

## 리튬 추출을 위한 염수 시료의 원소 분석

AVS 7 스위칭 밸브가 장착된 Agilent 5800 ICP-OES를 이용한 고매트릭스 시료의 빠르고 견고한 분석



### 저자

Marc-André Gagnon  
Agilent Technologies, Inc.

### 서론

리튬(Li)은 고밀도 충전식 배터리의 생산에서 중요하기 때문에 이에 대한 수요는 빠르게 증가하고 있습니다(1).

리튬 이온 배터리는 노트북, 휴대전화, 게임 콘솔, 도구 등 가전제품과 드론, 전기차(EV), 오토바이, 자전거, 휠체어 등에 사용됩니다. 그리고 국가들이 에너지 생산을 위한 화석 연료에 대한 의존에서 벗어나면서 재생가능에너지 공장에서 생산되는 에너지를 저장하기 위해 대규모 배터리 저장소가 필요합니다. 예상되는 고순도 Li에 대한 수요 증가를 충족시키기 위해 해수 염수 및 리튬 함유 지하 염수 등 기존 소스 또는 새로운 소스에서 더 많은 Li를 추출해야 합니다.

배터리의 성능을 향상시키기 위해 제조업체들은 더 높은 순도의 원료를 요구하고 있습니다. Li과 Li 화합물의 공급업체는 추출 공정과 최종 제품의 품질을 관리하기 위해, 추출 전 해수 염수 내의 일부 주요 원소의 함량을 측정해야 합니다. 그러나 총 용존 고형물 (TDS) 함량이 높고 용액의 밀도가 높으며 염수에 조류와 용해되지 않은 입자가 존재할 가능성 때문에 ICP 기반 분석 기술에 대한 측정이 까다롭습니다. 높은 TDS 시료에서 해리되지 않은 매트릭스는 시료 주입 시스템에 침전되거나 플라즈마를 쿨칭하여 기기의 장기적인 안정성에 영향을 줄 수 있습니다.

다수의 높은 매트릭스 염수 시료의 일상적인 원소 분석을 위해 견고한 기기가 필요합니다. Agilent 5800 ICP-OES는 수직 플라즈마 토치와 27MHz에서 작동하는 SSRF(Solid-State Radio Frequency) 발생기를 사용하여 염수 분석에 필요한 안정성을 갖춘 플라즈마를 생성합니다.

Agilent Advanced Valve System(AVS 7) 스위칭 밸브를 ICP-OES에 장착하면 높은 TDS 시료의 고형물에 대한 기기 노출이 줄어듭니다. 또한 이 액세서리는 나트륨의 캐리오버를 최소화하고 과도한 토치 실투 현상을 방지합니다. AVS는 기기 세척 빈도를 크게 줄이고 부품의 수명을 연장합니다. 또한 스위칭 밸브는 빠른 분석 시간을 제공하는데, 이 연구에서는 시료간 73초였으며, 이는 캐리오버로 악명 높은 시료 유형에 비해 상대적으로 빠릅니다.

이 연구에서는 5800 Vertical Dual View(VDV) ICP-OES를 사용하여 상등액 15~25% NaCl 염수 시료에서 주요 원소(B, Ca, Cl, K, Li, Mg, Mn, Na, S, Si, Sr)를 측정했으며, 시료는 측정 전에 5% HNO<sub>3</sub>로 희석되었습니다.

## 실험

### 기기

모든 측정은 SeaSpray glass concentric nebulizer, 더블 패스 사이클론 스프레이 챔버 및 1.8mm 주입기가 장착된 애질런트 Easy-fit 완전분리형의 VDV 토치를 장착한 5800 VDV ICP-OES를 사용하여 수행되었습니다. 기기는 통합 AVS 7 7-포트 스위칭 밸브와 애질런트 SPS 4 자동 시료 주입기로 구성되었습니다. AVS 7은 고속 용적식 펌프를 사용하여 시료 루프를 빠르게 채우고 분석 속도를 높이며 아르곤 소모량을 줄입니다(2). 또한 밸브는 기존 샘플링에 비해 시료 주입 시스템을 통과하는 시료 양이 적기 때문에 토치 및 nebulizer의 유지보수 및 세척 요구사항도 줄여줍니다.

5800의 Agilent Vista Chip III 검출기는 167~785nm의 고속 연속 파장 범위를 제공하므로 대부분의 분석기에 적합한 간섭이 없는 선을 찾을 수 있습니다. 또한 분석에 원소에 대한 추가 파장을 추가할 때 시간적 패널티가 없습니다. 검출기의 광범위한 범위는 동일한 시료 내에서 주요 원소(예: Mg 및 Ca)와 극미량 원소(예: Mn 및 Si)를 동시에 분석할 수 있으므로 여러 번의 희석 작업을 수행할 필요가 없습니다.

Sc(5ppm), In(25ppm), Rb(75ppm)를 포함하는 내부 표준물질 혼합물을 AVS 7의 7번째 포트를 사용하여 인라인으로 추가했습니다. 내부 표준물질은 시료에서 다량의 NaCl로 인해 발생하는 매트릭스 및 비 스펙트럼 간섭을 보정하기 위해 사용되었습니다.

IntelliQuant 스크리닝 및 조기 유지보수 피드백(EMF)이 포함된 Agilent ICP Expert 소프트웨어를 사용하여 시료에 대한 유용한 정보를 제공하고 기기 작동 성능을 추적했습니다(3-5). 기기 및 분석법 파라미터는 표 1에, AVS 7 설정은 표 2에 나와 있습니다.

표 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 기기 및 분석법 파라미터.

파라미터	설정
관측 모드	Radial
판독 시간(초)	5
반복 횟수	3
시료 흡입 지연(초)	0
안정화 시간(초)	20
펌프 속도(rpm)	12
RF 파워(kW)	1.45
Aux 유속(L/분)	1.6
플라즈마 유속(L/분)	13.5
Nebulizer 유속(L/분)	0.70
관측 높이 (mm)	8
시료 펌프 튜브	PVC 흰색-흰색
내부 표준 펌프 튜빙	PVC 주황색-녹색
폐기물 펌프 튜브	파란색-파란색
백그라운드 보정	피팅

표 2. Agilent AVS 7 스위칭 밸브 파라미터.

파라미터	설정
시료 루프 크기(mL)	1
펌프 속도 - 흡입(mL/분)	25
펌프 속도 - 주입(mL/분)	10
밸브 흡입 지연(초)	7.7
버블 주입 시간(초)	2.5
선제적 행굼 시간(초)	2
행굼 시간(초)	20

일부 염수 시료에서 원소의 대략적인 농도를 측정하기 위해 IntelliQuant 스크리닝을 분석법 개발 중에 사용하였습니다. 이 정보는 검량 범위와 희석 여부를 결정하는 데 도움이 됩니다. 소프트웨어는 시료에 존재하는 원소의 상대적 농도를 시각적으로 나타내기 위해 주기율표 히트맵을 생성합니다. 저농도로 존재하는 원소는 노란색, 중간 농도는 주황색, 고농도는 빨간색으로 표시됩니다. 그림 1은 희석된 염수 시료의 히트맵을 보여줍니다.

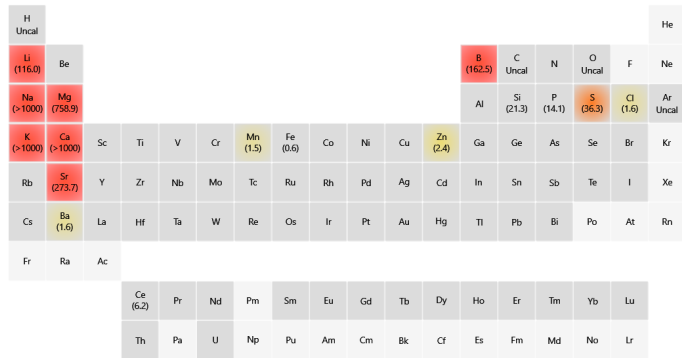


그림 1. 시료 내 원소의 상대적 농도를 나타내는 염수 시료의 IntelliQuant 히트맵.

## 시료 전처리

고밀도 시료의 부피 희석으로 인한 정확성 문제를 방지하기 위해 상등액 염수 시료 7개를 5% HNO<sub>3</sub>에서 1:20 및 1:100 중량비로 희석했습니다. 일반적으로 염수 용액을 처리할 때는 고농도의 NaCl(시료에서 발견된 것과 유사)을 포함하는 매트릭스 일치 검량 표준물질이 권장됩니다. 그러나 이 접근법은 시간이 많이 걸리고 NaCl 농도가 15~25%인 실제 염수 시료에서 발생하는 매트릭스의 큰 변동성을 효율적으로 설명할 수 없습니다. 이 연구에서 채택된 전략은 물리적 매트릭스 간섭을 보정하기 위해 내부 표준물질(IS) 혼합물을 신중하게 선택하는 것에 중점을 둡니다. 또한 IS 혼합물은 이러한 시료에서 많은 양의 NaCl로 인해 발생하는 쉽게 이온화되는 원소(EIE) 효과와 같은 비 스펙트럼 간섭을 보정합니다. 또한 radial view 모드는 EIE 간섭을 감소시키므로 일반적으로 염수 분석에 사용됩니다.

## 검량 및 선형 측정 범위

검량 표준물질은 애질런트 원액에서 5% HNO<sub>3</sub>로 전처리되었습니다.

- 애질런트 다원소 검량 혼합물 2 및 주원소 혼합물
- Li, Sr, B, Si에 대한 애질런트 1,000ppm 단일 원소 표준 원액
- Na, Ca, S에 대한 애질런트 1% 단일 원소 표준 원액

염수의 정량을 위해, 5% HNO<sub>3</sub>에서 1.25 및 5%(w/v)로 2개의 NH<sub>4</sub>Cl 검량 표준물질을 전처리했습니다. 각 원소에 대한 검량 표준물질과 검량 상관 계수에 대한 자세한 내용은 표 3에 나와 있습니다.

표 3. 검량 표준물질 농도 mg/L(Cl은 제외, %), 검량 상관 계수 및 각 원소에 사용되는 내부 표준물질.

원소	표준물질 농도															상관 계수	내부 표준물질
	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

염수 시료에는 높은 ppb~백분율 수준의 원소가 포함되어 있으므로, 과도한 시료 희석 단계와 시료 재측정을 방지하기 위해 ICP-OES에 넓은 선형 측정 범위(LDR)가 필요합니다. 5800의 Vista Chip III 검출기는 전체 파장 영역을 제공하므로 두 개 이상의 파장을 사용하여 여러 원소를 측정할 수 있습니다. 서로 다른 파장은 종종 다른 감도를 가지기 때문에, 파장의 조합은 동일한 원소에 사용될 수 있습니다. 예를 들어, 칼슘의 경우 다음 파장에서 다양한 강도의 방출이 나타납니다. 317.933, 315.887, 318.127nm, 각각 상응하는 감도 0-100, 0-1,000, 0-2,000ppm. ICP Expert 소프트웨어 내의 MultiCal 기능을 사용하여 Na, Mg, Ca에 대한 여러 검량 범위를 생성했으며, 이는 성능의 저하 없이 LDR을 빠르고 효과적으로 확장할 수 있는 방법입니다.

## 결과 및 토의

### 분석법 검출 한계

Na와 Cl 모두 처음에는 모든 염수 시료에서 정량했으며, 이러한 결과로부터 동등한 NaCl 농도가 추정되었습니다. 중간 염수 농도는 20% 정도인 것으로 확인되었습니다. 따라서 1% NaCl 용액은 5% HNO<sub>3</sub>에서 20배 희석 시 염수 시료 매트릭스를 대표합니다

분석법 검출 한계(MDL)는 표적 분석물질을 20ppb로 스파이크한 1% NaCl 시료를 10번 측정함으로써 측정했습니다. MDL은 각 원소에 대해 측정된 농도의 세 가지 표준 편차에 희석 계수를 곱한 값으로 계산되었습니다(표 4).

표 4. 20ppb로 스파이크된 합성 1% NaCl 용액 내 원소의 분석법 검출 한계.

원소 및 파장(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

\*MultiCal 검량에 사용되는 파장의 조합.

### 정량 분석

실제 염수 시료 7개를 1:20과 1:100으로 희석하고 AVS 7이 장착된 5800 ICP-OES를 사용하여 분석했습니다. 1:20 희석을 사용하여 모든 매트릭스 효과와 시료 간의 점도 차이를 감쇠시켰습니다. 이러한 조건에서도 표 5와 같이 모든 관심 원소를 여전히 정량할 수 있습니다(MDL 이상). 마지막으로 얻은 용액의 TDS는 약 1%였습니다.

표 5. 대표적인 염수 시료 7개 중 B, Ca, Cl, K, Li, Mg, Mn, Na, S, Si, Sr에 대한 평균 정량 데이터.

원소, 파장 (nm)	염수 시료 농도(mg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
B 249.678	175	47.1	36.5	50.1	129	126	125
*Ca	25782	4444	1591	24812	7993	7550	7578
Cl 774.497	56 929	48 900	54 454	45 522	75 166	70 574	72057
K 766.491	4567	3533	1499	5586	2479	2347	2346
Li 670.783	108.3	48.5	28.8	64.8	76.2	72.3	71.8
*Mg	884	1118	260	1943	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	93560
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

\*MultiCal 검량에 사용되는 파장의 조합.

염수 시료의 Na 농도는 일반적으로 >5%이며, 농도는 20배 희석 후에도 여전히 높은 범위에 있습니다. 이러한 이유로, 염수 시료에서 Na뿐만 아니라 다른 모든 관심 원소를 정량하기 위해 1:100 증량 희석이 사용되었습니다. 고희석시 점도 및 매트릭스 효과가 크게 최소화됩니다. 따라서 1:20 데이터와의 비교는 높은 TDS에서 이러한 효과를 보완하기 위해 내부 표준물질이 얼마나 효율적인지를 보여주는 좋은 지표입니다. 모든 원소에 대한 결과는 재현성이 있으며, 상대 백분율 차이(RPD)는 대부분 0.2~8%였습니다(6). 따라서 RPD 데이터는 1% TDS에서의 분석법 정확성뿐만 아니라 시료와 EIE 효과 사이의 점도 차이를 보완하기 위한 내부 표준물질 원소의 효율성을 확인했습니다.

AVS 7의 설계는 1% TDS에서의 분석법 성능에 기여했습니다. 내부 표준물질의 인라인 주입은 일반적으로 "Y" 피팅을 사용하여 두 개의 연동 펌프 튜빙을 병합시켜 수행됩니다. 이 접근법은 시료와 내부 표준물질 용액 사이의 점도 불일치로 인해 높은 TDS 시료를 처리할 때 때때로 문제가 될 수 있습니다. 불일치는 내부 표준물질 원소가 시료 용액과 적절히 혼합하는 것을 방해하여 적절한 보정을 할 수 없습니다. 이 문제를 극복하기 위해 AVS 7에는 내부 표준물질 용액이 nebulizer에 도달하기 전에 시료와 적절히 혼합될 수 있는 사전 혼합 챔버가 있습니다.

### 스파이크 회수율 테스트

5800 VDV ICP-OES 분석법을 추가로 평가하기 위해, 1:20으로 희석한 실제 염수 시료에 대해 스파이크 회수율 테스트를 수행했으며 표적 원소를 1ppm으로 스파이크했습니다. Na, Ca, Cl, K, S는 염수에 백분율 수준으로 존재하기 때문에 테스트에 포함되지 않았습니다. 표 6에 나타난 바와 같이, 모든 회수율은 ±10% 이내였으며, 염수 내 표적 원소를 측정하는 분석법의 정확성을 입증했습니다.

표 6. Li 염수 시료 내 스파이크 회수율 데이터.

원소 및 파장	Li 염수 내 농도 (mg/L)	Li 염수 + 스파이크 (mg/L)	회수율, (%)
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

\*MultiCal 검량에 사용되는 파장의 조합.

### 안정성 테스트

5800 ICP-OES의 완전성을 입증하기 위해 시료 120개를 2.5시간 동안 연속적으로 측정했습니다(시료당 73초). 측정에는 실제 염수를 대표하는 농도의 모든 원소를 포함하는 1:20로 희석된 합성 20% NaCl 시료를 사용했습니다. 측정값의 평균, 표준 편차 및 %RSD는 표 7 및 그림 2와 같이 계산되었습니다. 결과는 장기간에 걸친 높은 매트릭스 염수 시료 분석을 위한 분석법의 우수한 안정성을 보여줍니다. 가장 까다로운 시나리오는 Si인데, Si의 농도는 일반적으로 염수 시료에서 0.05~1ppm 범위이기 때문입니다. 20배 희석 시 농도는 낮은 범위(MDL 이상)에 있습니다. 이 원소는 일반적으로 상업적으로 중요하지 않기 때문에 측정 조건은 극미량의 Si에 대해 특별하게 최적화되지 않았습니다. 따라서 1% TDS에서 2.5시간 동안 극미량 원소의 6% 변동성은 여전히 충분한 것으로 간주됩니다.

표 7. Agilent 5800 ICP-OES 및 AVS 7 스위칭 밸브를 통해 2.5시간(샘플당 73초)에 걸쳐 분석된 120개의 합성 20% NaCl(1:20) 시료의 원소 측정 안정성.

원소 및 파장	평균 농도(mg/L)	표준 편차	RSD(%)
B 249.678	95.2	0.77	0.8
*Ca	6629	40	0.6
K 766.491	1246	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

\*MultiCal 검량에 사용되는 파장의 조합.

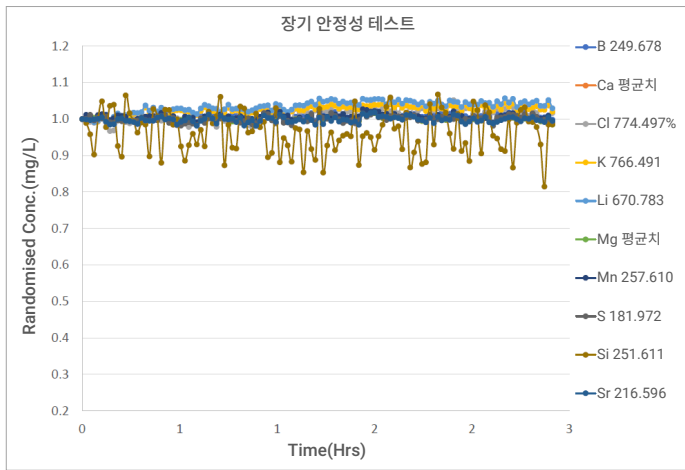


그림 2. AVS 7 스위칭 밸브가 장착된 Agilent 5800 ICP-OES를 통해 2.5시간(샘플당 73초)에 걸쳐 분석된 120개의 합성 20% NaCl(1:20) 시료의 원소 측정 안정성.

## 결론

Agilent AVS 7 샘플링 밸브가 장착된 Agilent 5800 VDV ICP-OES는 실제 염수 시료의 핵심 원소를 분석하는 데 사용되었습니다.

매트릭스 일치 검량 표준물질을 전처리하는 대신, 염수 시료에 존재하는 높은 TDS 수준에서 물리적 매트릭스 및 비 스펙트럼 간섭을 보완하기 위해 내부 표준물질이 사용되었습니다. 이 분석법의 매트릭스 내성, 완건성 및 정확성은 장기적인 안정성 실험뿐만 아니라 핵심 원소의 우수한 회수율을 통해 입증되었습니다.

5800 ICP-OES 분석법은 실제 Li 염수 시료를 분석하기 위해 시료 전처리, 속도, 감도(DL) 및 매트릭스 캐리오버 관리 간의 실질적인 절충안을 제공합니다.

## 참고 문헌

- 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>
- 고급 밸브 시스템(AVS) 6 또는 7 포트 스위칭 밸브 시스템을 통한 비용 절감 및 생산성 향상, 애질런트 발행물 [5991-6863EN](#)
- Agilent IntelliQuant 소프트웨어: 보다 우수한 시료 인사이트 및 간소화된 분석법 개발, 애질런트 발행물 [5994-1516KO](#)
- Agilent IntelliQuant 스크리닝: 더 스마트하고 더 빠른 반정량 ICP-OES 분석, [5994-1518KO](#)
- ICP-OES용 조기 유지보수 피드백: 기기 유지보수 요구사항에 대한 프로그래밍된 알림, 애질런트 발행물 [5994-2164EN](#)
- ICP-OES를 이용한 리튬 염수 내 주요 원소 정량, 애질런트 발행물 [5994-4868EN](#)

## 애질런트 제품 번호

G8010-60236	5000 시리즈 VDV/SVDV ICP-OES용 Easy-fit 1.8mm 분리형 토치.
G8010-60256	더블 패스 스프레이 챔버, Agilent 5000 시리즈 ICP-OES용 볼 조인트 소켓 및 UniFit 배수구가 있는 유리 사이클론 디자인.
G8010-60255	5000 시리즈 ICP-OES용 Seaspray concentric glass nebulizer.
3710034400	연동 펌프 튜빙, 흰색/흰색, 12/pk.
3710034600	연동 펌프 튜빙, 파란색/파란색, 12/pk.
G8010-60305	AVS 스위치 밸브용 시료 루프, 1.0mL 부피
6610030600	애질런트 다원소 검량 혼합물 2 원액
6610030700	애질런트 다원소 검량 메이지 혼합물 원액
5190-8477	애질런트 1,000ppm Li 단일 원소 원액
5190-8527	애질런트 1,000ppm Sr 단일 원소 원액
5190-8254	애질런트 1,000ppm B 단일 원소 원액.
ICP-314	애질런트 1,000ppm Si 단일 원소 원액
5190-8206	애질런트 1% Na 단일 원소 원액
5190-8369	애질런트 1% Ca 단일 원소 원액
5190-8433	애질런트 1% S 단일 원소 원액

[www.agilent.com/chem/5800icp-oes](http://www.agilent.com/chem/5800icp-oes)

DE19513172

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
2022년 8월 4일 한국에서 인쇄  
5994-5149KO

한국애질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)

