

Análisis elemental de muestras de salmuera usadas para la extracción de litio

Análisis rápido y robusto de muestras con alto contenido en matriz usando el sistema de ICP-OES Agilent 5800 con válvula de conmutación AVS 7



Autor

Marc-André Gagnon
Agilent Technologies, Inc.

Introducción

La demanda de litio (Li) está aumentando rápidamente debido a su importancia en la fabricación de baterías recargables de alta densidad (1).

Las baterías de iones de litio se utilizan en artículos electrónicos de consumo, como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, videoconsolas, herramientas y drones y vehículos eléctricos (EV), motocicletas, bicicletas y sillas de ruedas. Y, a medida que los países dejan de usar combustibles fósiles para la producción de energía, se necesita una capacidad de almacenamiento a gran escala en las baterías para almacenar la energía que producen las plantas de energía renovable. Para satisfacer el aumento esperado en la demanda de Li de mayor pureza, habrá que extraer más de fuentes existentes o nuevas, incluidas las salmueras de agua de mar y las salmueras de aguas subterráneas que contienen litio.

Para mejorar el rendimiento de las baterías, los fabricantes exigen materias primas de mayor pureza. Los proveedores de litio y de sus compuestos tienen que determinar el contenido de algunos elementos esenciales que se encuentran en las salmueras de agua de mar antes de la extracción, para poder gestionar el proceso de extracción y la calidad del producto final. Sin embargo, la medición es difícil en el caso de las técnicas analíticas basadas en ICP, debido al contenido elevado de sólidos disueltos totales (TDS), a la alta densidad de las disoluciones y a la probable presencia de algas y partículas sin disolver en la salmuera. Cualquier matriz sin disociar que haya en las muestras con valor alto en TDS podría depositarse en el sistema de introducción de muestras o inactivar el plasma, lo que repercute en la estabilidad a largo plazo de las mediciones.

Se necesitan instrumentos resistentes para el análisis elemental de rutina de grandes cantidades de muestras de salmuera con alto contenido en matriz. El sistema de ICP-OES Agilent 5800 utiliza una antorcha de montaje rápido vertical y un generador de radiofrecuencia de estado sólido (SSRF) que funciona a 27 MHz para crear un plasma con la estabilidad necesaria para el análisis de salmueras.

Acoplar al ICP-OES una válvula de conmutación del sistema avanzado de válvula (AVS 7) de Agilent reduce la exposición del instrumento a los sólidos de muestras con un valor alto en TDS. Este accesorio también minimiza el arrastre del sodio y evita una excesiva desvitrificación de la antorcha. El sistema avanzado de válvula reduce en gran medida la frecuencia de limpieza del instrumento y prolonga la vida útil de las piezas. La válvula de conmutación también ofrece tiempos de análisis cortos (tan solo 73 s de una muestra a otra en este estudio, lo que es relativamente rápido para los tipos de muestras con un arrastre considerable).

En este estudio, se empleó un sistema de ICP-OES 5800 con Dual View (visión dual) vertical (VDV) para medir elementos clave (B, Ca, Cl, K, Li, Mg, Mn, Na, S, Si, Sr) en el sobrenadante de muestras de salmuera con un 15-25 % de NaCl, habiéndose diluido las muestras con HNO₃ al 5 % antes de la medición.

Experimento

Instrumentos

Todas las medidas se realizaron utilizando un sistema de ICP-OES 5800 VDV al que se acopló un nebulizador concéntrico de vidrio SeaSpray, una cámara de nebulización ciclónica de doble paso y una antorcha VDV desmontable de montaje rápido de Agilent con un inyector de 1,8 mm. El instrumento se configuró con una válvula de conmutación de siete puertos AVS 7 integrada y un muestreador automático Agilent SPS 4. La válvula AVS 7 utiliza una bomba de desplazamiento positivo de alta velocidad, capaz de llenar rápidamente el loop de muestra, lo que acelera el análisis y

reduce el consumo de argón (2). Esta válvula también reduce los requisitos de mantenimiento y limpieza de la antorcha y del nebulizador, ya que pasa menos volumen de muestra a través del sistema de introducción de muestras que con el muestreo convencional.

El detector Agilent Vista Chip III del sistema 5800 proporciona una cobertura continua de longitudes de onda de alta velocidad de 167 a 785 nm, lo que asegura que se pueda encontrar una línea sin interferencias para la mayor parte de los analitos. Añadir al análisis longitudes de onda adicionales para un elemento no requiere más tiempo. El amplio intervalo del detector permite el análisis simultáneo tanto de elementos importantes (p. ej., Mg y Ca) como de oligoelementos (p. ej., Mn y Si) dentro de la misma muestra, lo que elimina la necesidad de realizar diluciones múltiples.

Se añadió en línea una mezcla de patrones internos que contenía Sc (5 ppm), In (25 ppm) y Rb (75 ppm) a través del séptimo puerto del AVS 7. Los patrones internos se usaron para corregir las interferencias de matriz y no espectrales provocadas por la gran cantidad de NaCl presente en las muestras.

Se usó el software Agilent ICP Expert con IntelliQuant Screening y mantenimiento preventivo asistido (EMF) para proporcionar información valiosa sobre las muestras y realizar un seguimiento del rendimiento operacional del instrumento (3-5). En la Tabla 1, se proporcionan los parámetros del método y del instrumento, mientras que en la Tabla 2 se indican los ajustes de AVS 7.

Tabla 1. Parámetros del método y del instrumento del ICP-OES Agilent 5800 VDV.

Parámetro	Ajuste
Modo de visualización	Radial
Tiempo de lectura (s)	5
Réplicas	3
Retardo en la toma de muestras (s)	0
Tiempo de estabilización (s)	20
Velocidad de la bomba (rpm)	12
Potencia de RF (kW)	1,45
Flujo auxiliar (l/min)	1,6
Flujo del plasma (l/min)	13,5
Flujo del nebulizador (l/min)	0,70
Altura de visualización (mm)	8
Tubos para bomba de muestras	PVC, blanco-blanco
Tubos para bomba del patrón interno	PVC, naranja-verde
Tubos para bomba de residuos	Azul-azul
Corrección del ruido	Incorporada

Tabla 2. Parámetros de la válvula de conmutación Agilent AVS 7.

Parámetro	Ajuste
Tamaño del loop de muestra (ml)	1
Velocidad de la bomba: toma de muestra (ml/min)	25
Velocidad de la bomba: inyección (ml/min)	10
Retardo en la toma de muestras de la válvula (s)	7,7
Tiempo de inyección de burbujas (s)	2,5
Tiempo de lavado preventivo (s)	2
Tiempo de lavado (s)	20

Se empleó el IntelliQuant Screening durante el desarrollo de métodos para determinar la concentración aproximada de los elementos en algunas de las muestras de salmuera. Esta información ayuda a determinar el intervalo de calibración y cualquier dilución necesaria. El software genera un mapa de calor en la tabla periódica para representar visualmente la concentración relativa de los elementos presentes en una muestra. Los elementos presentes en bajas concentraciones se muestran en amarillo, las concentraciones medias, en naranja, y las concentraciones altas, en rojo. En la Figura 1, se presenta un mapa de calor de una muestra de salmuera diluida.



Figura 1. Mapa de calor IntelliQuant de una muestra de salmuera, que muestra las concentraciones relativas de los elementos de la muestra.

Preparación de muestras

Se diluyeron de forma gravimétrica siete muestras de salmuera sobrenadante en proporciones de 1:20 y 1:100 en HNO₃ al 5 % para evitar problemas de precisión producidos por la dilución volumétrica de muestras de alta densidad. Generalmente, se recomiendan patrones de calibración específicos para la matriz que contengan una alta concentración de NaCl (similar a lo que se encuentra en la muestra) al tratar con soluciones de salmuera. Sin embargo, este enfoque es lento y no puede dar cuenta eficazmente de la gran variabilidad de las matrices que se encuentran en muestras reales de salmueras que contienen Li, en las que la concentración de NaCl varía del 15 al 25 %. La estrategia adoptada en este trabajo se basa en la cuidadosa selección de una mezcla de patrones internos (IS) para corregir las interferencias físicas de la matriz. La mezcla de patrones internos también corrige las interferencias no espectrales, como los efectos de los elementos fácilmente ionizables (EIE), causadas por la gran cantidad de NaCl presente en estas muestras. Además, el modo de visión radial reduce las interferencias de EIE, por lo que habitualmente se emplea para el análisis de salmueras que contienen Li.

Calibración e intervalo dinámico lineal

Se prepararon patrones de calibración en HNO₃ al 5 % a partir de soluciones madre de Agilent:

- Mezcla de calibración multielemental n.º 2 de Agilent y mezcla de elementos importantes.
- Soluciones madre de un solo elemento de 1.000 ppm de Agilent para Li, Sr, B y Si.
- Soluciones madre de un solo elemento al 1 % de Agilent para Na, Ca y S.

Para la cuantificación de cloro, se prepararon dos patrones de calibración de NH₄Cl al 1,25 y 5 % (m/v) en HNO₃ al 5 %. En la Tabla 3, se proporciona información detallada sobre los patrones de calibración para cada elemento y los coeficientes de correlación de la calibración.

Tabla 3. Concentración de patrones de calibración en mg/l, (salvo para Cl, que se muestra como %), los coeficientes de correlación de la calibración y el patrón interno que se ha usado para cada elemento.

Elemento	Concentración del patrón															Coeficiente de correlación	Patrón interno
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
B						1	10									1,00000	In 325,609
Ca				10			100	250	500	1.000	2.000					0,99999	Sc 361,383
Cl														0,75 %	1,25 %	0,99989	-
K				10			100	250	500							0,99989	Rb 780,026
Li	0					1	10									1,00000	Rb 780,026
Mg				10	100											1,00000	In 230,606
Mn	0	1	5													1,00000	Sc 361,383
Na				10	100		100	250	500	1.000	2.000					0,99996	Rb 780,026
S												10	100			1,00000	In 325,609
Si						1	10									0,99999	In 325,609
Sr						1	10	50								1,00000	In 230,606

Las muestras de salmuera contienen elementos en niveles con valores altos de partes por mil millones (ppmm) a tanto por ciento, por lo que el sistema de ICP-OES necesita un amplio intervalo dinámico lineal (LDR) para evitar un número excesivo de pasos de dilución de las muestras y la repetición de las medidas de las muestras. El detector Vista Chip III del sistema 5800 proporciona una cobertura de longitudes de onda completa, lo que permite la medición de muchos elementos utilizando más de una longitud de onda. Dado que diferentes longitudes de onda suelen presentar diferentes sensibilidades, se puede usar una combinación de longitudes de onda para el mismo elemento. Por ejemplo, el calcio tiene emisiones de diferentes intensidades en las longitudes de onda: 317,933; 315,887 y 318,127 nm, con sensibilidades de 0-100; 0-1.000 y 0-2.000 ppm, respectivamente. Se empleó la función MultiCal del software ICP Expert para crear varios intervalos de calibración para Na, Mg y Ca, un modo rápido y eficaz de ampliar el LDR sin comprometer el rendimiento.

Resultados y comentarios

Límites de detección del método

Se realizó la cuantificación inicial tanto de Na como de Cl en todas las muestras de salmuera; y a partir de esos resultados, se estimó la concentración equivalente de NaCl. Se observó que la concentración media en las salmueras era del orden del 20 %. En consecuencia, una solución de NaCl al 1 % es representativa de la matriz de la muestra de salmuera diluida 20 veces en HNO₃ al 5 %.

Se determinaron los límites de detección del método (MDL) por medio de diez mediciones de una muestra de NaCl al 1 %, enriquecida con los analitos de interés en una concentración

de 20 ppmm. El MDL se calculó como tres desviaciones estándar de la concentración determinada para cada elemento, multiplicadas por el factor de dilución (Tabla 4).

Tabla 4. Límites de detección del método para los elementos en una solución sintética de NaCl al 1 % enriquecida en una concentración de 20 ppmm.

Elemento y longitud de onda (nm)	MDL (mg/l)
B (249,678)	0,005
*Ca	0,003
K (766,491)	0,129
Li (670,783)	0,004
*Mg	0,0007
Mn (257,610)	0,0006
S (171,972)	0,019
Si (251,611)	0,008
Sr (216,596)	0,004

*Combinación de longitudes de onda usadas para la calibración MultiCal.

Análisis cuantitativo

Se diluyeron siete muestras reales de salmuera en proporciones de 1:20 y 1:100 y, a continuación, se analizaron con el sistema de ICP-OES 5800 equipado con un sistema AVS 7. Se empleó una dilución 1:20 con el fin de atenuar los efectos de la matriz, así como las diferencias de viscosidad entre las muestras. Incluso en tales condiciones se pueden cuantificar todos los elementos de interés (por encima del MDL), como se muestra en la Tabla 5. Las soluciones resultantes presentaron un valor de TDS de alrededor del 1 %.

Tabla 5. Datos cuantitativos promedio para B, Ca, Cl, K, Li, Mg, Mn, Na, S, Si y Sr en siete muestras de salmuera representativas.

Elemento, longitud de onda (nm)	Concentración de la muestra de salmuera (mg/l)						
	1	2	3	4	5	6	7
B (249,678)	175	47,1	36,5	50,1	129	126	125
*Ca	25.782	4.444	1.591	24.812	7.993	7.550	7.578
Cl (774,497)	56.929	48.900	54.454	45.522	75.166	70.574	72.057
K (766,491)	4.567	3.533	1.499	5.586	2.479	2.347	2.346
Li (670,783)	108,3	48,5	28,8	64,8	76,2	72,3	71,8
*Mg	884	1.118	260	1.943	827	790	786
Mn (257,610)	0,920	0,411	0,655	0,077	0,804	1,23	0,746
*Na	67.411	40.264	73.664	66.957	75.166	92.193	93.560
S (181,97)	420	80,8	789	982	150	143	149
Si (251,611)	23,8	4,56	3,01	2,94	0,673	0,977	1,38
Sr (216,596)	573	117	71,1	151	413	394	392

*Combinación de longitudes de onda usadas para la calibración MultiCal.

Los niveles de Na en las muestras de salmuera generalmente son >5 %, y la concentración continúa en el intervalo alto tras una dilución de 20 veces. Por este motivo, se empleó una dilución gravimétrica 1:100 para cuantificar el Na, así como todos los demás elementos de interés, en las muestras de salmuera. La viscosidad y los efectos de la matriz se minimizan enormemente con una dilución alta. En consecuencia, la comparación con los datos 1:20 es un buen indicador sobre la eficacia del patrón interno para compensar estos efectos con valores altos en TDS. Los resultados para todos los elementos fueron reproducibles, con diferencias porcentuales relativas situadas principalmente entre el 0,2 y el 8 % (6). En consecuencia, los datos de RPD confirmaron la eficacia de los elementos del patrón interno para compensar las diferencias de viscosidad entre las muestras y los efectos de los EIE, así como la exactitud del método con un valor de TDS al 1 %.

El diseño del sistema AVS 7 contribuyó al rendimiento del método con un valor de TDS del 1 %. La introducción en línea de un patrón interno suele llevarse a cabo combinando dos tubos para bomba peristáltica mediante un conector en «Y». Este enfoque puede resultar problemático en ocasiones al tratar con muestras con un valor alto en TDS, debido a la discrepancia en la viscosidad entre la muestra y la solución de patrones internos. La discrepancia evita el mezclado correcto de los elementos del patrón interno con la solución de muestra, lo que impide una corrección adecuada. Para superar esta dificultad, el sistema AVS 7 dispone de una cámara de premezcla que permite la mezcla adecuada de la solución de patrones internos con la muestra antes de que llegue al nebulizador.

Prueba de recuperación de sustancias añadidas

Para seguir evaluando el método del sistema de ICP-OES 5800 VDV, se llevó a cabo una prueba de recuperación de sustancias añadidas en una muestra real de salmuera con una dilución 1:20 y se enriqueció con elementos de interés en una concentración de 1 ppm. Dado que Na, Ca, Cl, K y S estaban presentes en la salmuera en niveles de porcentaje, no se incluyeron en la prueba. Tal y como se muestra en la Tabla 6, todas las recuperaciones estuvieron en el intervalo de ± 10 %, lo que demuestra la exactitud del método para la determinación de los elementos de interés en salmueras.

Tabla 6. Datos de recuperación de sustancias añadidas en una muestra de salmuera que contiene Li.

Elemento y longitud de onda	Concentración en la salmuera que contiene Li (mg/l)	Salmuera que contiene Li + sustancia añadida (mg/l)	Recuperación, (%)
B (249,678)	99,3	117,4	91
Li (670,783)	70,0	88,2	91
*Mg	714	733	95
Mn (257,610)	0,963	19,5	93
Si (251,611)	0,958	21,1	101
Sr (216,596)	340	361	105

*Combinación de longitudes de onda usadas para la calibración MultiCal.

Prueba de estabilidad

Para demostrar la robustez del sistema de ICP-OES 5800, se midieron 120 muestras de forma continua durante 2,5 horas (73 s por muestra). Para las mediciones se usó una muestra sintética de NaCl al 20 % diluida 1:20 que contenía todos los elementos en concentraciones representativas de salmueras reales. Se calculó la media, la desviación estándar y el % de RSD de las medidas, como se muestra en la Tabla 7 y en la Figura 2. Los resultados muestran la excelente estabilidad del método para el análisis de muestras de salmuera con alto contenido en matriz a lo largo de un período prolongado. El supuesto más difícil sería el de Si, pues su concentración habitualmente es de 0,05-1 ppm en las muestras de salmuera. Con una dilución de 20 veces, la concentración se encuentra en el intervalo bajo (pero sigue estando por encima del MDL). Las condiciones de medición no se optimizaron especialmente para cantidades mínimas de Si, pues este elemento no suele ser comercialmente importante. En consecuencia, la variabilidad del 6 % de un oligoelemento a lo largo de 2,5 horas con un valor de TDS del 1 % sigue considerándose satisfactoria.

Tabla 7. Estabilidad de la medición de elementos en 120 muestras sintéticas de NaCl al 20 % (1:20), analizadas durante 2,5 horas (73 s por muestra) con el sistema de ICP-OES Agilent 5800 y la válvula de conmutación AVS 7.

Elemento y longitud de onda	Concentración media (mg/l)	Desviación estándar	RSD (%)
B (249,678)	95,2	0,77	0,8
*Ca	6.629	40	0,6
K (766,491)	1.246	14	1,1
Li (670,783)	69,3	1,02	1,5
*Mg	681	5,3	0,8
Mn (257,610)	0,9	0,01	0,7
Si (251,611)	1,10	0,07	6,2
Sr (216,596)	324	2,5	0,8

*Combinación de longitudes de onda usadas para la calibración MultiCal.

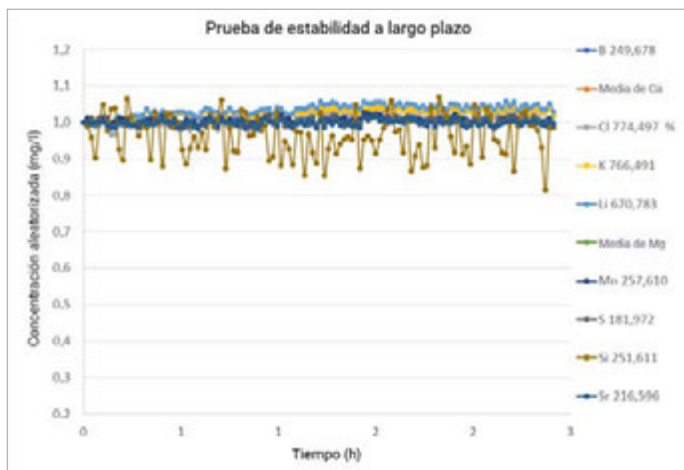


Figura 2. Estabilidad de la medición de elementos en 120 muestras sintéticas de NaCl al 20 % (1:20) analizadas durante 2,5 horas (73 s por muestra) con el sistema de ICP-OES Agilent 5800 al que se acopló una válvula de conmutación AVS 7.

Conclusión

Se empleó el sistema de ICP-OES Agilent 5800 VDV con una válvula de muestreo Agilent AVS 7 para analizar elementos clave en muestras de salmuera reales.

En lugar de preparar patrones de calibración específicos para la matriz, se usó un patrón interno para compensar las interferencias no espectrales y debidas a la matriz física con los altos niveles de TDS presentes en las muestras de salmuera. Se demostró la tolerancia a diferentes matrices, la robustez y la exactitud del método a partir de las excelentes recuperaciones de elementos clave, así como mediante un experimento de estabilidad a largo plazo.

El método del sistema de ICP-OES 5800 proporciona un compromiso práctico entre preparación de muestras, velocidad, sensibilidad (límites de detección) y gestión del arrastre de matriz para el análisis de muestras reales de salmuera que contienen Li.

Referencias

- Xu, C., Dai, Q., Gaines, L. *et al.* Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Commun Mater*, 1, 99 **2020**. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x>
- Reduce Costs and Boost Productivity with the Advanced Valve System (AVS) 6 or 7 Port Switching Valve System, publicación de Agilent [5991-6863EN](#)
- Software IntelliQuant de Agilent: Para saber más de las muestras y simplificar el desarrollo de métodos, publicación de Agilent [5994-1516ES](#)
- IntelliQuant Screening de Agilent: Análisis ICP-OES semicuantitativo más inteligente y más rápido, publicación de Agilent [5994-1518ES](#)
- Early Maintenance Feedback for ICP-OES: Programmed notifications of instrument maintenance requirements, publicación de Agilent [5994-2164EN](#)
- Quantification of Key Elements in Lithium Brines by ICP-OES, publicación de Agilent [5994-4868EN](#)

Números de parte de Agilent

G8010-60236	Antorcha semidesmontable de montaje rápido de 1,8 mm para sistemas de ICP-OES serie 5000 VDV/ SVDV.
G8010-60256	Cámara de nebulización de doble paso, diseño ciclónico de vidrio con junta de rótula y salida de drenaje UniFit, para el sistema de ICP-OES Agilent serie 5000.
G8010-60255	Nebulizador concéntrico de vidrio SeaSpray para el sistema de ICP-OES serie 5000.
3710034400	Tubos para bomba peristáltica, blanco/blanco, 12/paq.
3710034600	Tubos para bomba peristáltica, azul/azul, 12/paq.
G8010-60305	Loop de muestra para válvula de conmutación AVS, volumen de 1,0 ml
6610030600	Mezcla de calibración multielemental n.º 2 de Agilent, solución madre
6610030700	Mezcla de componentes importantes para calibración multielemental de Agilent, solución madre
5190-8477	Solución madre de un solo elemento de 1.000 ppm de Agilent para Li
5190-8527	Solución madre de un solo elemento de 1.000 ppm de Agilent para Sr
5190-8254	Solución madre de un solo elemento de 1.000 ppm de Agilent para B
ICP-314	Solución madre de un solo elemento de 1.000 ppm de Agilent para Si
5190-8206	Solución madre de un solo elemento al 1 % de Agilent para Na
5190-8369	Solución madre de un solo elemento al 1 % de Agilent para Ca
5190-8433	Solución madre de un solo elemento al 1 % de Agilent para S

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

DE19513172

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Impreso en EE. UU., 4 de agosto de 2022
5994-5149ES

