

Determinação de Lantanídeos por Ablação a Laser Hifenada à Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

Determination of Lanthanides by Laser Ablation Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Ana Luiza Pessanha Blanco

Bolsista Capacitação Institucional, Química, FTESM

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo comparativo dos resultados analíticos obtidos para a determinação de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu em pegmatitos, utilizando diferentes procedimentos para a preparação das amostras. Nanopartículas de carbono foram adicionadas às pastilhas para minimizar diferenças de cor e facilitar a focalização da amostra com o microscópio do *laser*.

Palavras chave: LA-ICP-MS, preparo da amostra, homogeneidade, foco, nanopartículas de carbono.

Abstract

This work presents a comparative study of the analytical results obtained for the determination of Ce, Pr, Nd, Sm and Eu in pegmatites, using different procedures for the sample preparation. Carbon nanoparticles were added to the pellets to minimize color differences and facilitate the focusing of the sample with the laser microscopy.

Key words: LA-ICP-MS, sample preparation, homogeneity and carbon nanoparticles.

1. Introdução

A determinação direta de elementos-traço em amostras sólidas ainda é um grande desafio para os analistas. A análise de amostras geológicas por ablação a laser hifenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) apresenta algumas vantagens e desvantagens. As vantagens incluem a análise direta de amostras sólidas, ou quando a amostra estiver pulverizada ou possuir uma superfície irregular, a sua preparação é relativamente fácil; pode ser aplicada para todos os tipos de amostras; rapidez; baixos limites de detecção (ppm a ppb) e é visualmente não destrutiva. As desvantagens incluem efeitos de fracionamento; dificuldade de encontrar padrões de calibração com composições semelhantes às amostras; variação nos resultados analíticos, que dependem do tipo de material, do grau de heterogeneidade, da sua superfície e a quantidade de material removido que pode variar entre os *rasters* (CARVALHO, 2001).

A preparação das pastilhas de amostras (alvos) consiste basicamente de duas etapas: pulverização e homogeneização do material para a obtenção de um pó fino com partículas de tamanho adequado, seguida, da transformação do pó em um alvo compacto, utilizando uma das técnicas: (i) fusão, (ii) prensagem da amostra

pura, (iii) prensagem da amostra fortificada com constituintes da matriz para compensar as diferenças de matriz entre as amostras individuais (MUKHERJEE *et al.*, 2014) e (iv) prensagem da amostra com aglutinante (ou aditivo) adequado. Essa preparação tem como objetivo a obtenção de alvos com boa coesão e com resistência mecânica satisfatória. A coesão indica a resistência à quebra principalmente durante a manipulação da pastilha ou outro tipo de desintegração, enquanto que a resistência mecânica indica a resistência de uma pastilha em relação à penetração do feixe do laser, ou seja, está relacionada com a taxa de ablação e magnitude do sinal (MOTELICA-HEINO *et al.*, 1999).

2. Objetivos

Estudar procedimentos de preparação de alvos estáveis para a determinação de Ce, Pr, Nd, Sm e Eu em pegmatitos, utilizando o sistema LA-ICP-MS.

3. Materiais e Métodos

As análises foram realizadas no ICP-MS da Agilent Technologies, modelo 7700x acoplado a um amostrador *Laser* de Nd:YAG da New Wave Research, modelo NWR 213, com as seguintes condições instrumentais: comprimento de onda = 213 nm, energia = 70 % ($\cong 0,165$ mJ), diâmetro da superfície de ablação (*spot*) = 50 μm , velocidade de varredura = 250 $\mu\text{m s}^{-1}$, taxa de repetição = 5 Hz, vazão do gás carreador (He) = 600 mL min^{-1} , vazão do gás de *make-up* da interface (Ar) = 1,0 L min^{-1} , potência de rádio-frequência = 1400 W, vazão do gás principal = 15 L min^{-1} e modo de detecção = padrão. Os resultados obtidos foram tratados matematicamente utilizando o *software* Glitter®. Argônio (Linde) com pureza de 99,95 % foi utilizado para a formação do plasma e como gás de *make-up* na interface LA-ICP-MS enquanto que hélio (White Martins), com pureza de 99,999 % foi utilizado como gás carreador para transportar o aerossol da câmara de ablação até a tocha do ICP-MS.

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 três amostras de pegmatito. Essas amostras foram também provenientes da Mina de Volta Grande, Brasil. Rubídio foi utilizado como padrão interno. Os reagentes utilizados na preparação das pastilhas foram: aglomerante WAX ($\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$), da Merck, carbono da Alfa Aesar (42 nm) e n-hexano 99,0 %, da VETEC.

Duas pastilhas foram preparadas para cada amostra e o MRC AMIS 0355. Uma delas continha 5 g de amostra + 1 g do aglomerante WAX (WAX) e a outra, 5 g de amostra + 1 g do aglomerante WAX ($\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$) + 0,15 g de nanopartículas de carbono (WAX + Carbono). Todas as massas foram medidas em balança analítica da marca Sartorius com resolução de 0,0001 g. O procedimento de preparação foi idêntico para ambas às pastilhas: uma alíquota de 10 mL de n-hexano foi adicionada a cada mistura. A homogeneização foi realizada em um 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 ($23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). 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.

4. Resultados e Discussão

4.1. Avaliação da homogeneidade das pastilhas (WAX e WAX + Carbono)

O estudo da avaliação da homogeneidade das pastilhas (WAX e WAX + Carbono) foi realizado utilizando o MRC AMIS 0355. A Figura 1 apresenta as diversas regiões analisadas das pastilhas. A Tabela 2 apresenta os desvios-padrão relativos (RSDs) dos sinais analíticos obtidos dentro dos *rasters* e entre as regiões de amostragem (entre os *rasters*) para n = 18 e 16, respectivamente. Os RSDs dos sinais analíticos dentro dos *rasters* foram maiores que aqueles obtidos entre os *rasters*. Sendo assim, as pastilhas podem ser consideradas homogêneas para todos os analitos estudados utilizando os dois procedimentos de preparo (WAX e WAX + Carbono). Cabe ressaltar, que os RSDs dos sinais analíticos dentro dos *rasters* (Ce- 37%, Pr – 38%, Nd – 39%, Sm – 38% e Eu – 35%) são da mesma ordem de grandeza que os RSDs das concentrações dos analitos informadas no certificado, determinados por ICP e prévia digestão ácida (Ce – 37%, Pr – 22%, Nd – 22%, Sm – 21% e Eu – 58%). Entretanto, o procedimento envolvendo LA-ICP-MS é mais vantajoso que aquele envolvendo via úmida, devido a maior facilidade de preparo das pastilhas.

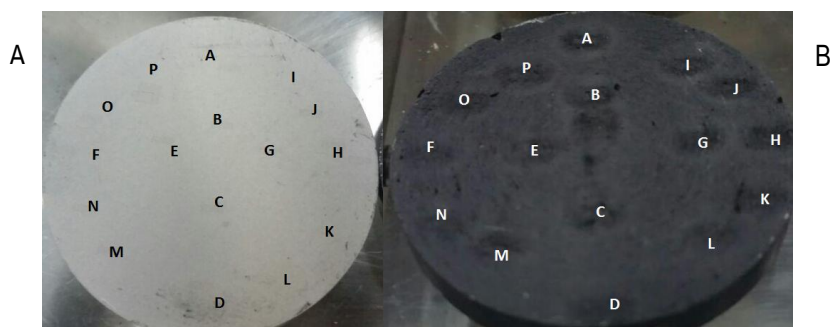


Figura 1. Regiões de amostragem das pastilhas de MRC AMIS 0355 contendo WAX (A) e WAX+ Carbono (B).

Tabela 1: Variação relativa dos sinais analíticos obtidos dentro (n = 18) e entre (n = 16) os *rasters* para pastilhas preparadas com o MRC AMIS 0355.

Variação	WAX					WAX + CARBONO				
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Dentro dos <i>Rasters</i> (RSD%)	37	38	39	38	35	31	42	35	41	36
Entre os <i>Rasters</i> (RSD%)	11	24	22	26	16	16	14	18	23	15

RSD – desvio-padrão relativo

4.2. Avaliação dos resultados obtidos utilizando duas preparações diferentes de pastilhas (WAX e WAX + Carbono)

Os resultados obtidos utilizando duas preparações diferentes de pastilhas, ou seja, WAX e WAX + Carbono, contendo amostras de pegmatito foram avaliados pela equação (1) (ISO GUIDE 33, 2015).

$$|X_{WAX} - X_{WAX+C}| \leq t \sqrt{s_{WAX}^2 + s_{WAX+C}^2} \quad (1)$$

Onde, X_{WAX} = concentração de lantanídeo na pastilha contendo WAX, X_{WAX+C} = concentração de lantanídeo na pastilha contendo WAX + C, t = valor do t tabelado para 95% de confiança, s_{WAX}^2 = desvio-padrão associado à concentração de lantanídeo na pastilha contendo WAX e s_{WAX+C}^2 = desvio-padrão associado à concentração de lantanídeo na pastilha contendo WAX + C.

A utilização de carbono diminuiu a reflexão da luz, permitindo a focalização da amostra com o microscópio do *laser* com mais facilidade. Entretanto, os resultados obtidos utilizando pastilhas WAX + Carbono foram estatisticamente semelhantes àqueles encontrados utilizando pastilhas WAX. Portanto, o procedimento utilizando apenas WAX é mais adequado para a análise de pegmatitos, por ser um procedimento que necessita de menos reagente e, conseqüentemente, minimiza o tempo e está menos sujeito à contaminação da amostra e perda dos analitos.

4.3. Recuperação dos analitos na pastilha de MRC AMIS 0355 preparada com WAX e WAX + Carbono

As recuperações dos analitos no MRC AMIS 0355 analisado em pastilha WAX (82 % para Ce, 75 % para Pr, 86 % para Nd, 91 % para Sm e 92 % para Eu) e em pastilha WAX + Carbono (126% para Ce, 136% para Pr, 116% para Nd, 110% para Sm e 109% para Eu) foram satisfatórias.

5. Conclusão

Os RSDs dos resultados encontrados para o MRC de pegmatito AMIS 0355 analisado por LA-ICP-MS foram da mesma ordem de grandeza que aqueles informados no certificado, e obtidos por ICP com prévia digestão ácida. A adição de nanopartículas de carbono às pastilhas do MRC AMIS 0355 e amostras não influenciou na determinação da concentração dos analitos, indicando que as diferenças na cor das pastilhas não afetaram significativamente os resultados de medição. Além disso, o procedimento utilizando apenas WAX é mais simples, utiliza menos reagente e está menos sujeito à contaminação e perdas dos analitos.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, à M.Sc. Lilian da Silva, pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

7. Referências Bibliográficas

CARVALHO, M. **Using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to source archaeological lithic remains from the upper palaeolithic open-air sites of the C[^]oa Valley, Portugal.** 2001. 52 f. Dissertacao (Mestrado em Ciencias Arqueologicas) – University of Bradford, Bradford, 2001.

ISO GUIDE 33, Reference Materials – **Good practice in using reference materials**, 2015.

MOTELICA-HEINO, M.; DONARD, O.F.X.; MERMET, J.M. Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, v. 675-682, 1999.

MUKHERJEE, P. K.; KHANNA, P. P.; SAINI, N. K. Rapid determination of trace and ultra trace level elements in diverse silicate rocks in pressed powder pellet targets by LA-ICP-MS using a matrix-independent protocol. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 3, p. 363-379, 2014