

Bestimmung mehrerer Elemente in Lithiumsalzen unter Einsatz automatisierter Verdünnung mit ICP-OES

Automatisierte Analyse von Vorläuferchemikalien für Lithium-Ionen-Akkus mit dem Agilent 5800 VDV ICP-OES und dem automatischen Verdünnungssystem Agilent ADS 2



Autor

Ruby Bradford
Agilent Technologies, Inc.

Einführung

Die Umstellung auf nachhaltigere Praktiken und energieeffizientere Lösungen treibt die Nachfrage nach hochwertigen Lithium-Ionen-Akkus (LIB). Für viele LIB werden wichtige Ausgangsmaterialien benötigt, darunter Lithiumsalze wie Lithiumhydroxid (LiOH) und Lithiumcarbonat (Li_2CO_3). Neue Methoden zur Entwicklung dieser Chemikalien entstehen, wobei im Extraktionsprozess zunehmend Lithiumchlorid (LiCl) zum Einsatz kommt.^{1,2} Um hochreine Lithiumsalze zu produzieren, müssen Raffinerien sicherstellen, dass das Quellsalz (LiCl) frei von Verunreinigungen ist, da Vorläuferchemikalien minderer Qualität die Leistung des fertigen Akkus beeinträchtigen können.

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine ideale Technik für die schnelle, simultane Messung von Spurenelementen in zahlreichen Probentypen, einschließlich LIB-bezogene Proben.³ Wie viele andere Analysetechniken erfordern ICP-OES-Methoden die Zubereitung von Kalibrierungsstandards über einen breiten analytischen Bereich hinweg, und Proben müssen vor der Analyse oft verdünnt werden. Beide Prozesse können arbeitsintensiv und zeitaufwendig sein, und während der Vorbereitung und Verdünnung kann es potenziell zum Eintrag von Verunreinigungen und zu Fehlern kommen. Der Einsatz fortschrittlicher automatisierter Verdünnungstechnologie für ICP-OES verkürzt die Probenbearbeitungszeit und minimiert das Risiko menschlicher Fehler, während gleichzeitig verlässliche Ergebnisse sichergestellt werden.

Das speziell für ICP-OES- (und ICP-MS-) Geräte von Agilent entwickelte und ausgelegte Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) ermöglicht schnelle, simultane Messungen mehrerer Spurenelemente in Lithiumsalzen. Die Automatisierung der Kalibrierungs- und Verdünnungsschritte reduziert die Probenvorbereitungszeit erheblich, sodass sich der Analytiker auf produktivere Aufgaben konzentrieren kann.

Das Agilent 5800 Vertical Dual View (VDV) ICP-OES eignet sich in Kombination mit dem ADS 2 ideal für Labore, die größere Probenanzahlen verarbeiten oder Effizienzsteigerungen anstreben. Automatische Verdünnungssysteme bieten bei der Durchführung von Routineanalysen wertvolle Unterstützung für weniger erfahrene Bediener und minimieren effektiv das Fehlerrisiko während der Probenvorbereitung. Das ADS 2 ist vollständig in die Agilent ICP Expert Pro Gerätesteuersoftware integriert und bietet mehrere Funktionen und Werkzeuge, die die Methodenentwicklung, Bedienerfreundlichkeit und Analysegeschwindigkeit verbessern. Das automatische Verdünnungssystem ADS 2 bietet unter anderem folgende Funktionen:

- **Automatisierte Kalibrierung:** Vollautomatisierte Inline-Verdünnung anhand einer einzigen Stammlösung. Die automatisierte Kalibrierung reduziert den Zeitaufwand für die Zubereitung von Standards, minimiert chemische Abfälle und verringert das Fehlerrisiko.
- **Vorgegebene Verdünnung:** Automatische Verdünnung von Lösungen oder Proben mit einem bekannten (vorgegebenen) Verdünnungsfaktor vor der Analyse.
- **Reaktive Verdünnungen:** Automatische Verdünnungen, die erfolgen, wenn die gemessene Konzentration einer Probe oberhalb des Kalibrierungsbereichs liegt oder ein Grenzwert für die Wiederfindung eines internen Standards überschritten wird.
- **Zusammenfassungszeile:** Eine Softwarefunktion, die das beste Messergebnis aus den verfügbaren Iterationen zur Anzeige auswählt, während eine Aufzeichnung aller Daten gespeichert wird. Die Zusammenfassungszeile ermöglicht eine effiziente Betrachtung von Daten und reduziert den Zeitaufwand für die manuelle Datenauswertung/Berichterstellung.

In dieser Studie wurde ein 5800 VDV ICP-OES mit einem ADS 2 automatischen Verdünnungssystem und einem Agilent SPS 4 automatischen Probengeber verwendet, um die 28 Elemente in LiCl technischer Qualität zu bestimmen. Die Elemente umfassten Aluminium, Arsen, Bor, Barium, Beryllium, Calcium, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Gallium, Germanium, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Blei, Schwefel, Antimon, Silizium, Strontium, Titan, Vanadium und Zink.

Experimentelles

Geräte

Das 5800 VDV ICP-OES war mit dem integrierten Advanced Switching Valve (AVS 7) Schaltventil, dem automatischen Verdünnungssystem ADS 2 und dem automatischen Probengeber SPS 4 ausgestattet (Abbildung 1). Das AVS und das ADS 2 System greifen nahtlos ineinander, um den Probendurchsatz zu maximieren, die Probenbearbeitungszeit zu verkürzen und die Kosten pro Probe zu reduzieren.⁴ Das automatische Inline-Verdünnungssystem ADS 2 wurde verwendet, um die automatische und präzise Zubereitung von Kalibrierungsstandards sowie die automatisierte Verdünnung von Proben zu ermöglichen, was den Zeitaufwand für den Analytiker und den Bedarf an Laborverbrauchsmaterialien reduziert. Darüber hinaus vermeidet das integrierte Design des ADS 2 und AVS Verzögerungen, wenn keine Verdünnung durchgeführt wird, und beseitigt damit einen gängigen Nachteil anderer Verdünnungssysteme. Der automatische Probengeber SPS 4 wurde für die automatisierte Probenzufuhr zum Gerät verwendet. Das 5800 ICP-OES war mit einem SeaSpray Zerstäuber, einer Double-Pass-Twister-Zerstäuberkammer und einer teilweise zerlegbaren VDV Fackel von Agilent mit einem Injektor mit 1,8 mm Innendurchmesser (ID) ausgestattet. Alle Geräte wurden mit der ICP Expert Pro-Software gesteuert*.

Die Betriebsbedingungen des integrierten Systems für die Automatisierung von ICP-OES-Arbeitsabläufen sind in Tabelle 1 und 2 aufgeführt.



Abbildung 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES mit integriertem AVS Schaltventil (links), Agilent Advanced Dilution System ADS 2 (Mitte) und Agilent SPS 4 automatischem Probengeber (rechts).

Um die Robustheit und Stabilität des Plasmas über lange analytische Läufe für LIB-Proben mit hohem Matrixanteil sicherzustellen, verwendet das 5800 VDV ICP-OES ein vertikales Plasma, einen Halbleiter-Hochfrequenz (SSRF)-Generator mit 27 MHz und ein Cooled Cone Interface (CCI). Das CCI blendet die kalten Zonen des Plasmas aus, um Interferenzen zu vermeiden, die sich in dem kälteren Bereich bilden. Bei der Beobachtung des Plasmas im axialen Beobachtungsmodus können somit die meisten Elemente bei Konzentrationsniveaus im Spurenbereich mit minimalen Störeinflüssen gemessen werden.

Tabelle 1. Geräte- und Methodenparameter des Agilent 5800 VDV ICP-OES.

Parameter	Einstellung	
	Axial	Radial
Beobachtungsmodus	Axial	Radial
Beobachtungshöhe (mm)	-	6
Hochfrequenzleistung (kW)	1,3	1,1
Zerstäuberfluss (l/min)	0,8	0,9
Plasmafluss (l/min)	13	
Zusatzfluss (l/min)	1,4	
Replikate	3	
Spülzeit (s)	0	
Messdauer (s)	10	5
Stabilisierungszeit (s)	10	4
Probenpumpenschlauch	Weiß-weiß	
Pumpenschlauch für internen Standard	Schwarz-schwarz	
Abfallpumpenschlauch	Blau-blau	

Tabelle 2. Betriebsparameter für Agilent AVS und ADS 2.

Parameter	Einstellung
Probenschleifengröße (ml)	1,5
Pumprate – Aufnahme (ml/min)	35
Pumprate – Injektion (ml/min)	5
Ventilaufnahmeverzögerung (s)	13
Blasen-Injektionszeit (s)	1
Präemptive Spülzeit (s)	1

Standardzubereitung und Probenvorbereitung

Eine einzige Standard-Stammlösung wurde mit 1 mg/l für 27 Elemente und 10 mg/l für Li mittels Standardlösungen für die Einzelementkalibrierung von Agilent mit 1000 und 10 000 mg/l in 10%igem HNO₃ zubereitet. Um Kalibrierungsstandards über den analytischen Arbeitsbereich herzustellen, wurde die Stammlösung vom ADS 2 mit 10%igem HNO₃ auf 100x, 20x, 10x und 1x verdünnt. Die abschließenden Konzentrationen betragen 0, 0,010, 0,050, 0,100 und 1,000 mg/l für die meisten Elemente sowie 0, 0,100, 0,500, 1,000 und 10,000 mg/l für Li. Durch die automatisierte Kalibrierung mit dem ADS 2 entfiel der Bedarf an einer zeitaufwendigen und fehleranfälligen Zubereitung von Standards durch den Analytiker.

Für Qualitätskontrolle (QC)- und Validierungszwecke wurde eine Blindprobenlösung aus 10%igem HNO₃ als kontinuierliche Kalibrierungsblindprobe (CCB) verwendet. Eine Lösung mit 5 mg/l Li und 0,500 mg/l aller anderen Elemente wurde als Standard zur kontinuierlichen Kalibrierungsüberprüfung (CCV) verwendet. Der CCV wurde mit dem Agilent Standard zur Qualitätskontrolle 27 plus separaten Ga-, Ge-, Li- und S-Spikes von den Kalibrierungsstandards getrennt zubereitet.

Eine interne Standardlösung mit 5 mg/l Yttrium (Y), 50 mg/l Rubidium (Rb), 50 mg/l Tellur (Te), 20 mg/l Bismut (Bi) und 20 mg/l Indium (In) wurde in 10%igem HNO₃ anhand von Agilent Einzelement-Kalibrierstandardlösungen zubereitet. Die IS wurden verwendet, um jeglichen Matrixeffekten oder Ionisationsstörungen Rechnung zu tragen.

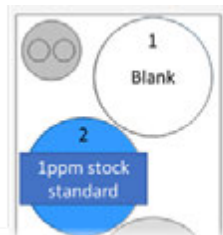
Die Probenvorbereitungsmethode folgte eng der im China GB/T 11064.16-2013 National Standard dargelegten Methode.⁵ Zur Zubereitung einer 1%igen LiCl-Probenlösung wurden 0,5 g 99%iges LiCl präzise abgewogen und langsam in 10%igem HNO₃ gelöst. Die Lösung wurde dann auf 50 ml verdünnt, was für die Zubereitung einen Verdünnungsfaktor von 100x ergab.

Spikes der 1%igen LiCl-Probe wurden mit 0,100 und 0,250 mg/l zubereitet.

Automatische Zubereitung von Kalibrierungsstandards durch das ADS 2

Alle Kalibrierungskurven wurden anhand einer einzigen Stammlösung mit der Funktion für die automatisierte Kalibrierung des ADS 2 erstellt. Mit vollständiger Steuerung durch die ICP Expert-Software verdünnte das ADS 2 die Stammlösung auf spezifische Verdünnungsfaktoren (100, 20, 10, 1), um alle Kalibrierungskurven zu erstellen. Die automatisierte Kalibrierung ermöglichte die Zubereitung von Standards und Erstellung von Kalibrierungskurven in weniger als 20 Minuten, im Vergleich zu über einer Stunde mit herkömmlichen manuellen Methoden. Diese signifikante Rationalisierung des Kalibrierungsprozesses verbesserte die Gesamteffizienz des analytischen Arbeitsablaufs. Eine repräsentative lineare Kalibrierungskurve für Cr (R-Wert von 1,0000) ist in Abbildung 4 dargestellt.

Zusätzlich zu erheblichen Zeiteinsparungen für Analytiker reduziert die automatisierte Kalibrierung den Verbrauch an Laborverbrauchsmaterialien und minimiert den Abfall. Sie steigert darüber hinaus die Verlässlichkeit der Ergebnisse, indem das bei der manuellen Probenvorbereitung bestehende Fehler- und Kontaminationsrisiko minimiert wird.



Position	Dilution factor	Concentration (ppm)
1	Blank	0
2	100x	0.01
2	20x	0.05
2	10x	0.10
2	1x	1.00

Abbildung 2. Automatisierte Kalibrierung anhand einer Standard-Stammlösung mit mehreren Verdünnungsfaktoren mit dem Agilent ADS 2. Die Stammlösung wurde in das Standardrack des automatischen Probengebers SPS 4 von Agilent an Position 2 geladen.

Reaktive automatisierte Verdünnung und Zusammenfassung der Ergebnisse

Das ADS 2 kann Lösungen für die Probenmessung mithilfe eines Prozesses verdünnen, der als reaktive Verdünnung bezeichnet wird. Wenn eine Probenmessung den maximalen Kalibrierungsbereich überschreitet oder ein interner Standard (IS) den Wiederfindungsbereich überschreitet, berechnet die ICP Expert-Software automatisch den benötigten Verdünnungsfaktor, um die außerhalb des zulässigen Bereichs liegenden Analyten in vom Anwender festgelegte Grenzen zu bringen (Abbildung 3).

Bei der Messung ohne Verdünnung führte das Vorhandensein einer hohen Konzentration an Li in 1%igem LiCl aufgrund der Effekte einfach ionisierbarer Elemente (EIE) zu einer Verstärkung der Signale von Elementen wie Natrium (Na). Diese Verstärkung kann korrigiert werden, indem ein hochreiner Cs-Puffer hinzugefügt oder Rb als IS verwendet wird (Abbildung 3, Lösungsbezeichnung „Original“). Es ist in der ICP-OES jedoch nicht allgemein anerkannt, Ergebnisse mit einer IS-Wiederfindung über 2,0 zu berichten. Durch die Festlegung einer maximalen IS-Wiederfindung von 2,0 in der Software verdünnte das ADS 2 die Originallösung reaktiv um das 10-Fache, um das Verhältnis unter 2,0 zu bringen (Abbildung 3, Lösungsbezeichnung „Dilution – 10“ [Verdünnung – 10]). Die entsprechende Probe wurde dann erneut analysiert. Da die Messung dieser verdünnten Probe nicht innerhalb des Kalibrierungsbereichs für Na lag, führte das ADS 2 eine zweite reaktive Verdünnung durch, um sie auf einen Wert innerhalb des Konzentrationsbereichs zu bringen (Abbildung 3, Lösungsbezeichnung „Dilution – 100“ [Verdünnung – 100]). Beide Schritte für die reaktive Verdünnung wurden automatisch ohne Eingriff durch den Analytiker durchgeführt.

Best measurement selected			
Solution Label	Timestamp	Na 1 589.162 nm ppm	Rb 1 780.076 nm Ratio
LP 1% LiCl	1/23/2024 4:58:16 PM	1.27	—
Summary	1/23/2024 4:58:16 PM	1.27	—
Original	1/23/2024 4:51:37 PM	9999	2.94
Dilution - 10	1/23/2024 4:53:42 PM	12.23	1.92
Dilution - 100	1/23/2024 4:55:53 PM	1.27	1.37

Overrange concentration and IS ratio, requires dilution

Reactive dilution to bring IS ratio within 2 (200%)

Reactive dilution to bring measurement within calibration range

Abbildung 3. Ein Beispiel für das Agilent ADS 2, das eine reaktive Verdünnung von 1%igem LiCl durchführt, um das erforderliche Verhältnis für den internen Standard von < 2,0 zu erzielen und die Konzentration von Na bei 589,162 nm von außerhalb des Kalibrationsbereichs in den kalibrierten Bereich zu bringen.

Die Zusammenfassungenzeilen-Funktion von ICP Expert (Abbildung 3, Lösungsbezeichnung „Summary“ [Zusammenfassung]) ermöglichte die Wiederholungsmessung von Lösungen, ohne vorhandene Daten zu überschreiben oder ein neues Arbeitsblatt zu erstellen. Das Layout der Informationen bietet einen klaren Überblick über die Daten, wobei die Ergebnisse der reaktiven Verdünnung unter der Überschrift „Summary“ (Zusammenfassung) angezeigt werden. Die Zusammenfassungenzeile wählt die beste Messung für jedes Element aus den verfügbaren Iterationen aus, was die Verlässlichkeit des berichteten Datensatzes sicherstellt.

Die vorgegebene automatische Verdünnung erhöht die Produktivität von Routineanalysen

Mit der Möglichkeit, Lösungen bis zu 400-fach zu verdünnen, kann das ADS 2 präzise vorgegebene Verdünnungen durchführen, indem in der Software ein Verdünnungsfaktor festgelegt wird. Diese Funktion ist in Laboren nützlich, in denen routinemäßige Verdünnungen durchgeführt werden, und beseitigt einen zeitaufwendigen manuellen Schritt in den täglichen Abläufen.

Üblicherweise erforderte die Quantifizierung von Mengen- und Spurenelementen in hochreinen Chemikalien mittels ICP-OES die Vorbereitung mehrerer Probenflaschen derselben Probe, um zur Vermeidung von Interferenzen durch EIE für jedes Element Messungen über separate Kalibrierungsbereiche hinweg durchzuführen. Mit dem 5800 VDV ICP-OES und ADS 2 hingegen kann Li in LiCl zusammen mit Spurenelementen in einer einzigen Zubereitung der Probe quantifiziert werden.

Zur Quantifizierung von Li in der 1%igen LiCl-Matrix wurde berechnet, dass eine zusätzliche 200-fache Verdünnung erforderlich war, um die Messung in den Kalibrierungsbereich von 0 bis 10 mg/l zu bringen. Diese Lösung wurde vom ADS 2 mithilfe der vorgegebenen Verdünnung automatisch zubereitet. Es war dann möglich, Li mit nur einer Methode anhand einer einzigen Probenflasche zu quantifizieren, ohne Lösungen manuell verdünnen zu müssen oder eine separate Kalibrierung zu erstellen. Das ADS 2 machte die manuelle Vorbereitung einer zweiten Probe überflüssig und reduzierte den Verbrauch von zusätzlichen Laborverbrauchsmaterialien, wie z. B. Probenflaschen aus Kunststoff, Pipettenspitzen aus Kunststoff und zusätzliches Verdünnungsmittel auf Säurebasis.

Ergebnisse und Diskussion

Automatisierte Kalibrierung und Linearität

Wie in Tabelle 3 gezeigt, wurden 27 Elemente zwischen 0,010 und 1,000 mg/l mit einer automatisierten Kalibrierung kalibriert, während Li zwischen 0,100 und 10,00 mg/l automatisch kalibriert wurde. Jeder Kalibrierungspunkt wurde durch die automatisierte Verdünnung einer einzigen Standard-Stammlösung mit mehreren Faktoren durch das ADS 2 erzeugt. Die Stammlösung wurde mit 10 mg/l Li und 1 mg/l aller anderen Elemente zubereitet. Anhand dieser Stammlösung lieferten automatische Verdünnungen auf 100x, 20x, 10x und 1x eine Vier-Punkt-Kalibrierung über den Kalibrierungsbereich hinweg.

Alle Kalibrierungskurven waren über den Bereich linear, wie durch die Korrelationskoeffizienten zwischen 0,99986 und 1,0000 belegt. Ein repräsentatives Spektrum und eine repräsentative Kalibrierungskurve für Co sind in Abbildung 4 dargestellt.

Tabelle 3. Informationen zu Analyten, Untergrundkorrektur, internen Standards und Kalibrierung.

Element und Wellenlänge (nm)	Beobachtungsmodus	Untergrundkorrektur	Kalibrierungsbereich (mg/l)	Korrelationskoeffizient	IS und Wellenlänge (nm)
Al 237,312	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Te 214,282
As 188,980	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Te 214,282
B 182,577	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Te 214,282
Ba 455,403	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Y 371,029
Be 313,042	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Y 371,029
Ca 396,847	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Cd 226,502	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Y 371,029
Co 238,892	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	In 230,606
Cr 267,716	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Cu 213,598	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Y 371,029
Fe 238,204	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Ga 294,363	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	In 325,609
Ge 209,426	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Te 214,282
K 766,491	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Rb 780,026
Li 670,783	Axial	Gefittet	0,100 – 10,00	1,00000	Y 371,029
Mg 279,553	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	In 230,606
Mn 257,610	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Mo 202,032	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Na 589,592	Radial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99986	Rb 780,026
Ni 216,555	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Pb 220,353	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	In 230,606
S 180,669	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	In 325,609
Sb 217,582	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Te 214,282
Si 251,611	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Te 214,282
Sr 407,771	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	0,99999	Y 371,029
Ti 336,122	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
V 292,401	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029
Zn 202,548	Axial	Gefittet	0,010 – 1,000	1,00000	Y 371,029

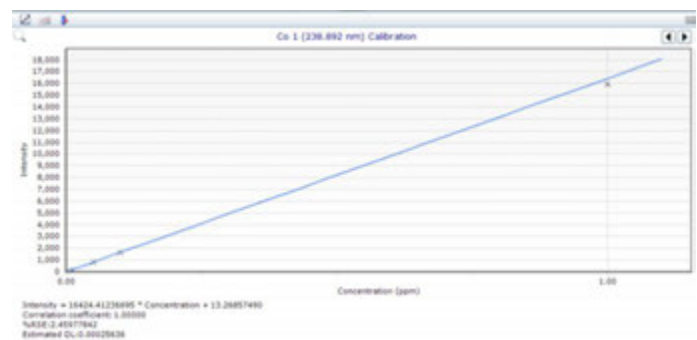
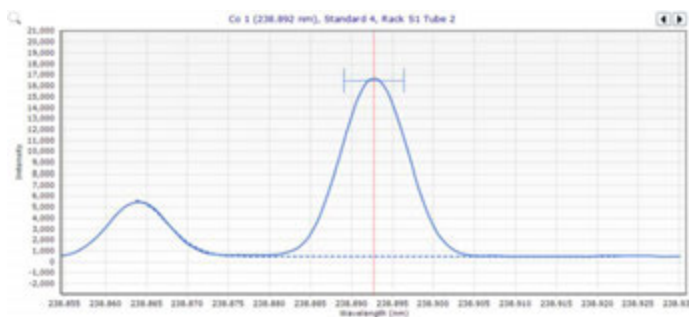


Abbildung 4. Ein repräsentatives Spektrum von Co bei 238,892 nm mit automatischer Untergrundkorrektur (links) und linearer Kalibrierungskurve (rechts) mit einem Korrelationskoeffizienten von 1,0000 und relativem Standardfehler < 3 %.

Nachweisgrenzen der Methode

Die Nachweisgrenzen der Methode (MDL) wurden unter den in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen für das 5800 VDV ICP-OES bestimmt. Zur Bestimmung der MDL wurden 10 Lösungen des repräsentativen 1%-igen LiCl in einer 10%igen HNO₃-Matrix drei Mal an drei nicht aufeinanderfolgenden Tagen mit dem 5800 VDV ICP-OES mit automatischem Verdünnungssystem ADS 2 analysiert. Die MDL für Li wurde separat durch Analyse einer 10%igen HNO₃-Lösung berechnet. Die MDL wurden als drei Mal die Standardabweichung der Messungen der 10 Lösungen berechnet. Anschließend wurde ein Mittelwert für die drei Läufe gebildet, der sowohl für vor als auch für nach der Anwendung des Verdünnungsfaktors angegeben ist.

Die quantitativen Ergebnisse für alle 28 Elemente in der 1%-igen LiCl-Probe sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben, die die Quantifizierung einiger Spurenelemente bei Konzentrationen von < 0,001 mg/l und des Matrixelements Li bei > 1000 mg/l anhand einer einzigen zubereiteten Probenflasche zeigt.

Spike-Wiederfindungstest

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Analyse von versetzten Proben anhand des 5800 VDV ICP-OES mit ADS 2. Die 1%-igen LiCl-Lösungen wurden mit 0,100 und 0,250 mg/l versetzt. Alle Spike-Wiederfindungen lagen innerhalb von ±10 % der erwarteten Konzentration, was die Genauigkeit der Methode für LiCl-Lösungen belegt. Alle Spike-Informationen sind für vor der Anwendung des Verdünnungsfaktors angegeben und für den in der 1%-igen LiCl-Lösung vorhandenen Spike repräsentativ.

Tabelle 4. MDL (in der Probe bzw. als 0,500 g Probe in 50 ml Lösung berechnet), quantitative Ergebnisse und Spike-Wiederfindungsdaten für mit dem Agilent 5800 VDV ICP-OES in LiCl gemessene Elemente, n = 3.

Element und Wellenlänge (nm)	1%iges LiCl			1%iges LiCl, versetzt mit 0,100 mg/l		1%iges LiCl, versetzt mit 0,250 mg/l	
	MDL in Probe (mg/kg)	MDL in Lösung (mg/l)	Gemessene Konzentration (mg/l)	Gemessene Konzentration (mg/l)	Spike-Wiederfindung (%)	Gemessene Konzentration (mg/l)	Spike-Wiederfindung (%)
Al 237,312	0,46	0,0046	0,0076	0,102	102	0,260	104
As 188,980	0,34	0,0034	< MDL	0,106	106	0,272	109
B 182,577	0,17	0,0018	< MDL	0,103	103	0,265	106
Ba 455,403	0,013	0,00013	0,0031	0,094	94	0,238	95
Be 313,042	0,058	0,00058	< MDL	0,098	98	0,250	100
Ca 396,847	1,0	0,010	0,38	0,091	91	0,237	95
Cd 226,502	0,033	0,00033	< MDL	0,093	93	0,237	95
Co 238,892	0,058	0,00058	< MDL	0,104	104	0,264	106
Cr 267,716	0,051	0,00051	0,00070	0,097	97	0,246	98
Cu 213,598	0,16	0,0016	< MDL	0,090	90	0,233	93
Fe 238,204	0,030	0,00030	0,00159	0,092	92	0,235	94
Ga 294,363	0,13	0,0013	< MDL	0,095	95	0,243	97
Ge 209,426	0,60	0,0060	< MDL	0,098	98	0,253	101
K 766,491	5,0	0,050	0,054	0,104	104	0,265	106
Mg 279,553	0,012	0,00012	0,0011	0,108	108	0,273	109
Mn 257,610	0,014	0,00014	0,00015	0,094	94	0,238	95
Mo 202,032	0,069	0,00069	0,00095	0,099	99	0,252	101
Na 589,592	0,45	0,0045	< MDL	0,098	98	0,247	99
Ni 216,555	0,098	0,00098	0,00116	0,093	93	0,239	95
Pb 220,353	0,37	0,0037	< MDL	0,101	101	0,259	103
S 180,669	0,77	0,0077	0,10	0,097	97	0,254	102
Sb 217,582	0,35	0,0035	< MDL	0,107	107	0,270	108
Si 288,158	0,37	0,0037	0,048	0,105	105	0,263	105
Sr 407,771	0,017	0,00017	0,0050	0,095	95	0,241	96
Ti 336,122	0,014	0,00014	< MDL	0,101	101	0,254	101
V 292,401	0,079	0,00079	< MDL	0,100	100	0,253	101
Zn 202,548	0,15	0,0015	0,045	0,097	97	0,247	99
Li 670,783	0,094*	0,00094**	1632	n. z.			

* Generiert anhand einer 10%igen HNO₃-Blindprobenlösung.

Langzeitstabilität

Um die Stabilität des 5800 VDV ICP-OES und ADS 2 zu beurteilen, wurden 375 Lösungsmessungen über 10 Stunden ohne Neukalibrierung durchgeführt. Die Lösungen bestanden aus 0,5%iger LiCl-Lösung und einem QC-Block, der die CCB- und CCV-Lösung mit 5 mg/l für alle Elemente außer Li beinhaltet, das mit 50 mg/l enthalten war. Das ADS 2 führte eine 10-fache Verdünnung für jede QC durch, um die abschließende Konzentration auf 0,500 bzw. 5,000 mg/l zu bringen.

Das Diagramm der CCV-Wiederfindungen in Abbildung 5 zeigt, dass die Stabilität aller Elemente über den gesamten analytischen Lauf, der eine automatisierte Verdünnung vor jeder Messung umfasste, innerhalb von $100 \pm 10\%$ liegt. Die Wiederfindungsdaten und die Präzision (prozentuale relative Standardabweichungen von weniger als 3 %) der Messungen belegen die ausgezeichnete Robustheit der Methode mit dem 5800 VDV ICP-OES und ADS 2 für die Routineanalyse von LiCl über 10 Stunden.

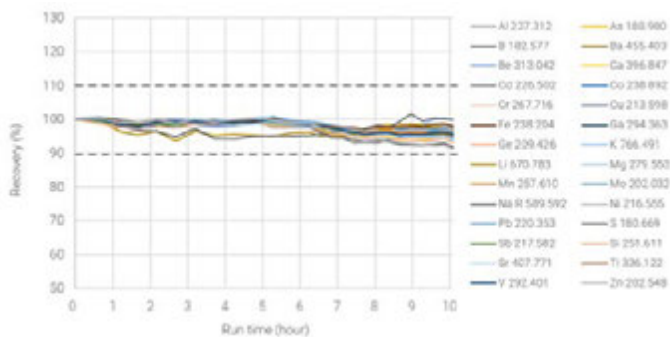


Abbildung 5. Normalisierte Wiederfindung von QC-Lösungen über 10 Stunden.

Zusammenfassung

Das Agilent 5800 VDV ICP-OES mit dem integrierten Agilent ADS 2 wurde zur Quantifizierung von 27 Verunreinigungselementen mit Konzentrationen im Spurenbereich plus Lithium in einem 99%igen LiCl-Feststoff verwendet. LiCl wird zunehmend für die Herstellung von Lithium-Vorläuferchemikalien für den Einsatz im Lithium-Ionen-Akku (LIB)-Sektor verwendet. Der Einsatz des ADS 2 und der spezifischen Software ergab Vorteile durch die Automatisierung, die die Produktivität erhöhte, die manuelle Vorbereitungszeit für Proben verkürzte, das Abfallaufkommen verringerte und menschliche Fehler vermied. Die Vorteile der automatisierten Methode mit dem 5800 ICP-OES und ADS 2 umfassten:

- Automatisierte Kalibrierung: Durch die vollständig automatisierte Kalibrierung anhand einer Stammlösung entfiel die manuelle Zubereitung von Standards zur Abdeckung des breiten Konzentrationsbereichs von Analyten.
- Vorgegebene Verdünnung: Das ADS 2 wurde verwendet, um die 1%-ige LiCl-Probe automatisch 200-fach zu verdünnen und damit Li in den oberen Kalibrierungsbereich von 10 mg/l zu bringen. Es war dann möglich, Li mit nur einer Methode zu quantifizieren, ohne jegliche zusätzliche Lösungen manuell verdünnen zu müssen.
- Reaktive Verdünnungen: Das ADS 2 verdünnte eine Probe automatisch als Reaktion darauf, dass das Verhältnis des internen Standards über 2,0 betrug und die Konzentration an Natrium oberhalb des Kalibrierungsbereichs lag.
- Zusammenfassungszeile: Die Softwarefunktion wählte aus den verfügbaren Ergebnissen der Wiederholungsmessungen nach der reaktiven Verdünnung die besten Messergebnisse zur Anzeige aus. Dies ermöglichte eine rationalisierte Datenbetrachtung und reduzierte den Zeitaufwand für die manuelle Datenauswertung.

Die Methode mit dem 5800 VDV ICP-OES lieferte hochqualitative Ergebnisse. Die MDL betragen für die meisten Elemente in der Probe weniger als 1 mg/kg. Die Wiederfindungen aller 27 Elemente, sowohl mit 0,100 als auch mit 0,250 mg/l versetzt, lagen zwischen 90 und 110 %, was eine hervorragende Genauigkeit darstellt. Das Gerät zeigte eine ausgezeichnete Stabilität und Robustheit über 10 Stunden, mit Wiederfindungen zwischen 90 und 110 % sowie durchschnittlichen prozentualen relativen Standardabweichungen unter 3 % für QC-Messungen.

Diese Studie bestätigt die Eignung des 5800 mit dem ADS 2 für die QC-Analyse von Proben mit hohem Matrixanteil wie LiCl. Diese Arten von komplexen Proben kommen in den meisten Phasen des LIB-Herstellungsprozesses vor. Die Methode wurde durch das automatische Verdünnungssystem ADS 2 optimiert, das die Produktivität durch die Reduzierung der manuellen Handhabung von Standards und Proben erhöhte.

Referenzen

1. Pan, X.; Dou, Z.; Zhang, T.; Meng, D.; Han, X. Basic Study on Direct Preparation of Lithium Carbonate Powders by Membrane Electrolysis. *Hydrometallurgy* **2020**, *191*, 105193. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105193>
2. Purification of Industrial Grade Lithium Chloride for the Recovery of High Purity Battery Grade Lithium Carbonate. *Separation and Purification Technology* **2019**, *214*, 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.020>
3. A Practical Guide To Elemental Analysis of Lithium Ion Battery Materials Using ICP-OES, Agilent Publikation, [5994-5489EN](#)
4. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview, Agilent Publikation, [5994-7211EN](#)
5. GB/T 11064.16-2013, Methods for Chemical Analysis of Lithium Carbonate, Lithium Hydroxide Monohydrate, and Lithium Chloride. Part 16: Determination of the Amounts of Calcium, Magnesium, Copper, Lead, Zinc, Nickel, Manganese, Cadmium, and Aluminum, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; National Standard: China, 2013

Agilent Bestellnummern

Beschreibung	Bestellnummer
Easy Fit 1,8 mm teilweise zerlegbare Fackel für Serie 5000 VDV/SVDV ICP-OES	G8010-60236
Twister-Zerstäuber (Double-Pass) aus Glas, mit Kugelschliffsockel und UniFit-Abfluss, für Agilent Serie 5000 ICP-OES	G8010-60256
SeaSpray konzentrischer Glaszerstäuber für 5000 ICP-OES	G8010-60255
Spritze, 5 ml, ADS Verdünnungsmodul (für ICP-OES- und ICP-MS-Träger)	5299-0037
Spritze, 10 ml, ADS Verdünnungsmodul (für ICP-OES- und ICP-MS-Verdünnungsmittel)	5299-0038
Probenschleife ADS/AVS 1,50 ml, 1,00 mm ID 1 St.	5005-0425
Schläuche für peristaltische Pumpen, weiß/weiß, 12 St.	3710034400
Schläuche für peristaltische Pumpen, schwarz/schwarz, 12 St.	3710027200
Schläuche für peristaltische Pumpen, blau/blau, 12 St.	3710034600

Verdünnungsmittel-/Trägerflaschen-Kit für ADS 2 und automatischen Probengeber (6 l, HDPE)	5005-0435
Abfallbehälter-Kit, 10 l mit Stay Safe Verschlusskappe und Filter	5005-0437
Agilent Multielement-Standard zur Qualitätskontrolle 27	5190-9418
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Al, 500 ml	5190-8243
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für As, 500 ml	5190-8247
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für B, 500 ml	5190-8255
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Ba, 500 ml	5190-8249
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Be, 500 ml	5190-8251
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Bi, 500 ml	5190-8253
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Ca, 500 ml	5190-8330
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Cd, 500 ml	5190-8328
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Co, 500 ml	5190-8347
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Cr, 500 ml	5190-8345
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Cu, 500 ml	5190-8349
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Fe, 500 ml	5190-8472
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Ga, 500 ml	5190-8458
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Ge, 500 ml	5190-8460
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für In, 500 ml	5190-8468
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für K, 500 ml	5190-8504
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Li, 500 ml	5190-8409
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Mg, 500 ml	5190-8482
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Mn, 500 ml	5190-8484
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Mo, 500 ml	5190-8488
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Na, 500 ml	5190-8526
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Ni, 500 ml	5190-8492
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Pb, 500 ml	5190-8476
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Rb, 500 ml	5190-8512
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für S, 500 ml	5190-8530
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Sb, 500 ml	5190-8245
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Si, 500 ml	5190-8522
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Te, 500 ml	5190-8534
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Sr, 500 ml	5190-8528
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Ti, 500 ml	5190-8546
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für V, 500 ml	5190-8552
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Y, 500 ml	5190-8556
Agilent 1000-ppm-Einzelement-Stammlösung für Zn, 500 ml	5190-8558

www.agilent.com/chem/5800icp-oes

DE83497726

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Gedruckt in den USA, 25. März 2024
5994-7179DEE

