DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR ICP/AES UTILIZANDO MINICOLUNAS

ROBSON COTA DE OLIVEIRA* & GERALDO RESENDE BOAVENTURA**

ABSTRACT RARE EARTH ELEMENTS DETERMINATION IN GEOLOGICAL SAMPLES BY ICP/AES USING MINICOLUMNS The determination of the rare earth elements (REE) by a simple, quick and low cost method is presented. The method involves sample decomposition, ion-exchange separation using minicolumns and determination of REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb and Lu) by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP/AES). Geochemical reference samples were used for accuracy and precision evaluation. The results are close to the recommended values with relative standard deviations consistent with the literature, demonstrating efficiency, and compatibility with the conventional methods. The recuperation of the heavy REE, Ho, Er, Yb and Lu was 100%; Nd, Sm, Eu, Gd and Dy is 98-99%; Ce is 94% and La 85%. The method allows to analyse 18 samples/hour, representing quick and high performance procedures for geological materials.

Keywords: rare earth determinations, ion-exchange, minicolumns, ICP/AES.

RESUMO A determinação dos Elementos Terras Raras (ETR) por um método simples, rápido e de baixo custo é apresentado. O método envolve a decomposição da amostra, separação por troca iônica utilizando minicolumnas e leitura dos ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de Plasma (ICP/AES). Amostras de referência geoquímica foram utilizadas para avaliar a exatidão e precisão do método. Os resultados obtidos situam-se próximo aos valores recomendados, com desvios padrão relativo consistentes com os da literatura, demonstrando eficiência e compatibilidade com os métodos convencionais. O percentual de recuperação dos ETR pesados Ho, Er, Yb e Lu foi de 100%; do Nd, Sm, Eu, Gd e Dy foi de 98% a 99%; do Ce 94% e La 85%. O método proposto permite análise de até 18 amostras/hora, representando um procedimento de menor tempo e maior eficiência para materiais geológicos.

Palavras-chaves: determinação de terras raras, troca-iônica, minicolumna, ICP/AES.

INTRODUÇÃO O conhecimento dos teores dos ETR em rochas ou solos é de grande importância em estudos petrogenéticos, metalogenéticos, na prospecção mineral e no entendimento da evolução crustal.

As técnicas instrumentais mais comuns utilizadas na determinação dos ETR são a Ativação Neutrônica, Espectrometria de Massa com Diluição Isotópica, Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e Espectrometria de Massa com fonte de Plasma (ICP-MS). As duas primeiras apesar de apresentarem sensibilidade, exatidão e precisão necessárias na determinação dos ETR em amostras geológicas são de custo e tempo de análise elevados, dificultando a sua aplicação em análises de rotina.

Com o desenvolvimento da Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), reduziram-se os limites de detecção, o efeito matriz e aumentaram a precisão, exatidão, faixa linear dinâmica e o volume de literatura a respeito, demonstrando a eficiência da técnica. O método normalmente utilizado na determinação destes elementos por ICP/AES é baseado na decomposição da amostra, separação por troca iônica dos elementos da matriz e leitura no instrumento. Os primeiros estudos envolvendo a separação dos ETR em coluna de troca iônica foram realizados por Strelow (1978), e o processo de separação e determinação por ICP/AES tem sido utilizado por diversos autores (Walsh et al 1981, Crock & Licthe 1982, Dutra 1984, Roelandts 1986, Watkins & Nolan 1992, Boaventura & Furtado 1993, Oliveira 1995).

A separação dos ETR por troca iônica é um processo bastante eficiente e conveniente. Os maiores problemas do método tem sido o emprego de colunas com grande quantidade de resina (10 a 20g), o que implica em grandes volumes de eluição (300-800 mL), aumentando o tempo e o custo das análises.

Neste trabalho propomos um novo método de separação e determinação dos ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), cujas principais características são a simplicidade, rapidez e o custo relativo reduzido em relação aos

métodos convencionais. O método baseia-se na utilização de minicolumnas e quantidades mínimas de reagentes, proporcionando baixo custo e rapidez analítica.

MÉTODOS Amostras de referência geoquímica

Os padrões internacionais JB-3 (basalto), BHVO-1 (basalto), JA-3 (andesito), JG-2 (granito) e JR-2 (riolito) do GSJ (Geological Survey of Japan) e do USGS (United States Geological Survey) foram empregados como referência para acompanhar o desenvolvimento do método e avaliar a sua exatidão.

Decomposição das amostras A decomposição das amostras de referência geoquímica foi feita com abertura ácida convencional para silicatos, com mistura dos ácidos HCl/HF/HClO₄ (Dutra 1984, Totland et al 1992) (Fig 1). Entretanto, esta abertura nem sempre é efetiva para todos os minerais de rochas, principalmente zircão, granada, barita e cromita, resistentes a decomposição ácida. Nestes casos, o resíduo foi filtrado, calcinado, fundido com LiBO₂ e dissolvido em HCl diluído, combinando-se os filtrados. Este procedimento permitiu a decomposição total, das amostras, sem perda dos ETR.

Troca iônica A separação dos ETR foi realizada separadamente com a utilização de uma bomba peristáltica de 6 canais, com velocidade de fluxo ajustável, conectados a minicolumnas (Fig 2). A separação dos ETR foi feita com o emprego da resina catiônica DOWEX-50W da Dow Chemical Co, 200-400 mesh e minicolumnas plásticas com diâmetro de 6 mm e comprimento de 25 mm (Fig 3). Uma alíquota da amostra (5mL ou 10mL) foi eluída com quantidades mínimas de HNO₃ 2,0 moles/L (5mL), e HCl 6,0 moles/L (10 mL) com velocidade de fluxo de (1,9±0,1) mL/min.

Instrumentação Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma da marca SPECTROFLAME modelo FMV 05 SCANNER, montagem Paschen-Runge, distância focal de 750 mm, grade côncava com 3600 ranhuras/mm, faixa espectral de 210 a 480nm, dispersão recíproca variando de 0,25 a 0,67 nm/mm.

* Curso de Pós-Graduação em Química Analítica, Departamento de Química da Universidade de Brasília Campus Asa Norte 70910-900 Brasília-DF. / CPMTC / IGC/ UFMG. email: robcogeo@oraculo.lcc.ufmg.br.

** Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, Campus Asa Norte 70910-900 Brasília -DF. email: grbunb@guarany.cpd.unb.br

Figura 1 - Diagrama de procedimentos de decomposição da amostra.

Figure 1 - Diagram showing the sample decomposition procedure.

Figura 2 - Diagrama de conexões. B.P. = bomba peristáltica, C - coletor.

Figure 2 - Connections diagram. B.P. — peristaltic pump, C — collector.

Figura 3 - Minicolumna utilizada no processo de separação por troca iônica.

Figure 3 - Minicolumn used in the ionic exchange separation.

O equipamento possui um policromador específico para os ETR, o que permitiu a determinação simultânea de 11 ETR com pequeno volume de amostra. Os parâmetros operacionais do ICP/AES utilizados neste trabalho se encontram na Tabela 1. Na separação dos ETR foi utilizada uma bomba peristáltica de 6 canais da marca ALITEA C6-XV, com velocidade variável de 2,5-50 rpm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO Os limites de detecção e os comprimentos de onda utilizados para cada elemento se encontram na Tabela 2.

A figura 4 mostra o cromatograma completo do processo de separação dos ETR, obtidos a partir de uma solução padrão

Tabela J - Parâmetros operacionais do ICP/AES para análise dos ETR.

Table J - ICP/AES operational setting for REE analysis.

Nebulizador	MEINHARD
Fluxo de gás auxiliar	0,5L/min
Fluxo de gás de resfriamento	14L/min
Fluxo de amostra	2mL/min
Pressão do Nebulizador	2,4 bar
Potência do Gerador de RF	1,2 kW

Tabela 2 - Linhas analíticas e limite de detecção considerando 2 σ e intervalo de confiança de 96%.

Table 2 - Analytical lines and detection limits considering 2 σ and confidence interval of 96%.

Elemento	λ (nm)	Limite de detecção (μ g/mL)
La	398,852	0,004
Ce	418,660	0,02
Nd	406,105	0,02
Sm	259,260	0,007
Eu	381,967	0,001
Gd	335,047	0,007
Dy	353,170	0,002
Ho	345,600	0,003
Er	369,265	0,003
Yb	328,937	0,0002
Lu	261,542	0,0004

a)

b)

Figura 4 - Cromatograma de eluição obtido do processo de separação: a) eluição do cálcio em HNO_3 2,0 moles/L; b) eluição do alumínio em HNO_3 2,0 moles/L; c) eluição dos ETR em HCl 6,0 moles/L; Fluxo: $(1,9 \pm 0,1)$ mL/min.

Figure 4 - Elution chromatogram obtained during the separation: a) elution of calcium in HNO_3 2,0 moles/L; b) elution of aluminum in HNO_3 2,0 moles/L; c) elution of REE in HCl 6,0 moles/L; Flux: $(1,9 \pm 0,1)$ mL/min.

multielementar de ETR. A figura 4c registra que, aproximadamente a 130 s, inicia a eluição dos ETR, o que corresponde ao início da passagem de HCl 6,0 moles/L pela coluna. De 0 a 130 s, os elementos da matriz (rocha), tais como cálcio e alumínio, são separados (Figs 4a e 4b). Neste intervalo de

Figura 5 - Porcentagem de recuperação dos ETR na minicolumna.

Figure 5 - Recovery percentage of the REE minicolumn.

tempo ocorre a passagem de HNO_3 2,0 moles/L pela coluna, o qual tem o papel de eluir os elementos maiores da rocha.

Para avaliar a eficiência do processo quanto à porcentagem de recuperação da minicolumna (Fig 5) foi empregado um padrão multielementar. A figura mostra que os ETR mais pesados (Ho, Er, Yb e Lu) são 100% recuperados. O Nd, Sm, Eu, Gd e Dy são recuperados em torno de 98-99%. Os maiores problemas se referem aos elementos Ce (94 %) e o La (85%). Contudo, a recuperação menor do La, inferior ao valor recomendado, não inviabiliza o método proposto.

Os resultados obtidos (Tabela 3) com as 5 amostras de referência geoquímica são bastante próximos aos valores recomendados na literatura, demonstrando a sua compatibilidade com os métodos convencionais. O maior desvio ocorreu com o La, por ser o último ETR a ser eluído. Este problema pode ser contornado de formas alternativas. A primeira seria a introdução de um valor empírico de correção obtido da avaliação da porcentagem de recuperação do La na minicolumna em função da concentração do elemento na amostra compatível com amostras geológicas. Outra seria o aumentar o volume de eluição para 20 mL, com posterior concentração para 5 ou 10 mL. Por último, fazer a eluição dos ETR com HNO_3 6,0 moles/L, aumentando a eficiência de recuperação na minicolumna. O uso de HNO_3 tem as desvantagens de degradar a resina mais rapidamente, custo mais elevado e manuseio mais difícil.

Figura 6 - Diagrama dos ETR normalizado ao condrito (Evensen et al. 1978). Os círculos correspondem aos valores obtidos neste trabalho e os quadrados a valores de literatura. VN = valor normalizado.

Figure 6 - Chondrite-normalized REE diagrams (Evensen et al. 1978). Circles correspond to values obtained for this paper and squares are values from the literature. VN - normalized value.

Tabela 3 - Resultados obtidos para as amostras de referência geoquímica em µg/g.
Table 3 - Results obtained with geochemical reference samples in µg/g.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
JB-3										
Vexp	8,1±0,3	19,5±0,7	14,5±0,5	4,2±0,4	1,3±0,1	5,2±0,4	3,9±0,2	2,4±0,2	2,2±0,1	0,42±0,05
Referência	8,9±0,8	21,5±1,6	15,4±2,0	4,3±0,2	1,3±0,1	4,5±0,3	4,6±0,4	2,6±0,2	2,6±0,4	0,39±0,05
BHVO-1										
Vexp	13,7±0,8	35,6±2,3	23,8±4,2	5,7±0,2	2,0±0,2	7,1±0,3	5,0±0,7	2,2±0,4	1,7±0,2	0,41±0,06
Referência	15,8±1,3	39±4	25,2±2,0	6,2±0,3	2,1±0,1	6,4±0,5	5,2±0,3	2,4±0,2	2,0±0,2	0,29±0,03
JA-3										
Vexp	8,6±0,8	23,1±1,8	11,4±0,4	3,0±0,2	0,90±0,10	3,6±0,5	2,9±0,1	1,7±0,2	1,7±0,1	0,39±0,06
Referência	9,0±1,0	23,3±2,2	12,3±1,0	3,1±0,2	0,85±0,08	2,9±0,7	3,0±0,5	1,5±0,5	2,2±0,3	0,32±0,07
JG-2										
Vexp	15,9±1,8	44,6±4,0	24,2±0,7	7,0±0,1	0,09±0,05	8,0±0,8	10,0±0,6	6,7±0,7	6,7±0,4	0,92±0,11
Referência	20,1±2,8	49,5±4,1	25,8±2,7	7,7±1,2	0,09±0,04	7,1±1,9	11,5±1,0	5,0±1,4	7,3±1,2	1,2±0,1
JR-2										
Vexp	13,4±1,1	36,4±3,0	19,9±1,7	4,7±0,6	0,12±0,07	5,7±0,9	6,0±0,2	4,4±0,6	4,2±0,2	0,69±0,10
Referência	16,9±1,4	38,8±3,9	21,1±2,7	5,7±0,6	0,15±0,06	6,3±0,7	6,9±1,0	4,5±0,6	5,5±0,5	0,90±0,08

Referência Govindaraju (1994)

Tabela 4 - Comparação de custos e tempo entre o método proposto e os convencionais.

Table 4 - Comparison of costs and time between the proposed and the conventional methods.

ABERTURA		
	Normal	Método proposto
Tomada de amostra	0,5-1,0 g	100mg
Custo de reagentes	US\$(0,60-1,20)	US\$0,20
Tempo	16 horas	Redução de 50%
ELUIÇÃO		
Custo de reagentes	US\$(0,75-1,80)	US\$0,03
Tempo eluição	4 - 7 horas	10 minutos(6)
Tempo concentração	6 - 16 horas	Leitura direta
RESINA		
Custo	US\$2-4	US\$0,10

Os diagramas de normalização foram construídos e comparados com os valores da literatura (Fig 6). Pode-se observar que os valores obtidos neste trabalho estão muito próximos aos da literatura. Mesmo valores mais baixos para La (sem correção) não comprometem as interpretações geoquímicas/geológicas.

Uma comparação do método apresentado com os métodos clássicos com grandes colunas de separação (Tabela 4) quanto à abertura, eluição e resina, demonstra que tempo de análise e o custo de reagentes são significativamente diferentes. A principal diferença reside na eluição, pois nos métodos clássicos o tempo estimado é da ordem de 2-3 dias e o custo em

torno de US\$(0,75-1,80)/amostra, enquanto no método proposto o tempo estimado é da ordem de 10 minutos e custo é da ordem de US\$0,03/amostra.

CONCLUSÕES A aplicação do método proposto para a determinação dos ETR possibilita a obtenção de uma quantidade maior de dados a custo e tempo menores. Os métodos clássicos utilizados em diversos laboratórios são de custo elevado e necessitam tempo excessivo na preparação das amostras para leitura no ICP/AES. Este método, aplicado em análise de rotina dos ETR, permite a determinação de até 18 amostras em tempo médio de 60 minutos, eficiência superior aos métodos convencionais.

No método proposto há uma separação com ou sem pré-concentração da amostra, implicando em que sua limitação está diretamente relacionada com os limites de detecção, os quais satisfazem os níveis de concentração comuns em materiais geológicos analisados como basalto, granito, riolito e andesito. As possíveis perdas, principalmente do La, podem ser facilmente contornadas, não comprometendo a aplicação do método em amostras de material geológico. Do ponto de vista geoquímico e petrogenético os resultados apresentados são satisfatórios.

Agradecimentos Ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa e ao Prof. Ricardo Erthal Santelli da Universidade Federal Fluminense pelo apoio e sugestões e a dois revisores anônimos pelas sugestões críticas valiosas.

REFERÊNCIAS

- Boaventura, G.R.; Furtado, J.R. 1993. Determinação de elementos Terras Raras nas amostras de referência geoquímica DNC-1 e W-2 por Espectrometria de Plasma(ICP), após pré-concentração em resina de troca iônica DOWEX 50 8x. *IV Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 279-280.
- Clock, J.G.; Lichte, F. E. 1982. Determination of rare-earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **54**: 1329-1333.
- Dutra, C.V. 1984. Método para determinação de traços e sub-traços de Terras Raras em rochas por Espectrometria de Plasma(ICP)- aplicação em petrogênese. *XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia*. Anais: 4792-4805.
- Evensen, N.M.; Hamilton, P.J.; O'nions, R. K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**: 1199-1212.
- Govindaraju, K.(1994). 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newsl.*, **18**(special issue): 1-158.
- Oliveira, R.C. 1995. Análise Química de Terras Raras em amostras candidatas a referência geoquímica: PM-S e WS-E utilizando-se ICP/EEA. *VIII Encontro Nacional de Química Analítica*, 221.
- Roelandts, I. 1986. Sequencial inductively coupled plasma determination of some rare-earth elements in five french geostandards. *Geostand. Newsl.*, **10**(2): 135-154.
- Strelow, F.W.E.; Victor, A.H.; Weinart, C.H.S.W. 1978. Ion exchange chromatography applied to the separation methods and accurate determination of some trace elements in rocks. *Geostand. Newsl.*, **2**(1): 49-55.
- Totland, M.; Jarvis, L.; Jarvis, K. E. 1992. An assessment of dissolution techniques for analyses of geological samples by plasma spectrometry. *Chem. Geol.* **95**: 35-62.
- Walsh, J.N.; Buckley, F.; Barker J. 1981. The simultaneous determination of the rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.* **33**: 141-153.
- Watkins, P.J.; Nolan, J. 1992. Determination of rare-earth element, yttrium, scandium and hafnium using cation-exchange separation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Chem. Geol.*, **95**: 131-139.

Manuscrito A-956

Recebido em 26 de fevereiro de 1998

Revisão dos autores em 20 de junho de 1998

Revisão aceita em 25 de junho de 1998