

UV-Vis 분광기를 이용한 리튬-토린 복합체 형성 살펴보기

효율적인 금속-복합체 키네틱 연구에서 Agilent Cary
3500 Multizone UV-Vis의 이점



저자

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

개요

리튬 이온 배터리(LIB)는 전기 자동차, 에너지 저장 시스템, 휴대용 전자 기기와 같은 성장 분야에서 필수적인 역할을 합니다. LIB에 대한 수요가 증가함에 따라 다양한 매트릭스에서 리튬(Li)을 정확하게 정량할 수 있는 비용 효율적인 방법이 요구되고 있습니다. 이 응용 자료에서는 **Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광 광도계**를 사용하여 다양한 조건에서 리튬-토린 복합체의 형성을 살펴봅니다. 이 기술은 Li이 발색제와 결합하면서 발생하는 색상 변화를 모니터링할 수 있으므로 다양한 실험 조건을 조사했습니다. Cary 3500 시스템의 멀티존 기능과 내장형 큐벳 교반 및 온도 제어 기능은 데이터 수집을 간소화하고, 최적의 반응 조건을 찾아주며, 일관된 결과를 보장합니다.

소개

리튬은 다양한 분야에서 사용되는데, 특히 LIB, 세라믹, 유리, 윤활제 제조에 많이 사용됩니다. 전기 자동차와 휴대용 전자 기기에 전력을 공급하는 LIB에 대한 수요가 증가함에 따라 다양한 매트릭스에서 Li 농도를 정확하게 측정할 수 있는 신뢰할 수 있는 분석법 개발이 필요해졌습니다. 예를 들어, 광산과 생산 현장에서는 처리 및 배출 전에 산업 및 폐수 시료의 리튬 수치를 모니터링해야 합니다.

UV-Vis 분광법은 단순함, 비용 효율성, 빠른 분석 기능 등의 장점 때문에 분석화학 분야에서 광범위하게 사용됩니다. 이 기법은

발색제와 복합체를 형성하는 원리에 따라 리튬(Li), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등의 원소를 검출하고 정량할 수 있습니다.¹⁻⁴

Thomason은 수산화칼륨(KOH) 용액에서 토린을 발색제로 사용하여 Li를 측정하는 UV-Vis 분광 광도법의 개요를 제시했습니다.¹ Li와 복합체를 형성하는 데 토린이 사용되었는데, 토린은 UV-Vis 분광법을 통해 정량적으로 분석할 수 있는 색상 변화를 일으키기 때문입니다. 그러나 리튬-토린 복합체의 간섭과 안정성으로 인해 결과의 일관성이 떨어질 수 있습니다. 따라서 복합체 형성에 영향을 미치는 요소를 파악하고 정확한 Li 정량을 보장하기 위해서는 다양한 조건에서 반응 키네틱을 모니터링하는 것이 중요합니다.

이 연구에서는 다양한 조건에서 리튬-토린 복합체의 형성을 모니터링하는 데 Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광 광도계(그림 1)가 가진 이점을 보여줍니다.

Cary 3500 멀티셀 UV-Vis는 여러 시료를 동시에 측정할 수 있어 일관된 측정 조건을 유지하면서 분광 광도 측정을 매우 효율적으로 수행할 수 있습니다. Cary 3500은 8개의 셀 위치를 갖추고 있어 단일 구역(큐벳 8개), 2개 구역(각 구역에 큐벳 4개), 또는 4개 구역(각 구역에 큐벳 2개)에서 시료를 분석할 수 있습니다. 각 구역에는 자체 참조 채널이 있습니다.



그림 1. 온도 제어식 멀티존 모듈이 장착된 Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광 광도계.

실험

시약 및 재료

- **탈이온수(DI):** 0.22µm membrane point-of-use 카트리지가 장착된 Milli-Q Integral 시스템(Millipak, Merck-Millipore, Billerica, MA, USA)을 사용하여 신선한 탈이온수를 얻었습니다.
- **염화리튬(LiCl) 원액(1,000ppm):** 142.54mg의 염화리튬 일수화물을 100mL 용량 플라스크에 옮기고, 50mL의 탈이온수에 녹인 후, 탈이온수를 넣어 100mL로 희석했습니다.
- **LiCl 표준물질:** 1,000mg/L 원액 1mL를 탈이온수가 들어있는 100mL 용량 플라스크에 희석하여 10ppm 용액을 만들었습니다. 그런 다음 연속 희석을 수행하여 0.3125, 0.625, 1.25, 2.5, 5ppm의 10mL 용액을 만들었습니다.
- **10% KOH 용액:** 100mL 용량 플라스크에서 10g의 KOH를 50mL 탈이온수에 녹인 후, 탈이온수를 넣어 용량까지 채웠습니다.
- **0.2% 토린 지시약:** 토린 지시약(thorin, 1-(2-arsonophenylazo)-2-hydroxy-3,6-naphthalene-disulfonic acid sodium salt, 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzene-arsonic acid sodium salt(Merck, 제품 번호 1082940005)) 200mg을 100mL 용량 플라스크에 용해시켰습니다. 0.2% 토린 용액을 탈이온수로 추가 희석시켜 농도를 0.01, 0.05, 0.10%로 만들었습니다.

실험

이전 연구에서 Thomason은 30% 물과 70% 아세톤의 용매 혼합물 내에서 알칼리성 매질 (10% KOH)에 0.2% 토린 지시약을 발색제로 사용하여 Li를 판별하는 분광 광도법을 설명했습니다.¹ 이 연구는 Li-토린 복합체 형성 조건을 더욱 최적화하기 위해 발표된 분석법의 두 가지 핵심적 측면을 평가하는데 중점을 두었습니다.

- **토린 지시약 농도 변화의 영향:** 10mL 용량 플라스크에 5ppm Li 표준용액 3mL을 넣은 다음 10% KOH 0.5mL를 첨가하고, 그 다음 0.01, 0.05, 0.10 또는 0.20% 농도의 토린 지시약 0.3mL를 첨가했습니다. 아세톤을 이용해 부피를 10mL로 만들었습니다.
- **다양한 용매 시스템의 영향:** 10mL 용량 플라스크에 5ppm Li 표준용액 3mL을 넣은 다음, 10% KOH 0.5mL를 첨가하고, 그 다음 0.20% 토린 지시약 0.3mL를 첨가했습니다. 아세톤, 아세토니트릴, 에탄올 또는 물을 이용해 부피를 10mL로 만들었습니다.

모든 플라스크를 흔들어 내용물을 섞었고, 생성된 가스는 배출시켰습니다. 그런 다음, 각 용액 3mL를 자석 교반 막대가 있는 표준 3.5mL 석영 큐벳으로 옮겨 분석을 준비했습니다.

바탕시료 용액은 표준 용액과 같은 방법으로 준비했지만, Li 표준 용액 대신 탈이온수 3mL를 사용했습니다.

다양한 용매 시스템과 0.2% 토린을 포함하는 LiCl 표준물질을 사용하여, 특정 안정화 시점(결과 섹션에 나열됨)에서 검량선의 직선성을 평가했습니다.

Agilent Cary UV Workstation 소프트웨어로 구동되는 3500 멀티셀 UV-Vis에서 표 1에 나열된 파라미터를 사용하여 데이터를 수집했습니다.

표 1. Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광기를 사용한 데이터 수집 파라미터.

파라미터	값
파장 범위	325-700nm
신호 평균화 시간	0.1초
데이터 간격	1nm
스펙트럼 대역폭	2nm
교반 속도	500 rpm
온도	25°C
온도 제어	블록
정지 시간	180분
주기 시간	1분

결과 및 토의

Li-토린 복합체 피크의 식별

Li-토린 복합체와 그 특징적인 흡광도 피크를 더 잘 이해하기 위해 LiCl 용액(탈이온수)을 세 가지 농도(5, 10, 1,000ppm)에서 스캔했습니다. 그림 2에서 보는 바와 같이 농도에 관계없이 325-700nm 범위에서 LiCl에 대한 흡광도 피크가 관찰되지 않았습니다.

이 연구 결과는 Li와 결합하여 특정 파장에서 흡광도 피크를 생성할 수 있는 적절한 발색 시약을 찾아낼 필요가 있음을 보여줍니다.

그림 3은 토린 시약의 스펙트럼(450nm에 λ_{max} 가 있는 자주색 선)을 보여주며 Li (빨간색 트레이스)이 존재할 때 스펙트럼이 어떻게 변하는지 설명합니다. 40분(복합체가 안정화되는 시간) 후에 Li-토린 시료를 측정했을 때 λ_{max} 가 460nm로 이동하였고 흡광도는 증가했습니다. 토린 스펙트럼을 Li-토린 스펙트럼에서 빼면 480nm에서 뚜렷한 피크가 나타나는데, 이는 시료에 Li이 존재함을 나타냅니다(Li-토린 복합체 형성). 이 피크는 이후 모든 분석에 사용되었습니다.



그림 2. Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광 광도계를 사용하여 측정된 LiCl 수용액(5, 10 및 1,000ppm)의 UV-Vis 스펙트럼. 시료는 공기에 대해 베이스라인 보정되었습니다.

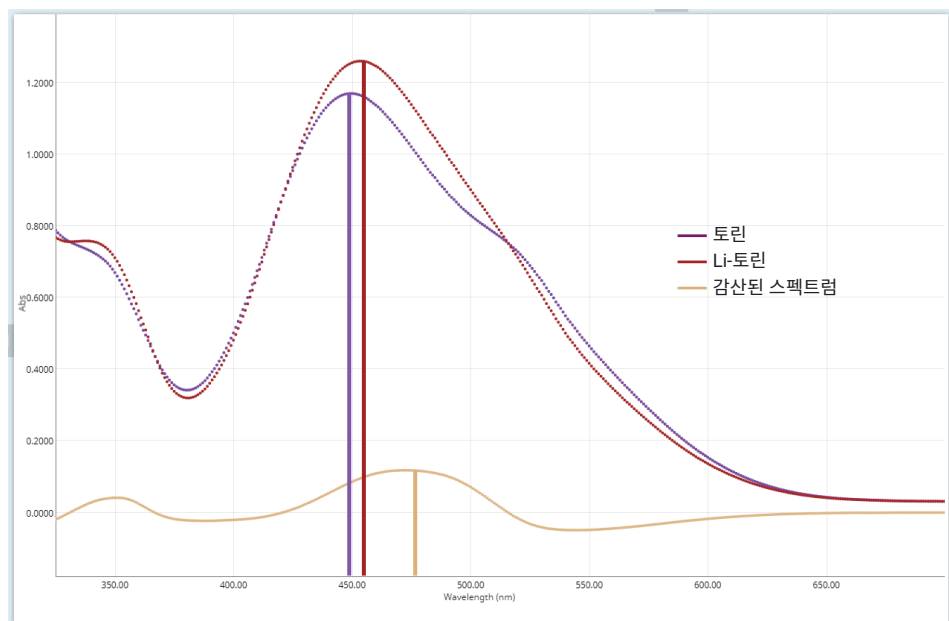


그림 3. 0.2% 토린 시약(보라색), 토린과 4ppm Li(빨간색)의 UV-Vis 스펙트럼에서 토린과 토린-Li 4ppm 스펙트럼(노란색)을 뺀 결과이며, 480nm에서 뚜렷한 피크가 드러납니다.

다양한 토린 지시약 농도의 영향

실험 부분에서 자세히 설명한 대로, 각각 5ppm Li 농도의 Li 표준 시료 4개를 다양한 토린 농도로 물-아세톤 시스템에서 준비했습니다.

Cary 3500의 멀티존 기능을 통해 480nm에서 4개 시료와 해당 바탕 시료를 동시에 모니터링하고 즉각적인 바탕 보정이 가능합니다. 이 기기의 제논 플래시 램프는 초당 250개의 데이터 포인트를 수집하여 데이터 수집을 간소화함으로써 반응 키네틱에 대한 효율적인 연구를 가능하게 합니다. 4개 시료에 대한 동등한 모니터링 실험에서 멀티존 분석법은 3시간이 걸려, 단일 큐벳 UV-Vis 분광 광도계를 사용했을 때의 12시간보다 크게 단축되었습니다.

그림 4에서 볼 수 있듯이, 적절한 흡광도 반응을 얻고 금속 복합체 형성을 촉진하려면 0.2%의 토린 농도가 필요했습니다. 반응은 40분 후에 안정화되었습니다. 토린 농도가 낮아지면 480nm에서 흡광도가 감소하므로, 복합체를 효과적으로 형성하고 UV-Vis 분광법을 사용하여 Li를 검출하기 위해서는 지시약을 초과 사용해야 하는 것으로 나타났습니다.



그림 4. 아세톤에 다양한 토린 농도(0.01-0.2%)를 첨가하여 제조한 5ppm Li 표준물질 4개. Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광 광도계의 멀티존 기능을 사용하여 480nm에서의 흡광도를 동시에 모니터링했습니다.

다양한 용매 시스템의 효과

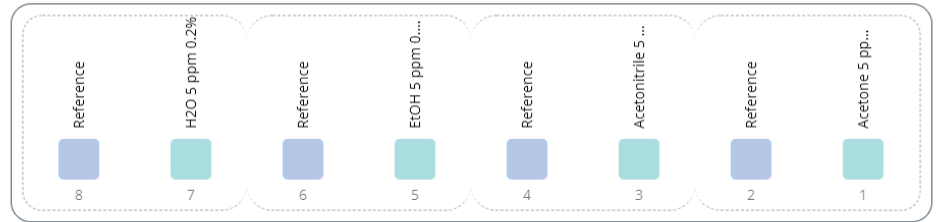
이 연구에서는 4개의 독립적으로 제어되는 구역과 각 구역에 자체 바탕 시료(참조)를 두는 Cary 3500 시스템의 이점을 활용하여 다양한 용매의 사용을 조사했습니다.

이 구성을 사용하면 시스템이 최대 4개 시료의 반응 키네틱을 동시에 모니터링할 수 있습니다. 그림 5A에 나타난 바와 같이 4개의 시료는 포지션 1, 3, 5, 7에 위치하고, 이에 상응하는 4개의 기준 빔(포지션 2, 4, 6, 8)은 측정에 대한 즉각적인 보정을 제공합니다.

멀티존 시스템은 각 구역의 온도를 독립적으로 제어할 수 있으며, 내장된 큐벳 교반 기능과 함께 반응 혼합물의 균질성을 보장합니다. 8개 큐벳 전체에서 일관된 온도를 유지하고 증발을 최소화하기 위해 각 구역의 온도를 25°C로 설정했습니다. 이전 결과를 토대로 용매 시스템을 변화시키는 동안 0.2%의 토린 농도가 유지되었습니다.

그림 5B에 나타난 바와 같이, 아세톤 내의 Li-토린 복합체에 대해 40분 후에 반응 안정성에 도달하여 유지되었으며, 480nm에서 가장 높은 흡광도(0.1825)가 측정되었습니다. 이와 대조적으로, Li-토린 반응은 아세토니트릴에서 0.1650의 흡광도로 5분 후 안정화에 도달했지만 90분 후 분해되기 시작했습니다. 에탄올과 물(각각 흡광도 0.0940과 0.0140)의 경우 반응이 변동했으며 3시간 동안 모니터링한 후에도 안정화되지 않았습니다.

A
로딩 가이드



Pre-stirring ☒

Cancel

OK

B

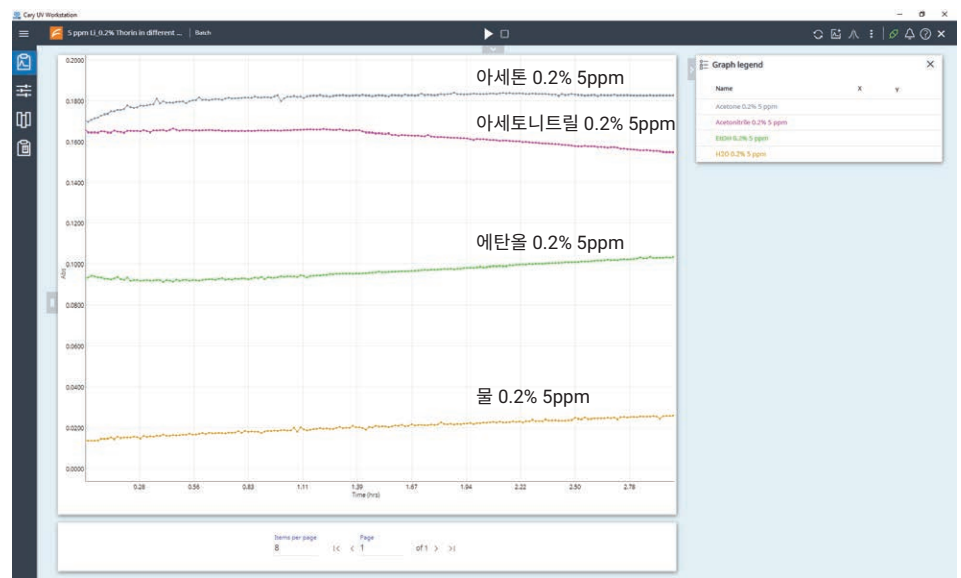


그림 5. 각 표준물질에 0.2% 토린을 첨가하여 아세톤, 아세토니트릴, 에탄올 및 물에서 제조한 5ppm Li 표준물질에 대한 480nm에서의 흡광도.

다양한 용매에 따른 직선성

0.2% 토린이 포함된 아세톤 및 아세토니트릴 용매 시스템에서 0.3125, 0.625, 1.25, 2.5 및 5ppm의 LiCl 표준물질에 대한 직선성을 Cary UV Workstation을 사용하여 평가했습니다(그림 6). Cary 3500 시스템은 최대 7개 시료의 반응 키네틱을 동시에 모니터링할 수 있으며, 단일 바탕 시료를 통해 포지션 1-7의 시료에 대한 즉각적인 보정이 가능합니다.

그림 5에서 얻은 안정성 결과를 바탕으로 아세톤의 경우 40분, 아세토니트릴의 경우 5분에 기록된 흡광도 값을 사용하여 Li-토린 복합체에 대한 검량선을 작성했습니다. 검량은 0.2% 토린을 첨가한 0.3215-5ppm 범위의 LiCl 농도를 기준으로 이루어졌습니다.



그림 6. 5가지 LiCl 표준물질(아세토니트릴 및 0.2% 토린에서 제조)의 반응 키네틱을 60분 동안 모니터링했습니다. (A) 파장 범위 스캔 및 (B) 480nm 단일 파장 스캔. Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis를 사용하면 최대 7개의 시료를 동시에 모니터링할 수 있습니다.

그림 7에 나타난 바와 같이, 두 검량선 모두 우수한 직선성을 보였으며, 아세톤과 아세토니트릴의 상관 계수는 각각 0.9992와 0.9990이었습니다.

결론

이 연구에서는 다양한 시료 매트릭스에서 리튬을 정량하는 데 토린 지시약과 함께 UV-Vis 분광법을 사용하는 것이 효과적임을 보여주었습니다. 이 분석법은 480nm에서 뚜렷한 흡광도 피크를 나타내는 Li-토린 복합체의 형성을 이용하여 리튬을 검출할 수 있게 해줍니다. 0.3125-5ppm 범위의 Li 농도에 대해 작성된 검량선은 아세톤과 아세토니트릴을 용매 시스템으로 사용한 두 경우 모두 뛰어난 직선성을 보여, 이 분석법으로 Li이 함유된 시료의 정량분석이 가능할 수 있음을 확인했습니다.

Agilent Cary UV 워크스테이션과 함께 Agilent Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광광도계로 반응 키네틱에 대한 완벽한 연구가 가능했으며 다음과 같은 이점을 제공했습니다.

- 단일 큐벳 기기에 비해 데이터 수집을 간소화하여 더 빠르고 효율적인 분석을 가능하게 하는 "멀티존" 기능
- 복합체 형성의 최적 조건과 시기를 확인하여 실험 설계 단순화
- 초당 250개의 데이터 포인트를 캡처하여 처리량을 높이는 제논 플래시 램프를 사용하여 데이터 수집 속도 증대
- 균일한 반응 조건을 보장하는 내장된 큐벳 교반 기능
- 4개 구역 내 8개 셀 위치에서 안정적인 온도를 유지하여 일관된 결과 보장

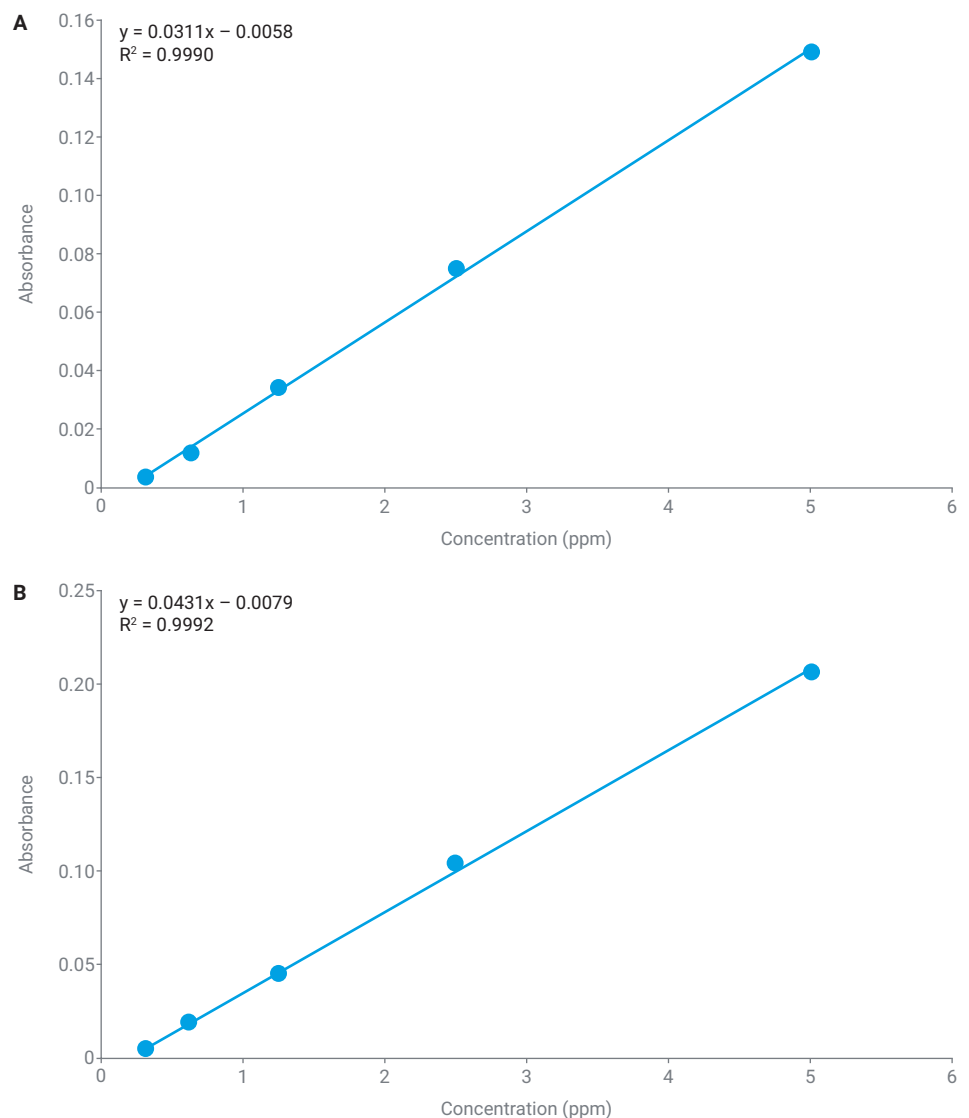


그림 7. 0.3125-5ppm LiCl의 표준물질 농도 범위와 0.2% 토린의 농도에 걸친 Li-토린 복합체의 검량선((A) 아세톤에서 40분, (B) 아세토니트릴에서 5분).

참고 자료

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**

추가 정보

- Cary 3500 멀티셀 UV-Vis 분광 광도계
- Cary UV Workstation 소프트웨어
- UV-Vis 분광기 및 분광 광도계 FAQ

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-002320

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 11월 13일, 한국에서 인쇄
5994-7902KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com