

Détermination de plusieurs éléments dans des sels de lithium au moyen de l'autodilution avec l'ICP-OES

Analyse automatisée des produits chimiques précurseurs des batteries lithium ion à l'aide de l'ICP-OES Agilent 5800 VDV et du diluteur automatique Agilent ADS 2



Auteur

Ruby Bradford
Agilent Technologies, Inc.

Introduction

Le passage à des pratiques plus durables et à des solutions écoénergétiques stimule la demande pour des batteries lithium ion (LIB) de haute qualité. De nombreuses LIB nécessitent l'utilisation de matières premières essentielles, notamment des sels de lithium tels que de l'hydroxyde de lithium (LiOH) et du carbonate de lithium (Li_2CO_3). De nouvelles méthodes ont été développées pour la création de ces produits chimiques, le processus d'extraction utilisant de plus en plus souvent du chlorure de lithium (LiCl).^{1,2} Pour produire des sels de lithium de haute pureté, les raffineries doivent veiller à ce que le sel source (LiCl) soit exempt de contaminants, car des produits chimiques précurseurs de mauvaise qualité peuvent nuire aux performances de la batterie.

La spectroscopie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES) est une technique idéale pour la mesure rapide et simultanée d'éléments à l'état de trace dans de nombreux types d'échantillons, y compris des échantillons en lien avec les LIB.³ À l'instar de nombreuses techniques analytiques, les méthodes ICP-OES nécessitent la préparation de mélanges étalons dans une large gamme analytique et les échantillons doivent souvent être dilués avant l'analyse. Ces deux processus peuvent demander beaucoup de temps et d'efforts, avec le risque d'introduire des contaminants et des erreurs pendant la préparation et la dilution. La mise en œuvre d'une technologie d'autodilution avancée pour l'ICP-OES améliore le temps d'analyse des échantillons et réduit au maximum le risque d'erreurs humaines, le tout en garantissant des résultats exacts.

Conçu et élaboré spécialement pour les instruments ICP-OES (et ICPMS) Agilent, le système de dilution avancé (Advanced Dilution System, ADS 2) Agilent permet des mesures rapides et simultanées de plusieurs éléments à l'état de traces dans les sels de lithium. L'automatisation des étapes d'étalonnage et de dilution réduit considérablement le temps de préparation d'échantillons et permet ainsi à l'analyste de se concentrer sur des tâches plus productives.

L'ICP-OES à double visée verticale (VDV) Agilent 5800, associé à l'ADS 2, est idéal pour les laboratoires qui traitent de nombreux échantillons ou qui cherchent à améliorer leur efficacité. Les systèmes d'autodilution offrent aux opérateurs moins expérimentés une aide précieuse lors des analyses de routine tout en réduisant au maximum le risque d'erreurs lors de la préparation d'échantillons. L'ADS 2 est entièrement intégré au logiciel de pilotage de l'instrument Agilent ICP Expert Pro et comprend plusieurs fonctionnalités et outils pour améliorer le développement de méthodes, la facilité d'utilisation et la rapidité des analyses. Exemples de fonctionnalités de l'ADS 2 :

- **Autoétalonnage** : étalonnage en ligne entièrement automatisé à partir d'une seule solution mère. L'autoétalonnage réduit le temps consacré à la préparation des étalons, réduit au maximum les déchets chimiques et atténue le risque d'introduire des erreurs.
- **Dilution prescriptive** : dilution automatique de solutions ou d'échantillons suivant un facteur de dilution connu (prescrit) avant l'analyse.
- **Dilutions réactives** : dilutions automatiques qui se produisent si la concentration mesurée d'un échantillon est supérieure à la gamme d'étalonnage (hors gamme) ou si une limite de rendement des étalons internes est dépassée.
- **Ligne récapitulative** : fonctionnalité logicielle qui sélectionne et affiche le meilleur résultat de mesure parmi les itérations disponibles, tout en conservant un enregistrement de toutes les données. Les lignes récapitulatives offrent un moyen simple de consulter les données et réduisent les temps de traitement et de reports manuels des données.

Dans cette étude, 28 éléments ont été déterminés dans du LiCl de qualité technique à l'aide de l'ICP-OES 5800 VDV avec un diluteur automatique ADS 2 et le passeur automatique d'échantillons Agilent SPS 4 : aluminium, arsenic, bore, baryum, béryllium, calcium, cadmium, cobalt, chrome, cuivre, fer, gallium, germanium, potassium, lithium, magnésium, manganèse, molybdène, sodium, nickel, plomb, soufre, antimoine, silicium, strontium, titane, vanadium et zinc.

Méthode expérimentale

Instruments

L'ICP-OES 5800 VDV était équipé de la vanne de commutation avancée intégrée (Advanced Switching Valve, AVS 7), du diluteur automatique ADS 2 et du passeur automatique d'échantillons Agilent SPS 4 (figure 1). Les systèmes AVS et ADS 2 travaillent parfaitement de concert pour maximiser la cadence d'analyse, améliorer les temps d'analyse des échantillons et réduire le coût par échantillon.⁴ Le diluteur automatique en ligne ADS 2 a été utilisé pour faciliter la préparation automatique et exacte des mélanges étalons ainsi que l'autodilution des échantillons, permettant ainsi à l'analyste de gagner du temps et réduisant le nombre de consommables de laboratoires utilisés. Cependant, la conception intégrée de l'ADS 2 et de l'AVS permet d'éviter l'ajout de temps superflus en dehors des dilutions et répond ainsi à l'un des problèmes courants d'autres systèmes de dilution. Le passeur automatique d'échantillons Agilent SPS 4 a été utilisé pour la distribution automatisée des échantillons dans l'instrument. L'ICP-OES 5800 était équipé d'un nébuliseur SeaSpray, d'une chambre de nébulisation cyclonique double passage et d'une torche VDV semi-amovible Agilent avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre intérieur (d.i.). Tous les instruments étaient pilotés à l'aide du logiciel ICP Expert Pro*.

Les conditions de fonctionnement du système d'automatisation du workflow ICP-OES intégré sont indiquées dans les tableaux 1 et 2.



Figure 1. ICP-OES Agilent 5800 VDV avec vanne de commutation AVS intégrée (à gauche), le système de dilution avancé Agilent ADS 2 (au centre) et le passeur automatique d'échantillons Agilent SPS 4 (à droite).

Pour assurer la robustesse et la stabilité du plasma pendant de longues analyses d'échantillons de LIB à matrice chargée, l'ICP-OES 5800 VDV utilise un plasma vertical, un générateur de radiofréquences à état solide (SSRF) fonctionnant à 27 MHz et une interface à cône refroidi (CCI). La CCI dévie la queue plus froide du plasma pour éviter les interférences qui se produisent dans cette région. Dès lors, la lecture du plasma en mode de visualisation axial permet de mesurer la plupart des éléments à des niveaux de concentration à l'état de traces avec un minimum d'effets interférents.

Tableau 1. Instrument ICP-OES Agilent 5800 VDV et paramètres de la méthode.

Paramètre	Valeur	
	Axial	Radial
Mode de visualisation		
Hauteur de visualisation (mm)	–	6
Alimentation RF (kW)	1,3	1,1
Débit de gaz nébuliseur (L/min)	0,8	0,9
Débit de plasma (L/min)	13	
Débit aux. (L/min)	1,4	
Nombre de mesures par échantillon	3	
Temps de rinçage (s)	0	
Temps de lecture (s)	10	5
Temps de stabilisation (s)	10	4
Tuyau de pompe pour échantillons	Blanc-blanc	
Tuyau de pompe pour étalons internes	Noir-noir	
Tuyau de pompe pour déchets	Bleu-bleu	

Tableau 2. Paramètres opérationnels de l'AVS et de l'ADS 2 Agilent.

Paramètre	Valeur
Volume de la boucle d'échantillonnage (mL)	1,5
Taux de pompage – Transfert (mL/min)	35
Taux de pompage – Injection (mL/min)	5
Délai de transfert de vanne (s)	13
Temps d'injection de bulles (s)	1
Temps de rinçage préventif (s)	1

Préparation d'étalons et d'échantillons

Une seule solution étalon mère a été préparée à 1 mg/L pour 27 éléments et à 10 mg/L pour le Li à l'aide de solutions de mélanges étalons monoéléments Agilent de 1 000 et de 10 000 mg/L dans du HNO₃ à 10 %, respectivement. En vue de la création des mélanges étalons dans la gamme de fonctionnement analytique, la solution mère a été diluée automatiquement au moyen de l'ADS 2 à 100x, 20x, 10x et 1x avec du HNO₃ à 10 %. Les concentrations définitives étaient de 0, 0,010, 0,050, 0,100 et 1,000 mg/L pour la plupart des éléments, et de 0, 0,100, 0,500, 1,000 et 10,000 mg/L pour le Li. Grâce à l'étalonnage automatique réalisé par l'ADS 2, l'analyste n'a pas eu besoin de préparer les étalons, une procédure à la fois chronophage et sujette aux erreurs.

À des fins de contrôle-qualité (CQ) et de validation, une solution de blanc de HNO₃ à 10 % a été utilisée comme blanc d'étalonnage en continu (CCB). Une solution contenant 5 mg/L de Li et 0,500 mg/L de tous les autres éléments a été utilisée comme vérification de l'étalonnage en continu (CCV). La CCV a été préparée séparément des mélanges étalons au moyen de l'étalon de contrôle qualité Agilent 27, auquel ont été ajoutées des solutions de dopage de Ga, Ge, Li et S séparées.

Une solution étalon interne composée de 5 mg/L d'yttrium (Y), de 50 mg/L de rubidium (Rb), de 50 mg/L de tellurium (Te), de 20 mg/L de bismuth (Bi) et de 20 mg/L d'indium (In) a été préparée dans du HNO₃ à 10 % à l'aide de solutions d'étalons monoéléments Agilent. Les étalons internes ont été utilisés pour prendre en compte tout effet-matrice ou interférence d'ionisation.

La méthode de préparation d'échantillons a rigoureusement suivi la procédure décrite dans la méthode standard nationale GB/T 11064.16-2013 de la Chine.⁵ En vue de la préparation d'une solution d'échantillon de LiCl à 1 %, 0,5 g de LiCl à 99 % a été pesé avec exactitude et lentement dissous dans du HNO₃ à 10 %. La solution a ensuite été amenée à 50 mL, pour un facteur de dilution de préparation de 100x.

Les solutions de dopage de l'échantillon de LiCl à 1 % ont été préparées à 0,100 et à 0,250 mg/L.

Préparation automatique des mélanges étalons par l'ADS 2

Toutes les courbes d'étalonnage ont été préparées à partir d'une seule solution mère à l'aide de la fonctionnalité d'autoétalonnage de l'ADS 2. Entièrement piloté depuis le logiciel ICP Expert, l'ADS 2 a dilué la solution mère à des facteurs de dilution précis (100, 20, 10, 1) afin de créer toutes les courbes d'étalonnage. L'autoétalonnage a permis la préparation d'étalons et de courbes d'étalonnage en moins de 20 minutes, alors que des méthodes manuelles conventionnelles auraient demandé plus d'une heure. Cette simplification considérable du processus d'étalonnage a augmenté l'efficacité générale de la procédure d'analyse. Une courbe d'étalonnage linéaire représentative pour le Cr (valeur R de 1,0000) est illustrée à la figure 4.

Outre la réduction considérable des temps d'analyse, l'autoétalonnage réduit l'utilisation des consommables de laboratoire et limite la génération de déchets. Il améliore également la fiabilité des résultats en réduisant le risque d'erreur et de contamination inhérent à la préparation manuelle des échantillons.

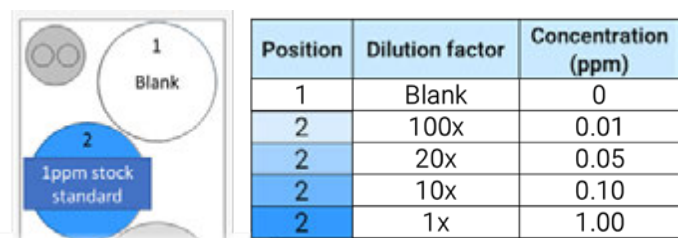


Figure 2. Autoétalonnage d'une solution étalon mère à différents facteurs de dilution à l'aide de l'Agilent ADS 2. La solution mère a été chargée en position 2 du portoir standard du passeur automatique d'échantillons Agilent SPS 4.

Autodilution réactive et résumés des résultats

L'ADS 2 peut diluer des solutions en réponse à la mesure de l'échantillon au moyen d'un processus appelé « dilution réactive ». Lorsqu'une mesure d'échantillon dépasse la gamme d'étalonnage maximale ou qu'un étalon interne (IS) dépasse la plage de rendement, le logiciel ICP Expert calcule automatiquement le facteur de dilution approprié nécessaire pour ramener les composés hors gamme dans les limites identifiées par l'utilisateur (figure 3).

Lors de la mesure sans dilution, la présence d'une concentration élevée de Li dans du LiCl à 1 % a entraîné l'augmentation du signal d'éléments tels que le sodium (Na), car il s'agit d'éléments facilement ionisables (EIE). Cette augmentation peut être corrigée grâce à l'ajout d'un tampon de Cs de haute pureté ou à l'utilisation de Rb comme IS (figure 3, Solution Label [Étiquette de solution] « Original »). Cependant, en ICP-OES, le report de résultats avec un rendement des IS supérieur à 2,0 n'est généralement pas accepté. Par conséquent, avec rendement d'IS maximal défini sur 2,0 dans le logiciel, l'ADS 2 a dilué de manière réactive la solution d'origine par un facteur de 10x afin d'atteindre un rapport inférieur à 2,0 (figure 3, Solution Label [Étiquette de solution] « Dilution - 10 »). L'échantillon concerné a ensuite été réanalysé. Comme cette mesure diluée ne tombait pas dans la gamme d'étalonnage du Na, l'ADS 2 a réalisé une deuxième dilution réactive afin de la ramener dans la gamme de concentration (figure 3, Solution Label [Étiquette de solution] « Dilution - 100 »). Les deux étapes de dilution réactive ont été réalisées automatiquement, sans aucune action de la part de l'analyste.

Best measurement selected			
Solution Label	Timestamp	Na 1 589.592 nm ppm	Rb 1 780.026 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 4:31:37 PM	8998	2.94
Dilution - 10	1/23/2024 4:53:42 PM	13.33	1.93
Dilution - 100	1/23/2024 4:55:33 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

Figure 3. Exemple dans lequel l'Agilent ADS 2 réalise la dilution réactive de LiCl à 1 % afin de répondre à l'exigence de rapport pour l'étalon interne (< 2,0) et la concentration hors gamme du Na (589,592 nm).

La fonctionnalité de ligne récapitulative du logiciel ICP Expert (figure 3, Solution Label [Étiquette de solution] « Summary » [Récapitulatif]) a permis de mesurer à nouveau les solutions sans écraser les données existantes ou créer une nouvelle feuille de travail. La présentation des informations offre une vue d'ensemble claire des données, les résultats de la dilution réactive étant affichés sous l'en-tête « Summary » (Récapitulatif). La ligne récapitulative sélectionne la meilleure mesure pour chaque élément parmi les itérations disponibles, augmentant ainsi la fiabilité du jeu de données rapporté.

L'autodilution prescriptive améliore la productivité des analyses de routine

Grâce à la possibilité de diluer des solutions jusqu'à 400x, l'ADS 2 peut réaliser des dilutions prescriptives précises lorsqu'un facteur de dilution spécifique est indiqué dans le logiciel. Cette fonctionnalité est utile dans les laboratoires effectuant des dilutions de routine, car elle élimine une étape manuelle chronophage des opérations quotidiennes.

Par le passé, la quantification par ICP-OES d'éléments majeurs et à l'état de traces dans des produits chimiques de haute pureté nécessitait la préparation de plusieurs flacons contenant le même échantillon à mesurer selon des gammes d'étalonnage distinctes pour chaque élément afin d'éviter les interférences dues aux EIE. Cependant, grâce à l'ICP-OES 5800 VDV et à l'ADS 2, le Li peut être quantifié dans le LiCl en même temps que d'autres éléments à l'état de traces, et ce, dans une seule préparation de l'échantillon.

Pour la quantification du Li dans la matrice de LiCl à 1 %, il a été calculé qu'une dilution de 200x supplémentaire serait nécessaire afin de ramener la mesure à l'intérieur de la gamme d'étalonnage (0 à 10 mg/L). L'ADS 2 a automatiquement préparé cette solution dans le cadre de la dilution prescriptive. Il a ensuite été possible de quantifier le Li à l'aide d'une seule méthode et d'un seul flacon, sans avoir à diluer manuellement des solutions ou à préparer manuellement un étalonnage distinct. L'ADS 2 a éliminé la nécessité de préparer un deuxième échantillon et a réduit l'utilisation de consommables de laboratoires supplémentaires (flacons à échantillon en plastique, embouts-pipettes en plastique et diluant à base d'acide supplémentaire).

Résultats et discussion

Autoétalonnage et linéarité

Comme illustré dans le tableau 3, l'autoétalonnage a permis d'étalonner 27 éléments entre 0,010 et 1,000 mg/L, ainsi que le Li entre 0,100 et 10,00 mg/L. Chaque point d'étalonnage a été créé par autodilution d'une solution étalon mère à divers facteurs à l'aide de l'ADS 2. La solution mère a été préparée à 10 mg/L de Li et 1 mg/L de tous les autres éléments. Sur la base de cette solution mère, des dilutions automatiques de 100x, 20x, 10x et 1x ont fourni un étalonnage à quatre points sur toute la gamme d'étalonnage.

Toutes les courbes d'étalonnage étaient linéaires sur la gamme, comme l'indiquent les coefficients de corrélation situés entre 0,99986 et 1,0000. Un spectre représentatif et une courbe d'étalonnage pour le Co sont illustrés à la figure 4.

Tableau 3. Informations sur les composés, la correction du bruit de fond, les étalons internes et l'étalonnage.

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

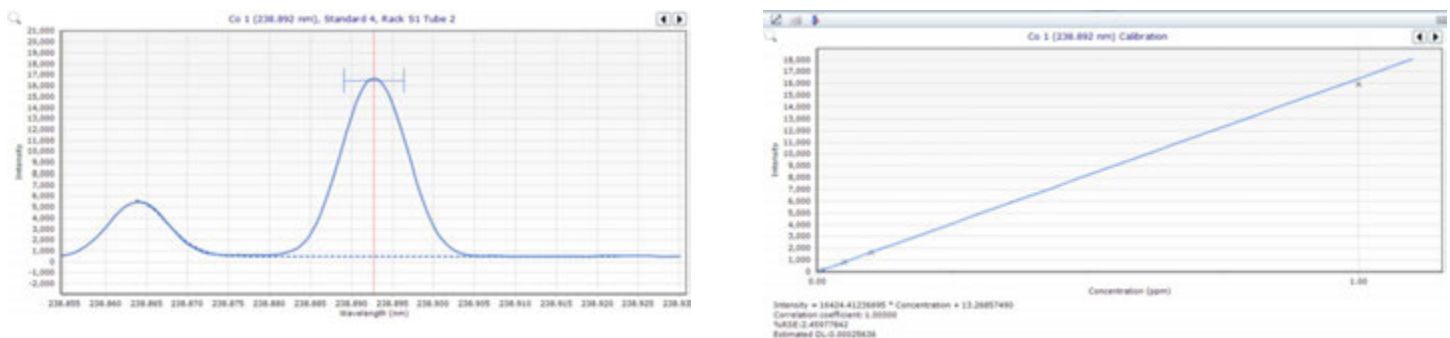


Figure 4. Spectre représentatif du Co à 238,892 nm utilisant la correction de fond polynomiale (à gauche) et courbe d'étalonnage linéaire (à droite) avec coefficient de corrélation de 1,0000 et erreur-type relative < 3 %.

Limites de détection de la méthode

Les limites de détection de la méthode (MDL) ont été déterminées sur la base des conditions de fonctionnement de l'ICP-OES 5800 VDV décrites dans le tableau 1. En vue de la détermination des MDL, 10 solutions de la matrice représentative de LiCl à 1 % dans du HNO₃ à 10 % ont été analysées 3 fois au cours de 3 jours non consécutifs à l'aide de l'ICP-OES 5800 VDV avec le système d'autodilution ADS 2. La MDL pour le Li a été calculée séparément par le biais de l'analyse d'une solution de HNO₃ à 10 %. Les MDL calculées étaient de 3 fois l'écart-type des mesures des 10 solutions. La moyenne des trois analyses a ensuite été calculée. Les résultats de ces analyses sont indiqués à la fois pour avant et après l'application du facteur de dilution.

Les résultats quantitatifs pour les 28 éléments dans l'échantillon de LiCl à 1 % sont également indiqués dans le tableau 4, qui montre la quantification de quelques éléments à l'état de traces à des concentrations de < 0,001 mg/L et l'élément de matrice Li à > 1 000 mg/L à partir d'un seul flacon à échantillon préparé.

Test de rendement du dopage

Le tableau 4 montre les résultats de l'analyse des échantillons dopés obtenus à l'aide de l'ICP-OES 5800 VDV avec ADS 2. Les solutions de LiCl à 1 % ont été dopées à 0,100 et à 0,250 mg/L. Tous les rendements du dopage se trouvaient à moins de ±10 % de la concentration attendue, ce qui prouve l'exactitude de la méthode d'analyse des solutions de LiCl. Toutes les informations sur le dopage affichées ont été obtenues avant l'application du facteur de dilution et sont représentatives du dopage présent dans la solution de LiCl à 1 %.

Tableau 4. MDL (calculées dans l'échantillon et en tant qu'échantillon de 0,500 g dans une solution de 50 mL respectivement), résultats quantitatifs et données de rendement du dopage pour les éléments mesurés dans le LiCl à l'aide de l'ICP-OES Agilent 5800 VDV, n = 3.

Élément et longueur d'onde (nm)	LiCl à 1 %			LiCl à 1 % dopé à 0,100 mg/L		LiCl à 1 % dopé à 0,250 mg/L	
	MDL dans l'échantillon (mg/kg)	MDL dans la solution (mg/L)	Concentration mesurée (mg/L)	Concentration mesurée (mg/L)	Rendement du dopage (%)	Concentration mesurée (mg/L)	Rendement du dopage (%)
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	S.O.			

* Générée à partir d'une solution de blanc de HNO₃ à 10 %.

Stabilité à long terme

En vue de l'évaluation de la stabilité de l'ICP-OES 5800 VDV et de l'ADS 2, 375 mesures de solutions ont été prises sur une période de 10 heures sans réétalonnage. Les solutions étaient composées d'une solution de LiCl à 0,5 % et d'un bloc de CQ, qui comprenait la solution CCB et CCV à une concentration de 5 mg/L pour tous les éléments à l'exception du Li, qui était présent à une concentration de 50 mg/L. L'ADS 2 a effectué une dilution de 10x sur chaque CQ pour une concentration finale de 0,500 et 5,000 mg/L respectivement.

Le tracé des rendements CCV à la figure 5 montre que la stabilité de tous les éléments était de $100 \pm 10 \%$ tout au long du cycle analytique, qui comprenait une autodilution avant chaque mesure. Les données des rendements et la précision (% RSD inférieur à 3 %) des mesures sont la preuve de l'excellente robustesse de la méthode de l'ICP-OES 5800 VDV et de l'ADS 2 pour l'analyse de routine du LiCl sur une période de 10 heures.

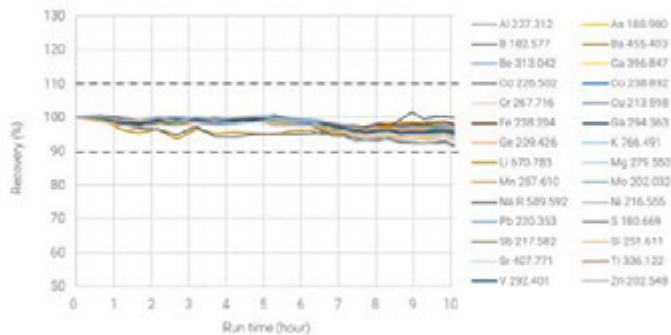


Figure 5. Rendement normalisé des solutions de CQ sur une période de 10 heures.

Conclusion

L'ICP-OES Agilent 5800 VDV intégré à l'Agilent ADS 2 a été utilisé pour quantifier 27 éléments d'impureté élémentaire à l'état de traces ainsi que du lithium dans un solide de LiCl à 99 %. Le LiCl est de plus en plus utilisé dans la production de produits chimiques précurseurs du lithium employés dans le secteur des batteries lithium ion (LIB). L'utilisation de l'ADS 2 et d'un logiciel dédié a permis une automatisation qui s'est traduite par une amélioration de la productivité, une réduction de la nécessité de préparer manuellement les échantillons, une réduction des déchets et l'élimination des erreurs humaines. La méthode automatisée de l'ICP-OES 5800 avec l'ADS 2 offre les avantages suivants :

- Étalonnage automatique : l'étalonnage entièrement automatisé à partir d'une solution mère a permis d'éliminer le besoin de préparer manuellement les étalons pour couvrir la large gamme de concentrations des composés.
- Dilution prescriptive : l'ADS 2 a été utilisé pour diluer automatiquement l'échantillon de LiCl à 1 % 200 fois afin de ramener le Li dans la gamme d'étalonnage supérieure de 10 mg/L. Il a ensuite été possible de quantifier le Li à l'aide d'une seule méthode, sans avoir à diluer manuellement des solutions supplémentaires.
- Dilutions réactives : l'ADS 2 a automatiquement dilué un échantillon en réponse au dépassement du rapport d'étalon interne (défini sur 2,0) ainsi qu'au dépassement de la gamme d'étalonnage pour le sodium.
- Ligne récapitulative : cette fonctionnalité logicielle a sélectionné et affiché les meilleurs résultats de mesure parmi tous les résultats des mesures effectuées après la dilution réactive disponibles. Elle a ainsi permis une consultation simple des données et réduit le temps nécessaire au traitement manuel des données.

La méthode ICP-OES 5800 VDV a produit des résultats de grande qualité. Les MDL étaient inférieures à 1 mg/kg pour la plupart des éléments dans l'échantillon. Les rendements des 27 éléments, dopés à 0,100 et 0,250 mg/L, étaient compris entre 90 et 110 %, ce qui est le signe d'une grande exactitude. L'instrument a démontré une stabilité et une robustesse excellentes sur une période de 10 heures, avec des rendements de mesures de CQ compris entre 90 et 110 %, et un % RSD moyen inférieur à 3 %.

Cette étude confirme que le 5800 avec ADS 2 convient pour l'analyse CQ d'échantillons à matrice chargée tels que le LiCl. Ces types d'échantillons complexes se retrouvent à la plupart des étapes du processus de fabrication des LIB. Le diluteur automatique ADS 2 a amélioré la méthode et augmenté la productivité en réduisant la nécessité de manipuler manuellement les étalons et les échantillons.

Références

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 publication, [5994-5489EN](#)
4. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview, Agilent publication, [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

Références Agilent

Description	Référence
Torche Easy Fit 1,8 mm semi-amovible pour ICP-OES VDV/SVDV série 5000	G8010-60236
Chambre de nébulisation à double passage, conception cyclonique en verre avec logement pour joint à rotule et sortie d'évacuation UniFit, pour système ICP-OES Agilent série 5000	G8010-60256
Nébuliseur concentrique en verre SeaSpray pour ICP-OES série 5000	G8010-60255
Seringue, 5 mL, diluteur ADS (pour gaz vecteur ICP-OES et ICPMS)	5299-0037
Seringue, 10 mL, diluteur ADS (pour diluant ICP-OES)	5299-0038
Boucle d'échantillonnage ADS/AVS, 1,50 mL, 1,00 mm de d.i., 1/pqt	5005-0425
Tuyau de pompe péristaltique, blanc/blanc, 12/pqt	3710034400
Tuyau de pompe péristaltique, noir/noir, 12/pqt	3710027200

Tuyau de pompe péristaltique, bleu/bleu, 12/pqt	3710034600
Kit de flacons de diluant/gaz vecteur pour ADS 2 et passeur automatique d'échantillons (6 L, PEHD)	5005-0435
Kit de récipients de déchets, 10 L avec bouchon Stay Safe et filtre	5005-0437
Étalon de contrôle qualité multiélément Agilent 27	5190-9418
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Al Agilent, 500 mL	5190-8243
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour As Agilent, 500 mL	5190-8247
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour B Agilent, 500 mL	5190-8255
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Ba Agilent, 500 mL	5190-8249
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Be Agilent, 500 mL	5190-8251
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Bi Agilent, 500 mL	5190-8253
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Ca Agilent, 500 mL	5190-8330
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Cd Agilent, 500 mL	5190-8328
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Co Agilent, 500 mL	5190-8347
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Cr Agilent, 500 mL	5190-8345
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Cu Agilent, 500 mL	5190-8349
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Fe Agilent, 500 mL	5190-8472
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Ga Agilent, 500 mL	5190-8458
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Ge Agilent, 500 mL	5190-8460
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour In Agilent, 500 mL	5190-8468
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour K Agilent, 500 mL	5190-8504
Solution mère monoélément de 10 000 ppm pour Li Agilent, 500 mL	5190-8409
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Mg Agilent, 500 mL	5190-8482
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Mn Agilent, 500 mL	5190-8484
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Mo Agilent, 500 mL	5190-8488
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Na Agilent, 500 mL	5190-8526
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Ni Agilent, 500 mL	5190-8492
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Pb Agilent, 500 mL	5190-8476
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Rb Agilent, 500 mL	5190-8512
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour S Agilent, 500 mL	5190-8530
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Sb Agilent, 500 mL	5190-8245
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Si Agilent, 500 mL	5190-8522
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Te Agilent, 500 mL	5190-8534
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Sr Agilent, 500 mL	5190-8528
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Ti Agilent, 500 mL	5190-8546
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour V Agilent, 500 mL	5190-8552
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Y Agilent, 500 mL	5190-8556
Solution mère monoélément de 1 000 ppm pour Zn Agilent, 500 mL	5190-8558

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

DE83497726

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Imprimé aux États-Unis, le 25 mars 2024
5994-7179FR

