'uniformità delle condizioni di misura. Grazie alle otto posizioni disponibili per le celle, il sistema Cary 3500 è in grado di analizzare i campioni in una singola zona (otto cuvette), due zone (quattro cuvette per zona) o quattro zone (due cuvette per zona). Ogni zona possiede il proprio canale di riferimento.



Figura 1. Lo spettrofotometro UV-Vis multicella Agilent Cary 3500 dotato di modulo multizona a temperatura controllata.

Condizioni sperimentali

Reagenti e materiali

- **Acqua deionizzata (DI):** acqua deionizzata fresca è stata ottenuta con un sistema Milli-Q Integral (Millipak, Merck-Millipore, Billerica, MA, USA) dotato di cartuccia con membrana da 0,22 µm al punto d'uso.
- **Soluzione stock di cloruro di litio (LiCl 1.000 ppm):** 142,54 mg di cloruro di litio monoidrato sono stati trasferiti in un matraccio tarato da 100 mL, disciolti in 50 mL di acqua deionizzata e diluiti fino a 100 mL con acqua deionizzata.
- **Standard di LiCl:** 1 mL di una soluzione stock a 1.000 mg/L è stato diluito in un matraccio tarato da 100 mL con acqua deionizzata per ottenere una soluzione a 10 ppm. Sono state quindi eseguite diluizioni seriali per ottenere soluzioni da 10 mL alle concentrazioni di 0,3125; 0,625; 1,25; 2,5 e 5 ppm.
- **Soluzione di KOH 10%:** 10 g di KOH sono stati disciolti in 50 mL di acqua deionizzata in un matraccio tarato da 100 mL e portati a volume con acqua deionizzata.
- **Indicatore thorin 0,2%:** 200 mg di indicatore thorin (thorin, sale sodico dell'acido 1-(2-arsonofenilazo)-2-idrossi-3,6-naftalen-disolfonico, sale sodico dell'acido 2-(2-idrossi-3,6-disolfo-1-naftilazo)-benzen-arsonico (Merck, codice prodotto 1082940005)) sono stati disciolti in un matraccio tarato da 100 mL. La soluzione di thorin 0,2% è stata ulteriormente diluita fino alle concentrazioni di 0,01, 0,05 e 0,10% con acqua deionizzata.

Esperimenti

In un precedente studio, Thomason ha descritto un metodo spettrofotometrico per la determinazione del Li utilizzando l'indicatore thorin 0,2% come agente cromogeno in un mezzo alcalino (KOH 10%) in una miscela di solventi costituita al 30% da acqua e al 70% da acetone.¹ Il presente studio si è concentrato sulla valutazione di due aspetti chiave del metodo pubblicato per ottimizzare ulteriormente le condizioni di formazione di complessi Li-thorin:

- **L'impatto della variazione della concentrazione dell'indicatore thorin:** in un matraccio tarato da 10 mL sono stati versati dapprima 3 mL di uno standard di Li 5 ppm, quindi 0,5 mL di KOH 10% e infine 0,3 mL dell'indicatore thorin a una concentrazione di 0,01; 0,05; 0,10 o 0,20%. Il volume è stato quindi portato a 10 mL con acetone.
- **Gli effetti di diversi sistemi di solventi:** in un matraccio tarato da 10 mL sono stati versati dapprima 3 mL dello standard di Li 5 ppm, quindi 0,5 mL di KOH 10% e infine 0,3 mL di indicatore thorin 0,20%. Il volume è stato quindi portato a 10 mL con acetone, acetonitrile, etanolo o acqua.

Ogni matraccio è stato agitato per miscelare il contenuto e gli eventuali gas prodotti sono stati lasciati sfuggire. Successivamente 3 mL di ogni soluzione sono stati trasferiti in una cuvetta in quarzo standard da 3,5 mL dotata di barretta di agitazione magnetica in vista dell'analisi.

I bianchi sono stati preparati allo stesso modo delle soluzioni standard ma con 3 mL di acqua deionizzata invece dello standard di Li.

La linearità delle curve di calibrazione ottenute utilizzando gli standard di LiCl con diversi sistemi di solventi e thorin 0,2% è stata valutata in corrispondenza di specifici punti temporali di stabilità, come descritto nella sezione relativa ai risultati.

Il sistema UV-Vis multicella 3500 comandato dal software Agilent Cary UV Workstation ha eseguito la raccolta dati usando i parametri elencati nella Tabella 1.

Tabella 1. Parametri di raccolta dati con uno spettrofotometro UV-Vis multicella Agilent Cary 3500.

Parametro	Valore
Intervallo di lunghezze d'onda	Da 325 a 700 nm
Tempo per la media del segnale	0,1 s
Intervallo dati	1 nm
Larghezza di banda spettrale	2 nm
Velocità di agitazione	500 giri/min
temperatura	25 °C
Controllo della temperatura	Blocco
Tempo finale	180 min
Durata del ciclo	1 min

Risultati e discussione

Identificazione del picco del complesso Li-thorin

Per comprendere meglio il complesso Li-thorin e il relativo picco di assorbanza caratteristico è stata eseguita la scansione di una soluzione di LiCl (in acqua deionizzata) a tre diverse concentrazioni (5, 10 e 1.000 ppm). Come mostrato nella Figura 2, non è stato osservato alcun picco di assorbanza per il LiCl nell'intervallo compreso tra 325 e 700 nm, indipendentemente dalla concentrazione.

Questo risultato evidenzia la necessità di individuare un opportuno reagente cromogeno capace di legarsi al Li e generare un picco di assorbanza a una specifica lunghezza d'onda.

La Figura 3 mostra lo spettro del reagente thorin (traccia viola con $\lambda_{\max}$ a 450 nm) e illustra come lo spettro si modifica in presenza di Li (traccia rossa). Quando la misurazione sul campione di Li-thorin viene eseguita dopo 40 minuti (tempo necessario per la stabilizzazione del complesso), il valore $\lambda_{\max}$ si è spostato a 460 nm e l'assorbanza è aumentata. Sottraendo lo spettro del thorin da quello del Li-thorin si ottiene un picco ben distinto a 480 nm, a indicare la presenza del Li nel campione (formazione di un complesso Li-thorin). Tale picco è stato utilizzato in tutte le successive analisi.

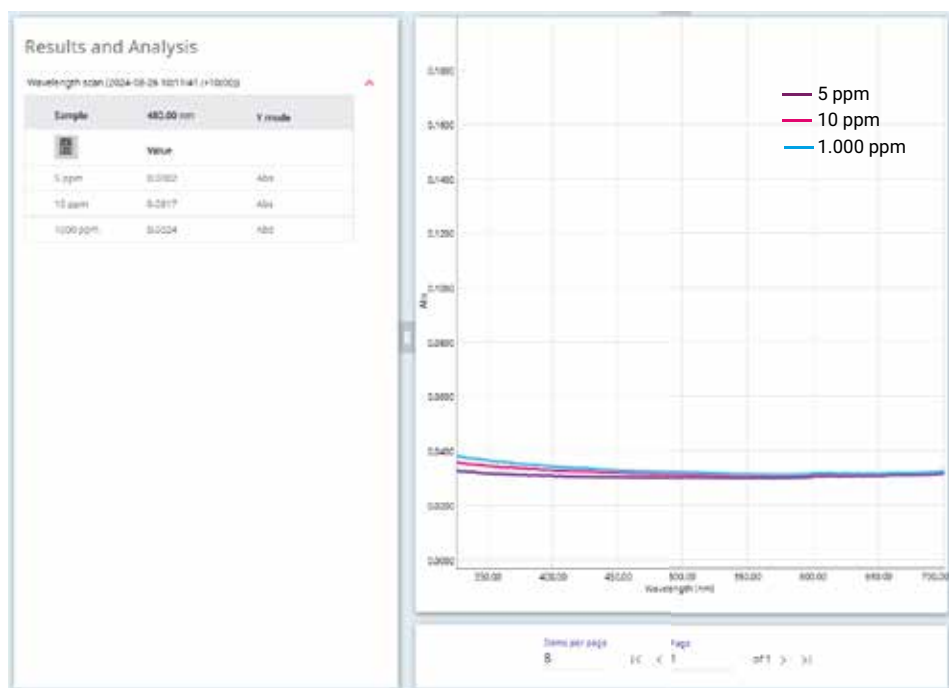


Figura 2. Spettri UV-Vis di soluzioni di LiCl in acqua (5, 10 e 1.000 ppm) misurati con uno spettrofotometro UV-Vis multicella Agilent Cary 3500. La correzione alla linea di base dei campioni è stata effettuata rispetto all'aria.

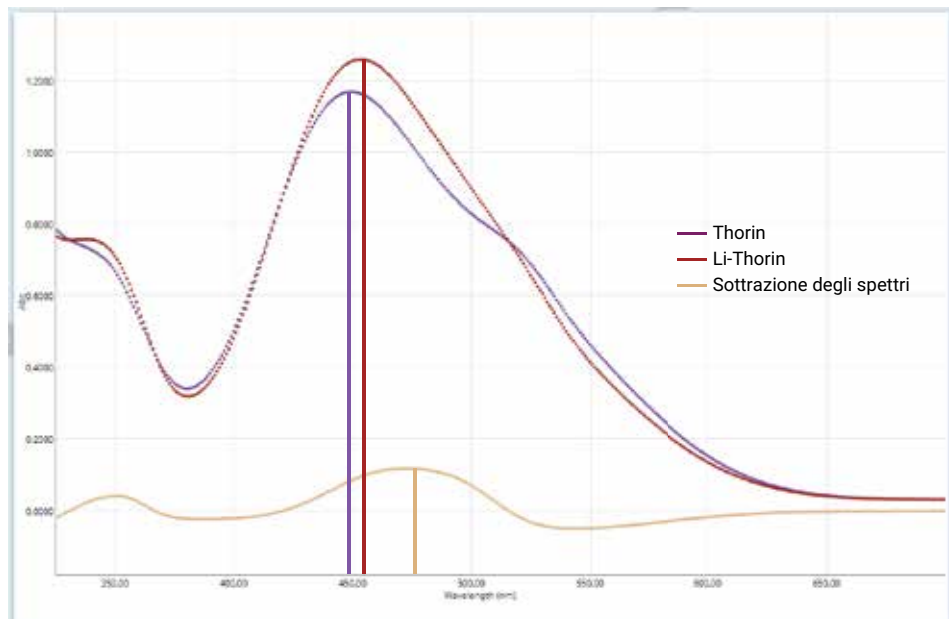


Figura 3. Spettri UV-Vis del reagente thorin 0,2% (viola), di thorin più Li 4 ppm (rosso) e sottrazione dello spettro di thorin da quello di Li-thorin 4 ppm (giallo), che rivela un picco ben distinto a 480 nm.

L'impatto della variazione delle concentrazioni dell'indicatore thorin

Quattro campioni standard di Li, ognuno avente una concentrazione di Li pari a 5 ppm, sono stati preparati in un sistema acqua-acetone a concentrazioni variabili di thorin, come descritto in dettaglio nella sezione relativa alle condizioni sperimentali.

La funzionalità multizona del sistema Cary 3500 ha consentito il monitoraggio simultaneo dei quattro campioni e dei rispettivi bianchi a 480 nm con correzione istantanea del bianco. La lampada pulsata allo xeno dello strumento, in grado di acquisire 250 punti dati al secondo, semplifica la raccolta dati consentendo un efficace studio delle cinetiche di reazione. Per eseguire esperimenti di monitoraggio equivalenti di quattro campioni sono state impiegate tre ore con il metodo multizona, contro le 12 ore impiegate usando uno spettrofotometro UV-Vis a singola cuvetta.

Come illustrato nella Figura 4, per ottenere una risposta di assorbanza adeguata e facilitare la formazione del complesso metallico è stata necessaria una concentrazione di thorin pari allo 0,2%. La reazione si è stabilizzata dopo 40 minuti. Concentrazioni di thorin minori hanno dato come risultato una ridotta assorbanza a 480 nm, il che sottolinea la necessità di utilizzare un eccesso di indicatore per garantire l'efficacia nel formare il complesso e rilevare il Li mediante spettroscopia UV-Vis.

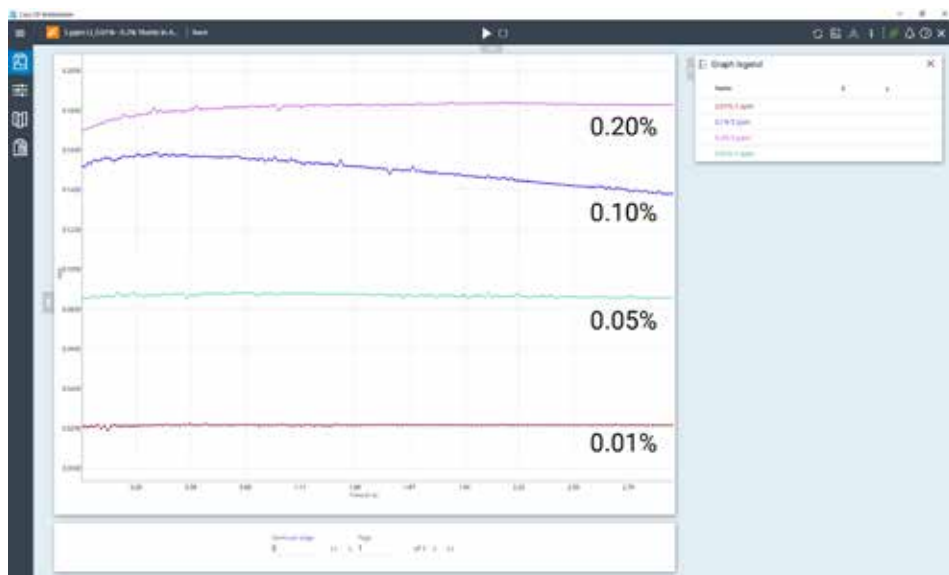


Figura 4. Quattro standard di Li 5 ppm preparati in acetone con concentrazioni variabili di thorin (da 0,01 a 0,2%). L'assorbanza a 480 nm è stata monitorata simultaneamente tramite le funzionalità multizona di uno spettrofotometro UV-Vis multicella Agilent Cary 3500.

Gli effetti di diversi sistemi di solventi

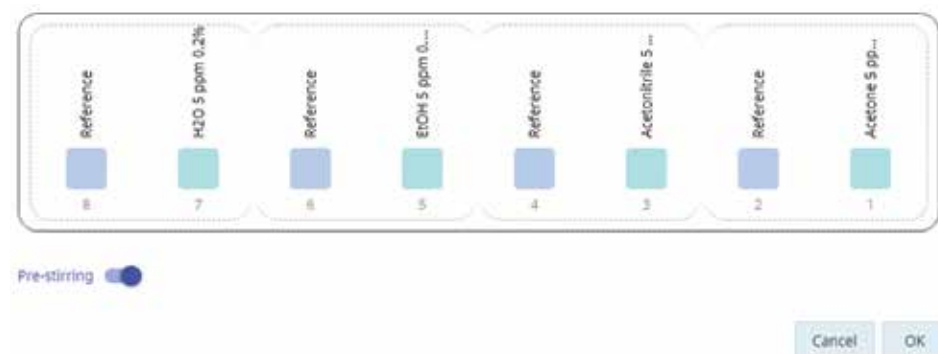
Nel presente studio è stato esaminato l'uso di differenti solventi sfruttando la capacità del sistema Cary 3500 di fornire quattro zone distinte a controllo indipendente, ognuna con il proprio bianco (riferimento). Utilizzando questa configurazione il sistema consente il monitoraggio simultaneo delle cinetiche di reazione di un massimo di quattro campioni. Come mostrato nella Figura 5A, i quattro campioni sono stati collocati nelle posizioni 1, 3, 5 e 7, con quattro fasci di riferimento corrispondenti (nelle posizioni 2, 4, 6 e 8) per la correzione istantanea delle misure.

Il sistema multizona permette il controllo indipendente della temperatura per ciascuna zona, caratteristica che, unitamente all'agitazione integrata in cuvetta, assicura l'omogeneità della miscela di reazione. La temperatura di ogni zona è stata impostata a 25 °C allo scopo di garantire l'uniformità delle temperature nelle otto cuvette e ridurre al minimo l'evaporazione. Tenendo conto dei risultati precedenti è stata mantenuta una concentrazione di thorin di 0,2%, variando al contempo i sistemi di solventi.

Come mostrato nella Figura 5B, nel caso del complesso Li-thorin in acetone la stabilità della reazione è stata raggiunta e mantenuta dopo 40 minuti ed è stato misurato il massimo valore di assorbanza (0,1825) a 480 nm. Al contrario, la reazione Li-thorin ha raggiunto la stabilità dopo cinque minuti con un'assorbanza pari a 0,1650 in acetonitrile, ma ha iniziato a degradarsi dopo 90 minuti. Nel caso di etanolo e acqua (letture di assorbanza pari rispettivamente a 0,0940 e 0,0140), la reazione ha continuato a oscillare senza stabilizzarsi dopo tre ore di monitoraggio.

A

Guida di caricamento



B

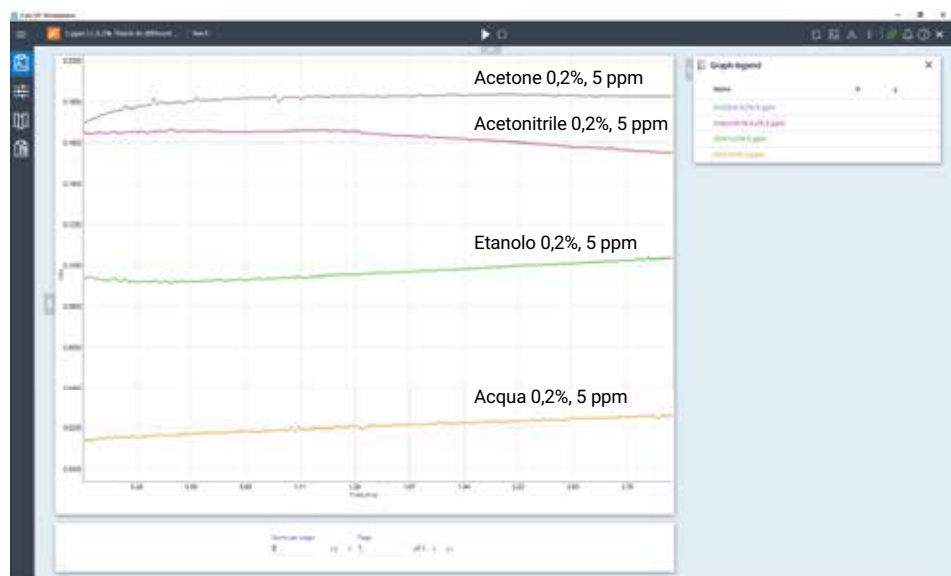


Figura 5. Assorbanza a 480 nm per standard di Li 5 ppm preparati in acetone, acetonitrile, etanolo e acqua, con l'aggiunta di thorin 0,2% a ciascuno standard.

Linearità con solventi differenti

La linearità degli standard di LiCl a 0,3125; 0,625; 1,25; 2,5 e 5 ppm in acetone e acetonitrile con thorin 0,2% è stata valutata con il software Cary UV Workstation (Figura 6). Il sistema Cary 3500 permette il monitoraggio simultaneo delle cinetiche di reazione per un massimo di sette campioni, con un unico bianco che fornisce la correzione istantanea per i campioni nelle posizioni da 1 a 7.

Tenendo conto dei risultati di stabilità ottenuti nella Figura 5, i valori di assorbanza registrati a 40 minuti per acetone e a 5 minuti per acetonitrile sono stati utilizzati per costruire curve di calibrazione per i complessi Li-thorin. Le calibrazioni si sono basate sulle concentrazioni di LiCl comprese tra 0,3215 e 5 ppm con thorin 0,2%.

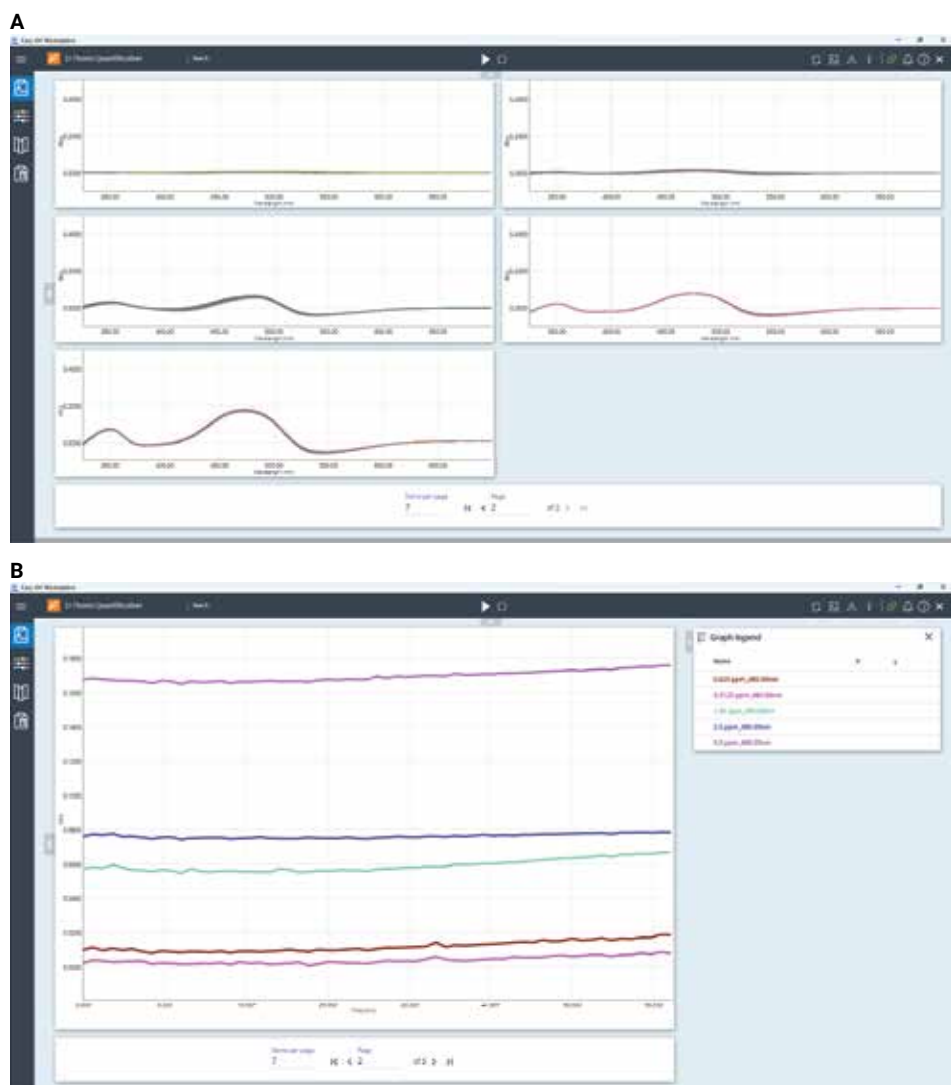


Figura 6. Le cinetiche di cinque standard di LiCl (preparati in acetonitrile e thorin 0,2%) sono state monitorate nell'arco di 60 minuti: (A) scansione dell'intervallo di lunghezze d'onda e (B) scansione a singola lunghezza d'onda a 480 nm. Il sistema UV-Vis multicella Agilent Cary 3500 consente il monitoraggio simultaneo di un massimo di sette campioni.

Come mostrato nella Figura 7, entrambe le curve di calibrazione presentano un'eccellente linearità, con un coefficiente di correlazione pari rispettivamente a 0,9992 e 0,9990 per acetone e acetonitrile.

Conclusioni

Il presente studio ha dimostrato la fattibilità dell'utilizzo della spettroscopia UV-Vis con l'indicatore thorin per la quantificazione del litio in varie matrici di campione. Il metodo ha sfruttato la formazione di un complesso Li-thorin, caratterizzato da un picco di assorbanza ben distinto a 480 nm che permette la rivelazione del Li. La curva di calibrazione sviluppata per concentrazioni di Li comprese tra 0,3125 e 5 ppm è caratterizzata da un'eccellente linearità sia con acetone che con acetonitrile come sistemi di solventi, a conferma delle potenzialità del metodo per la quantificazione di campioni contenenti Li.

Lo spettrofotometro UV-Vis multicella Agilent Cary 3500 con software Agilent Cary UV Workstation ha permesso lo studio approfondito delle cinetiche di reazione, offrendo vantaggi come i seguenti.

- Una funzionalità "multizona" che ha semplificato la raccolta dati, accelerando e rendendo più efficiente l'analisi rispetto agli strumenti a singola cuvetta
- Un design sperimentale semplificato reso possibile dall'identificazione delle condizioni e tempistiche ottimali per la formazione del complesso
- Incremento della velocità di raccolta dati con la lampada pulsata allo xeno, in grado di acquisire 250 punti dati al secondo, dando impulso alla produttività
- Funzionalità di agitazione integrata in cuvetta a garanzia dell'uniformità delle condizioni di reazione
- Il mantenimento di una temperatura stabile sulle otto posizioni delle celle in quattro zone, a garanzia di risultati coerenti

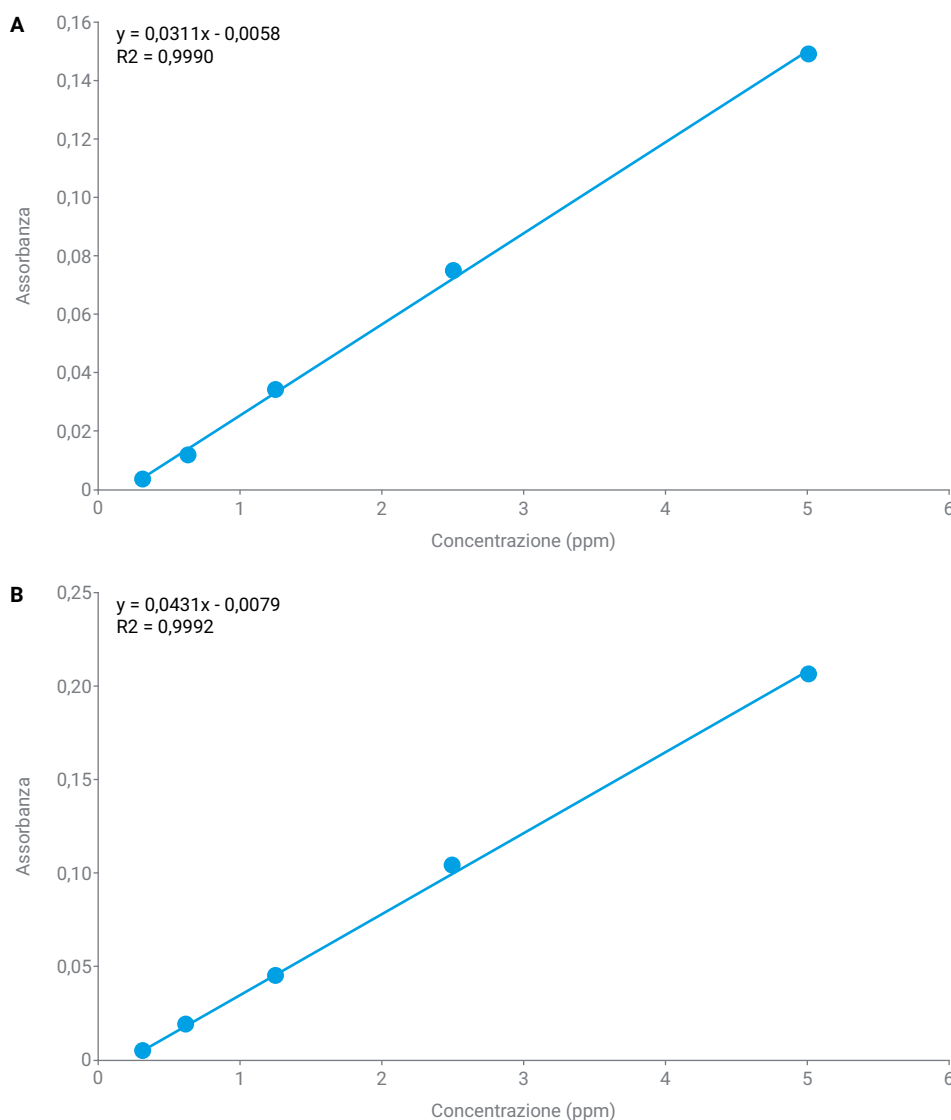


Figura 7. Curva di calibrazione del complesso Li-thorin nell'intervallo di concentrazioni tra 0,3125 e 5 ppm di standard di LiCl e thorin 0,2% in (A) acetone a 40 minuti e (B) acetonitrile a cinque minuti.

Bibliografia

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**

Ulteriori informazioni

- Spettrofotometro UV-Vis multicella Cary 3500
- Software Cary UV Workstation
- Domande frequenti sugli spettrofotometri e sulla spettroscopia UV-Vis

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-002320

Le informazioni fornite possono essere soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Stampato negli Stati Uniti, 13 novembre 2024
5994-7902ITE