

QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS-RARAS USANDO A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS) EM MODO QUICK SCAN/INTELLIQUANT

QUANTIFICATION OF RARE-EARTH ELEMENTS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS) IN QUICK SCAN/INTELLIQUANT MODE

Lorena Guido da Costa

Aluna de graduação de Química 6º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: janeiro de 2022 a julho de 2022
lgcosta@cetem.gov.br

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Doutor em Química
mcarneiro@cetem.gov.br

Lívia Gonçalves Leida Soares

Coorientadora, Doutora em Química
liviagleida@gmail.com

RESUMO

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma poderosa ferramenta analítica para a análise rápida multielementar, inclusive na análise de elementos terras-raras (ETRs) em diversos materiais. No entanto, calibrar todos os analitos em uma análise multielementar é um trabalho intensivo e demorado, impondo a busca por métodos de análise semiquantitativa para fornecer resultados rápidos, com mínimo preparo de soluções padrão e que apresentem valores próximos ao verdadeiro, com dados confiáveis, mesmo para analitos não calibrados. A função Intelliquant do software ICP-MS MassHunter (Agilent) e cálculos envolvendo coeficientes de sensibilidade relativa (CSRs) são apresentados e comparados, quando aplicados em solução padrão (Padrão A) e amostra de argila (Argila A) contendo ETRs. Resultados iniciais mostraram uma boa reprodutibilidade dos cálculos para obtenção dos fatores CSR para cada ETR, quando utilizado érbio (Er) como padrão interno. Este fator, aplicado no cálculo da concentração de um elemento, exibiu valores mais próximos à concentração real, diferindo, de forma geral, do modo Intelliquant.

Palavras-chave: Elementos terras-raras; ICP-MS; análise semiquantitativa.

ABSTRACT

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a powerful analytical tool for rapid multi-element analysis, including the analysis of rare earth elements (REEs) in a variety of materials. However, calibrating all analytes in a multi-element analysis is an intensive and time-consuming work, imposing the search for semiquantitative analysis methods to provide fast results, with minimal preparation of standard solutions and that present values close to the true, with reliable data, even for uncalibrated analytes. The Intelliquant function of the ICP-MS MassHunter software (Agilent) and calculations involving relative sensitivity coefficients (RSCs) are presented and compared when applied in standard solution (Padrão A) and clay sample (Argila A) containing REEs. Initial results showed a good reproducibility of the calculations to obtain the CSR factors for each REE, when using erbium (Er) as an internal standard. This factor, applied in the calculation of the concentration of an element, exhibited values closer to the true concentration, differing, in general, from the Intelliquant mode.

Keywords: Rare earth elements; ICP-MS; semiquantitative analysis.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o estabelecimento da cadeia produtiva das terras-raras (ETRs) no Brasil, desde a produção dos óxidos até a sua aplicação em componentes de alta tecnologia foram definidos como desafios pelo Programa Setorial “Minerais Estratégicos”, pertencente à Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (ENCTI, 2016).

Nos últimos anos, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se estabeleceu como uma poderosa ferramenta analítica para a análise rápida multielementar. Limites de detecção extremamente baixos, pequeno volume de amostra gasto na análise, ampla faixa linear de trabalho (ppm, ppb e ppt), capacidade de detecção isotópica, possibilidade em detectar quase todos os elementos da tabela periódica em um único experimento e determinar suas concentrações com alta precisão utilizando um conjunto de materiais de referência padrão, são algumas das características que tornaram o ICP-MS uma excelente técnica analítica para a análise de uma miríade de materiais. Vários pesquisadores determinaram os ETRs em diferentes tipos de materiais usando ICP-MS durante as últimas três décadas (HOLLAND AND TANNER, 1999; BALARAM, 2019). No entanto, a construção de curvas de calibração para todos os analitos em uma análise multielementar é um trabalho intensivo e demorado.

Para obter resultados de forma mais rápida (triagem), muitos instrumentos contêm software de análise semiquantitativa com um banco de dados ou tabela dos fatores de resposta (contagens de íons por unidade de concentração) para todos os elementos que podem ser determinados pelo ICP-MS. Como exemplo, o IntelliQuant, uma função do software ICP-MS MassHunter que gera dados semiquantitativos para até 78 elementos em cada amostra. O IntelliQuant seleciona automaticamente a calibração apropriada e as soluções de padrão interno das medições quantitativas (Fullquant) de um número reduzido de elementos para calcular fatores de resposta precisos para todos os elementos, sem necessitar de nenhum padrão específico. Fatores de resposta relativos para os elementos não incluídos na calibração são calculados com base na resposta medida para elementos próximos. Os dados do IntelliQuant são adquiridos no modo de célula de colisão com hélio, de modo a impedir interferências dos íons poliatômicos, garantindo a geração de dados de alta qualidade (AGILENT, 2020).

Por outro lado, para simplificar e acelerar o procedimento analítico de uma análise de triagem multielementar, Ramendik et al. (2000, 2001), propuseram uma abordagem envolvendo o cálculo dos coeficientes de sensibilidade relativa (CSRs) para determinar as concentrações de todos os elementos sem o uso de materiais de referência padrão. A concentração dos analitos é calculada pela Equação 1:

$$C_x = \frac{cps_x \cdot C_{pi}}{cps_{pi} \cdot CSR_x} \quad (1)$$

Onde C_x é a concentração do elemento x calculada, C_{pi} é a concentração do padrão interno e cps_x e cps_{pi} são as intensidades do sinal analítico em contagens por segundo (cps) do elemento e do padrão interno, respectivamente. Esta técnica mostrou-se promissora para melhorar a precisão da análise de levantamento multielementar em ICP-MS.

Dessa forma, é importante buscar formas de análise de elementos, em especial os ETRs, que envolvam rapidez, baixa necessidade de preparo de soluções padrão e apresentem valor encontrado próximo ao real, com dados de qualidade, mesmo para analitos não calibrados.

2. OBJETIVOS

Analisar amostras contendo ETRs por ICP-MS nos modos Fullquant, Intelliquant e utilizando cálculos envolvendo o CSR, a fim de comparar os resultados obtidos e observar a exatidão em relação ao valor real.

3. METODOLOGIA

3.1. Condições de Análise no ICP-MS

Um espectrômetro ICP-MS 7700 da Agilent (Japão) foi operado no modo FullQuant e IntelliQuant, com He na câmara de colisão. A tensão da lente de extração iônica foi otimizada para máxima sensibilidade usando uma solução de ajuste Agilent de 1 µg L⁻¹ contendo Li, Y, Ce e Tl. A faixa e os valores ideais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros do ICP-MS.

Vazão do gás carreador do plasma Ar (L min ⁻¹)	1,00
Gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,9
Profundidade de amostragem (mm)	13
Potência do plasma (W)	1200
Modelo de lente iônica	x-Lens
Vazão do gás de colisão, mL min ⁻¹ (He)	5,0
Isótopos monitorados (analitos)	⁶⁰ Co, ¹³³ Cs, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁸¹ Ta, ²³² Th
Isótopo monitorado (padrão interno)	¹⁶⁶ Er
Modo de operação	He

Foram preparadas soluções padrão mistas em HNO₃ 3% contendo concentrações variáveis de 10 ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho) ou de 4 elementos (Co, Cs, Ta e Th) que não são os elementos ETRs de interesse, mas que serviriam para calibrar regiões equidistantes na escala de massa. Como padrão interno, foi utilizada uma solução de Er 100 µg L⁻¹ em HNO₃ 3%, que foi adicionada nas soluções padrão.

3.2. Cálculo do CSR para cada Elemento

Com o objetivo de obter o valor de CSR para cada elemento, foi feita a análise no modo FullQuant de 10 soluções padrão contendo 10 ETRs em HNO₃ 3% em concentrações entre 10 e 500 µg L⁻¹, contendo como padrão interno Er na concentração de 100 µg L⁻¹. Também foi analisada uma solução “branco”, consistindo em uma solução de Er 100 µg L⁻¹ em HNO₃ 3%.

Com os dados desta análise (marcados com *), a Equação 1 foi rearranjada, obtendo-se a Equação 2, para o cálculo do CSR de cada elemento:

$$CSR_x = \frac{cps_{x*} \cdot C_{pi*}}{cps_{pi*} \cdot C_{x*}} \quad (2)$$

A média dos valores de CSR calculados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: CSRs para os elementos terras-raras (n=10).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Média CSR	1,33	2,08	1,19	0,24	0,19	0,82	0,82	2,84	0,62	2,82
Desvio padrão	0,08	0,10	0,05	0,01	0,01	0,04	0,05	0,15	0,03	0,16
%dpr	5,8	4,7	4,4	3,8	4,4	4,5	5,8	5,3	4,0	5,5
desvio padrão relativo										

3.3. Análise de Amostras e Cálculo de C_x

Uma solução padrão contendo 10 ETRs na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, com Er ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno, em HNO_3 3% (Padrão A) e uma solução amostra de argila em HNO_3 3% (Argila A) foram analisadas utilizando os modos Fullquant e Intelliquant.

Para a análise do Padrão A no modo Fullquant foi construída uma curva de calibração de 2 níveis (0 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$) contendo 4 elementos (Co, Cs, Ta e Th) em HNO_3 3% e Er ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno. Para o modo Intelliquant, foi utilizado o padrão de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo os mesmos 4 elementos.

Para a análise da Argila A no modo Fullquant foi construída uma curva de calibração de 4 níveis (0 , 50 , 100 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$) contendo os 10 ETRs em HNO_3 3%. Para o modo Intelliquant, foi utilizado o padrão de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo os 10 ETRs de interesse em HNO_3 3%.

Para o cálculo de C_x de cada elemento, foi realizada uma substituição da Equação 2 na Equação 1, gerando a Equação 3.

$$C_x = \frac{cps_x \cdot C_{pi} \cdot cps_{pi^*} \cdot C_{x^*}}{cps_{pi} \cdot cps_{x^*} \cdot C_{pi^*}} \quad (3)$$

A partir dos valores de CSR calculados (Tabela 2) foi possível realizar o cálculo de C_x utilizando apenas o valor de cps obtido para cada elemento na amostra. Os dados de concentração obtidos no modo FullQuant foram utilizados para fins de comparação com os resultados obtidos pelos cálculos (C_x).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de Solução Padrão (Padrão A) e Amostra de Argila (Argila A) Contendo ETRs

Considerando a concentração de cada um dos elementos obtidas no modo Fullquant como 100%, os valores obtidos pelo modo Intelliquant e os calculados através do CSR (Equação 3) foram normalizados e apresentados nas Figuras 1 e 2.

Comparando os 2 métodos, foi possível observar que em ambas as amostras, em geral, os valores das concentrações obtidas através do CSR são mais próximos do valor real. Além disso, o uso do fator CSR tornaria desnecessária a utilização de padrão contendo os elementos de interesse durante a análise da amostra, bastando a utilização de uma solução de padrão interno de concentração conhecida e a obtenção dos valores de cps do padrão interno e do elemento em estudo.

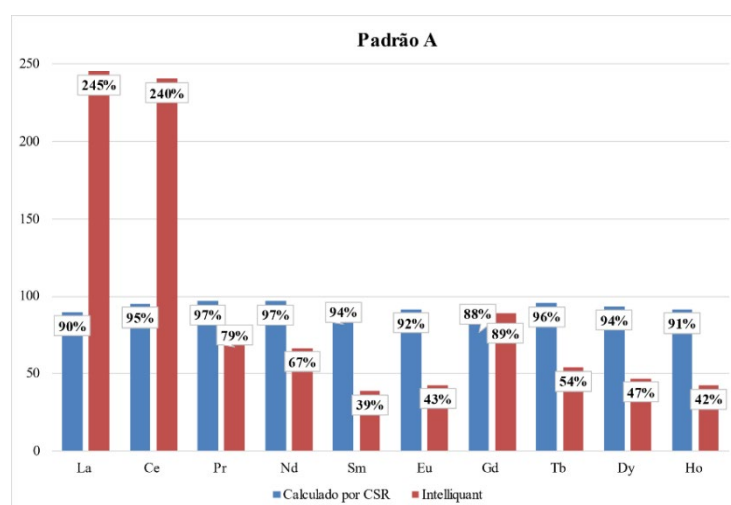


Figura 1: Concentração normalizada dos ETRs no Padrão A para os valores obtidos no modo Intelliquant (vermelho) e pelo cálculo utilizando o CSR (azul).

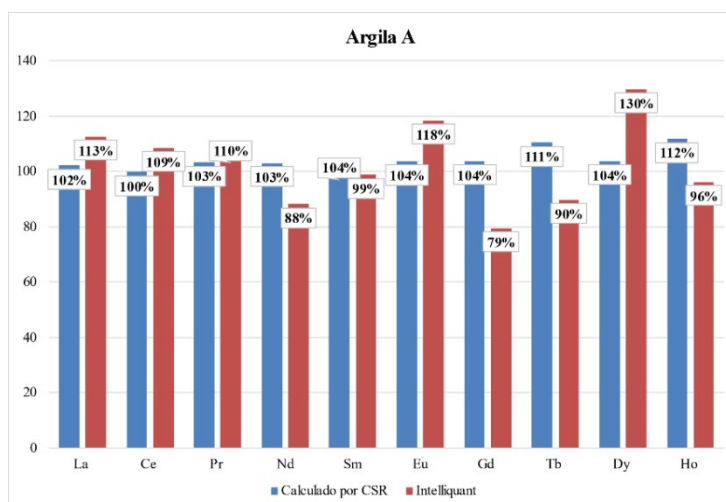


Figura 2: Concentração normalizada dos ETRs na Argila A para os valores obtidos no modo IntelliQuant (vermelho) e pelo cálculo utilizando o CSR (azul).

5. CONCLUSÕES

Os resultados iniciais mostraram uma boa recuperação dos cálculos para obtenção dos fatores CSR para cada ETR, quando utilizado Er como padrão interno. Este fator, quando aplicado no cálculo da concentração de um elemento, exibiu valores mais próximos à concentração real, diferindo, de forma geral, do modo IntelliQuant (mesmo quando este utiliza padrões contendo ETRs ou não). Para a continuação do desenvolvimento desta abordagem, diversas amostras reais serão analisadas e demais elementos serão estudados, buscando-se variar também as condições experimentais, como a mudança de elemento utilizado como padrão interno.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço à Lívia Soares Gonçalves Leida e ao Manuel Castro Carneiro pela oportunidade e orientação, ao CETEM, a toda equipe da COAMI e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGILENT. Agilent IntelliQuant for ICP-MS. Technical Overview 5994-2796EN, 2020. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/technical-overview-intelliquant-icp-ms-5994-2796en-agilent.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2022.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, v. 10, p.1285-1303, 2019.

ENCTI 2016-2022. Disponível em: http://www.finep.gov.br/images/a-finep/Politica/16_03_2018_Estrategia_Nacional_de_Ciencia_Tecnologia_e_Inovacao_2016_2022.pdf. Acesso em: 18 jun. 2022.

HOLLAND, J.G.; TANNER, S.D. *Plasma Source Mass Spectrometry: New Developments and Applications*. Royal Society of Chemistry, 1999.

RAMENDIK, G. I.; FATYUSHINA, E. V.; STEPANOV, A. I.; SEVAST'YANOV, V. S. New Approach to the Calculation of Relative Sensitivity Factors in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 56, p. 500-506, 2001.