Herausforderung
Direkte und schnelle Online-Analyse von Soleproben (bis zu 300 g/L NaCl)

Lösung
HR ICP-OES ausgestattet mit einem Salz-Kit mit hervorragender Matrixtoleranz gegenüber stark salzhaltigen Matrices, hoher Empfindlichkeit und einem branchenführenden hochauflösenden optischen System

Zielpublikum
Lithiumexplorations-, Bergbau- und Raffinerieunternehmen, die mit Sole arbeiten

Online-Analyse von Lithium in Sole-Proben mittels HR ICP-OES

Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien sind wiederaufladbare Batterien, die Lithium-Ionen als Hauptbestandteil ihres Elektrolyts verwenden. In den letzten zwei Jahrzehnten haben Lithium-Ionen-Batterien (LIB) die Verwendung von Metallen und Mineralien stark verändert. Es wird zudem erwartet, dass die Industrie auch weiterhin wächst, da sich LIB von tragbaren Anwendungen wie Mobiltelefonen mit einem kleinen 10-Wattstunden-Pack (Wh), über Elektrofahrzeuge mit einer Batteriekapazität von 50-100 kWh, bis hin zu Monster-Energiespeichersystemen (ESS) mit Batteriespeichern von bis zu 100 MWh stetig entwickelt.
Als Ursprung des Lithiums gilt der Urknall, bei dem die ersten Atome von Wasserstoff, Helium und Lithium entstanden sein sollen. Lithium kommt in der Erdkruste relativ selten vor – vorwiegend in Mineralien wie Spodumen, Lepidolith und Petalit, in Salzseen sowie in Grund- und Meerwasser. Das weltweite Lithium-Vorkommen wird auf etwa 39 Millionen Tonnen geschätzt.
Lithium-Sole spielen hier eine besondere Rolle. Diese Solen sind eine Art Salzlösung, die hohe Konzentrationen von Lithium-Ionen aufweist. Lithium-Sole-Lagerstätten gibt es in verschiedenen Teilen der Welt, darunter vermehrt in Südamerika, Nordamerika und Asien. Die größten bekannten Vorkommen befinden sich im sogenannten Lithium-Dreieck, einer Region in Südamerika an den Grenzen zu Argentinien, Bolivien und Chile. Bei der Gewinnung von Lithium aus Sole wird diese an die Erdoberfläche gepumpt und in großen Teichen verdunstet. Dadurch steigt die Lithium-Konzentration und das Lithium kann anschließend durch verschiedene chemische Verfahren extrahiert werden.
Bis heute hat sich Lithium-Sole zu einer immer wichtigeren Lithiumquelle entwickelt und ist für die Deckung des wachsenden Bedarfs an Batterien von großer Bedeutung.
Die kontinuierliche Überwachung der Lithium-Konzentration in Salzlösungen durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) liefert wertvolle Informationen über die Leistung dieser Materialien in Bezug auf die Adsorptionsfähigkeit sowie über die kinetische Adsorption von Lithium. Die Online-Analyse ermöglicht ein besseres Verständnis der Echtzeitüberwachung der

Lithium-Konzentration und minimiert somit das Risiko einer falschen Beurteilung. Zu den größten Herausforderungen bei der kontinuierlichen Messung von Lithium in Soleproben gehören der hohe Anteil an gelösten Feststoffen (TDS), die erforderliche Analysegeschwindigkeit, um über lange Zeiträume (>24 Stunden) so viele Daten wie möglich zu erhalten, sowie die große Bandbreite des Lithium-Gehalts, die bei jedem Durchlauf auftreten kann.
Um Proben mit hohem TDS-Gehalt über einen langen Zeitraum mit hervorragender Genauigkeit analysieren zu können, sind äußerst robuste Plasma- und Probeneinführungssysteme erforderlich. Andernfalls können plasmabedingte Schwankungen zu mangelnder Präzision führen und es kann zu Verstopfungen im Zerstäuber und in der Injektorspitze kommen. Der Probendurchsatz kann durch den Einsatz eines Injektionsventils erheblich gesteigert werden. Die hier vorgestellte Methodik beschreibt eine direkte Online-Analyse von Soleproben zur kontinuierlichen Bestimmung von Lithium unter Verwendung des hochauflösenden ICP-OES-Systems PlasmaQuant 9100 Elite. Die äußerst hohe Auflösung ermöglicht eine störungsfreie Analyse von Lithium in der anspruchsvollen Matrix von unverdünnten Soleproben bis zu 300 g/L NaCl. Das spezielle Einführungskit für Proben mit hoher Matrixlast in Verbindung mit dem äußerst robusten Plasma des Hochfrequenzgenerators ermöglicht präzise und genaue Messungen von anspruchsvollen Matrices mit Nachweisgrenzen im sub-ppb-Bereich.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Bei den Proben handelte es sich um lithiierte Bayerit-Extrudate, die speziell für die Lithiumrückgewinnung aus Sole entwickelt wurden. Bei der Sole handelte es sich um eine wässrige Lösung, die verschiedene Elemente wie Li, B, Na, Ca, Mg, S und Cl enthielt. Diese Lösung wurde mit einer kontrollierten Durchflussrate in die Säule mit den Extrudaten eingespritzt und dann in eine Probenentnahmestation am Autosampler gepumpt, wo sie ständig erneuert wurde. Unter diesen Bedingungen konnte die Lithiumkonzentration alle 30 Sekunden gemessen werden, einschließlich der Schritte Aufnahme, Analyse und Spülung.

Probenvorbereitung

Es war keine Probenvorbereitung erforderlich, die Soleproben mit 300 g/L NaCl wurden direkt analysiert.

Kalibrierung

Um Matrixeffekte zu vermeiden, wurde eine matrixangepasste Kalibrierung verwendet. Die Standardlösungen wurden aus einer einzigen Standardlösung (Li, 1 000 mg/l, Inorganic Ventures) hergestellt und der Salzlösung zugesetzt.

Um einen möglichst großen dynamischen Bereich abzudecken und die Genauigkeit über den gesamten Konzentrationsbereich zu verbessern, wurden zwei separate Kalibrierkurven erstellt, von denen die erste im Bereich von 0,05 bis 0,5 mg/l und die zweite im Bereich von 10 bis 100 mg/l lag. Die gleiche Wellenlängevon Li (670,971 nm) mit zwei verschiedenen Ansichten, axial und (Tabelle 1), wurden zu diesem Zweck verwendet.

Geräteparameter

Zur Durchführung der Messungen wurde das PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES verwendet. Es wurde mit einem 6-Port-Injektionsventil (ASXPress Plus, Teledyne Cetac) kombiniert, um die Analyse zu beschleunigen und den höchsten Durchsatz zu erzielen. Das Salz-Kit, bestehend aus einem konzentrischen SeaSpray™-Zerstäuber und einer Doppelpass-Zyklon-Sprühkammer, wurde in Kombination mit einer Aluminiumoxid/Syalon-Fackel verwendet. Die Soleproben (300 g/L NaCl) wurden, unter Verwendung einer Kombination aus verschiedenen Pumpschläuchen mit unterschiedlichen Innendurchmessern, 5-fach verdünnt.

Eine Lösung mit 1 % (v/v) HNO_3 wurde als Trägerlösung, als Verdünnungsmittel und für die Spülung verwendet (Abbildungen 1-2). Eine externe Schlauchpumpe war an die Säule angeschlossen und diente der ständigen Erneuerung der Probenaufnahme durch den Autosampler. Ein Argonbefeuchter war an den Zerstäuber angeschlossen, um eine mögliche Verstopfung durch die Soleprobe zu vermeiden.

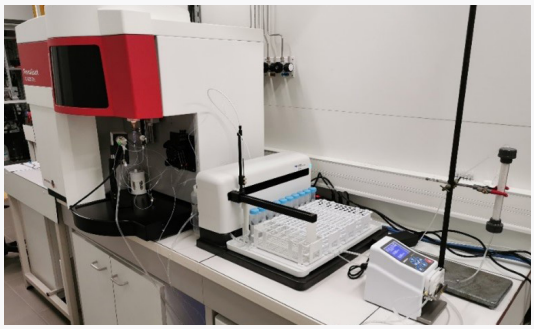

Abbildung 1: PlasmaQuant 9100 Elite und das Zubehör

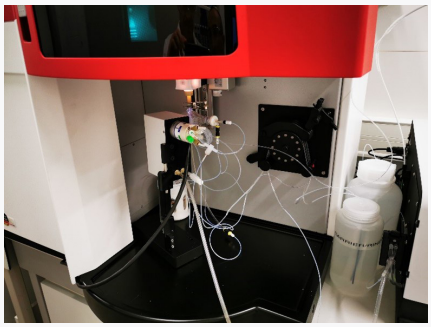

Abbildung 2: PlasmaQuant 9100 Elite und das Zubehör

Die detaillierte Systemkonfiguration und die Methodeneinstellungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Geräteeinstellungen

Parameter	Spezifikation
RF-Leistung	1.400 W
Plasmagasfluss	15 L/min
Hilfsgasfluss	1 L/min
Zerstäubergasfluss	0,6 L/min
Pumpleistung	1 ml/min
Zerstäuber	Konzentrisch, SeaSpray™, 1,0 ml/min, Borosilikat
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer mit Tauchrohr, 50 ml, Borosilikat
Injektor	2 mm, Aluminiumoxid
Äußeres Rohr/inneres Rohr	Syalon/Aluminiumoxid
Pumpschläuche	PVC, Orange/Grün für die Trägerlösung (0,38 mm ID), Schwarz/Schwarz für das Verdünnungsmittel (0,76 mm ID), Rot/Rot für den Abfall (1,14 mm ID)
Einspritzventil	Cetac ASXPress Plus
Volumen der Probenschleife	0,7 ml
Argon-Befeuchter	Ja
Verzögerung der Spülung	0 sek
Externe peristaltische Pumpe	Ja, mit einstellbaren Durchflussmengen
Fackelposition[1]	-2 mm

[1] Vergrößerung des Abstands zwischen Injektor und Plasma, wodurch Ablagerungen an der Injektorspitze reduziert werden

Methode und Auswerteparameter

Tabelle 3: Auswerteparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung		
					Pixel	Grundlinien-anpassung	Korrektur
Li	670,971	axial	Peak	2	7	ABC[1]	auto
Li	671,971	radial geschwächt	Peak	2	7	ABC	auto

[1] Automatische Basislinienkorrektur

Ergebnisse und Diskussion

Die eingerichtete Konfiguration ermöglicht kontinuierliche Messungen der Soleprobe alle 30 Sekunden. Diese Zeitspanne umfasst die Probenentnahme, die Analyse und den Spülschritt. Vor der Messung der Soleprobe wurden Kalibrierkurven erstellt, sowohl in axialer als auch in geschwächter radialer Plasmabetrachtung (Abbildungen 3 und 4). Neben den üblichen radialen und axialen Plasmabetrachtungsmodi bietet das PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES die Optionen „axial plus" und „radial plus", die das Signal im jeweiligen Betrachtungsmodus zusätzlich abschwächen, sodass der lineare dynamische Bereich erweitert werden kann.

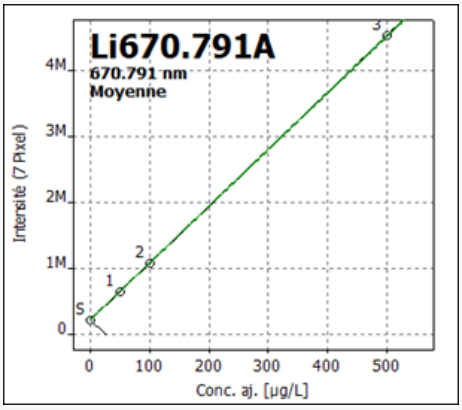

Abbildung 3: Kalibrierungskurve für Li unter Verwendung der axialen Plasmabetrachtung

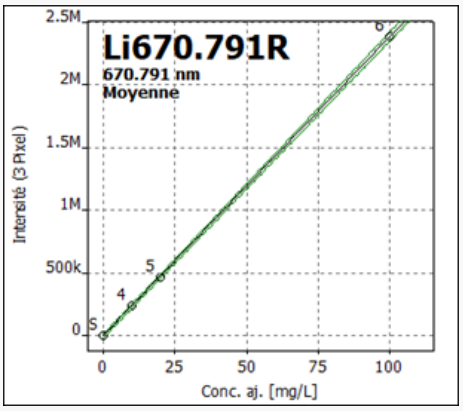

Abbildung 4: Kalibrierungskurve für Li unter Verwendung der geschwächten radialen Plasmabetrachtung

Die Präzision wurde durch neun aufeinanderfolgende Messungen der Lithiumkonzentration in den Soleproben bewertet. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Bewertung der Präzision der Methode

Nummer der Messung	Lithium-Konzentration [mg/L]
1	0,0287
2	0,0287
3	0,0283
4	0,0285
5	0,0284
6	0,0284
7	0,0284
8	0,0286
9	0,0286
Mittelwert [mg/L]	**0,0285**
RSD [%]	**0,51**

Es wurde eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit (0,51 % RSD) bei sehr kurzer Analysezeit erreicht. Die Nachweisgrenze (NWG) wurde bestimmt, indem eine Soleprobe mit 300 g/L mehrmals (n=11) unter Verwendung der dreifachen Standardabweichung des Messwertes durchgeführt wurde. Es wurde ein NWG-Wert von 0,3 µg/L berechnet, was die hohe Empfindlichkeit und die Plasmastabilität des PlasmaQuant 9100 Elite in hochsalzhaltigen Matrices unterstreicht. Daher kann eine sehr präzise Lithium-Adsorptionskinetik für Spuren- und höhere Lithiumkonzentrationen ermittelt werden.
Darüber hinaus bietet die hohe Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite ein leistungsfähiges Instrument zur Gewinnung von Informationen über die Isotopenzusammensetzung von Lithium.
Die Form des Peaks bei 670,791 nm kann nützliche Informationen über die natürliche Verteilung von Li oder seine potenzielle Anreicherung von ^{6}Li liefern (Abbildung 5).

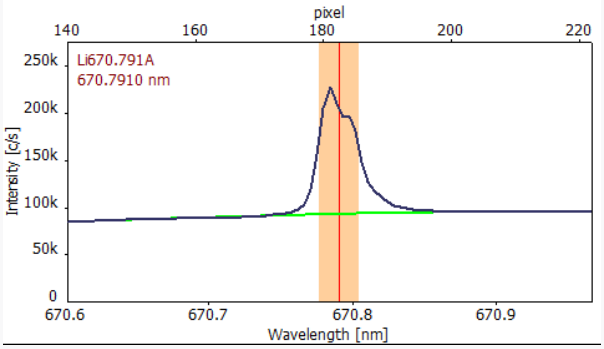

Abbildung 5: Lithium-Peak bei 670,791 nm in einer Soleprobe. Die Form des Peaks kann Informationen über die Isotopenzusammensetzung der Probe liefern.

Zusammenfassung

Die Analyse von Proben wie z. B. Solen ist eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe. Die hohe Konzentration an gelösten Feststoffen (TDS) wirkt sich negativ auf die Signalstabilität aus und stellt für die meisten Geräte eine große Herausforderung dar. Daher ist bei solchen Systemen eine Verdünnung zur Gewährleistung einer ausreichenden Signalstabilität für die Detektion geringer Analytsignale erforderlich.
Im Gegensatz zu anderen Geräten kann das PlasmaQuant 9100 Elite HR ICP-OES auch unverdünnte Kochsalzproben verarbeiten. Darüber hinaus ermöglicht seine branchenführende optische Auflösung und Empfindlichkeit unübertroffene matrixspezifische Nachweisgrenzen unter den ICP-OES-Instrumenten. Die angewandte Konfiguration ermöglichte die direkte Analyse von Soleproben mit 300 g/L Salzgehalt mit einer Lithium-Nachweisgrenze von 0,3 µg/L. Die spezifische Konfiguration, die für diese Anwendung installiert wurde sowie die sehr kurzen Integrationszeiten (zwei Sekunden), ermöglichten eine schnelle Online-Messung der ständig erneuerten Soleprobe mit einer einzigen Analyse alle 30 Sekunden. Dadurch wurden Echtzeitinformationen über die kinetische Adsorption von Lithium in eben solchen Matrices erhalten. Die hohe spektrale Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite (2 pm @ 200 nm) kann sehr nützliche Informationen über die Isotopenzusammensetzung von Lithium in Soleproben liefern.

Abbildung 6: PlasmaQuant 9100 Elite

Durch den breiten linearen Arbeitsbereich, welcher durch das DualView Plus-Konzept des PlasmaQuant 9100 Elite erzielt wird, können niedrige und hohe Lithiumgehalte während desselben Messlaufes analysiert werden. Die hohe Empfindlichkeit, die außergewöhnliche Robustheit des Plasmas und der große Arbeitsbereich machen das PlasmaQuant 9100 Elite zum idealen Gerät für die Analyse stark salzhaltiger Proben. Der gleiche Aufbau kann potenziell auch für andere Elemente in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet werden, wie z. B. zur Abwasserüberwachung oder für die Online-Prozesskontrolle.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösende ICP-OES
Salz-Kit	810-88009-0	Kit enthält konzentrischen Zerstäuber SeaSpray™
Teledyne Cetac ASX 560	810-88015-0	Autosampler der nächsten Generation mit integrierter Spüllösung
Teledyne Cetac ASXPress Plus	810-88120-0	Vollautomatisches und einfach zu installierendes 6-Port-Injektionsventil und Vakuumpumpeneinheit
Argon Befeuchter	810-88033-0	Empfohlen für wässrige Proben mit hohem Salzgehalt

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz
Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: PeRi, FlSc
de · 07/2023
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder © S. 1: Adobe Stock/Henner Damke