

Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de terras raras por ablação a laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS)

Development of analytical methods for the rare earth determination by laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)

Lilian da Silva

Bolsista de Capacitação Institucional, Química, M. Sc.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta a otimização dos parâmetros instrumentais do método de LA-ICP-MS para a determinação de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu em pegmatitos, utilizando o material de referência certificado (MRC) AMIS 0355. Rubídio foi utilizado como padrão-interno na calibração pontual para a determinação das concentrações dos analitos. A otimização reduziu as incertezas combinadas relativas em 43 % para Ce, 39 % para Pr, 40 % para Nd, 40 % para Sm e 31 % para Eu. Também, recuperações satisfatórias foram obtidas para todos os analitos (75 – 92 %), e os resultados foram concordantes com o valor informado no certificado. Esse estudo permitiu a quantificação com precisão adequada dos analitos em uma amostra de pegmatito, proveniente da mina de Volta Grande, Minas Gerais, e os resultados obtidos foram ($n = 50$): $1,99 \pm 0,37 \text{ mg kg}^{-1}$ Ce, $0,24 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ Pr, $0,90 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Nd, $0,62 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Sm e $0,059 \pm 0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ Eu. As incertezas relativas (U) variaram entre 17 e 25 % e foram menores que os desvios padrão relativos apresentados no certificado do MRC AMIS 0355.

Palavras chave: elementos terras raras, LA-ICP-MS, otimização, pegmatito.

Abstract

This work presents the optimization of the instrumental parameters of the LA-ICP-MS method for the determination of Ce, Pr, Nd, Sm and Eu in pegmatites, using the certified reference material (CRM) AMIS 0355. Rubidium was used as internal-standard in the single point calibration for the determination of the analyte concentrations. The optimization reduced the relative combined uncertainty in 43 % for Ce, 39 % for Pr, 40 % for Nd, 40 % for Sm and 31 % for Eu. Also, satisfactory recoveries were obtained for all analytes (75 – 92 %), and the results were in agreement with the values informed in the certified. This study allowed the quantification with adequate precision of analytes in a pegmatite sample from Volta Grande mine, Minas Gerais, and the results obtained were ($n = 50$): $1,99 \pm 0,37 \text{ mg kg}^{-1}$ Ce, $0,24 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ Pr, $0,90 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Nd, $0,62 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Sm and $0,059 \pm 0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ Eu. The uncertainties relatives (U) varied between 17 and 25 %, and they were lower than the relative standard deviations presented in the MRC AMIS 0355 certificate.

Key words: rare earth elements, LA-ICP-MS, optimization, pegmatite.

1. Introdução

Os Elementos Terras Raras (ETR) são os elementos químicos localizados na série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, bem como o ítrio (Y) e ocasionalmente o escândio (Sc). Eles podem ser encontrados em mais de 250 minerais diferentes e são utilizados em diversas aplicações tecnológicas, tais como catalisadores, cristais geradores de *laser*, etc. (JORDENS; CHENG e WATERS, 2013; ZAWISZA et al., 2011). Portanto, a sua determinação quantitativa é de suma importância.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem se tornado uma das técnicas mais utilizadas para a determinação dos ETR. Porém, essa técnica está sujeita a diversas interferências espectrais causadas pela presença de espécies poliatômicas formadas no plasma. Por exemplo, as espécies $^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ e $^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ podem interferir nas medições de ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{145}Nd e ^{140}Ce , enquanto que o óxido do lantânio ($^{139}\text{La}^{16}\text{O}$) e de neodímio ($^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$) interferem na medição de ^{155}Gd e ^{159}Tb (ASAI e LIMBECK, 2015).

Na técnica de LA-ICP-MS, a energia emitida por um *laser* focalizado vaporiza pequenos fragmentos da superfície da amostra, formando um aerossol livre de solventes. Esse aerossol é transportado por meio de um gás carreador para a tocha do ICP, onde os fragmentos são decompostos, atomizados, ionizados e analisados pelo espectrômetro de massa. Essa técnica tem sido uma alternativa para a determinação dos ETR em amostras sólidas, principalmente porque diminui o consumo de reagentes, o tempo de preparo da amostra e atenua significativamente a formação de óxidos (ASAI e LIMBECK, 2015).

2. Objetivos

Otimizar os parâmetros instrumentais (uso de armadilha de partículas, modo de ablação e diâmetro da superfície de ablação) do método de LA-ICP-MS para a determinação dos elementos terras raras Ce, Pr, Nd, Sm e Eu em pegmatitos.

3. Materiais e Métodos

Os equipamentos utilizados foram: *Laser* (LA) de Nd:YAG ESI modelo NWR213 hifenado a um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Agilent modelo 7700; vortex Minishaker IKA, modelo MS1; prensa automática VANEON e balança analítica Sartorius. Os gases utilizados foram: hélio (99,999 %) White Martins e argônio (99,95 %) Linde. Um espectrômetro de fluorescência de raios-X da Panalytical modelo Axios 2 foi utilizado como técnica independente para a determinação de Rb, utilizado como padrão interno na determinação de ETR na amostra de pegmatito.

Um material de referência certificado (MRC) adquirido do African Mineral Standards (AMIS 0355, lithium tantalum tin bearing pegmatite, Volta Grande, Brazil) foi utilizado para otimizar os parâmetros instrumentais e também como padrão de calibração para a determinação de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu em uma amostra de pegmatito. Essa amostra foi também proveniente da Mina de Volta Grande, Brasil, e foi obtida com uma perfuratriz. Os reagentes

utilizados na preparação das pastilhas foram: aglomerante WAX (C₃₈H₇₆N₂O₂), da Merck e n-hexano 99,0 %, da VETEC.

Uma pastilha da amostra foi preparada conforme o seguinte procedimento: alíquotas de amostra (5 g) e de Wax (1 g) foram medidas em balança analítica com resolução de 0,0001 g. Em seguida, 10 mL de n-hexano foram adicionados para auxiliar na homogeneização da mistura, que foi realizada em vortex, a 2500 rpm, durante aproximadamente 30 s. Após essa etapa, a mistura foi colocada em placa de Petri para evaporação do solvente à temperatura ambiente (23 °C ± 2 °C). Após a secagem, a mistura foi prensada utilizando as seguintes condições operacionais: diâmetro da pastilha = 20 mm, carga = 20 t, tempo = 30 s. As pastilhas obtidas foram armazenadas em recipientes de polietileno e colocadas dentro de um dessecador.

As condições instrumentais utilizadas na ablação a *laser* foram: comprimento de onda = 213 nm, energia do *laser* = 70 % (≅ 0,165 mJ), diâmetro da superfície de ablação (*spot*) = 50 μm, velocidade de varredura = 250 μm s⁻¹, taxa de repetição = 5 Hz, modo de ablação = *raster* e vazão do gás carreador (He) = 600 mL min⁻¹. A armadilha de partículas (*trapping*) foi utilizada. Os isótopos ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm e ¹⁵³Eu foram determinados por ICP-MS utilizando as seguintes condições instrumentais: vazão do gás de *make-up* da interface (Ar) = 1100 mL min⁻¹, potência de rádio-frequência = 1400 W, vazão do gás principal = 15 L min⁻¹ e modo de detecção padrão. A quantificação foi realizada utilizando calibração pontual e Rb como padrão interno. Os dados experimentais foram analisados utilizando o *software Microsoft Excel*[®].

4. Resultados e Discussão

4.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do LA-ICP-MS utilizando o MRC AMIS 0355

Os seguintes parâmetros instrumentais do LA-ICP-MS foram otimizados para a determinação de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu no MRC AMIS 0355: (1) uso ou não de armadilha de partículas (*trapping*), (2) modo de ablação, (3) diâmetro da superfície de ablação (*spot*), (4) vazão do gás de *make-up* da interface (Ar), (5) vazão do gás carreador (He), (6) energia do *laser* e (7) potência de radio-frequência. Entretanto, neste trabalho somente os resultados da otimização dos parâmetros (1), (2) e (3) são apresentados, pois foram considerados os mais relevantes do método. Após a otimização, a razão de ThO/Th foi considerada satisfatória (< 0,7 %). A pastilha do MRC AMIS 0355 foi preparada conforme o procedimento descrito no item 3.

4.1.1. Uso de armadilha de partículas (*trapping*)

Os resultados obtidos com e sem o uso do *trapping* são apresentados na Tabela 1. A armadilha de partículas (*trapping*) consiste em um frasco de fundo cônico com um tubo para a entrada do aerossol (proveniente da câmara de ablação do *laser*) e um tubo para saída, conectado à tocha do ICP-MS. O tubo de entrada alcança o fundo do frasco, enquanto que o tubo de saída é localizado próximo à borda (Figura 1). Essa configuração permite que somente as partículas menores alcancem o plasma, resultando em um aerossol mais homogêneo e consequentemente em menor dispersão dos resultados.

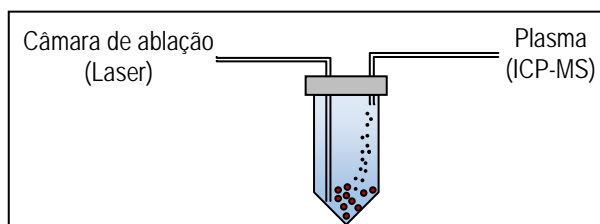


Figura 1. Armadilha de partículas (*trapping*)

Tabela 1. Influência do uso de *trapping* na intensidade dos sinais analíticos (cps) dos ETR no MRC AMIS 0355 obtidos por LA-ICP-MS (n = 50)

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
<i>Trapping</i>	Cps (RSD %)				
Não	184919 (25)	21774 (32)	12804 (41)	3365 (32)	1058 (39)
Sim	161892 (20)	21220 (24)	11939 (30)	2947 (23)	1444 (19)

RSD – desvio padrão relativo

Não foi observada alteração significativa nas intensidades dos sinais analíticos obtidos para os ETR utilizando ou não o *trapping*. Entretanto, como era esperado, os desvios padrão relativos foram menores com o uso do *trapping* (Ce: 20 %; Pr: 24 %; Nd: 30 %; Sm: 23 % e Eu: 19 %), e portanto, o uso do *trapping* foi indicado para a determinação dos ETR.

4.1.2. Modo de ablação

Os modos de ablação "*raster*" e "*pontual*" também foram investigados. O modo *raster* consiste na ablação da camada superficial da amostra, enquanto que o modo *pontual* consiste na ablação das camadas mais profundas. A Figura 2 apresenta os sinais analíticos obtidos para os ETR utilizando os modos *raster* e *pontual*.

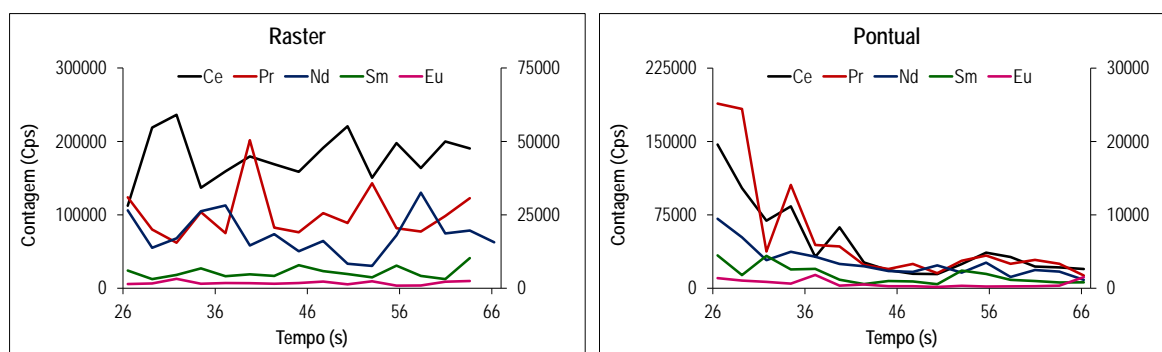


Figura 2. Influência dos modos *raster* e *pontual* nos sinais analíticos dos ETR (cps) no MRC AMIS 0355 obtidos por LA-ICP-MS.

Como esperado, o sinal analítico obtido com o modo *pontual* diminuiu ao longo do tempo. Esse fato pode ser explicado pela formação de uma cratera com formato de "chaminé" que ocorre à medida que o *laser* penetra nas camadas da amostra. O estreitamento do fundo da cratera é formado pelo material ejetado, durante o processo de ablação, que adere às paredes da cratera causando redução do aerossol que alcança o plasma (GUILLONG, 2004). Consequentemente, as análises utilizando o modo *raster* forneceram resultados mais precisos (Ce: 30 %;

Pr: 35 %; Nd: 38 % Sm: 46 % e Eu: 68 %) em relação ao modo pontual (Ce: 83 %; Pr: 107 %; Nd: 60 % Sm: 71 % e Eu: 81 %). Sendo assim, o modo *raster* foi selecionado para a determinação dos ETR.

4.1.3. Diâmetro da superfície de ablação (*spot*)

Os sinais analíticos de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu foram observados variando-se o diâmetro da superfície de ablação (*spot*) entre 5 µm e 50 µm (Tabela 2). O aumento do *spot* provocou aumento dos sinais analíticos, que segundo Bleiner (2002), são proporcionais ao quadrado do raio do *spot* que incide sobre a amostra. Além disso, o *spot* de 50 µm forneceu menor desvio padrão relativo para n = 50 (Ce: 19 %, Pr: 35 %, Nd: 38 %, Sm: 37 % e Eu: 35 %). Portanto, o *spot* de 50 µm foi selecionado para a determinação dos ETR.

Tabela 2. Influência do diâmetro do spot na intensidade dos sinais analíticos dos ETR no MRC AMIS 0355 obtidos por LA-ICP-MS

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Tamanho do <i>spot</i> (µm)	Cps (RSD %)				
5	7489 (62)	1016 (97)	173 (82)	199 (85)	87 (80)
10	28940 (68)	2336 (54)	1422 (56)	436 (65)	231 (40)
25	74586 (55)	8138 (47)	3553 (56)	1845 (63)	697 (39)
50	178983 (19)	25317 (35)	18351 (38)	5382 (37)	1789 (35)

4.2. Recuperação do método de LA-ICP-MS

A recuperação do método de LA-ICP-MS foi avaliada utilizando o MRC AMIS 0355 a partir de um preparo independente. A concordância dos resultados com o valor informado no certificado foi avaliada pela equação (1) (ISO GUIDE 33, 2015). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

$$|x_{\text{ref}} - x_{\text{med}}| \leq k \cdot \sqrt{u_{\text{ref}}^2 + u_{\text{med}}^2} \quad (1)$$

Onde, x_{ref} = concentração de ETR informada no certificado, x_{med} = concentração de ETR obtida por LA-ICP-MS, k = fator de abrangência, u_{ref} = incerteza padrão associada à concentração de ETR informada no certificado e u_{med} = incerteza padrão associada à concentração de ETR obtida por LA-ICP-MS.

Tabela 3. Recuperação e avaliação da concordância dos resultados obtidos para a determinação dos ETR no MRC AMIS 0355 por LA-ICP-MS (n = 50)

Elemento	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Valor do certificado (mg kg ⁻¹)	4,98	0,6	2,12	1,16	0,06
u _{ref} (mg kg ⁻¹)	1,83	0,1	0,47	0,24	0,04
Valor obtido (mg kg ⁻¹)	4,1	0,45	1,8	1,1	0,055
u _{med} (mg kg ⁻¹)	0,3	0,05	0,2	0,2	0,010
Recuperação (%)	82	75	86	91	92
Resultados concordantes?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Os valores de concentração dos elementos Ce, Pr, Nd, Sm e Eu no MRC AMIS 0355 obtidos pelo método otimizado de LA-ICP-MS são concordantes com os valores informados no certificado, segundo o critério da ISO GUIDE 33, 2015 (Equação 1) para o nível de confiança de 95%.

4.3. Comparação das incertezas de medição das concentrações de ETR em uma amostra de pegmatito obtidas para os métodos otimizado e não otimizado de LA-ICP-MS

A comparação do método otimizado com aquele não otimizado foi avaliada mediante a estimativa das incertezas de medição da concentração dos ETR em uma amostra de pegmatito, proveniente da mina de Volta Grande, Minas Gerais, utilizando o método de Kragten (KRAGTEN, 1994). As incertezas combinadas relativas (u - %) obtidas para os métodos otimizado (condições operacionais descritas no item 3) e não otimizado (comprimento de onda = 213 nm, energia do laser = 100 %, diâmetro da superfície de ablação (*spot*) = 50 µm, velocidade de varredura = 250 µm s⁻¹, taxa de repetição = 5 Hz, modo de ablação = *raster*, uso de armadilha de partículas (*trapping*) = não, vazão do gás carreador (He) = 600 mL min⁻¹, vazão do gás de *make-up* da interface (Ar) = 990 mL min⁻¹, potência de radio-frequência = 1550 W, vazão do gás principal = 15 L min⁻¹ e modo de detecção padrão) são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Incerteza combinada relativa das concentrações de ETR em uma amostra de pegmatito obtidas por LA-ICP-MS (n = 50)

	Ce		Pr		Nd		Sm		Eu	
	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim
Otimização										
u (%)	16	9	14	9	14	9	20	12	19	13
Redução de u (%)	43		39		40		40		31	

Após a otimização do método, a incerteza combinada foi reduzida melhorando a precisão do método de LA-ICP-MS em 43 % para Ce, 39 % para Pr, 40 % para Nd, 40 % para Sm e 31 % para Eu.

4.4. Análise de uma amostra de pegmatito utilizando o método otimizado de LA-ICP-MS

Uma amostra de pegmatito proveniente da mina de Volta Grande, Minas Gerais foi analisada utilizando o método otimizado de LA-ICP-MS. As concentrações encontradas de ETR (n = 50) foram: Ce: 1,99 ± 0,37 mg kg⁻¹, Pr: 0,24 ± 0,04 mg kg⁻¹, Nd: 0,90 ± 0,15 mg kg⁻¹, Sm: 0,62 ± 0,15 mg kg⁻¹ e Eu: 0,059 ± 0,015 mg kg⁻¹. As

incertezas relativas (U) foram 19, 17, 17, 24, 25 %, respectivamente e foram menores que os desvios padrão relativos informados no certificado do MRC AMIS 0355 (Ce = 73 %; Pr = 43 %; Nd = 44 %; Sm = 41 % e Eu = 117 %).

5. Conclusão

A otimização dos parâmetros instrumentais do método de LA-ICP-MS utilizando o MRC AMIS 0355 reduziu as incertezas combinadas relativas em 43 % para Ce, 39 % para Pr, 40 % para Nd, 40 % para Sm e 31 % para Eu. Recuperações satisfatórias foram obtidas para todos os ETR (82 % para Ce, 75 % para Pr, 86 % para Nd, 91 % para Sm e 92 % para Eu), e os resultados foram concordantes com o valor informado no certificado.

As concentrações de ETR encontradas em uma amostra de pegmatito proveniente da mina de Volta Grande, Minas Gerais foram (n = 50): $1,99 \pm 0,37 \text{ mg kg}^{-1}$ Ce, $0,24 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ Pr, $0,90 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Nd, $0,62 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ Sm e $0,059 \pm 0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ Eu e as incertezas relativas (U) variaram entre 17 e 25 %. Portanto, a otimização dos parâmetros instrumentais do método de LA-ICP-MS permitiu a quantificação de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu em uma amostra de pegmatito com precisão adequada.

6. Agradecimentos

À Coordenação de Análises Minerais (COAM) pela oportunidade, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela orientação, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pelas valiosas correções do texto e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

ASAI, S.; LIMBECK, A. LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles for origin attribution of uranium ore concentrate. *Talanta*, v. 135, p. 41 – 49, 2015.

BLEINER, D. **Optimization of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry System for the Detection of Short Transient Signals**. 2002. 180p. Tese (Doutorado) - Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.

GUILLONG, M. **Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Laser ablation system developments and investigations on elemental fractionation**. 2004. 190p. Tese (Doutorado) - Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

ISO GUIDE 33, Reference materials -- Good practice in using reference materials, 2015.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, v. 41, p. 97–114, 2013.

KRAGTEN, J.; Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique, *Analyst*, v. 119, p. 2161-2165, 1994.

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, p. 2373–2390, 2011.