

# Um guia prático para a determinação elementar de materiais de baterias de íons de lítio que usam ICP-OES



# Índice

<b>O ciclo de vida dos materiais de baterias de íons de lítio</b>	<b>3</b>
Medições de determinação elementar em cada estágio	3
Determinação elementar durante a extração de recursos	4
Determinação elementar durante a fabricação da bateria	4
Determinação elementar durante a reciclagem	5
<b>Desafios de análise</b>	<b>6</b>
<b>Problemas comuns de análise e como superá-los</b>	<b>7</b>
Obstruções no nebulizador	7
Baixa estabilidade de medição	8
Resultados imprecisos (mais altos) para alguns elementos, como Na e K	9
Exemplo resolvido sobre como lidar com baixa linearidade para o potássio	10
Sinais de fundo altos	11
Dificuldade em posicionar marcadores de fundo	11
Componentes de introdução da amostra exigem substituição frequente	12
Baixa precisão de medição	13
<b>Regulamentos e normas para baterias e materiais de baterias</b>	<b>15</b>
Normas ISO para testes de matérias-primas de baterias	16
Normas da China para materiais de baterias de lítio	17
<b>Soluções Agilent para a indústria de baterias de lítio</b>	<b>18</b>



# O ciclo de vida dos materiais de baterias de íons de lítio

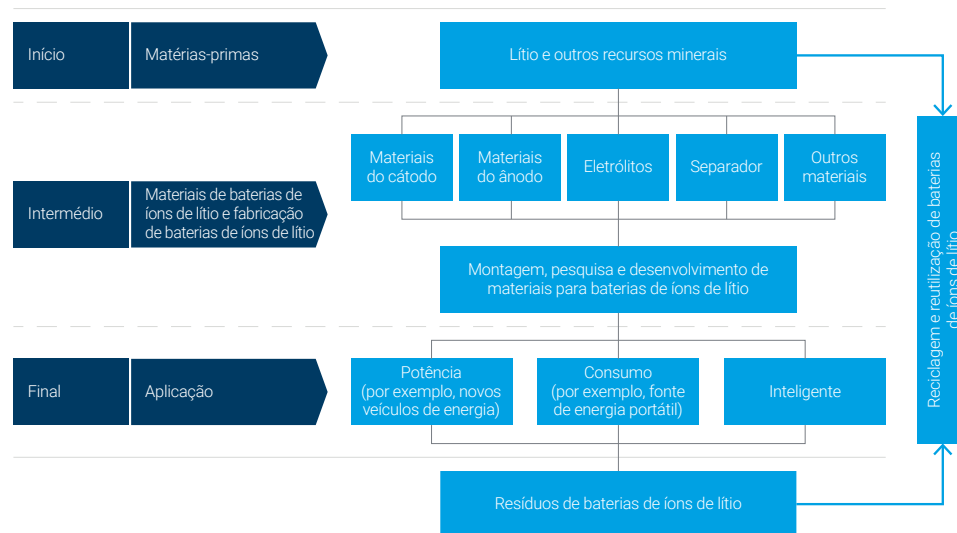


## Medições de determinação elementar em cada estágio

A indústria de baterias de lítio requer a análise da composição elementar dos materiais ao longo da cadeia de valor:

- Extração de lítio e outros minerais: identificação e quantificação de elementos em minérios e salmouras, e de impurezas metálicas e magnéticas no processo de refino.
- Pesquisa e desenvolvimento de baterias de lítio: estudo das interações entre componentes; estudo do impacto de diferentes elementos usados em baterias para melhorarem a segurança, o desempenho, o ciclo de vida, a densidade de potência e a densidade de energia da bateria; medição de elementos em produtos de decomposição.
- Controle de qualidade de fabricação de baterias de lítio: medição de impurezas em materiais de ânodo, cátodo e eletrólito; controle de quaisquer elementos restritos, como chumbo, mercúrio e cromo.
- Monitoramento ambiental de fabricação: garantia de que as descargas da fábrica cumpram os limites regulamentados.
- Reciclagem e recuperação de recursos de elementos metálicos valiosos (Ni, Co, Mn, Li, etc.) em baterias de lítio.

## Indústria de baterias de íons de lítio



## Determinação elementar durante a extração de recursos

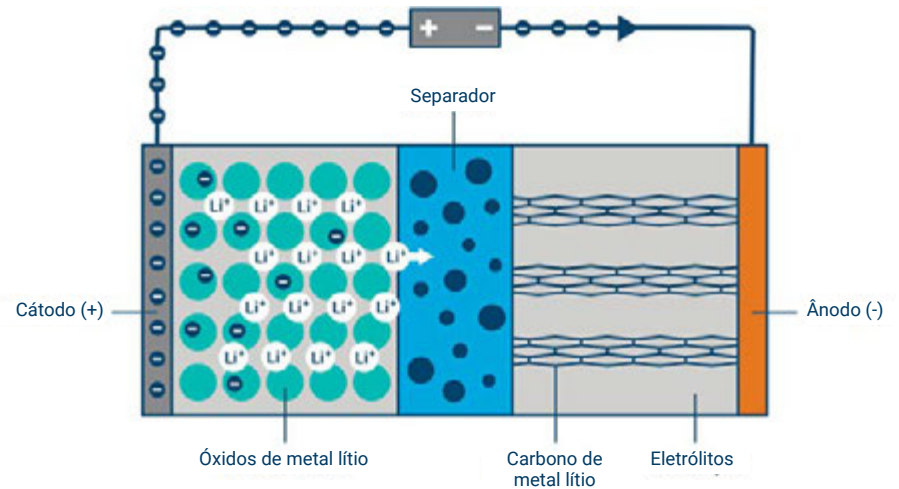
Os fabricantes de baterias estão exigindo matérias-primas de maior pureza. Os fornecedores de Li e compostos de Li devem determinar o teor de alguns elementos principais em minérios ou salmouras antes da extração a fim de gerenciar o processo de extração e a qualidade do produto final.

A determinação elementar desses tipos de amostras é desafiadora para técnicas analíticas com base em ICP. As amostras normalmente apresentam alto teor de sólidos totais dissolvidos (TDS), soluções de alta densidade e provável presença de algas e partículas não dissolvidas em amostras de salmoura. A matriz nessas amostras pode se depositar no sistema de introdução de amostras ou apagar o plasma, afetando a estabilidade das medições a longo prazo. Amostras de minério ou salmoura provavelmente contêm quantidades desconhecidas de uma ampla variedade de elementos. Essa composição desconhecida pode causar interferências espectrais e físicas, que podem afetar a precisão das medições.

## Determinação elementar durante a fabricação da bateria

Uma bateria de íons de lítio consiste em quatro componentes básicos:

- Materiais do cátodo: incluem uma variedade de materiais do cátodo, inclusive fosfatos de ferro e lítio, cobalto, manganês, níquel e lítio etc. O desempenho dos materiais de cátodo afeta a densidade de energia, a segurança e o ciclo de vida da bateria.
- Materiais do ânodo: incluem metais, óxidos metálicos, não metais inorgânicos (por exemplo, carbono e silício). O desempenho dos materiais do ânodo é um dos principais contribuintes para a densidade de energia de uma bateria.
- Materiais separadores: normalmente são membranas feitas de materiais orgânicos, como polipropileno e polietileno. Os materiais do separador podem afetar a capacidade, o desempenho do ciclo, a densidade da corrente e outras propriedades elétricas.
- Eletrólitos: contêm solventes orgânicos de alta pureza, sais de lítio e aditivos de eletrólitos. O desempenho dos materiais eletrolíticos pode afetar a segurança de uma bateria.



Uma bateria de íons de lítio consiste em um cátodo, ânodo, eletrólito e separador. Quando a bateria está carregando, os elétrons fluem do cátodo para o ânodo. O fluxo é revertido quando a bateria está sendo descarregada.

Os fabricantes de baterias normalmente medem as impurezas e a composição elementar dos:

- Eletrólitos.
- Materiais de ânodo de grafite.
- Materiais do cátodo.

Os fabricantes também serão obrigados a medir a composição elementar de quaisquer descargas de sua fábrica para cumprir as normas.

## Determinação elementar durante a reciclagem

Aproximadamente 95% dos componentes das baterias de íons de lítio podem ser transformados em novas baterias ou usados em outras indústrias, se reciclados. Os materiais recuperados representam mais da metade do custo de uma bateria e, portanto, há fortes incentivos para sua reciclagem. Os preços dos materiais de cátodo comuns, como cobalto e níquel, variam consideravelmente. Muitos desses elementos são adquiridos de países politicamente instáveis, por exemplo, 50% das reservas globais de cobalto estão no Congo. Em muitos tipos de baterias de íons de lítio, as concentrações desses metais, juntamente com as de lítio e manganês, excedem as concentrações de minérios naturais, tornando as baterias usadas semelhantes a minérios altamente enriquecidos. Se esses metais puderem ser recuperados de baterias usadas em larga escala e de forma mais econômica ao invés de usar o minério natural, o preço das baterias deve diminuir. A reciclagem também significa menos mineração e menos danos sociais e ambientais associados.

A reciclagem de baterias normalmente envolve fusão e extração em alta temperatura, ou fundição, um processo semelhante ao usado na indústria de mineração. Porém, há inúmeras pesquisas em andamento para encontrar melhores maneiras de reciclar baterias de íons de lítio, sendo a determinação elementar uma técnica analítica fundamental para o processo. Como a química da bateria muda constantemente, o processo de reciclagem se torna mais complicado e a necessidade de identificar quais elementos estão presentes e em quais concentrações se torna mais importante.



## Desafios de análise



A determinação elementar de amostras em toda a cadeia de suprimento de materiais de bateria é um desafio para as técnicas analíticas com base em ICP. Essas amostras geralmente apresentam alto teor de sólidos totais dissolvidos (TDS) e contêm elementos facilmente ionizáveis. Por exemplo, ao analisar  $\text{LiCO}_3$ , a presença de muitos íons de lítio no plasma pode afetar a medição de elementos facilmente ionizáveis, como sódio e potássio, causando resultados não confiáveis. As amostras de material da bateria também exibem sinais de fundo altos e a presença de interferências é comum. O lítio também é conhecido por degradar os componentes do sistema de introdução de amostras, incluindo a tocha de plasma.



As amostras típicas de componentes de bateria têm:

- Altas quantidades de sólidos dissolvidos.
- Altas concentrações de alguns elementos e baixas concentrações de outros.
- Amostras de mineração de lítio podem conter muitos elementos diferentes.

Essas amostras são mais difíceis de medir do que água potável ou outras amostras comuns analisadas por ICP-OES.

# Problemas comuns de análise e como superá-los



## Obstruções no nebulizador

As amostras de material da bateria podem conter partículas finas que são invisíveis ao olho humano. Essas partículas podem obstruir parcial ou totalmente o pequeno tubo capilar na ponta de um nebulizador concêntrico de vidro. Essas obstruções causam muitos problemas de desempenho, que inevitavelmente geram a necessidade de reanálise de amostras.



## Sintomas

Um sintoma típico de uma obstrução parcial do nebulizador é a baixa recuperação de um padrão de verificação de calibração contínua (CCV). Monitorar periodicamente uma solução de controle de qualidade (CQ) como uma solução CCV, durante uma análise, é uma boa prática de laboratório. Normalmente, um CCV é medido a cada 20–30 amostras, portanto, se houver falha, será necessário medir novamente todas as 20–30 amostras que foram analisadas antes do CQ com falha. Uma obstrução total do nebulizador não apresenta nenhum sinal, portanto, é fácil diagnosticar, pois todos os resultados, incluindo o padrão interno, mostrarão baixo ou nenhum sinal de emissão. Você pode evitar a reanálise de amostras devido a obstrução do nebulizador monitorando os resultados do CCV e os resultados do padrão interno ao longo da corrida analítica.

## Soluções

Se você sofre frequentemente com obstruções do nebulizador, considere tomar as seguintes medidas:

- Filtrar ou centrifugar as amostras;
- Definir a profundidade da sonda do amostrador automático acima da base do tubo, minimizando a chance de partículas presentes no fundo do tubo de teste serem sugadas pela sonda;
- Mudar o tipo de nebulizador usado para um com um caminho de amostra de diâmetro interno maior, pois são mais resistentes a obstruções;
- Adicionar uma válvula de microamostragem para reduzir o tempo que a amostra passa no sistema de introdução de amostra e aumentar o tempo de enxágue sem aumentar os tempos de análise da amostra. Isso reduz a chance de obstruções e também pode reduzir a degradação da tocha, prolongando sua vida útil;
- Usar um umidificador de argônio para manter a ponta do nebulizador úmida – sólidos são menos propensos a serem depositados na ponta do nebulizador, reduzindo as obstruções;
- Ajustar o preparo de amostras para digerir totalmente as partículas finas. Isso pode incluir o uso de um sistema de digestão por micro-ondas.

Os instrumentos ICP-OES Agilent 5800 e 5900 apresentam uma função de "Neb Alert" que alerta o analista quando a pressão resultante do nebulizador muda. Um aumento na pressão pode indicar o início de uma obstrução, enquanto uma diminuição na pressão pode ser causada por um vazamento na conexão. Quando um limiar predefinido da pressão resultante é atingido, um alerta na tela notifica o analista sobre o problema. A corrida pode ser interrompida automaticamente para que o usuário possa corrigir o problema antes de afetar a qualidade da análise da amostra.

Cada tipo de nebulizador funcionará com uma pressão resultante ligeiramente diferente, portanto, o limiar de alerta pode ser ajustado para se adequar ao tipo de nebulizador. Para ter uma ideia da pressão resultante normal para o nebulizador que está sendo usado, o analista pode revisar o gráfico da pressão resultante do nebulizador na página de análise ou usar a função Teste do nebulizador separadamente no software Agilent ICP Expert.

## Baixa estabilidade de medição

A baixa estabilidade é muitas vezes evidenciada ao medir amostras com alto teor de sólidos totais dissolvidos (STD), como as amostras de componentes de bateria.

### Sintomas

A estabilidade da medição é importante para a precisão de suas medições. Se o seu instrumento estiver estável, você obterá o mesmo resultado para a mesma amostra medida em momentos diferentes, ou seja, os resultados não variam. Caso haja um problema de estabilidade, geralmente serão observados resultados diferentes para a mesma amostra de CQ, como um padrão de verificação de calibração contínua (CCV), medida em diferentes pontos do lote de amostras, por exemplo, a cada 50 amostras. Às vezes, se houver um problema de estabilidade, os resultados podem apresentar uma tendência, por exemplo, para cima ou para baixo.

Se você estiver usando um padrão interno, observe a porcentagem de DPR nas replicatas do ISTD e a relação do padrão interno para cada solução. Se a concentração do ISTD for suficiente para fornecer uma boa relação sinal-sinal de fundo, e você selecionar um comprimento de onda sensível para o ISTD, então a porcentagem de DPR deverá ser inferior a 1% para o ISTD. Com boa exatidão nas replicatas, a razão do padrão interno deve estar em 10% de 1. Este resultado indica excelente estabilidade.



A Agilent oferece um suprimento unificado de soluções padrão, consumíveis gerais e consumíveis para o processo completo de produção de baterias.

## Soluções

Use componentes de introdução da amostra mais adequados para matrizes com alto teor de sólidos totais dissolvidos:

Reduzir o volume da amostra que é bombeada para o plasma ajudará a melhorar a estabilidade. Recomendamos que:

- Use uma câmara de nebulização de passagem dupla Agilent, adequada para matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos. A Agilent oferece uma câmara de nebulização inerte para amostras digeridas com HF que também é ideal para matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos. A câmara de nebulização inerte é mais cara que a câmara de nebulização ciclônica de vidro padrão, mas oferece melhor estabilidade e menos obstruções com matrizes com alto teor de sólidos totais dissolvidos, além de não quebrar em caso de queda durante a limpeza.
- Use um nebulizador projetado para amostras com alto teor de sólidos dissolvidos – o [Mira Mist](#) é recomendado.
- Use uma tubulação da bomba peristáltica de diâmetro menor – a tubulação preta/preta para a amostra e a tubulação laranja/verde para o padrão interno.
- Os gases arrastados podem criar bolhas no nebulizador, causando resultados não confiáveis. Use uma técnica de degaseificação de amostra, como a ultrassonificação ou pré-aquecimento, como parte do preparo de amostras.
- Certifique-se de que a temperatura do sistema de resfriamento de água esteja dentro de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A temperatura ambiente no laboratório também deve ser consistente. Isso é particularmente importante quando você está medindo elementos em concentrações muito baixas ( $<1$  ppm).

## Resultados imprecisos (mais altos) para alguns elementos, como Na e K

### Sintomas

A presença de muitos íons de lítio e outros metais no plasma pode afetar a determinação de elementos facilmente ionizáveis (EIEs), geralmente os elementos do Grupo I e II, como Na, K, Mg e Ca, levando a resultados erroneamente altos.

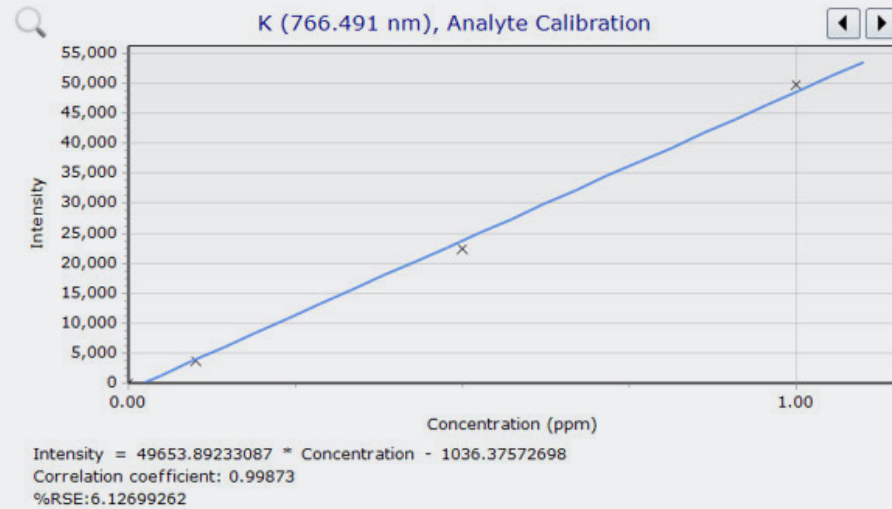
### Soluções

Para minimizar ou eliminar as interferências de EIE, as seguintes abordagens podem ser usadas, cada uma com um nível diferente de complexidade e custo:

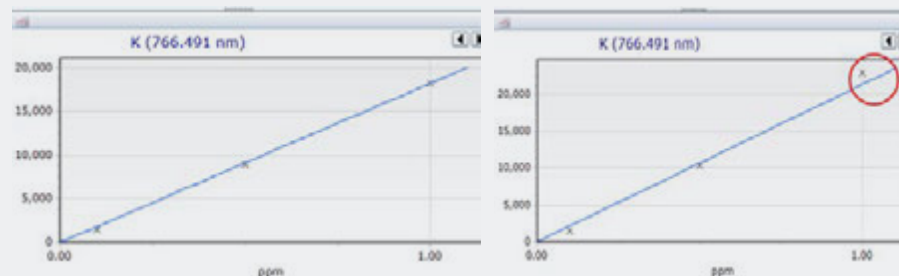
- Use a visualização radial do plasma. As medições com visualização radial não oferecem a sensibilidade necessária para a análise de elementos-traço, então, a visualização radial afetará os seus limites de detecção se houver EIE nas concentrações em nível de traços.

- As condições do plasma podem ser otimizadas durante o desenvolvimento de métodos para favorecer a determinação de elementos EIE.
- Os padrões de matrizes combinadas também podem ser usados para criar a curva de calibração a fim de minimizar as interferências dos EIE. No entanto, pode ser difícil obter padrões com a mesma matriz encontrada em materiais de bateria.
- Um supressor de ionização, como o céσιο, também pode ser usado, permitindo maior precisão para os elementos do analito alvo. No entanto, o uso de um supressor de ionização pode causar alterações no comprimento de onda de emissão e aumentar o desgaste dos componentes de introdução da amostra.
- O método de adição padrão (MSA) é a maneira recomendada de superar as interferências dos EIE, especialmente se o uso de um padrão interno não for adequado devido a interferências. As adições padrão são comumente usadas para eliminar efeitos da matriz em uma medição, assumindo que a matriz afeta todas as soluções igualmente. O uso da adição padrão como método de calibração também permite que Na e K sejam medidos axialmente, garantindo que todos os elementos sejam medidos em um único modo de visualização de plasma e com a melhor sensibilidade. O MSA pode ser demorado, pois requer o preparo de padrões de matrizes combinadas para concluir a análise.
- Um padrão interno pode ser usado para corrigir a variação entre a matriz dos padrões de calibração e a das amostras. O uso de um padrão interno elimina a necessidade de realizar a combinação de matrizes ao medir amostras complexas, que são típicas de análise de bateria de íons de lítio. Ao selecionar um padrão interno, use um elemento que não esteja presente na amostra, não tenha interferência dos elementos da amostra e seja quimicamente compatível com a amostra. A mesma concentração do padrão interno deve ser adicionada a todas as soluções analíticas (brancos, padrões de calibração e amostras). A maneira mais simples de garantir que a mesma concentração esteja presente durante a análise é adicioná-la ao fluxo de amostra online com a bomba peristáltica de ICP-OES. A intensidade de emissão medida para o elemento do padrão interno na solução em branco é comparada com a intensidade do elemento do padrão interno na amostra. A intensidade dos elementos que você está tentando medir pode, então, ser corrigida considerando a influência da matriz de amostras, usando a relação das duas medições do padrão interno. Esta também é uma maneira eficaz de corrigir a influência de qualquer elemento EIE que possa estar presente.

## Exemplo resolvido sobre como lidar com baixa linearidade para o potássio



**Problema:** O gráfico de calibração para K apresentou coeficiente de correlação de 0,99873, não atendendo aos requisitos de linearidade de 0,999. Como uma solução padrão multielemental estava sendo usada, isso provavelmente foi causado pelo "efeito EIE", no qual elementos facilmente ionizados (EIE) afetam as leituras de K. Isso foi confirmado comparando o gráfico de calibração de um padrão monoelementar de potássio e de um padrão multielemental (consulte as imagens abaixo). O padrão monoelementar mostra um coeficiente de correlação de 0,99982 e o multielementar mostra 0,99860.



O gráfico de calibração do padrão multielemental (direita) é não linear em concentrações mais altas (circulado em vermelho), enquanto o padrão monoelementar (esquerda) é linear em todas as concentrações.

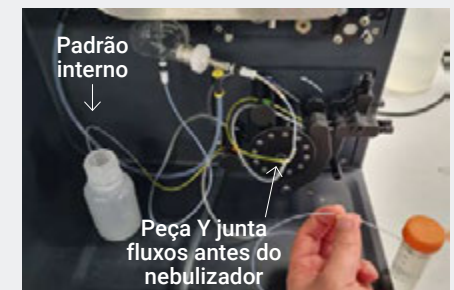
**Solução:** Foram testadas quatro formas diferentes de superar o efeito EIE:

- Usando a visualização radial do plasma;
- Usando um padrão interno (200 ppm de Rb);
- Usando um supressor de ionização (visualização axial e tampão Cs de 1000 ppm);
- Otimização de método com visualização axial (fluxo de plasma de 12 L/min, fluxo auxiliar de 1 L/min, potência de RF de 0,9 kW, fluxo do nebulizador de 1,2 L/min).

Os resultados são apresentados na tabela abaixo

Método	Coefficiente de correlação	Comentários
Visualização radial	0,99973	Boa linearidade, mas baixa relação sinal-raiz de fundo (SRBR), que afeta negativamente o limite de detecção.
Padrão interno	0,99998	Excelentes resultados e configuração simples, mas apresenta custo adicional do padrão de Rb à análise. Também melhora a medição de outros elementos (Na e Li) e produz dados de melhor qualidade para amostras reais que normalmente possuem matrizes complexas.
Supressor de ionização e visualização axial	0,99983	Boa linearidade, mas apresenta custo adicional da solução de Cs à análise.
Otimização do método de visualização axial	0,99922	Boa linearidade, mas precisaria de configurações diferentes para elementos diferentes, por exemplo plasma mais frio para K e outros elementos do Grupo 1, mas As, Cd e outros elementos precisam de plasma quente.

A solução recomendada com o uso de um padrão interno é facilmente automatizada usando uma peça em "Y" para introduzir a solução do padrão interno no fluxo de cada solução (consulte a imagem). Como alternativa, uma válvula seletora, como a Agilent AVS 7, pode ser usada.



## Sinais de fundo altos

As amostras de material de bateria geralmente apresentam um sinal de fundo alto. A matriz pode variar de amostra para amostra, tornando a seleção manual de pontos de correção de background uma tarefa complexa. É necessário um meio rápido, simples e preciso de correção de background que seja independente da matriz de amostras.

### Sintomas

Os sinais de fundo complexos decorrentes da matriz de materiais de bateria precisam ser corrigidos para determinar o resultado final da amostra. Na Figura 1, o pico de emissão (C) está incorretamente alto devido à inclinação da linha de base causada por fortes emissões com banda larga na matriz de amostras – isso geraria um resultado impreciso e maior que o real.

### Soluções

Uma técnica de correção de linha de base, como a técnica de correção ajustada de ruído (FBC) da Agilent, pode ser usada para remover os efeitos da inclinação da linha de base. A função de correção ajustada de ruído da Agilent não apenas melhora a exatidão dos dados, mas também melhora os limites de detecção e reduz o excesso de correção, o que é comum ao usar uma técnica de correção de background fora de pico.

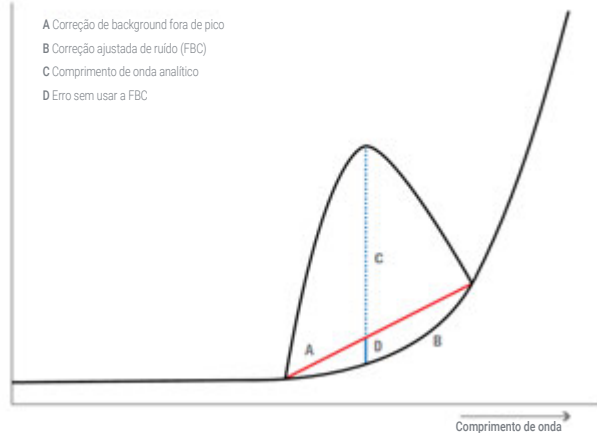


Figura 1. Correção de background

## Dificuldade em posicionar marcadores de fundo

Os componentes da bateria geralmente contêm quantidades variáveis de diferentes elementos. A combinação de altos níveis de alguns elementos com baixos níveis de outros elementos pode causar sinais de fundo complexos. As emissões do sinal de fundo provenientes de comprimentos de onda de não analitos podem ser adjacentes ao comprimento de onda do analito que você deseja usar, o que pode dificultar a determinação do verdadeiro sinal de fundo para a sua análise e, portanto, causar erros em seus resultados.

### Sintomas

Sinais de fundo complexos precisam ser corrigidos para garantir resultados precisos. Na Figura 2, o pico de emissão em 213,618 nm para o Fósforo (P) é cercado por picos mais altos de outros elementos. É difícil determinar onde posicionar os marcadores de pico de fundo, causando resultados imprecisos para P.

### Soluções

Use uma técnica de correção de linha de base, como a correção ajustada de ruído (FBC) da Agilent, que aplica um algoritmo matemático para corrigir automaticamente o background em amostras complexas. A FBC remove as suposições e o erro associados ao posicionamento manual dos marcadores de pico de fundo, melhorando a exatidão dos dados e os limites de detecção.

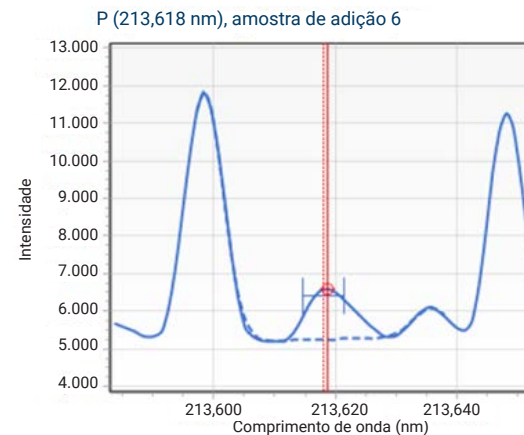


Figura 2. Espectro de P 213,618 nm em um material de cátodo de bateria, com aplicação da correção ajustada de ruído, garantindo correção precisa no sinal de fundo inclinado e complexo

## Componentes de introdução da amostra exigem substituição frequente

A substituição frequente de tochas, nebulizadores, tubulação de bomba, etc do ICP-OES é demorada e cara. É importante selecionar os componentes certos para cada análise.

### Sintomas

O lítio é muito agressivo para tochas de plasma. Se a tocha precisa ser substituída com frequência, provavelmente é devido aos impactos do lítio na amostra.

Se o ácido fluorídrico for usado para digerir amostras, isso degradará todos os componentes de introdução da amostra de vidro, resultando em uma redução drástica no desempenho e exigindo substituição prematura.

A medição de eletrólitos contendo substâncias químicas orgânicas pode danificar a tubulação convencional da bomba. Conforme o tubo se degrada, ele endurece, estica e perde elasticidade. Você poderá notar uma baixa exatidão de resultado e, possivelmente, drifts durante a análise, pois a eficiência de bombeamento da tubulação muda com o uso.

### Soluções

Ao analisar o lítio, use uma tocha completamente desmontável, ao invés de uma tocha de peça única. Uma tocha totalmente desmontável permitirá que você substitua apenas os componentes danificados, e não toda a tocha. Encaixe um componente externo da tocha de visualização radial na tocha desmontável. Um tubo externo mais curto durará mais nessas condições.



Figura 3. Use uma tocha completamente desmontável ao analisar matrizes ricas em lítio. Isso facilita a substituição apenas dos componentes danificados pelo lítio.

Use um kit de introdução de amostra inerte se estiver usando ácido fluorídrico (HF) nas digestões. Eles são feitos de materiais resistentes a HF que garantem alto desempenho e longa vida útil dos componentes.



Figura 4. A câmara de nebulização inerte Agilent e o nebulizador OneNeb são ideais para a análise de amostras digeridas com HF.

A tubulação padrão da bomba é adequada para a maioria das análises de componentes de bateria, mas use uma tubulação com tolerância a substâncias químicas orgânicas para análise de eletrólitos. A tubulação flexível de solvente Agilent (SolvaFlex) é adequada para solventes orgânicos.

A instalação de uma válvula seletora no instrumento ICP-OES reduzirá o tempo em que os componentes de introdução da amostra ficam em contato com soluções prejudiciais, melhorando a vida útil dos componentes e reduzindo os custos. Uma válvula seletora também melhora a produtividade das amostras, reduzindo o tempo entre as amostras.

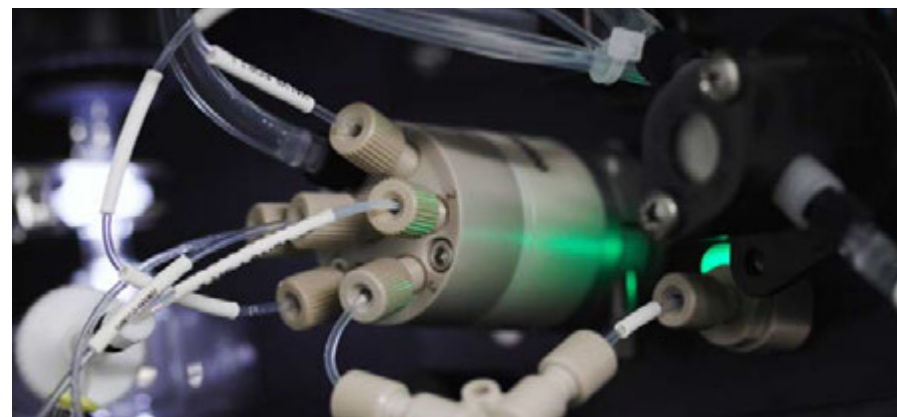


Figura 5. A válvula seletora AVS 7 reduz o tempo que os componentes de introdução da amostra ficam em contato com soluções corrosivas.

## Baixa precisão de medição

Existem várias causas possíveis de medições imprecisas no ICP-OES, incluindo:

- Interferências espectrais.
- Contaminação.
- Impactos da matriz.
- Problemas de calibração.

## Sintomas

Os resultados errados estão sendo relatados para elementos de concentração conhecida.

## Soluções

Atualmente, existem poucos materiais de referência certificados (CRMs) disponíveis para a indústria de baterias de lítio. Os CRMs são amostras representativas de um tipo particular, por ex. minério de lítio, que são fornecidos com valores de concentração certificados para os elementos do CRM. Um CRM é usado para verificar a precisão de um método, medindo o CRM em um lote de amostras e comparando os resultados obtidos com os valores certificados. Se não houver um CRM representativo da sua amostra, verifique a precisão de um método com adição em amostras. Se você comparar uma amostra com uma quantidade conhecida de um elemento adicionado (chamado de adição) à mesma amostra sem a adição, a diferença deve ser a concentração referente à adição.

## Interferências espectrais

Em todas as análises de ICP-OES, uma fonte de erros particularmente problemática são as interferências espectrais inesperadas.

Em toda a faixa de comprimento de onda UV-Vis, existem dezenas de milhares de linhas de emissão de elementos. Às vezes, as emissões de diferentes elementos na amostra ocorrerão em comprimentos de onda próximos, conforme mostrado na Figura 6.

Um elemento que você não sabia que estava presente, ou que está presente em alta concentração, pode causar um resultado erroneamente alto para o analito de interesse se ele se sobrepõe na linha de emissão usada para medição (consulte a Figura 7).

A varredura Agilent IntelliQuant também é útil nessa situação. Você pode usá-la para verificar rapidamente quais elementos estão na amostra e em quais proporções. Você pode, então, ajustar o seu método para escolher um comprimento de onda alternativo. Se um comprimento de onda alternativo não estiver disponível, algoritmos de correção de interferência podem ser aplicados para eliminar interferências de sobreposições espectrais.

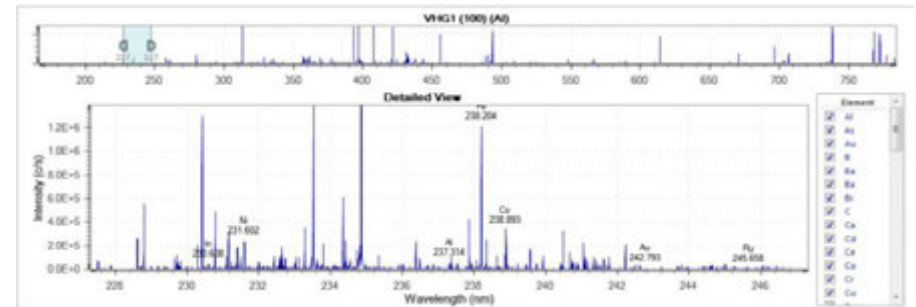


Figura 6. Em toda a faixa de comprimento de onda UV-Vis (aproximadamente 160 a 450 nm), existem dezenas de milhares de linhas de emissão de elementos. Aqui são mostradas as linhas de emissão em apenas uma região de 25 nm, de 225 nm a 250 nm.

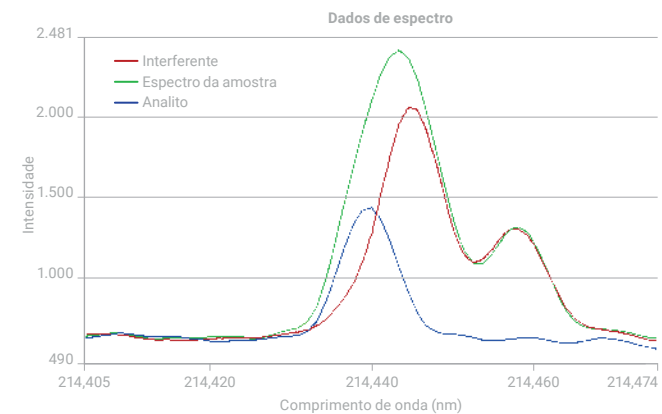


Figura 7. Este diagrama ilustra como ocorre a interferência espectral. O analito de interesse (mostrado em azul) tem uma linha de emissão muito próxima de outro elemento (mostrado em vermelho). O sinal combinado (mostrado em verde) é medido como a emissão para o analito.

## Contaminação

A contaminação pode causar resultados imprecisos, principalmente para elementos presentes em concentrações muito baixas. A contaminação pode ser introduzida por práticas de laboratório inadequadas, por exemplo, não limpar as vidrarias corretamente. Uma amostra previamente analisada também pode causar contaminação devido ao efeito de memória de elementos altamente adsorptivos ou persistentes, como boro, molibdênio ou tungstênio. Esses elementos aderem aos componentes do sistema de introdução de amostras. Essas situações causam resultados errôneos em amostras subsequentes.

## Calibração

Ao medir amostras de componentes de bateria, a calibração pode ser uma fonte relevante de erros nos resultados. Apenas o fato do gráfico de calibração ser linear não significa que os resultados sejam precisos. As interações entre os elementos e outros componentes da matriz podem afetar a precisão do resultado. A abordagem mais simples para melhorar a precisão da calibração é usar um padrão interno (ISTD). Consulte o método na página 10 que fornece um exemplo de ISTD sendo usado com calibração.

## Amostragem manual

Introduzir cada amostra ao instrumento manualmente pode causar erros e reduzir a produtividade. O operador pode usar a amostra errada por engano ou não realizar o enxágue entre as amostras por tempo suficiente. Automatizar a introdução de amostras usando um amostrador automático reduzirá o risco de erros. Um amostrador automático, usado em combinação com uma válvula seletora, reduzirá o tempo entre amostras, para que você possa medir o máximo de amostras dentro de um período de tempo. Ele também permite medir amostras sem um operador no instrumento, possibilitando que esse operador possa ser dedicado a outra operação do laboratório.

## Composição de metais em diferentes tipos de baterias de lítio

Tipo de bateria	Metais na bateria	Conteúdo de Ni	Conteúdo de Co	Conteúdo de Mn	Conteúdo de Li	Terras raras
Bateria de níquel-hidreto metálico (NiMH)	Ni, Co	35 %	4 %	1 %	–	8 %
Baterias de lítio-cobalto ácido	Li, Co	–	18 %	–	2 %	–
Bateria de lítio-fosfato de ferro	Li	–	–	–	1,1 %	–
Baterias de manganato de lítio	Li, Mn	–	–	10,7 %	1,4 %	–
Baterias ternárias	Li, Ni, Mn, Co	12 %	5 %	7 %	1,2 %	–

# Regulamentos e normas para baterias e materiais de baterias



Existem vários órgãos regulatórios trabalhando em regulamentos e normas para baterias e materiais de bateria. Esses órgãos incluem: IEC, ISO e SAC (normas nacionais da China). Além disso, existem normas ambientais, de saúde e segurança que afetam a fabricação, o uso e o descarte da bateria.

Alguns exemplos de regulamentos e normas existentes incluem:

## IEC

- IEC/SC21A Baterias e pilhas secundárias contendo eletrólitos alcalinos ou não ácidos.
- IEC/TC 35 Baterias e pilhas primárias.
- IEC/TC21 e TC 69 Baterias e pilhas secundárias.
- IEC 62660 Células de íons de lítio secundárias para a propulsão de veículos rodoviários elétricos.

## ISO

- ISO - ISO/TC 333 – Lítio.
- ISO TC22/SC37 Veículos de propulsão elétrica.
- ISO/TC 79 Metais leves e suas ligas.
- ISO/TC 82 Mineração.
- ISO/TC 188 Pequenas embarcações.

## EU

- Normas para baterias (EU) nº 2019/1020 (em vigor em 1º de janeiro de 2022), substituindo a diretiva de baterias da EU 2006/66/EC desde 1º de julho de 2023.
- Hg  $\leq$ 0,1% e Cd  $\leq$ 0,01% (contados em relação aos materiais homogêneos) em baterias de veículos; Hg  $\leq$ 0,0005% e Cd  $\leq$ 0,002% (contados em relação às células individuais em outras baterias).
- As substâncias proibidas/restritas no Anexo XVII das normas REACH.

## Normas ISO para testes de matérias-primas de baterias

Analitos	Matriz de amostras	Norma #	Título da norma	Técnica de análise	Status
Conteúdo de íons metálicos	Hexafluorofosfato de lítio	<a href="#">ISO/WD 10655</a>	Métodos para análise de hexafluorofosfato de lítio – Determinação de conteúdo de íons metálicos por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).	ICP-OES	Estudo da proposta de trabalho (WD) iniciado
Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S e Zn	Carbonato de lítio	<a href="#">ISO/AWI 11757</a>	Carbonato de lítio – Determinação de impurezas elementares por ICP-OES	ICP-OES	Novo projeto registrado no programa de trabalho TC/SC
Impurezas	Cloreto de lítio	<a href="#">ISO/AWI 16398</a>	Lithium chloride – Determination of impurities – ICP-OES method	ICP-OES	
Impurezas	Hidróxido de lítio monohidratado	<a href="#">ISO/AWI 16423</a>	Hidróxido de lítio monohidratado – Determinação de impurezas – Método ICP-OES	ICP-OES	
Análises químicas	NMC	<a href="#">ISO/AWI 12467-1</a>	Análise química de óxido de compostos de lítio – Parte 1: Determinação de principais componentes		
Impurezas	Carbonato de lítio	<a href="#">ISO/AWI 12386</a>	Carbonato de lítio – Determinação de impurezas metálicas e magnéticas por ICP-OES	ICP-OES	

## Normas da China para materiais de baterias de lítio

Atualmente, a China possui a lista mais extensa de métodos padrão para baterias de lítio, conforme mostrado na tabela abaixo.

Amostras	Especificação	Norma #	Título da norma	Técnica de análise
<b>Materiais de eletrodo negativo de grafite</b>	Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, S (<5~50 ppm); substância magnética (Fe+Cr+Ni+Zn+Co) <0,1 ppm; Cd, Pb, Hg, Cr <sup>VI</sup> , PBB, PBDE (<5 ppm para cada); F-, Cl-, Br-, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (<10~50 ppm); Acetona, isopropanol, tolueno, etilbenzeno, xileno, benzeno, etanol (<1 ppm para cada)	GB/T 24533-2019	Materiais de eletrodo negativo de grafite para bateria de íons de lítio	ICP-OES para Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, Co, Zn, S e substâncias magnéticas (Fe+Co+Cr+Ni+Zn); ICP, AAS, ICP-MS para Cd, Pb, Hg; GC-MS para PBB, PBDE; UV para Cr <sup>6+</sup> ; GC, GC-MS para VOCs; IC para ânions.
<b>Óxido de titânio e lítio e seus materiais de ânodo composto de carbono</b>	Li, Fe, materiais magnéticos (Fe+Cr+Ni), Cd, Pb, Hg, Cr <sup>6+</sup> , Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GB/T 30836-2014	Óxido de titânio e lítio e seus materiais de ânodo composto de carbono para baterias de íons de lítio	ICP-OES, para Li, Fe; ICP-OES, AAS ou ICP-MS para Cd, Pb, Hg; UV para Cr <sup>6+</sup>
<b>Materiais de cátodo composto de fosfato de ferro e lítio-carbono</b>	Taxa de dissolução de íons de Li, Fe, P, Fe; Cd, Pb, Hg, Cr <sup>6+</sup>	GB/T 30835-2014	Materiais de cátodo composto de fosfato de ferro e lítio-carbono para bateria de íons de lítio	ICP-OES para taxa de dissolução de íons de Li, Fe; ICP-OES, AAS ou ICP-MS para Cd, Pb; CVAAS para Hg; UV para Cr <sup>6+</sup>
<b>Hexafluorofosfato de lítio</b>	Al, Fe, K, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn, As, Cl ≤1 ppm cada; Na ≤2 ppm; SO <sub>2</sub> ≤5 ppm	HG/T 4067-2015	Licor de célula de hexafluorofosfato de lítio	ICP-OES para metais.
<b>Hidróxido de lítio monohidratado</b>	Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, Si, B, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	GB/T26008-2020	Hidróxido de lítio monohidratado de grau de bateria	ICP-OES para Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, B; UV/Vis para Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>Hidróxido composto de níquel, cobalto e manganês</b>	Ni, Co, Mn, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Pb, Al, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GB/T 26300-2020	Hidróxido composto de níquel, cobalto e manganês	ICP para Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Mg, Cu, Zn, Al. Na; Para Ni+Co+Mn, Pb e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , use o método acordado entre o comprador e o vendedor
<b>Óxido de lítio cobalto</b>	Co, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, Cr, Cd, Pb	GB/T 20252-2014	Óxido de lítio-cobalto	ICP-OES (conforme GB/T 23367)
<b>Óxido de lítio-níquel</b>	Ni, Co, Li, K, Fe, Na, Ca, Cu, Cr	GB/T 26031-2010	Óxido de lítio-níquel	Use o método acordado entre o comprador e o vendedor
<b>Carbonato de lítio</b>	Na, Fe, Ca, Mg, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GB/T 11075-2013	Carbonato de lítio	Conforme GB/T11064
<b>Óxido de cobalto, manganês, níquel e lítio</b>	Ni, Co, Mn, Li, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 798-2012	Óxido de cobalto-manganês-níquel-lítio	Use o método acordado entre o comprador e o vendedor
<b>Óxido de lítio-manganês</b>	Mn, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, S, substâncias magnéticas	YS/T 677-2016	Óxido de lítio-manganês	Use o método acordado entre o comprador e o vendedor
<b>Carbonato de lítio</b>	Na, Mg, Ca, K, Fe, Zn, Cu, Pb, Si, Al, Mn, Ni, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 582-2013	Carbonato de lítio de grau de bateria	Conforme GB/T11064 para composições de produtos; conforme IEC62321 para substâncias perigosas; ICP-OES para substâncias magnéticas
<b>Cloreto de lítio</b>	Na, K, Ca, Fe, Ba, Mg, Cu, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 744-2010	Cloreto de lítio anidro de grau de bateria	Conforme GB/T11064, ou use o método acordado entre o comprador e o vendedor
<b>Dihidrogenofosfato de lítio</b>	Na, K, Ca, Fe, Pb, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 967-2014	Dihidrogenofosfato de lítio de grau de bateria	Use o método acordado entre o comprador e o vendedor
<b>Óxido de lítio</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ca, Na, Mg, Cu, Cr, Si, Zn, Ni, Fe	YS/T 968-2014	Óxido de lítio de grau de bateria	Use o método do fornecedor. Para evitar controvérsias, use o método acordado entre o comprador e o vendedor.
<b>Fluoreto de lítio</b>	Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Pb, Ni, Cu, Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 661-2016	Fluoreto de lítio de grau de bateria	Conforme GB/T 22660
<b>Emissão de poluentes</b>	15 especificações para águas residuais; 12 especificações para ar	GB 30484-2013	Padrão de emissão de poluentes para a indústria de baterias	ICP-OES, ICP-MS, FAAS, GFAAS, GC, UV/Vis, IC

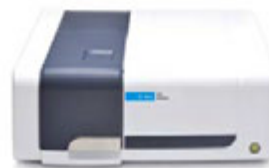
# Soluções Agilent para a indústria de baterias de lítio



ICP-OES 5800



ICP-MS 7850



UV-Vis Cary 60



FTIR Cary 630



GC 8890



GC 990 Micro



LC/Q-TOF 6545

Saiba mais:

[www.agilent.com/chem/5800icpoes](http://www.agilent.com/chem/5800icpoes)

Compras on-line:

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

Obtenha respostas para suas dúvidas técnicas  
e acesse recursos na comunidade Agilent:

[community.agilent.com](http://community.agilent.com)

Brasil

**0800 7281405**

[chem\\_vendas@agilent.com](mailto:chem_vendas@agilent.com)

Europa

[info\\_agilent@agilent.com](mailto:info_agilent@agilent.com)

Ásia e Pacífico

[inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:inquiry_lsca@agilent.com)

DE44039542

Essas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2023  
Publicado nos EUA, 4 de janeiro de 2023  
5994-5489PTBR

