

## UV-Vis 分光光度計による リチウム-トリニ錯体形成の研究

効率的な金属錯体カイネティクス分析のための Agilent  
Cary 3500 マルチゾーン UV-Vis のメリット



### 著者

Wesam Alwan  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

リチウムイオン電池 (LIB) は、電気自動車、エネルギー貯蔵システム、ポータブル電子機器などの成長産業において不可欠となっています。LIB の高まる需要により、さまざまなマトリックス中のリチウム (Li) を正確に定量するための、コスト効率に優れたメソッドが求められています。このアプリケーションノートでは、Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計を使用して、複数の条件下でのリチウム-トリニ錯体の形成について調査します。この分析手法ではリチウムが発色試薬に結合することによる色の変化をモニタリングでき、その性能に基づいて異なる実験条件を調べました。Cary 3500 システムのマルチゾーン機能、内蔵キュベット攪拌、温度管理により、効率的にデータ収集を実行し、最適な反応条件を確認し、一貫性のある結果を確保することができました。

## はじめに

リチウムは多数の分野で使用されていますが、最も顕著なのは、LIB、セラミック、ガラス、潤滑油の製造です。電気自動車やポータブル電子機器に電力を供給するための LIB の需要が高まっており、さまざまなマトリックス中のリチウム濃度を正確に測定するための信頼性の高い分析メソッドの開発が必要とされています。例えば、採掘地や生産現場においては、処理や廃棄する前に、工業用水と廃水サンプル中のリチウムレベルをモニタリングする必要があります。

UV-Vis 分光光度計は、そのシンプルさ、コスト効率性、高速分析機能により、分析化学で広く使用されています。発色試薬で錯体を形成

させることにより、リチウム、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) などの要素を検出したり、定量したりすることが可能です。<sup>1-4</sup>

Thomason は、水酸化カリウム (KOH) 溶液中で発色基質としてトリンを使用した、リチウムを測定するための UV-Vis 分光光度法を紹介しています。<sup>1</sup> トリンを使用してリチウムと錯体を形成させたのは、UV-Vis 分光光度計によって定量的に分析可能な色変化を生じさせることができるからです。ただし、干渉やリチウム-トリン錯体の安定性によって、一貫性のない結果につながる可能性があります。したがって、さまざまな条件の下で反応動態をモニタリングして、錯体の形成に影響を及ぼす要因を理解し、正確なリチウム定量を確保することが重要です。

この研究では、複数の条件の下でリチウム-トリン錯体の形成をモニタリングするための、Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計 (図 1) のメリットについて実証します。

複数のサンプルを同時に測定する Cary 3500 マルチセル UV-Vis の性能により、一定の測定条件を維持しつつ、分光光度法による測定の効率性が向上します。Cary 3500 には 8 つのセルポジションがあり、1 ゾーン (8 つのキュベット)、2 ゾーン (各ゾーンに 4 つのキュベット)、または 4 ゾーン (各ゾーンに 2 つのキュベット) でサンプルを分析できます。各ゾーンにはそれぞれのリファレンスチャンネルがあります。



図 1. 温度制御されたマルチゾーンモジュールが装着された、Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計

## 実験方法

### 試薬と試料

- **脱イオン (DI) 水** : 超純水は、0.22 µm メンブレンユースポイントカートリッジを備えた Milli-Q Integral システム (Millipak、Merck-Millipore、ビレリカ、マサチューセッツ州、米国) で精製しました。
- **塩化リチウム (LiCl) 原液 (1,000 ppm)** : 142.54 mg の塩化リチウム一水和物を 100 mL 計量フラスコに移し、50 mL の脱イオン水で溶解し、脱イオン水で 100 mL に希釈しました。
- **LiCl 標準液** : 1 mL の 1,000 mg/L 原液を脱イオン水を使用して 100 mL 計量フラスコで希釈し、10 ppm 溶液を調製しました。次に段階希釈を実行して、0.3125、0.625、1.25、2.5、5 ppm の 10 mL 溶液を調製しました。
- **10 % KOH 溶液** : 10 g の KOH を 50 mL の脱イオン水を使用して 100 mL 計量フラスコで溶解し、脱イオン水で必要な容量を調製しました。
- **0.2 % トリン指示薬** : 200 mg のトリン指示薬 (トリン, 1-(2-アルソフェニルアゾ) - 2-ヒドロキシ-3,6-ナフタレン-ジスルホン酸ナトリウム塩, 2-(2-ヒドロキシ-3,6-ジスルホ-1-ナフチルアゾ) -ベンゼン-アルソン酸ナトリウム塩 (Merck、製品番号 1082940005)) を 100 mL 計量フラスコで溶解しました。さらに脱イオン水を使用して 0.2 % トリン溶液を 0.01、0.05、0.10 % の濃度に希釈しました。

### 実験方法

Thomason は過去の研究で、水 30 % とアセトン 70 % の混合液に含まれる、アルカリ溶媒 (10 % KOH) の発色基質として 0.2 % トリン指示薬を使用した、リチウム測定のための分光光度法について概説しています。<sup>1</sup> この研究では公開されているメソッドの 2 つの主要な側面を評価し、リチウム-トリン錯体の形成条件をさらに最適化することに焦点を当てています。

- **さまざまな濃度のトリン指示薬の影響**  
10 mL 計量フラスコで、3 mL の 5 ppm リチウム標準液を導入してから、0.5 mL の 10 % KOH、次に 0.01、0.05、0.10、または 0.20 % のトリン指示薬を 0.3 mL 添加しました。アセトンを加えて容量を 10 mL にしました。
- **異なる溶媒系の影響** : 10 mL 計量フラスコで、3 mL の 5 ppm リチウム標準液を導入してから、0.5 mL の 10 % KOH、次に 0.20 % のトリン指示薬を 0.3 mL 添加しました。アセトン、アセトニトリル、エタノール、または水を加えて容量を 10 mL にしました。

すべてのフラスコを振とうして、内容物を混合し、生成されたガスが放出されるようにしました。次に、3 mL の各溶液を、分析のために、マグネティック攪拌子を備えた標準 3.5 mL 石英製キュベットに移しました。

ブランクはリチウム標準液の代わりに 3 mL の純水を用い、標準溶液と同じ方法で調整しました。

結果セクションに記載されているように、異なる溶媒系で 0.2 % トリンを使用して生成された LiCl 標準液の検量線の直線性を、特定の安定時点で評価しました。

Agilent Cary UV ワークステーションソフトウェアで操作する 3500 マルチセル UV-Vis により、表 1 に記載のパラメータを使用してデータ収集を実行しました。

表 1. Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計を使用した、データ収集パラメータ

| パラメータ     | 設定値          |
|-----------|--------------|
| 波長範囲      | 325 ~ 700 nm |
| 信号平均化時間   | 0.1 秒        |
| データ間隔     | 1 nm         |
| スペクトルバンド幅 | 2 nm         |
| 攪拌スピード    | 500 rpm      |
| 温度        | 25 °C        |
| 温度管理      | ブロック         |
| ストップタイム   | 180 分        |
| サイクル時間    | 1 分          |

## 結果と考察

### リチウム-トリン錯体のピークの特定

リチウム-トリン錯体と、その特徴的な吸光ピークをより深く理解するために、3つの異なる濃度（5、10、1,000 ppm）で、LiCl 溶液（脱イオン水中）をスキャンしました。濃度に関わらず、325～700 nm 範囲内で LiCl に対して吸光ピークは観察されませんでした（図 2）。

このような所見は、リチウムに結合し、特定の波長で吸光ピークを生成できる適切な発色試薬を確認することの必要性を示しています。

図 3 はトリン試薬のスペクトル（450 nm に  $\lambda_{\max}$  のある紫のライン）で、リチウムの存在によりスペクトルがどのように変化するかを表しています（赤のライン）。40 分後（錯体が安定化するための時間）にリチウム-トリンサンプルを測定すると、 $\lambda_{\max}$  が 460 nm に変化し、吸光度が増加していました。リチウム-トリンスペクトルからトリンスペクトルを差し引くことにより、480 nm に明確なピークが現れ、サンプル中のリチウムの存在が示されました（リチウム-トリン錯体の形成）。以後のすべての分析でこのピークを使用しました。



図 2. Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計を使用して測定された、水中の LiCl 溶液（5、10、1,000 ppm）の UV-Vis スペクトル。サンプルは空気に対してベースライン補正しました。

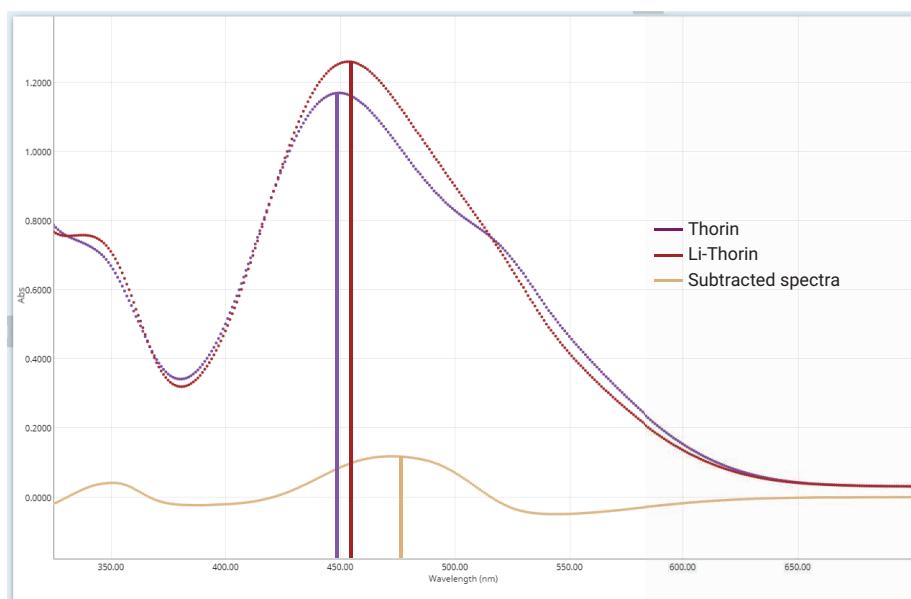


図 3. 0.2% トリン試薬（紫）、トリン + 4 ppm リチウム（赤）、トリンおよびトリン-リチウム 4 ppm スペクトル減算（黄色）の UV-Vis スペクトルは、480 nm で明確なピークを示しています。

### さまざまなトリン指示薬濃度の影響

実験セクションに記載されているように、リチウム濃度が 5 ppm の 4 つのリチウム標準液サンプルを、トリン濃度を变化させた水-アセトン系で調製しました。

Cary 3500 のマルチゾーン機能により、480 nm における 4 つすべてのサンプルとそれぞれのブランクを、即時ブランク補正を用いて同時にモニタリングできました。毎秒 250 データポイントを取得する、機器のキセノンフラッシュランプがデータ収集を促進し、反応動態を効率的に調査することが可能です。4 つのサンプルの同様のモニタリング実験では、単一キューベットの UV-Vis 分光光度計を用いた場合に 12 時間を要したのに対し、マルチゾーンメソッドでの所要時間は 3 時間でした。

図 4 に示されているように、適切な吸光反応を達成し、金属錯体の形成を促進するためには、0.2 % のトリン濃度が必要でした。この反応は 40 分後に安定化しました。トリン濃度が低いほど、480 nm での吸光度が低くなりました。これは、錯体を効果的に形成し、UV-Vis 分光光度計でリチウムを検出するために、指示薬を過剰に使用する必要性を表しています。

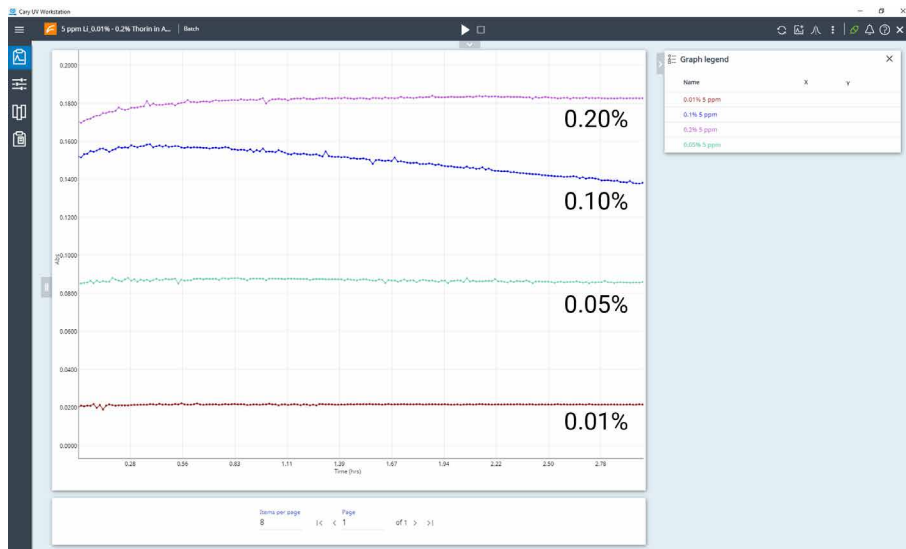


図 4. さまざまなトリン濃度 (0.01 ~ 0.2 %) で 4 つの 5 ppm リチウム標準液をアセトンで調整しました。Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計のマルチゾーン機能を使用して、480 nm での吸光度を同時にモニタリングしました。

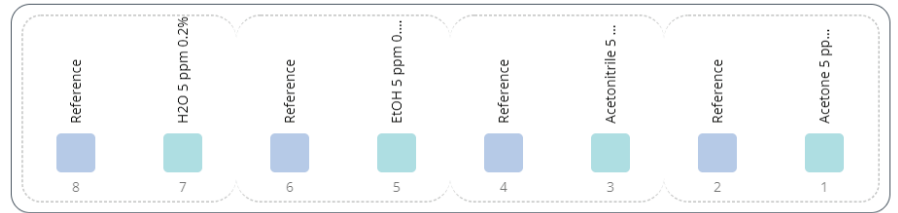
## 異なる溶媒系の影響

この研究では、それぞれのブランク（リファレンス）を有する、個別に制御された4つのゾーンに分割する Cary 3500 システムの機能を使用して、異なる溶媒の使用について調査しました。この構成により、Cary 3500 システムでは、最大4つのサンプルの反応動態を同時にモニタリングできます。4つのサンプルをポジション1、3、5、7に設置し、測定の時補正のための4本の対応するリファレンスビーム（ポジション2、4、6、8）を配しました（図5A）。

各ゾーンを個別に温度管理できるようにするマルチゾーンシステムに加え、内蔵キュベット攪拌により、反応混合物の均質性が確保されます。8つすべてのキュベットで一定の温度を維持し、蒸発を最小限に抑制するために、各ゾーンの温度は25℃に設定しました。以前の結果に基づき、0.2%のトリン濃度を維持しつつ、複数の溶媒系を使用しました。

アセトン中のリチウム-トリン錯体では、40分後に反応安定性が得られて持続し、480 nm (0.1825) で最高の吸光度が測定されました（図5B）。反対に、リチウム-トリン反応は、アセトニトリル中で0.1650の吸光度で5分後に安定した状態に達しましたが、90分後に減衰し始めました。エタノールと水（吸光測定値はそれぞれ0.0940と0.0140）は反応が変動し、3時間のモニタリングをしても安定しませんでした。

### A Loading guide



Pre-stirring

Cancel OK

### B

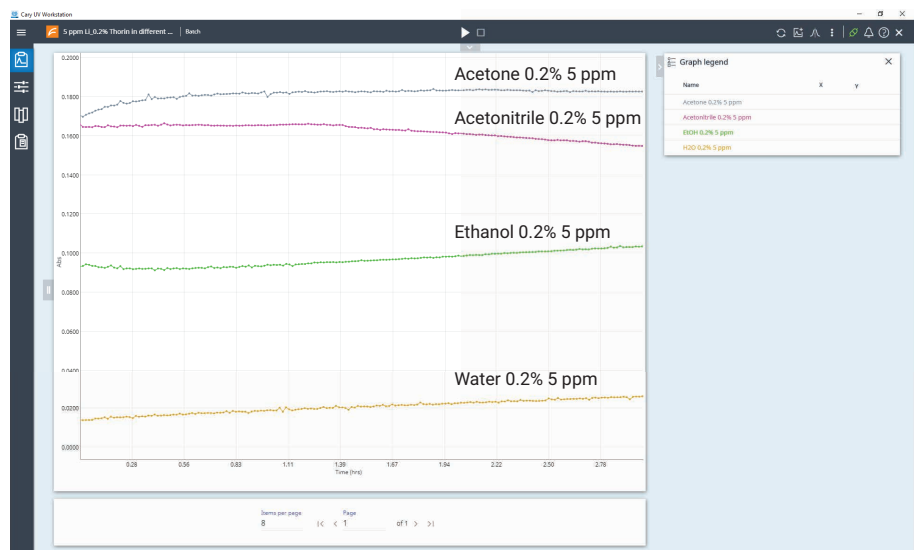


図5. アセトン、アセトニトリル、エタノール、水で調製し、それぞれ0.2%トリンを添加した、5 ppm リチウム標準液の480 nmでの吸光度

## 異なる溶媒の直線性

Cary UV Workstation を使用して、0.2 % トリンを添加したアセトン/アセトニトリル溶媒系中の、0.3125、0.625、1.25、2.5、5 ppm の LiCl 標準液の直線性を評価しました (図 6)。Cary 3500 システムは、最大 7 つのサンプルの反応動態の同時モニタリングを実現し、単一のブランクでポジション 1 ~ 7 のサンプルのための即時補正を実行できます。

図 5 の安定性の結果に基づき、アセトンでは 40 分、アセトニトリルでは 5 分で記録した吸光度の値を使用して、リチウム-トリチウム錯体の検量線を作成しました。キャリブレーションは、0.2 % トリンを含む、濃度 0.3215 ~ 5 ppm の LiCl に基づきます。

両方の検量線は優れた直線性を示し、相関係数はアセトンとアセトニトリルに対しそれぞれ 0.9992 と 0.9990 でした (図 7)。



図 6. 5 つの LiCl 標準液 (アセトニトリルで調製、0.2 % トリン) の動態を 60 分にわたりモニタリングしました。(A) 波長範囲スキャン、および (B) 480 nm 単一波長スキャン。Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis により、最大 7 つのサンプルを同時にモニタリングすることが可能です。



## 結論

この研究では、さまざまなサンプルマトリックス中のリチウムの定量のために、UV-Vis 分光光度計とトリン指示薬を使用することの実現可能性を実証しました。このメソッドでは 480 nm で明確な吸光ピークを示すリチウム-トリン錯体の形成を使用し、リチウムを検出することができました。0.3125 ~ 5 ppm のリチウム濃度に対し作成された検量線は、溶媒系としてのアセトンとアセトニトリルの両方で優れた直線性を示し、リチウム含有サンプルの定量に対するメソッドの可能性が確認されました。

Agilent Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計と Agilent Cary UV Workstation により、反応動態を包括的に調査でき、次のようなメリットをもたらします。

- データ収集を効率化する「マルチゾーン」機能が、単一キューベット機器よりも高速かつ効率的な分析を実現
- 最適な条件と錯体形成のタイミングを特定することで、シンプルな実験計画を実現
- 毎秒 250 データポイントを取得するキセノンフラッシュランプにより、データ収集が高速化し、スループットが向上
- 内蔵キューベット攪拌機能により、一定の反応条件を確保
- 4 ゾーン内の 8 つのセルポジションで適切な温度を維持し、一貫性のある結果を確保

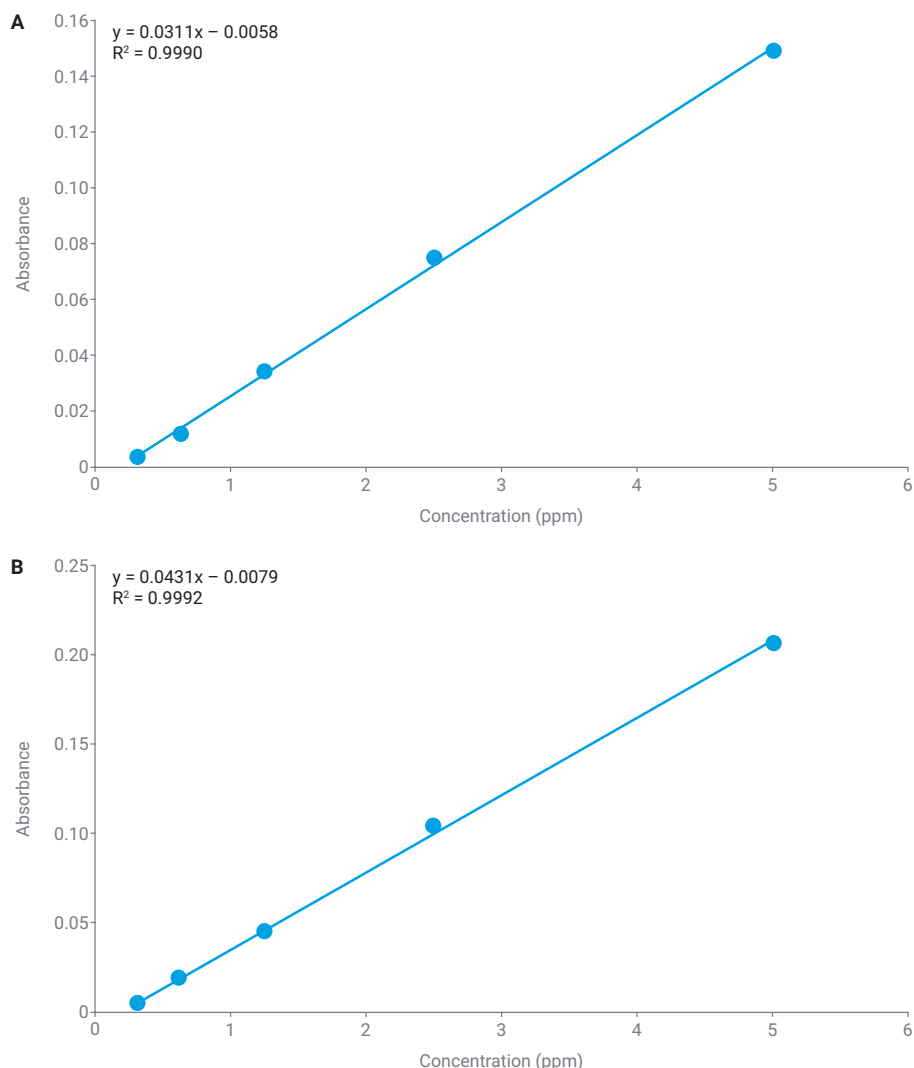


図 7. 40 分におけるアセトン中 (A)、および 5 分におけるアセトニトリル中 (B) の、0.2% トリンを含む、濃度範囲 0.3125 ~ 5 ppm の LiCl 標準液のリチウム-トリン錯体の検量線



## 参考文献

1. Thomason, P. F. Spectrophotometric Determination of Lithium. Anal. Chem. **1956**, 28, 1527–1530, <https://doi.org/10.1021/ac60118a007>
2. Trautman, J. K.; Gadzekpo, V. P. Y.; Christian, G. D. Spectrophotometric Determination of Lithium in Blood Serum with Thoron, Talanta **1983**, 30, 587–591, [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(83\)80137-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(83)80137-4).
3. Zahir, K. O.; Keshtkar, H. A. Colorimetric Method for Trace Level Determination of Cobalt in Natural and Waste Water Samples. Int. J. Environ Anal. Chem. **1998**, 72(2), 151–162, <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319808035886>
4. DerVartanian, D. V.; Chenoweth, M. R. Rapid and Accurate Colorimetric Determination of Nickel and Cobalt in Protein Solutions. US6020204A, **2000**

## 詳細情報

- Cary 3500 マルチセル UV-Vis 分光光度計
- Cary UV ワークステーションソフトウェア
- UV-Vis 分光分析と分光光度計の基礎サイト

ホームページ

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

カスタマコンタクトセンタ

**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。

DE-002320

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, November 13, 2024

5994-7902JAJP