

利用紫外-可见光谱研究锂-钽试剂络合物的形成

Agilent Cary 3500 多区控温紫外-可见分光光度计在高效金属络合物动力学研究方面的优势



作者

Wesam Alwan
安捷伦科技有限公司

摘要

锂离子电池 (LIBs) 在电动汽车、储能系统和便携式电子设备等快速发展的行业中发挥着重要作用。随着对 LIBs 的需求不断增长，需要采用经济有效的方法来准确定量各种基质中的锂 (Li)。本应用简报使用 **Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计** 研究了不同条件下锂-钽试剂络合物的形成。这款仪器能够监测锂与显色剂结合所产生的颜色变化，基于此，我们考察了不同的实验条件。Cary 3500 系统的多区控温、内置比色皿搅拌和温度控制功能简化了数据采集过程，有助于确定最佳反应条件并确保结果的可靠性。

前言

锂的应用十分广泛，尤其常用于制造锂离子电池、陶瓷、玻璃和润滑剂。随着电动汽车和便携式电子设备对锂离子电池的需求不断增长，亟需开发可靠的分析方法来准确检测各种基质中的锂浓度。例如，在采矿和生产现场，在处理和排放工业废水之前，必须检测其中的锂含量。

紫外-可见光谱法因操作简单、经济高效并能实现快速分析而广泛应用于分析化学领域。通过将各种元素（锂、钴 (Co)、镍 (Ni) 等）与显色剂形成络合物，可以检测并定量这些元素^[1-4]。

Thomason 提出了一种使用钼试剂作为显色剂，在氢氧化钾 (KOH) 溶液中测定锂的紫外-可见分光光度法^[1]。钼试剂与锂形成络合物会引起颜色变化，通过这种颜色变化，可以使用紫外-可见光谱对锂进行定量分析。然而，锂-钼试剂络合物容易受到其他物质干扰并存在稳定性问题，可能会导致结果不一致。因此，有必要监测不同条件下的反应动力学，以了解影响络合物形成的各种因素，确保实现准确的锂定量分析。

本研究证明了 Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计（图 1）在不同条件下监测锂-钼试剂络合物形成的优势。

Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计能够同时测量多个样品，不仅能够实现更高效的分光光度测量，还能保持一致的测量条件。Cary 3500 提供八个比色皿位置，可以以单个温区（八个比色皿）、两个温区（每个温区四个比色皿）或四个温区（每个温区两个比色皿）对样品进行分析。每个温区都有各自的参比通道。



图 1. 配备多区控温模块的 Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计

实验部分

试剂与材料

- **去离子 (DI) 水:** 产自配置 0.22 μm 膜式终端过滤器的 Milli-Q Integral 水纯化系统 (Millipak, Merck-Millipore, Billerica, MA, USA)
- **氯化锂 (LiCl) 储备液 (1000 ppm):** 将 142.54 mg 氯化锂一水合物置于 100 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 去离子水溶解, 然后用去离子水稀释至 100 mL
- **LiCl 标样:** 将 1 mL 1000 mg/L 储备液加入 100 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释, 得到 10 ppm 溶液。然后进行连续稀释, 得到浓度分别为 0.3125、0.625、1.25、2.5 和 5 ppm 的 10 mL LiCl 溶液
- **10% KOH 溶液:** 将 10 g KOH 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 去离子水溶解, 然后用去离子水定容至刻度
- **0.2% 钽试剂指示剂:** 将 200 mg 钽试剂指示剂 (钽试剂, 1-(2-肼苯偶氮)-2-羟基-3,6-萘二磺酸钠, 2-(2-羟基-3,6-二磺基-1-萘偶氮)-苯腓酸钠 (Merck, 货号 1082940005)) 置于 100 mL 容量瓶中并溶解。使用去离子水将 0.2% 钽试剂溶液进一步稀释至 0.01%、0.05% 和 0.10% 的浓度。

实验

在之前的研究中, Thomason 提出了一种用于测定锂的分光光度法, 他使用 0.2% 钽试剂指示剂作为显色剂, 并在碱性介质 (10% KOH) 中进行络合 (溶剂为 30% 水和 70% 丙酮的混合溶液)^[1]。本研究主要从两个关键方面对该方法进行了评估, 以进一步优化钽试剂络合物的形成条件:

- **不同钽试剂浓度的影响:** 在 10 mL 容量瓶中, 加入 3 mL 5 ppm Li 标准溶液, 然后加入 0.5 mL 10% KOH, 再分别加入 0.3 mL 0.01%、0.05%、0.10% 或 0.20% 钽试剂指示剂。用丙酮定容至 10 mL
- **不同溶剂体系的影响:** 在 10 mL 容量瓶中, 加入 3 mL 5 ppm Li 标准溶液, 然后加入 0.5 mL 10% KOH, 再加入 0.3 mL 0.20% 钽试剂指示剂。然后分别用丙酮、乙腈、乙醇或水定容至 10 mL 振摇容量瓶混匀溶液, 并去除产生的气体。然后, 将每种溶液取 3 mL 转移到配备磁力搅拌棒的标准 3.5 mL 石英比色皿中, 以备分析。

空白溶液的配制方法与标准溶液相同, 只是用 3 mL 去离子水代替 Li 标准溶液。

如结果部分所述, 在各体系达到稳定的时间点, 评估了不同溶剂体系和 0.2% 钽试剂下 LiCl 标样生成的校准曲线的线性。

使用 Agilent Cary UV Workstation 软件控制 3500 多池紫外-可见分光光度计行数据采集, 所用参数如表 1 所列。

表 1. Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计的数据采集参数

参数	设定值
波长范围	325–700 nm
信号平均时间	0.1 s
数据间隔	1 nm
光谱带宽	2 nm
搅拌速度	500 rpm
温度	25 °C
温度控制	模块
停止时间	180 min
分析周期	1 min

结果与讨论

锂-钽试剂络合物峰的鉴定

为了更好地了解锂-钽试剂络合物及其特征吸收峰，对三种不同浓度（5、10 和 1000 ppm）的 LiCl 去离子水溶液进行了扫描。如图 2 所示，在三种浓度下，325–700 nm 范围内均未观察到 LiCl 的吸收峰。

这一结果表明，需要寻找一种能够与锂结合，并在特定波长处产生吸收峰的合适显色剂。

图 3 为钽试剂的光谱（紫色曲线， $\lambda_{\text{最大}}$ 在 450 nm 处），并表明了存在 Li 的情况下光谱的变化情况（红色曲线）。经过 40 分钟的络合物稳定时间后测量锂-钽试剂样品时， $\lambda_{\text{最大}}$ 已偏移至 460 nm，并且吸光度有所增加。从锂-钽试剂光谱中扣除钽试剂光谱后，在 480 nm 处出现了一个明显的峰，表明样品中存在锂（形成了锂-钽试剂络合物）。后续所有分析均使用了这一吸收峰。



图 2. 使用 Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计测量 LiCl 水溶液（5、10、1000 ppm）获得的紫外-可见光谱。样品的检测使用空气进行了基线校正

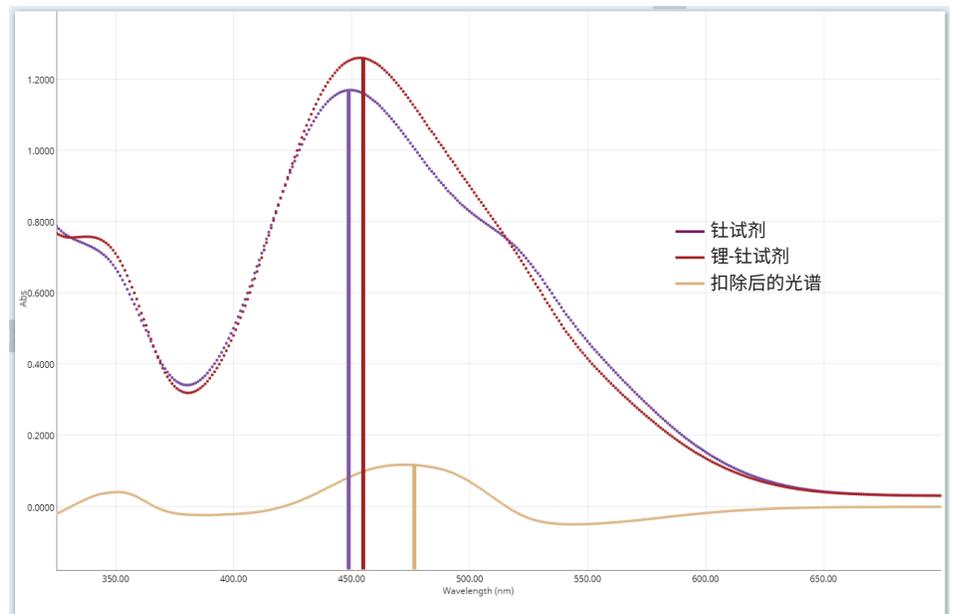


图 3. 0.2% 钽试剂（紫色）、钽试剂 + 4 ppm 锂的紫外-可见光谱（红色），以及扣除钽试剂光谱后钽试剂-4 ppm 锂的紫外-可见光谱（黄色），在 480 nm 处表现出明显的吸收峰

不同钼试剂指示剂浓度的影响

在水-丙酮体系中配制了四个锂标准样品，每个样品中锂的浓度均为 5 ppm，但钼试剂浓度各不相同，如实验部分所述。

Cary 3500 的多温区功能可以在 480 nm 处同时监测所有四个样品及其各自的空白，并可即时进行空白校正。仪器的脉冲氙灯每秒可采集 250 个数据点，简化了数据采集过程，能够实现高效的反应动力学研究。对于四个样品的等效监测实验，多温区方法仅需 3 个小时，而使用单比色皿紫外-可见分光光度计则需要 12 个小时。

如图 4 所示，钼试剂的浓度需要达到 0.2% 才能获得足够的吸光度响应，同时促进金属络合物的形成。40 分钟后反应趋于稳定。较低浓度的钼试剂会导致 480 nm 处的吸光度降低，这表明需要使用过量的指示剂才能有效形成络合物，以便使用紫外-可见光谱法检测锂。

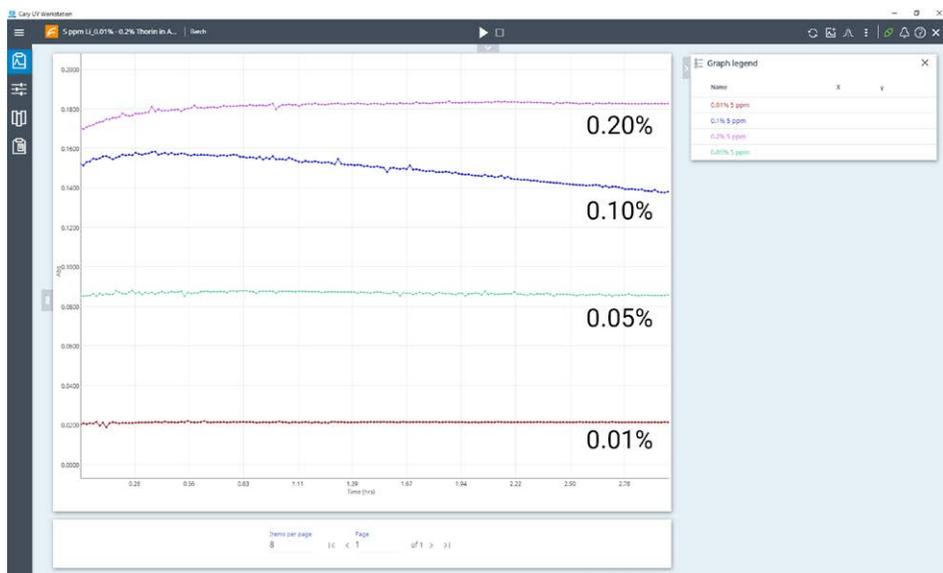


图 4. 在丙酮中配制的四个 5 ppm 锂标样，其中钼试剂浓度不同（范围 0.01%–0.2%）。使用 Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计的多温区功能同时监测 480 nm 处的吸光度

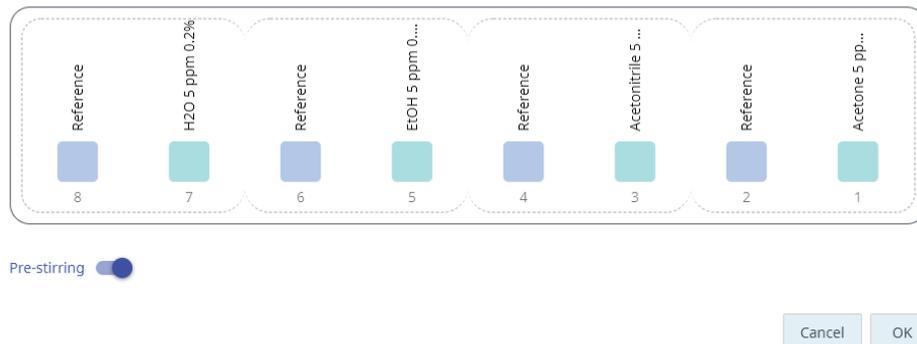
不同溶剂体系的影响

Cary 3500 系统支持四个独立控温区，且各温区均配备空白（参比），本研究基于该功能考察了不同溶剂的影响。在该配置下，系统能够同时监测最多四个样品的反应动力学。如图 5A 所示，四个样品位于 1、3、5、7 位，四个相应的参比光束（位于 2、4、6、8 位）可为测量提供即时校正。

多温区系统可以对每个温区进行独立控温，同时结合内置比色皿搅拌功能，共同确保反应混合物的反应条件均匀性。将每个温区的温度设置为 25 °C，确保所有 8 个比色皿的温度一致，并尽可能减少蒸发。根据之前的结果，不同的溶剂体系下，铊试剂的浓度均为 0.2%。

如图 5B 所示，对于丙酮中的铊-铊试剂络合物，反应在 40 分钟后达到并维持稳定，并测得了 480 nm 处的最高吸光度 (0.1825)。相比之下，在乙腈中，铊-铊试剂反应在五分钟后达到稳定，此时吸光度为 0.1650，但吸光度在 90 分钟后开始下降。对于乙醇和水（吸光度读数分别为 0.0940 和 0.0140），反应出现波动，并且三小时后仍未达到稳定。

A
比色皿加载指南



B



图 5. 在丙酮、乙腈、乙醇和水中配制的 5 ppm 铊标样在 480 nm 处的吸光度，每个标样中添加了 0.2% 的铊试剂

不同溶剂的线性

本研究使用 Cary UV Workstation 评估了含有 0.2% 钽试剂的丙酮和乙腈溶剂体系中，0.3125、0.625、1.25、2.5 和 5 ppm LiCl 标样的线性（图 6）。Cary 3500 系统能够同时监测最多 7 个样品的反应动力学，并通过单空白为 1-7 号位的样品提供即时校正。

根据图 5 中的稳定性结果，使用 40 分钟时记录的丙酮体系的吸光度值以及 5 分钟时记录的乙腈体系的吸光度值，绘制了锂-钽试剂络合物的校准曲线。校准基于 0.3215-5 ppm 的 LiCl 和 0.2% 的钽试剂。



图 6. 在 60 分钟内监测五个 LiCl 标样（乙腈体系，并添加了 0.2% 钽试剂）的动力学：(A) 波长范围扫描和 (B) 480 nm 单波长扫描。Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计最多可同时监测七个样品

如图 7 所示，两条校准曲线均表现出优异的线性，丙酮和乙腈体系的相关系数分别为 0.9992 和 0.9990。

结论

本研究证明了使用紫外-可见光谱法和钽试剂指示剂，对各种样品基质中的锂进行定量分析的可行性。该方法基于反应生成的锂-钽试剂络合物，该络合物在 480 nm 处表现出明显的吸收峰，从而可实现锂的检测。以丙酮和乙腈分别作为溶剂体系，在 0.3125–5 ppm 浓度范围内绘制了锂的校准曲线，获得了出色的线性，证实了该方法可用于含锂样品的定量分析。

配备 Agilent Cary UV Workstation 的 Agilent Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计能够深入研究反应动力学，并具有以下优势：

- “多温区”功能简化了数据采集，与单比色皿仪器相比，可以更快、更高效地进行分析
- 通过确定络合物形成的最佳条件和时间，简化了实验设计
- 使用脉冲氙灯提高数据采集速率，每秒可采集 250 个数据点，提高了通量
- 内置比色皿搅拌功能，确保一致、均匀的反应条件
- 四个温区内的八个比色皿位置可维持稳定的温度，确保了结果的一致性

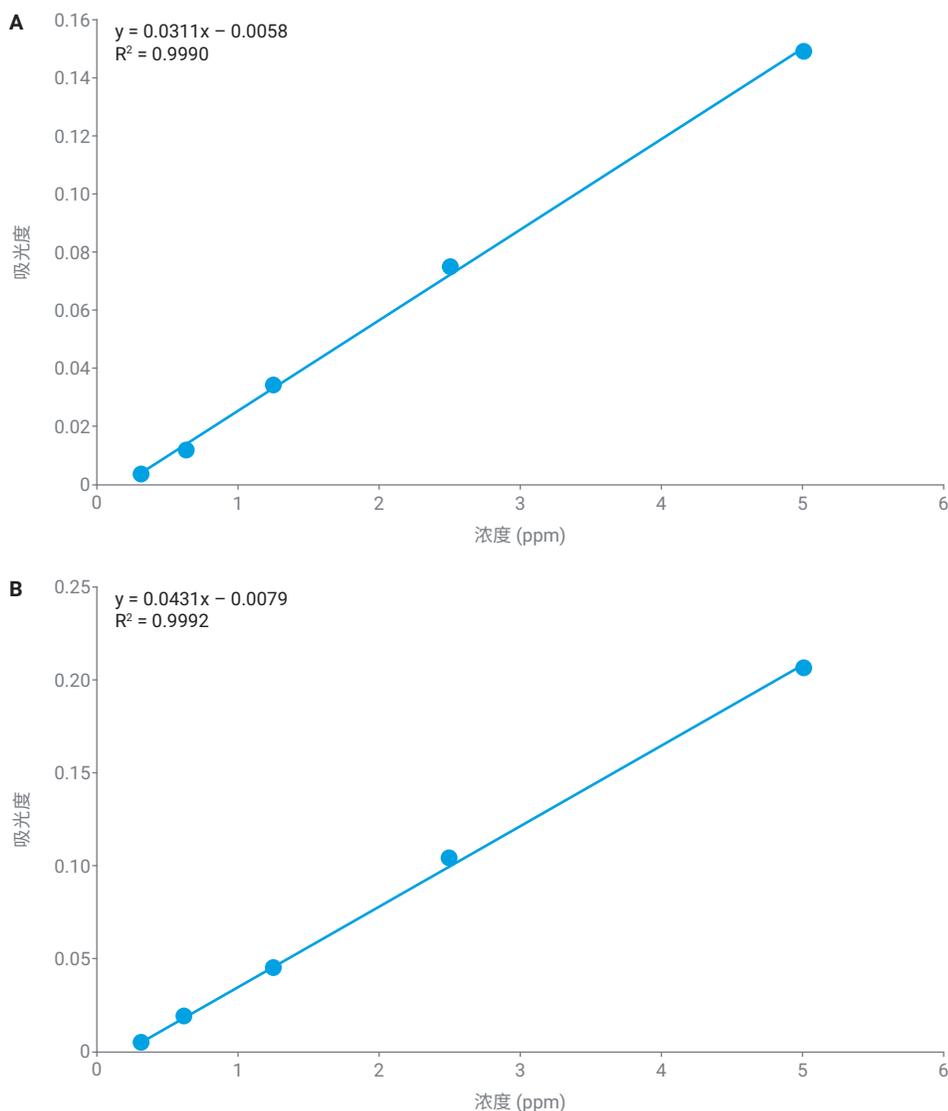


图 7. 0.3125–5 ppm 的 LiCl 标样和 0.2% 钽试剂在 (A) 丙酮 (40 分钟) 和 (B) 乙腈 (5 分钟) 体系下的锂-钽试剂络合物校准曲线

参考文献

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**

更多信息

- Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计
- Cary UV Workstation 软件
- 紫外-可见光谱法与分光光度计常见问题解答

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-002320

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2024
2024 年 11 月 13 日, 中国出版
5994-7902ZHCN