



Herausforderung

Zuverlässige und einfach zu bedienende, schnelle Multielementanalyse von Haupt- und Nebenelementen in Aufschlüssen von Lithiumerzproben

Lösung

Schnellsequenzielle High-Resolution Continuum-Source (HR-CS) Flammen-AAS contrAA 800 F/D, ausgestattet mit Probengeber AS-FD inklusive automatischer Verdünnungsfunktion

Zielpublikum

Rohstoffexplorationssektor mit Schwerpunkt auf Lithium

Schnelle Analyse von Lithiumerzen mittels Flammen-AAS contrAA 800 F/D

Einleitung

Umweltfreundliche Energiespeicher wie Lithium-Ionen-Batterien spielen eine entscheidende Rolle, so dass die wirtschaftliche Bedeutung von Lithium zunimmt. Die Hauptquellen für Lithium sind Solelagerstätten aus Salaren oder geothermischen Feldern sowie Ton, Granite und granitverwandte Pegmatite. Während Salarvorkommen die größten Lithiumreserven bergen, sind lithiumreiche Mineralkonzentrate aus Pegmatiten aufgrund ihrer höheren Qualität und geringeren Kosten derzeit die Hauptquelle für die Produktion. ^[1]

Zur Lithiumgewinnung und die Umwandlung in industrielle Verbindungen müssen die Haupt- und Nebenbestandteile von geologischen, lithiumhaltigen Materialien bestimmt werden. Neben dem Lithiumgehalt als wichtigster Faktor sind auch das Vorhandensein und die Konzentration anderer Elemente relevant und erfordern weitere Verarbeitungsmethoden. Herkömmliche Explorationsmethoden können kostspielig und zeitaufwendig sein und erfordern umfangreiche Bohrungen

sowie Analysen. Im Gegensatz dazu ermöglicht der Ansatz der sogenannten "Pfadfinderelemente" eine schnellere und kostengünstigere Exploration durch die Analyse von Boden- und Gesteinsproben.

Verschiedene Methoden zur Analyse von Lithiumerz umfassen unterschiedliche Probenvorbereitungsverfahren (Schmelzaufschluss, Säureaufschluss auf einer Heizplatte) für jedes Ziel-Element (z. B. Ca, Fe, Li, Mn). Für die Probenanalyse werden verschiedene Techniken empfohlen: Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), induktiv gekoppelte optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) sowie Photometrie und Komplexbildung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA).

Ziel der hier vorgestellten Applikationsschrift ist die Vereinfachung und Beschleunigung des gesamten Analyseverfahrens für die Analyse von Haupt- und Nebenelementen in Lithiumerzproben durch die Erarbeitung alternativer Probenvorbereitungsmethoden.

Das contraAA 800 F/D ist ein hochauflösendes Flammen-AAS mit einer kontinuierlichen Strahlungsquelle und kombiniert die Vorteile der Flammen-AAS-Technik sowie der ICP-OES. Durch seine Multielement-Fähigkeit wird die Komplexität

des Messverfahrens während der Analyse reduziert. Darüber hinaus wurde das Mikrowellenaufschlusssystem Speedwave XPERT eingesetzt, um die für die Probenvorbereitung benötigte Gesamtzeit und das Säurevolumen zu verringern.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Zertifiziertes Referenzmaterial

- Pegmatit Li-Erz – CRM Oreas 750
- Pegmatit Li-Erz – CRM Oreas 753
- Li-Konzentrat (Spodumen) – CRM Oreas 999

Reagenzien

- HNO_3 (65 %, p.a., Carl Roth)
- HCl (32 %, p.a., VWR)
- H_2SO_4 (95 %, p.a., VWR)
- HF (38-40 %, extra pure, Merck)
- CsCl ($\geq 99,999$ %, p.a., Carl Roth) zur Herstellung einer 10 % (m/v) Lösung in deionisiertem Wasser
- Einzelementstandards für AAS (1 g/l Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn and Na, Merck)

Probenvorbereitung

Für die Entwicklung eines geeigneten mikrowellenunterstützten Aufschlussverfahrens wurden zwei Varianten von Säuremischungen verwendet und hinsichtlich der Aufschlusseffektivität für die beobachteten Elemente verglichen:

Methode A: 4 ml H_2SO_4 , 2 ml HF , 1 ml HCl , 2 ml HNO_3

Methode B: 2 ml H_2SO_4 , 1 ml HF , 1 ml HCl , 6 ml HNO_3

Der Aufschluss wurde mit dem Speedwave XPERT-Mikrowellensystem und DAK100-Gefäßen durchgeführt. Bis zu 0,15 g jeder Probe wurden genau in das Aufschlussgefäß eingewogen und die Säuren (Mischungen wie zuvor beschrieben) hinzugefügt. Das Gemisch wurde sorgfältig gerührt und mindestens 10 min stehen gelassen, bevor das Gefäß verschlossen wurde. Im Anschluss wurde der Ansatz schrittweise aufgeheizt (210 °C für 10 min, 230 °C für 10 min, 240 °C für 30 min). Nach Abkühlung der Gefäße auf

Raumtemperatur wurde jede Lösung in ein graduiertes PP-Gefäß überführt und mit entionisiertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Da Al und Ca unlösliche Fluorverbindungen bilden, was zu signifikant verringerten Wiederfindungen führt, wurde eine anschließende Komplexierung mit H_3BO_3 (1 g pro 1 ml HF , 15 min bei 190 °C) durchgeführt.

Die angewandten Verfahren resultierten in einer klaren Lösung mit einem weißen Niederschlag. Daher wurden die Lösungen zusätzlich zentrifugiert (3500 rpm, 5 min) und der Überstand zur Herstellung der Messlösungen verwendet. Für die Messung wurde jede Probenlösung entsprechend des Kalibrierbereiches manuell um den Faktor 20 mit 2 % (v/v) HNO_3 und 0,2 % (m/v) CsCl vorverdünnt. Hierdurch wurden zudem mögliche matrixbedingte nicht-spektrale Interferenzen auf die Signalintensität der beobachteten Elemente unterbunden. Bei Überschreitung des Kalibrierbereichs kam die intelligente Verdünnungsfunktion des Autosamplers AS-FD zum Einsatz.

Kalibrierung

Die Quantifizierung wurde mittels externer wässriger Kalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierbereiche für jedes Element wurden auf der Grundlage des erwarteten Konzentrationsbereichs gewählt. Die Kalibrierstandards wurden automatisch mit dem Flammen-Autosampler AS-FD durch Verdünnung von manuell hergestellten Stammlösungen mit 2 % (v/v) HNO_3 und 0,2 % (m/v) CsCl als Verdünnungsmittel hergestellt. Die Elementkonzentrationen der Stammlösung sowie der vorbereiteten Standards sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die resultierenden Kalibrierfunktionen, die für die Quantifizierung verwendet wurden, sind in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierstandards

Standard	Konzentration [mg/l]							
	Al	Ca	Fe	K	Li	Na	Mg	Mn
Stammlsg.	100	5	25	25	5	5	2,5	2,5
Kal. 0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kal. Std. 1	5	0,05	0,25	0,5	0,05	0,05	0,025	0,025
Kal. Std. 2	10	0,1	0,5	1,0	0,1	0,1	0,05	0,05
Kal. Std. 3	20	0,2	1,0	2,0	0,5	0,5	0,10	0,10
Kal. Std. 4	30	0,5	2,5	3,0	1,0	1,0	0,25	0,20
Kal. Std. 5	40	1,0	5,0	4,0	2,0	2,0	0,50	0,50

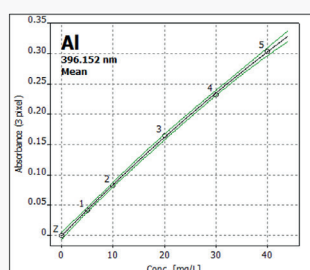
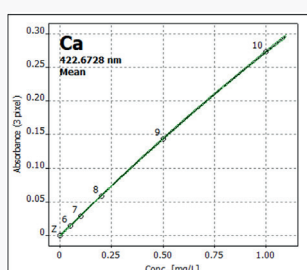
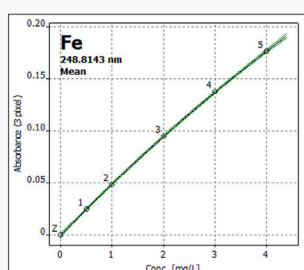
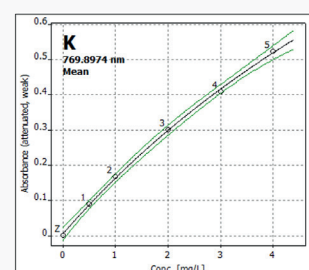
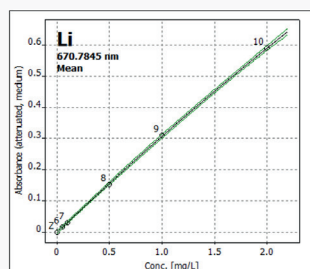
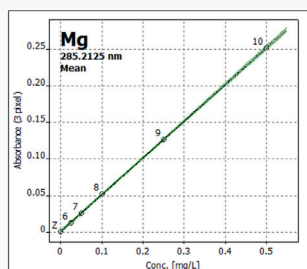
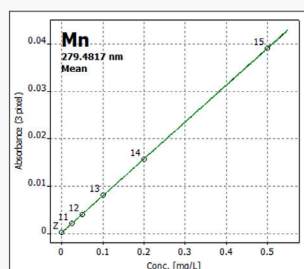
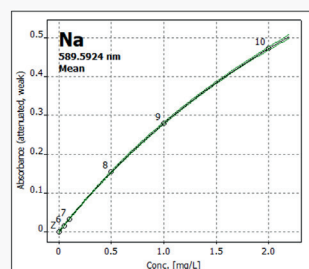
nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9995$ nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9999$ nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9999$ nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9984$ nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9998$ linear, $R^2(\text{adj.})=0,9998$ linear, $R^2(\text{adj.})=0,9999$ nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9999$

Abbildung 1: Kalibrierfunktionen

Instrumentation und Methodenparameter

Die Analyse wurde mit dem High-Resolution Continuum-Source (HR-CS) Flammen-AAS contrAA 800 F/D durchgeführt, ausgestattet mit einem Probengeber inklusive automatischer Verdünnungsfunktion. Detaillierte Geräteeinstellungen und verwendete Komponenten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Informationen zu den Methodenparametern und -einstellungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Allgemeine Gerätekonfiguration und -einstellungen

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 F/D
Brennerkopf	50 mm (für N_2O -Flamme)
Brennerwinkel	0°
Autosampler	AS-FD
Zusätzliches Zubehör	SFS 6, Scraper (für N_2O -Flamme)

Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Wellenlänge [nm]	Messzeit [s]	Brennerhöhe [mm]	Flammentyp	Brenngas [l/h]	Zusatz-oxidans [l/h]	Auswerte-pixel	Korrektur
Al	396,1520	3	6	C ₂ H ₂ /N ₂ O	240	0	3	IBC
Ca	422,6728	3	8	C ₂ H ₂ /N ₂ O	230	0	3	IBC
Fe	248,3270	3	8	C ₂ H ₂ /Luft	85	150	3	IBC
K	769,8974	3	6	C ₂ H ₂ /Luft	60	75	SP-Ausw. (schwach)	IBC
Li	670,7845	3	6	C ₂ H ₂ /Luft	65	75	SP-Ausw. (mittel)	IBC
Mg	285,2125	3	4	C ₂ H ₂ /N ₂ O	180	0	3	IBC, perm. str.
Mn	279,4817	3	4	C ₂ H ₂ /N ₂ O	180	0	3	IBC, perm. str.
Na	589,5924	3	5	C ₂ H ₂ /Luft	55	75	SP-Ausw. (schwach)	IBC

IBC: Iterative Basislinienkorrektur

perm. str.: Automatische Korrektur permanenter Absorptionsstrukturen (z.B. durch Lösungsmittel oder Flammengase)

SP-Ausw.: Seitenpixel-Auswertung zur Signalabschwächung

Ergebnisse und Diskussion

Für die Methodenentwicklung und -validierung wurden drei zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) gemessen. Für die meisten der analysierten Elemente wurde mit beiden Aufschlussprozeduren eine Wiederfindung zwischen 90 - 110 % erzielt (siehe Abbildung 2). Beide Aufschlussverfahren führten zu vergleichbaren Ergebnissen und die gut übereinstimmenden Ergebnisse der Aufschlussreplikate je Probe belegen die Reproduzierbarkeit des Probenvorbereitungsverfahrens. Vielmehr zeigen die in Abbildung 2 dargestellten Wiederfindungen der Proben, welches der beiden Aufschlussverfahren für welches Element am besten geeignet ist. In Normen wird ein Säureaufschluss auf einer Heizplatte mit HF und H₂SO₄ angegeben. Dieser Ansatz wurde auf das Mikrowellensystem angepasst und um zusätzliche Säuren erweitert, um alle Analyten in der Lösung zu stabilisieren. Da Lithiumerze Oxide (z.B. Siliziumdioxid, Aluminiumoxid) und viele ihrer Variationen oder Mischungen enthalten, wurde der Aufschluss mit verschiedenen Mischungen aus Schwefelsäure, Flusssäure, Salpeter- und Salzsäure auf ihre Effizienz getestet. Da Flusssäure durch die Ausfällung unlöslicher Fluoride (z. B. Al, Ca) zu einem erheblichen Verlust an Analyten führen kann, erwies sich ein anschließender Komplettierungsschritt mit Borsäure als zwingend erforderlich für eine zuverlässige Wiederfindung der analysierten Elemente.

Für jedes CRM wurde der Aufschluss in Duplikaten (Replikat #1 und #2) durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Methoden zu untersuchen. Die Messergebnisse für die beiden verwendeten Aufschlussmischungen (Methode A und B) sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt.

Tabelle 4: Messergebnisse - Methode A

Probe (CRM)	Element	VF	Zertifizierter Wert [wt%]	Replikat #1		Replikat #2	
				Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]	Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]
Oreas 750	Al	20	5,42	5,22	0,5	5,23	0,3
	Ca	20	0,83	0,812	0,5	0,806	0,4
	Fe	20	1,67	1,59	0,6	1,66	0,2
	K	20	1,69	1,57	0,5	1,64	0,2
	Li	20	0,23	0,225	1,1	0,217	0,7

Probe (CRM)	Element	VF	Zertifizierter Wert [wt%]	Replik #1		Replik #2	
				Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]	Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]
Oreas 753	Mg	20	0,32	0,322	0,4	0,321	1,8
	Mn	20	0,04	0,040	1,2	0,037	1,8
	Na	20*	1,53	1,47	0,9	1,51	1,2
	Al	20	8,22	7,99	0,6	7,94	0,5
	Ca	20	0,11	0,104	0,3	0,106	0,7
	Fe	20	0,84	0,797	0,7	0,777	1,3
	K	20	1,93	1,80	0,6	1,78	1,7
	Li	20	0,99	0,968	0,9	0,942	1,8
	Mg	20	0,011	0,012	2,4	0,013	0,9
	Mn	20	0,07	0,077	0,3	0,074	1,7
	Na	20*	2,16	2,24	0,8	2,10	0,9
	Al	20	10,77	11,19	0,6	11,3	0,5
Oreas 999	Ca	20	0,45	0,432	0,5	0,44	0,4
	Fe	20	1,62	1,64	1,4	1,64	2,0
	K	20	0,50	0,465	2,0	0,48	2,5
	Li	20*	2,65	2,61	1,2	2,55	1,4
	Mg	20*	0,410	0,443	0,9	0,457	1,2
	Mn	20	0,143	0,141	1,6	0,148	0,7
	Na	20	0,693	0,639	1,9	0,681	1,8

RSD: Relative Standardabweichung (3 Messwiederholungen)

VF: Manueller Vorverdünnungsfaktor

*zusätzliche Autosamplerverdünnung wegen Überschreitung des Kalibrierbereiches

Tabelle 5: Messergebnisse - Methode B

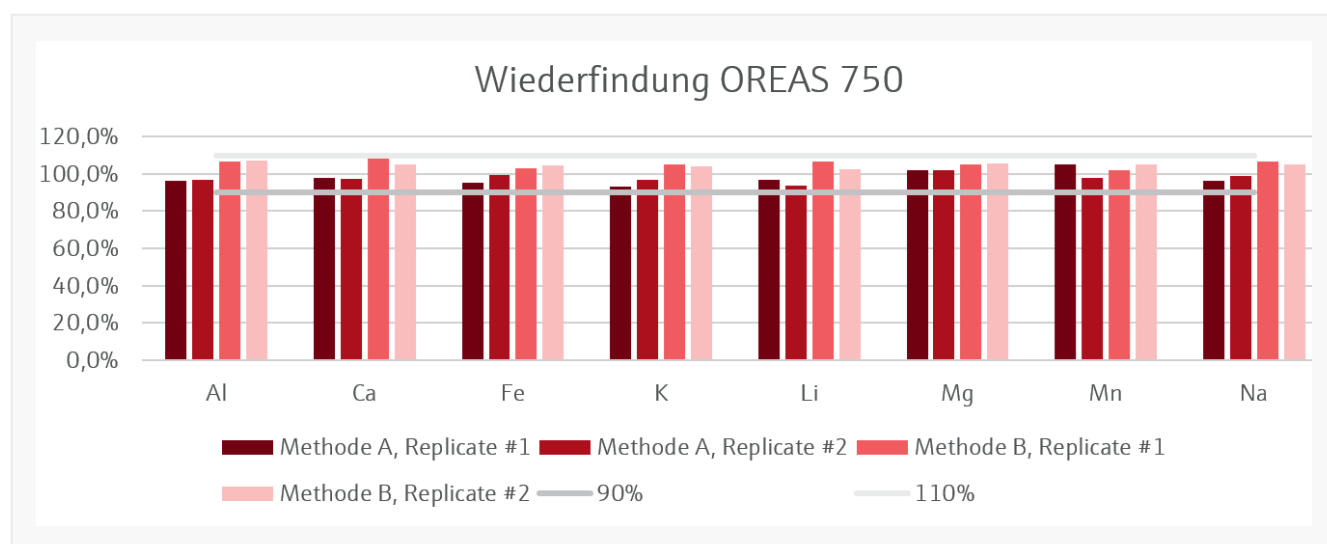
Probe (CRM)	Element	VF	Zertifizierter Wert [wt%]	Replik #1		Replik #2	
				Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]	Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]
Oreas 750	Al	20	5,42	5,079	0,4	5,05	0,5
	Ca	20*	0,828	0,760	0,5	0,787	0,9
	Fe	20	1,67	1,619	1,2	1,598	0,4
	K	20	1,69	1,611	1,5	1,627	1,4
	Li	20	0,232	0,217	0,9	0,227	1,6
	Mg	20	0,315	0,299	0,6	0,298	1,0
	Mn	20	0,038	0,037	0,6	0,036	2,2
	Na	20*	1,53	1,437	2,6	1,458	2,9

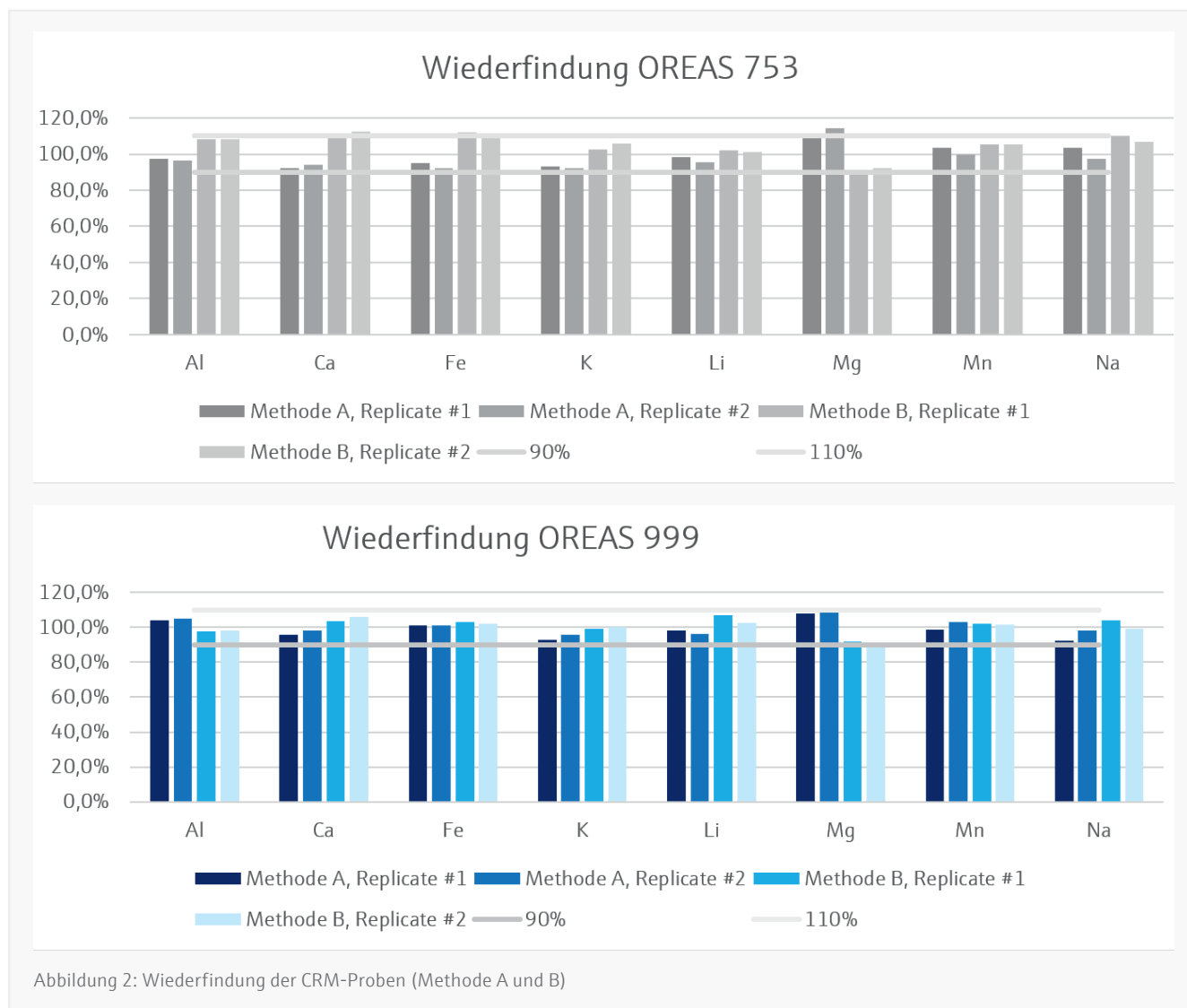
Probe (CRM)	Element	VF	Zertifizierter Wert [wt%]	Replik #1		Replik #2	
				Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]	Messwert [wt%]	RSD _(n=3) [%]
Oreas 753	Al	20	8,22	7,582	0,1	7,594	0,6
	Ca	20	0,113	0,102	0,9	0,100	1,0
	Fe	20	0,839	0,749	1,4	0,751	1,2
	K	20	1,93	1,884	0,8	1,824	0,8
	Li	20	0,985	0,963	0,5	0,972	2,3
	Mg	20	0,011	0,012	2,4	0,012	2,1
	Mn	20	0,074	0,070	1,5	0,070	1,6
	Na	20*	2,16	1,957	0,6	2,019	0,3
Oreas 999	Al	20	10,77	11,0	0,4	10,96	1,2
	Ca	20	0,45	0,436	0,9	0,425	1,8
	Fe	20	1,62	1,569	1,2	1,584	0,6
	K	20	0,50	0,504	2,5	0,500	1,7
	Li	20	2,65	2,483	0,9	2,578	0,6
	Mg	20*	0,410	0,447	0,4	0,454	1,0
	Mn	20	0,143	0,140	1,7	0,141	0,9
	Na	20	0,693	0,665	0,9	0,698	1,8

RSD: Relative Standardabweichung (3 Messwiederholungen)

VF: Manueller Vorverdünnungsfaktor

*zusätzliche Autosamplerverdünnung wegen Überschreitung des Kalibrierbereiches





Die instrumentellen und methodenspezifischen Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Analyse sind in Tabelle 6 aufgeführt. Diese Werte wurden mit Hilfe der Reagenzienblindwertmethode ermittelt (3- bzw. 9-fache Standardabweichung von 11 wiederholten Messungen des Reagenzienleerwertes). Die methodenspezifischen Werte wurden entsprechend der Probenvorbereitung (0,15 mg Probe in 50 mL) berechnet und schließen bereits einen Probenvorverdünnungsfaktor von 20 ein.

Tabelle 6: Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG)

Element	Instrumentell		Methodenspezifisch	
	NWG [$\mu\text{g/l}$]	BG [$\mu\text{g/l}$]	NWG [mg/kg]	BG [mg/kg]
Al	11,8	35,4	78,7	236
Ca	0,3	0,9	2,0	6,0
Fe	1,6	10,8	10,6	72
K	0,55	2,1	3,3	14
Li	0,18	0,6	1,3	3,9

Element	Instrumentell		Methodenspezifisch	
	NWG [$\mu\text{g/l}$]	BG [$\mu\text{g/l}$]	NWG [mg/kg]	BG [mg/kg]
Mg	0,8	2,4	5,3	16
Mn	0,55	2,1	3,3	9,9
Na	0,2	1,8	1,3	12

Zusammenfassung

Ausgestattet mit einer Xe-Kurzbogenlampe als kontinuierliche Strahlungsquelle bietet das HR-CS Flammen-AAS contrAA 800 F/D eine zuverlässige und einfach zu bedienende Technik für eine schnelle sequenzielle (ca. 6 Elemente in 2 min) Multielementanalyse von Hauptelementen in Aufschlüssen von Lithiumerzen. In Kombination mit dem Autosampler AS-FD mit intelligenter Verdünnungsfunktion (automatische Herstellung von Kalibrierstandards, Grenzwertüberschreitende Verdünnung) wird eine vollautomatische Routineanalyse ermöglicht. Die Messbedingungen wurden im Hinblick auf eine möglichst einheitliche Probenverdünnung optimiert. Hohe Konzentrationen von Elementen mit empfindlichen Absorptionslinien erfordern oft Maßnahmen zur Verringerung der Methodenempfindlichkeit, wie z. B. eine stärkere Probenverdünnung, die Verwendung unempfindlicher Analysenlinien oder eine Brennerkopfdrehung. Das Seitenpixel-Auswertungstool der contrAA-Software bietet eine komfortable und sichere Möglichkeit zur Verbesserung des Linearitätsbereichs (siehe Abbildung 3), ohne dass der Anwender den Brennerkopfwinkel während der Messsequenz verändern muss. Mit dem schnellsequenziellen Flammenmodus kann die Elementbestimmung mit zwei Multielementmethoden, eine für die Acetylen/Lachgas-Flamme und eine für die Acetylen/Luft-Flamme, in einer Messsequenz durchgeführt



Abbildung 3: contrAA 800 F mit Autosampler AS-FD

werden. Der Ablauf erfolgt vollautomatisch inklusive Flammenzündung und -löschung. Die Messzeit ist somit 3 - 4 mal schneller als bei der klassischen AAS. Auf diese Weise wird die Automatisierung des Analyseprozesses verbessert, so dass das contrAA 800 F/D als kostengünstige instrumentelle Ergänzung zu anderen Messtechniken (z. B. ICP-OES) für die Spurenanalyse angesehen werden kann.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 7: Übersicht benötigter Geräte, Zubehör und Verbrauchsmaterialien

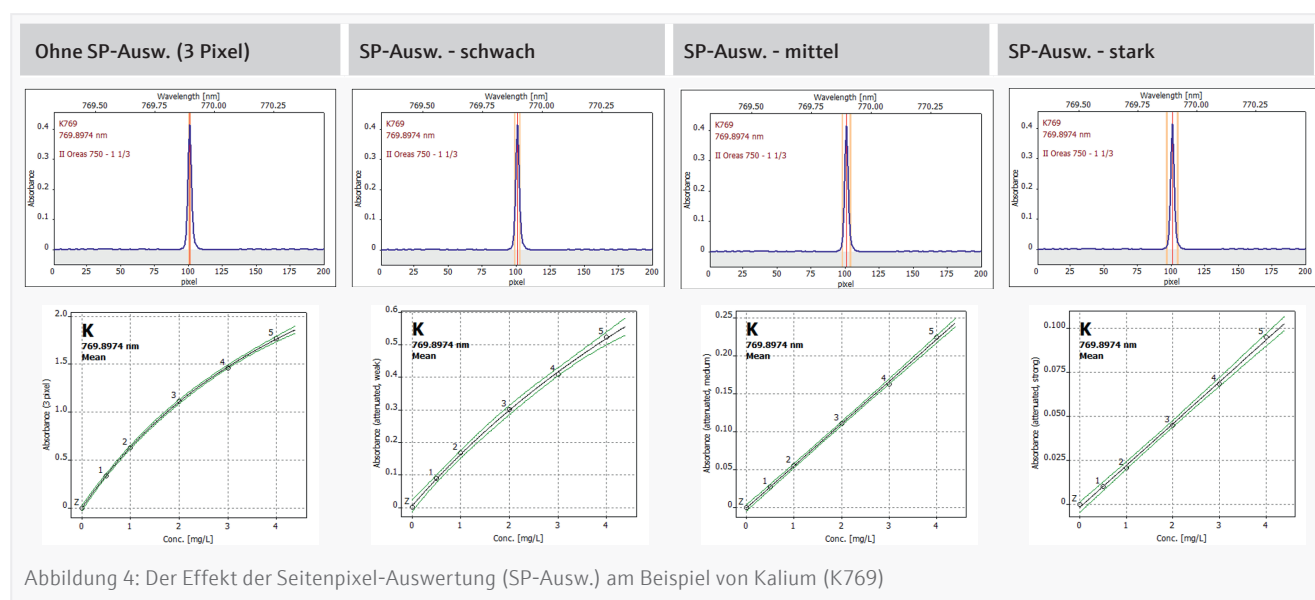
Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
contrAA 800 F	815-08000-2	Hochauflösende Kontinuum-Quelle AAS (HR-CS) AAS für Flammentchnik
Brennerkopf NO/AC (50 mm)	810-60057-0	Für Acetylen/Lachgas oder Acetylen/Luft-Flamme
AS-FD	810-60501-0	Autosampler mit automatischer Verdünnungsfunktion
Luftkompressor	810-60055-0	50 Hz 60 Hz

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
Scraper	810-60127-0	Für die automatische Brennerkopfreinigung während des Acetylen-Lachgas-Betriebes
Segmented Flow Star SFS 6.0	810-60129-0	Injektionsschalter
Verbrauchsmaterial-Set F	810-60258-0	Verbrauchsmaterial-Set für Flammentechnik

Beispiel für die Seitenpixel-Auswertung

Die einzigartige Seitenpixel-Auswertungsfunktion des contrAA 800 basiert auf der hochauflösenden Kontinuumsstrahlertechnik, bei der die spektrale Umgebung der Analysenlinie in die Detektion und Aufnahme einbezogen wird. Die ASpect CS Software gibt dem

erfahrenen Anwender die Möglichkeit, die Auswertung des Absorptionssignals individuell zu gestalten. Daraus resultiert ein Höchstmaß an Flexibilität, ein deutlich erweiterter Arbeitsbereich über fünf Größenordnungen und eine analytische Leistungsfähigkeit, die für die Anforderungen der jeweiligen Applikation optimiert werden kann.



Referenzen

[1] Robert J. Bowell *et. al.*; Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources. Elements 2020; 16 (4): 259–264.

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: Aju
de · 10/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Istock/Henri Koskinen