

## リチウム抽出用ブラインサンプルの元素分析

AVS 7 スイッチングバルブ付 Agilent 5800 ICP-OES による  
高マトリックスサンプルの高速かつ堅牢な分析



### 著者

Marc-André Gagnon  
Agilent Technologies, Inc.

### はじめに

リチウム (Li) の需要は、高密度の充電式電池の生産における重要性から、急速に増加しています (1)。

リチウムイオン電池は、ラップトップコンピュータ、携帯電話、ゲーム機、電動ツール、ドローンなどの家庭用電化製品や、電気自動車 (EV)、オートバイ、自転車、車椅子などに使用されています。また、各国がエネルギー生産を化石燃料に依存することから脱却するために、再生可能エネルギープラントで生産されたエネルギーを貯蔵するために大規模なバッテリー貯蔵庫が必要とされています。予想される高純度リチウムの需要の増加に対応するには、海水ブラインやリチウム含有地下ブラインなど、既存または新規の供給源からより多くの量を抽出する必要があります。

電池の性能を向上させるために、メーカーはより純度の高い原料を求めています。リチウムおよびリチウム化合物のサプライヤーは、抽出プロセスと最終製品の品質管理を行うために、抽出前の海水ブライン中の重要な元素の含有量を測定する必要があります。しかしブラインは、総溶解固形分（TDS）含有量が高いこと、溶液の密度が高いこと、藻類や未溶解粒子が存在する可能性が高いため、ICP ベースの分析技法では測定が困難です。高 TDS サンプル中の未溶解マトリックスは、サンプル導入系に堆積したり、プラズマをクエンチしたりして、測定の長期安定性に影響を与えるおそれがあります。

多数の高マトリックスブラインサンプルのルーチン元素分析には、堅牢な装置が必要です。Agilent 5800 ICP-OES は、垂直プラズマトーチと 27 MHz で動作するソリッドステート高周波（SSRF）システムを使用して、ブラインの分析に必要な安定性のあるプラズマを生成します。

ICP-OES に Agilent アドバンスドバルブシステム（AVS 7）スイッチングバルブを取り付けることで、高 TDS サンプルの装置への曝露を軽減させることができます。このアクセサリは、ナトリウムのキャリアオーバーも最小限に抑え、トーチの過度の失透を防ぎます。AVS は、装置のクリーニングの頻度を大幅に減らし、部品の寿命も延ばします。またスイッチングバルブにより、分析時間が 73 秒と短く、キャリアオーバーが発生しやすいサンプルの種類では比較的短時間で分析が可能です。

本検討では、5800 パーティカルデュアルビュー（VDV）ICP-OES を使用して、15 ～ 25 % NaCl ブラインサンプル上澄み液中の主要元素（B、Ca、Cl、K、Li、Mg、Mn、Na、S、Si、Sr）を測定しました。サンプルは測定前に 5 % HNO<sub>3</sub> で希釈しました。

## 実験方法

### 装置構成

すべての測定は、SeaSpray ガラス同軸ネブライザ、ダブルパスサイクロニクスプレーチャンバ、1.8 mm インジェクタを備えた Agilent Easy Fit デマンタブル VDV トーチを取り付けた 5800 VDV ICP-OES を使用して実施しました。装置は、一体型の AVS 7 ポートスイッチングバルブと Agilent SPS 4 オートサンプラで構成しました。AVS 7 は、容積式高速ポンプを使用してサンプルループを迅速に満たし、分析を高速化して、アルゴン消費量を削減します（2）。またこのバルブを用いると、従来のサンプルリングに比べてサンプル導入系を通過するサンプルの量が少なくなるため、トーチとネブライザのメンテナンスとクリーニングの頻度が軽減されます。

5800 の Agilent Vista Chip III 検出器は、167 ～ 785 nm の波長範囲を高速でカバーし、ほぼすべての分析元素に対して適切で干渉のない波長を確実に見つけられるようにします。元素の波長を追加しても、測定時間は増えません。検出器の範囲が広く、同じサンプル内で主要元素（Mg や Ca など）と微量元素（Mn や Si など）の両方を同時に分析できるため、複数回の希釈を行う必要がありません。

AVS 7 の 7 番目のポートを使用して、Sc (5 ppm)、In (25 ppm)、Rb (75 ppm) を含む内部標準混合液をインラインで追加しました。サンプルに含まれる多量の NaCl に起因するマトリックスおよび非スペクトル干渉を補正するために、内部標準を使用しました。

IntelliQuant スクリーニングとアーリーメンテナンスフィードバック（EMF）機能を備えた Agilent ICP Expert ソフトウェアを使用し、サンプルに関する貴重な知見を得て機器の稼働性能を追跡しました（3-5）。メソッドパラメータを表 1 に、AVS 7 の設定を表 2 に示します。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES で使用したメソッドパラメータ

パラメータ	設定
測光モード	ラディアル
読み取り時間（秒）	5
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延時間（秒）	0
安定化時間（秒）	20
ポンプスピード（rpm）	12
RF 出力（kW）	1.45
補助ガス流量（L/min）	1.6
プラズマ流量（L/min）	13.5
ネブライザ流量（L/min）	0.70
測光高さ（mm）	8
サンプルポンプチューブ	PVC 白ー白
内部標準ポンプチューブ	PVC オレンジー緑
排液ポンプチューブ	青ー青
バックグラウンド補正	フィッティング

表 2. Agilent AVS 7 スイッチングバルブのパラメータ

パラメータ	設定
サンプルループサイズ (mL)	1
ポンプ流量ー取り込み (mL/min)	25
ポンプ流量ー注入 (mL/min)	10
バルブ取り込み遅延 (秒)	7.7
パルプインジェクタ注入時間 (秒)	2.5
プレリンス時間 (秒)	2
リンス時間 (秒)	20

メソッド開発中に IntelliQuant スクリーニングを使用して、一部のブライ  
ンサンプル中の元素のおおまかな濃度を決定しました。この情報は、検  
量線範囲と必要な希釈を決定するのに役立ちます。このソフトウェアで生  
成される周期表ヒートマップに、サンプル中に存在する元素の相対濃度  
が視覚化されています。低濃度で存在する元素は黄色、中濃度はオレンジ  
色、高濃度は赤色で表示されます。希釈したブラインサンプルのヒート  
マップが図 1 です。

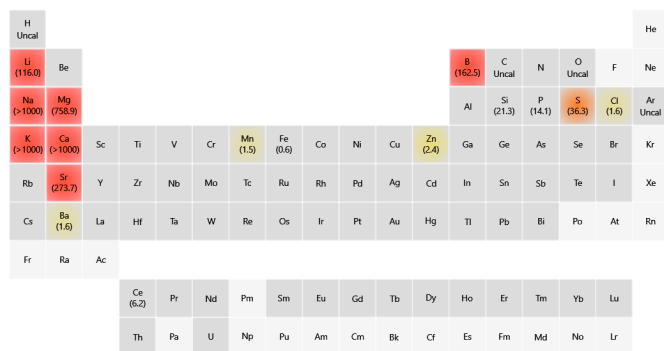


図 1. ブラインサンプルの相対濃度を示す IntelliQuant ヒートマップ

## サンプル前処理法

7 つの上澄みブラインサンプルを 5 % HNO<sub>3</sub> で 1:20 および 1:100 に重  
量測定法で希釈し、高密度サンプルの体積希釈から生じる精度の問題を  
回避しました。ブライン溶液を扱う場合は通常、高濃度の NaCl (サン  
プルに含まれるものと同様) を含むマトリックス適合検量線が推奨されま  
す。しかしこのアプローチは時間がかかり、NaCl 濃度が 15 ~ 25 % に  
もなる実際の Li ブラインサンプルで生じるマトリックスの大きな変動に、  
効率的に対応することはできません。本検討で採用した戦略では、物理  
的なマトリックス干渉を補正するための内部標準 (IS) 物質を慎重に選  
択することで対応します。この IS 物質は、これらのサンプル中の多量の  
NaCl によって引き起こされる、イオン化しやすい元素 (EIE) の影響など  
の非スペクトル干渉も補正します。また、ラディアルビューモードが EIE  
干渉を低減するため、Li ブラインの分析によく使用されます。

## 検量線および直線ダイナミックレンジ

標準溶液は、アジレントの標準原液から 5 % HNO<sub>3</sub> で調製しました：

- Agilent 多元素キャリブレーション混合液 2 および主元素混合液。
- Agilent 1000 ppm 単一元素原液、Li、Sr、B、Si 用
- Agilent 1 % 単一元素原液、Na、Ca、S 用

塩素の定量化のために、2 つの NH<sub>4</sub>Cl 標準溶液を 5 % HNO<sub>3</sub> で 1.25  
および 5 % (w/v) に調製しました。各元素の標準溶液の濃度と相関係  
数の詳細を表 3 に示します。

表 3. 標準溶液の濃度 (単位は mg/L、Cl のみ %)、相関係数、各元素に使用した内部標準

元素	標準の濃度															相関係数	内部標準
	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	1000	2000					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	1000	2000					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

ブラインサンプルには ppb からパーセンテージレベルの元素が含まれているので、過度のサンプル希釈やサンプルの再測定を避けるために、ICP-OES には広い直線ダイナミックレンジ (LDR) が求められます。5800 の Vista Chip III 検出器は全波長範囲をカバーし、複数の波長を使用して多くの元素を測定できます。波長が異なれば感度も異なることが多いため、波長を組み合わせると同じ元素に使用できます。たとえば、カルシウムは波長 317.933、315.887、318.127 nm で異なる強度の発光があり、対応する感度はそれぞれ 0 ~ 100、0 ~ 1000、0 ~ 2000 ppm です。ICP Expert ソフトウェア内のマルチチャル機能を使用して、Na、Mg、Ca に対して複数の検量線範囲を作成しました。これは、性能を犠牲にすることなく LDR を拡張するための迅速かつ効果的な方法です。

## 結果と考察

### メソッド検出限界

まずすべてのブラインサンプルで Na と Cl の両方の定量を行い、この結果から NaCl 濃度は同じであると推定されました。また、ブライン濃度の中央値は 20 % 程度であることがわかりました。したがって 1 % NaCl 溶液は、5 % HNO<sub>3</sub> で 20 倍に希釈するとブラインサンプルのマトリックスを代表することになります。

メソッド検出限界 (MDL) は、20 ppb の標準を添加した 1 % NaCl サンプルの 10 回の測定によって決定しました。MDL は、各元素で測定された濃度の標準偏差の 3 倍に、希釈係数を乗じて計算しました (表 4)。

表 4. 20 ppb を添加した合成 1 % NaCl 溶液中の各元素のメソッド検出限界

元素と波長 (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

\* マルチチャルキャリブレーションに使用した波長の組み合わせ。

### 定量分析

7 つのブラインサンプルを 1:20 および 1:100 に希釈し、AVS 7 を搭載した 5800 ICP-OES で分析しました。1:20 希釈を使用して、マトリックス効果とサンプル間の粘度差を低減させました。表 5 に示すように、このような条件下でも対象のすべての元素を (MDL を超えて) 定量できます。得られた溶液の TDS は約 1 % でした。

表 5. 7 つの代表的なブラインサンプル中の B、Ca、Cl、K、Li、Mg、Mn、Na、S、Si、Sr の平均定量データ

元素、波長 (nm)	ブラインサンプル濃度 (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	56929	48900	54454	45522	75166	70574	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	67411	40264	73664	66957	75166	92193	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

\* マルチキャリブレーションに使用した波長の組み合わせ。

ブラインサンプルの Na レベルは通常 5 % を超えており、20 倍希釈後も濃度は高いままです。このため、1:100 の重量希釈を使用して、ブラインサンプル中の Na および他のすべての対象元素を定量しました。粘度とマトリックス効果は、高い希釈倍率で大幅に抑えられます。したがって 1:20 のデータとの比較は、内部標準が高 TDS でのこれらの影響をどれだけ効率的に補正できるかを示す良い指標です。すべての元素の結果には再現性があり、相対パーセンテージ差 (RPD) はほぼすべてが 0.2 ~ 8 % でした (6)。したがって RPD データにより、サンプル間の粘度差と EIE 効果を補正する内部標準元素の効率、および 1 % TDS でのメソッドの精度を確認しました。

AVS 7 の設計は、1 % TDS でのメソッドの性能に貢献しました。内部標準のインライン導入は通常、「Y」フィッティングを使用して 2 台のペリスタリックポンプチューブを結合することで実行します。このアプローチは、サンプルと内部標準溶液の間の粘度の不一致により、高 TDS サンプルを扱う場合に問題になることがあります。この不一致により、内部標準元素とサンプル溶液との適切な混合が妨げられ、適切な補正が行えません。この問題を解決するために、AVS 7 ではプレミックスチャンバを用いて、ネブライザに到達する前に内部標準溶液とサンプルの適切な混合を実現します。

### 添加回収率試験

5800 VDV ICP-OES メソッドをさらに評価するために、1:20 に希釈し 1 ppm の対象元素を添加した実際のブラインサンプルで、添加回収試験を実施しました。Na、Ca、Cl、K、S は、ブラインにパーセンテージレベルで存在するため、試験には含めませんでした。表 6 に示すように、すべての回収率が ±10 % 以内であることから、ブライン中にある目的元素の測定メソッドの精度が優れていることがわかります。

表 6. リチウムブラインサンプルの添加回収率データ

元素と波長	Li ブライン中の濃度 (mg/L)	Li ブライン + 標準添加 (mg/L)	回収率、 (%)
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

\* マルチキャリブレーションに使用した波長の組み合わせ。

### 安定性試験

5800 ICP-OES の堅牢性を実証するために、120 サンプルを 2.5 時間 (サンプルあたり 73 秒) にわたって連続的に測定しました。実際のブラインを代表する濃度のすべての元素を含む 20 % NaCl サンプルを、1:20 希釈したものを測定に使用しました。表 7 および図 2 に示すように、測定値の平均、標準偏差、%RSD を計算しました。この結果は、長期間にわたる高マトリックスブラインサンプルの分析での、このメソッドの優れた安定性を示しています。最も困難な元素は Si で、その濃度は通常、ブラインサンプル中で 0.05 ~ 1 ppm の範囲です。20 倍希釈では、濃度は低い範囲にあります (MDL はまだ上回っています)。Si は通常、商業的に重要ではないため、測定条件はこの微量元素に対して特に最適化されていません。したがって 1 % TDS で 2.5 時間にわたる微量元素の 6 % の変動性は、依然として満足できるものと考えられます。

表 7. Agilent 5800 ICP-OES および AVS 7 スイッチングバルブによって 2.5 時間 (サンプルあたり 73 秒) にわたって分析した 20 % NaCl(1:20) サンプル 120 個の元素測定安定性

元素と波長	平均濃度 (mg/L)	標準偏差	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

\* マルチキャリブレーションに使用した波長の組み合わせ。

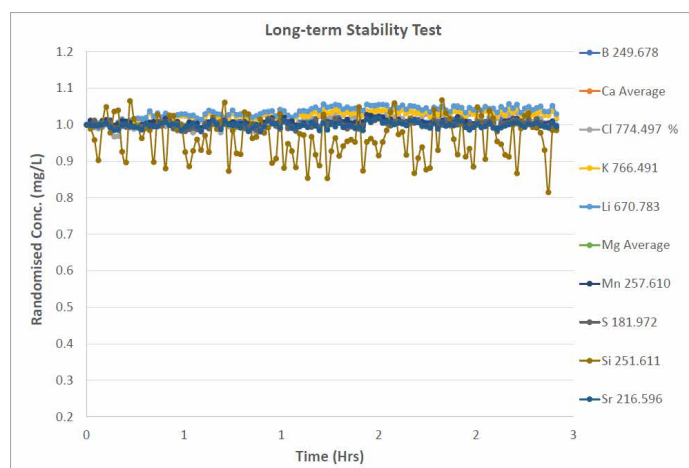


図 2. AVS 7 スイッチングバルブを取り付けた Agilent 5800 ICP-OES によって 2.5 時間 (サンプルあたり 73 秒) にわたって分析した 20 % NaCl (1:20) サンプル 120 個の元素測定安定性

## 結論

Agilent AVS 7 サンプリングバルブを取り付けた Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用して、実際のブラインサンプル中の主要元素の分析を行いました。

マトリックスマッチングした標準液を調製するのではなく内部標準を使用して、高 TDS レベルでブラインサンプルに存在すると非スペクトル干渉を補正しました。メソッドのマトリックス耐性・堅牢性・精度が、主要元素の優れた回収率と長期安定性試験によって実証されました。

5800 ICP-OES メソッドは、実際の Li ブラインサンプルの分析において、サンプル前処理・速度・感度 (DL) およびマトリックスキャリーオーバー管理の相互間での実用的な妥協点を見出します。

## 参考文献

1. 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>
2. Reduce Costs and Boost Productivity with the Advanced Valve System (AVS) 6 or 7 Port Switching Valve System, Agilent publication [5991-6863EN](#)
3. Agilent IntelliQuant ソフトウェア サンプルの組成を知り、メソッド作成を簡素化, Agilent publication [5994-1516JAJP](#)
4. Agilent IntelliQuant スクリーニング : スマートで高速な ICP-OES 半定量分析, Agilent publication [5994-1518JAJP](#)
5. Early Maintenance Feedback for ICP-OES: Programmed notifications of instrument maintenance requirements, Agilent publication [5994-2164EN](#)
6. Quantification of Key Elements in Lithium Brines by ICP-OES, Agilent publication [5994-4868EN](#)

## アジレント部品番号

G8010-60236	5000 シリーズ VDV/SDVD (シンクロナスパーティカルデュアルビュー) ICP-OES 用 Easy Fit 1.8 mm セミデマンタブルトーチ。
G8010-60256	ダブルパススプレーチャンバ、ボールジョイントソケットおよび UniFit ドレインアウトレット付きガラス製サイクロニック設計、Agilent 5000 シリーズ ICP-OES 用。
G8010-60255	SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、5000 シリーズ ICP-OES 用。
3710034400	ペリスタルティックポンプチューブ、白/白、12 個入り
3710034600	ペリスタルティックポンプチューブ、青/青、12 個入り
G8010-60305	サンプルループ、AVS スイッチングバルブ用、容量 1.0 mL
6610030600	Agilent 多元素キャリブレーション混合液 2
6610030700	Agilent 多元素キャリブレーション混合液 (主元素)
5190-8477	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Li 用
5190-8527	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Sr 用
5190-8254	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、B 用
ICP-314	Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Si 用
5190-8206	Agilent 1 % 単元素標準液、Na 用
5190-8369	Agilent 1 % 単元素標準液、Ca 用
5190-8433	Agilent 1 % 単元素標準液、S 用

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE19513172

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2022  
Printed in Japan, August 4, 2022  
5994-5149JAJP

