



DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E ÍTRIO EM ROCHAS SILICÁTICAS POR ICP-AES COM SEPARAÇÃO EM RESINA TROCADORA DE ÍONS

M.I.A Malagutti^{1,2}, O. Bahia F², M.M.T. Moreno¹, A.J.R. Nardy¹

¹Departamento de Petrologia e Metalogenia - Unesp, Av. 24-A, 1.515, CEP 13506-900, Rio Claro, SP

²Pós-graduação, Instituto de Química de São Carlos - USP, Av. Princesa Isabel, 265, CEP 13560-250, São Carlos, SP

Recebido em 04/98; aprovado para publicação em 10/98

ABSTRACT

The present work proposes a method for the determination of 11 rare earth elements (REE) and yttrium, in silicate rocks, using Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and ultrasonic nebulizer (USN), with a separation step in strong cationic exchange resin, and hydrochloric acid gradient concentration. The results obtained from analysis of reference materials, in comparison to the recommended values, show satisfactory relative standard deviation, except for lanthanum with results that are systematically above the recommended values.

RESUMO

O presente trabalho propõe um método para a determinação de 11 elementos terras raras (ETRs) e ítrio, em rochas silicáticas, por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), utilizando-se nebulização ultra-sônica (USN), com etapa de separação em resina de troca catiônica forte e gradiente de concentração de ácido clorídrico. Os resultados obtidos nas análises de materiais de referência, em comparação com os valores recomendados, apresentam erros relativos satisfatórios, com exceção do lantânio, cujos resultados obtidos estão sistematicamente acima daqueles recomendados.

INTRODUÇÃO

A Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) é uma técnica de análise multielementar que tem despertado considerável interesse no desenvolvimento de metodologias para a determinação de elementos terras raras (ETRs) em rochas silicáticas. Um dos primeiros métodos para a determinação de ETRs por ICP-AES em materiais geológicos, usando a técnica de separação por troca iônica, foi publicado por Walsh *et al.* (1981), demonstrando que a utilização destas duas técnicas em conjunto é indispensável na determinação de elementos terras raras em rochas silicáticas, porque, além de eliminar interferências espectrais, permite concentrar estes elementos na solução, aumentando, consideravelmente, a sensibilidade.

Em seu estudo, para a separação cromatográfica dos ETRs, Walsh *et al.* (1981) utilizaram 20 g de resina de troca catiônica Dowex 50W-X8 e grandes volumes de HCl 1,7M e 8M (400 e 500 ml, respectivamente). Crock *et al.* (1984) prestaram grande contribuição nesta área quando estudaram a separação de ETRs e Y com resina catiônica AG 50W-X8, investigando a separação dos ETRs dos elementos da matriz da rocha com ácido nítrico e clorídrico. Em seu trabalho, observam-se vantagens e desvantagens com a utilização de cada um desses ácidos. A quantidade de ácido nítrico, requerida para a eluição dos elementos terras raras, é muito menor que a de ácido clorídrico e fornece uma ótima separação dos ETRs e Y, como um grupo, dos elementos interferentes da matriz. O ácido nítrico também é mais eficiente na

remoção de Ca, Sr e Ba, não sendo, entretanto, eficaz na remoção do Fe, que é um dos elementos que causa maior interferência espectral na determinação de ETRs por ICP-AES. Assim sendo, para a sua eliminação, torna-se necessária uma segunda etapa de separação cromatográfica utilizando-se resina aniônica AG1-X8. Outra desvantagem da utilização de ácido nítrico, é que as resinas começam a deteriorar após serem regeneradas por aproximadamente 20 vezes. Outro trabalho interessante foi desenvolvido por Watkins & Nolan (1992), utilizando a mesma resina catiônica, para separar Y, Sc e Hf, juntamente com os ETRs. Os elementos interferentes foram eluídos com HCl 1,75M seguido de HNO₃ 1,75M, e os ETRs, Sc, Y e Hf foram eluídos com HNO₃ 6M, contendo ácido oxálico 5 mM. Apesar de atrativo, a grande quantidade de resina e de volumes de ácidos utilizados tornam o processo bastante moroso.

O presente trabalho propõe uma metodologia que proporciona uma melhor relação entre a quantidade de amostra, de resina e volume de eluentes, utilizando gradiente de concentração de HCl para a separação dos ETRs da matriz. Além disso, elimina o cálcio e, quase que totalmente, o estrôncio, o que não ocorre nos métodos propostos por Crock *et al.* (1984) e Walsh *et al.* (1981). A eficiência do método foi avaliada através da análise de 7 amostras de referência de rocha de diferentes composições.

MATERIAIS E MÉTODOS

Instrumentos e Acessórios

Para o desenvolvimento do presente trabalho utilizou-se um

espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente ICP-AES, marca ARL modelo 3410+, sequencial, dotado de sistema mini tocha; nebulizador ultra-sônico (USN) marca CETAC modelo U-5000AT; resina catiônica Dowex 50W-X8, colunas de vidro borossilicato com 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno, providas de disco de vidro sinterizado em sua extremidade inferior e de um reservatório com capacidade de 100 ml, para acondicionar as soluções de amostra e de eluentes.

Soluções Padrão e Reagentes

Na preparação das soluções foram utilizados reagentes de grau analítico e água de pureza Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). As soluções padrão, em meio HCl 1,75M, utilizadas para traçar as curvas de calibração dos elementos analisados, foram obtidas a partir de diluições convenientes de soluções de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Titrisol da Merck, para Fe, Ca e Sr, e de soluções de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, para os ETRs e Y, obtidas a partir dos respectivos óxidos puros, marca Spex. Para traçar as curvas de calibração, foram preparadas quatro soluções padrão, mais um branco, abrangendo uma faixa de valores esperados, sendo que o padrão mais alto contém as seguintes concentrações: La, Ce e Y 3000 $\mu\text{g}/\text{l}$; Dy, Gd e Sm 1500 $\mu\text{g}/\text{l}$; Er, Eu e Yb 600 $\mu\text{g}/\text{l}$; Ho 1200 $\mu\text{g}/\text{l}$ e Lu 300 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Solubilização das Amostras

Os métodos normalmente utilizados para a solubilização de rochas silicáticas, visando a

determinação de ETRs, envolvem basicamente dois processos distintos: ataque ácido seguido de fusão dos minerais insolúveis, ou fusão direta da amostra com metaborato de lítio (Potts, 1987). Walsh *et al.* (1981), Crock & Lichte (1982) e Jarvis & Jarvis (1988) utilizaram variações das misturas de ácidos fluorídrico, perclórico e nítrico, e fusão dos minerais insolúveis com NaOH ou KHF_2 . Crock & Lichte (1982) procederam à fusão da amostra com metaborato de lítio e posterior volatilização da sílica com HF, e Watkins & Nolan (1992), optaram pela fusão direta da amostra com metaborato de lítio e dissolução com HCl 1,25M, sem precipitação da sílica.

Observa-se que todos os métodos que utilizam ataque ácido envolvem várias etapas, e mesmo a adição de HClO_4 às misturas ácidas, apesar de seu poder oxidante, não garante a dissolução completa de todos os minerais. Por outro lado, a utilização de fusão direta, sem eliminação da sílica, apesar de ser mais rápida, aumenta, consideravelmente, a quantidade de sais presentes na solução da amostra, sendo necessário utilizar maior quantidade de resina e maior volume de ácidos na separação cromatográfica. Dentro deste contexto, no presente trabalho, foi utilizada uma combinação dos métodos normalmente utilizados, empregando-se mistura ácida HF/ HNO_3 em vasos abertos, seguida de microfusão com metaborato de lítio para a solubilização dos minerais resistentes ao ataque ácido (Bahia F^o. *et al.*, 1996)

Separação Cromatográfica

Para a separação cromatográfica dos ETRs e Y presentes

nas rochas, utilizou-se resina catiônica fortemente ácida, Dowex 50W-X8 com granulometria de 200-400 mesh, e capacidade de troca de 5,2 mmol H^+/g^{-1} de resina seca (Marhol, 1982). A quantidade de resina utilizada foi calculada a partir da capacidade de troca da resina e da quantidade de miliequivalentes de íons, presentes em 1 g de amostra após a eliminação da sílica, tomando-se como base a composição química média dos basaltos. Esta quantidade foi duplicada a fim de se ter uma boa margem de segurança para garantir a eficiência da troca iônica.

As colunas foram preenchidas com 15 g de resina, previamente lavada com HCl 4M, e condicionadas com HCl 1M. Para a calibração das colunas e otimização do método proposto, foram traçadas curvas de eluição com HCl 1,75 M para os elementos Fe, Ca, Sr, e com HCl 8M para La, Ce, Gd, Yb e Lu, que são indicativos de início, meio e fim da eluição. Para tanto, utilizou-se uma solução

sintética simulando uma matriz de rocha dopada com solução padrão de ETRs. As soluções eluídas foram coletadas em frações de 20 ml e analisadas por ICP-AES para os elementos citados.

De acordo com as Figuras 1 e 2, verificou-se que após a adição de 200 ml de HCl 1,75M, não havia mais a presença de Sr, e que 200 ml de HCl 8M são suficientes para a eluir quantitativamente os ETRs juntamente com o Y.

Procedimento Analítico

Aproximadamente 0,5 g de amostra de rocha pulverizada (<200 mesh) foi solubilizada com mistura ácida HF/ HNO_3 (3+1) em béquer de *teflon* aberto, aquecida em chapa elétrica até secura total. A eliminação de HF foi garantida por evaporação de duas adições sucessivas de 5 ml de HNO_3 , deixando secar completamente. A seguir, a amostra foi dissolvida com 20 ml de HCl 1,75M quente, filtrada em papel Whatman 40 ou

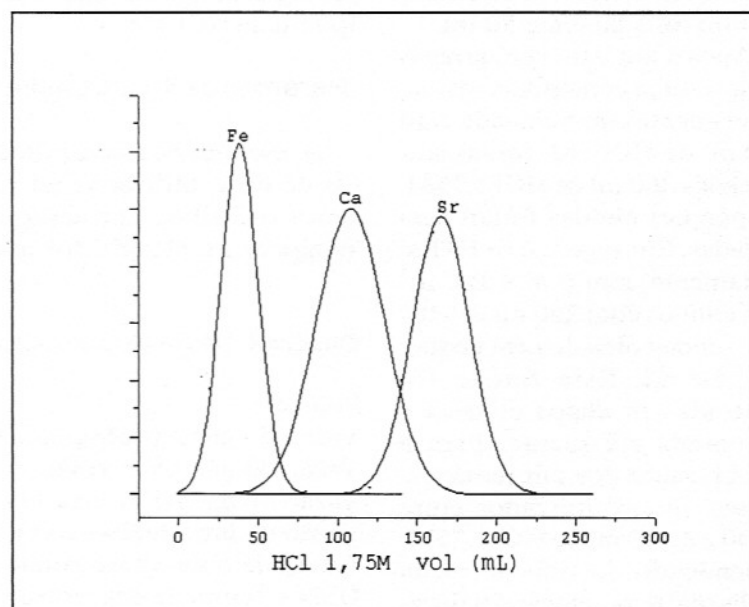


Figura 1 - Curvas de eluição para Fe, Ca e Sr com HCl 1,75 M

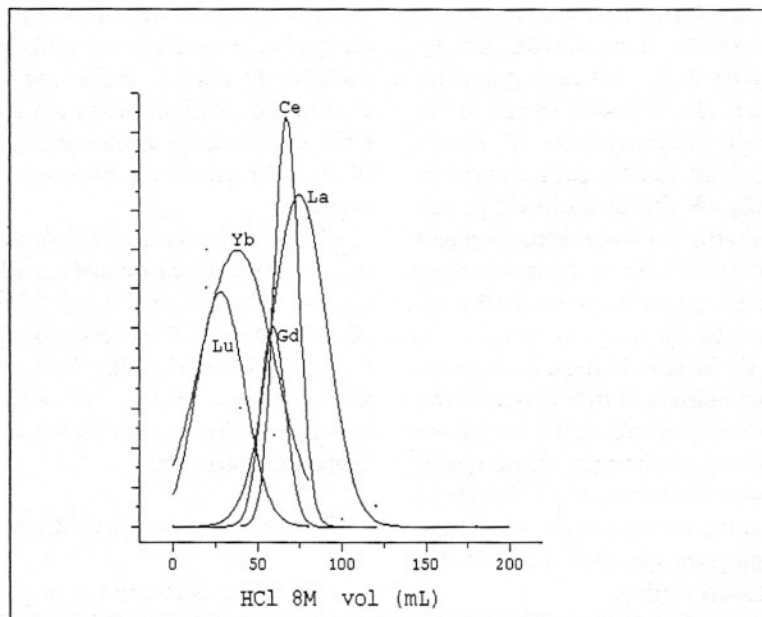


Figura 2 - Curvas de eluição para ETRs com HCl 8M

similar e lavada com o mesmo ácido e água. O resíduo remanescente foi fundido, em cadinho de platina, com 100 mg de metaborato de lítio. Após esfriar, o produto da fusão foi solubilizado por aquecimento em HCl 1,75M e juntado à solução principal, obtendo-se volume final de aproximadamente 50 ml.

Após a amostra ser carregada na coluna contendo a resina, previamente condicionada com 100 ml de HCl 1M, foram adicionados 200 ml de HCl 1,75M. As porções eluídas foram descartadas. Em seguida, os ETRs, juntamente com o Y e Ba, foram eluídos com 200 ml de HCl 8M, sendo coletados em béquer de 250 ml. Esta fração foi aquecida em chapa elétrica e evaporada até secura. Para a solubilização dos sais remanescentes, foram utilizados entre 15,00 e 25,00 ml de HCl 1,75M, dependendo do tipo de rocha analisada. Esta solução foi filtrada a seco em papel Whatman 40 ou similar, para eliminar par-

tículas de resina, e utilizada para a determinação dos ETRs e Y por ICP-AES, utilizando-se nebulização ultra-sônica.

A resina, após a separação dos ETRs, foi lavada com 100 ml de HCl 8M, e imediatamente lavada com 100 ml de água, sendo, em seguida, recondicionada com 100 ml de HCl 1M.

Parâmetros Instrumentais

A escolha dos comprimentos de onda utilizados no presente trabalho, norteados por Winge *et al.* (1985), foi reali-

zada traçando-se espectros de linhas de emissão para cada elemento nas condições: branco, solução padrão de 5 mg/ml do ETR em estudo, e soluções padrão de 1000 mg/ml dos outros ETRs, Y e Ba. Este estudo levou à escolha dos comprimentos de onda apresentados na Tabela 1, que nem sempre são os mais sensíveis, porém com sensibilidade adequada e mínima interferência espectral.

Para o estabelecimento das condições de operação do ICP-AES (Quadro 1) foram estudados os seguintes parâmetros: altura de observação acima da bobina de cobre, fluxo do gás de arraste e fluxo de introdução da amostra (Berman & MacLaren, 1978), utilizando-se como referência o elemento Mn (λ 257,61 nm), como indicado no manual do equipamento. Os fluxos de gás auxiliar e refrigerante, e potência do plasma, correspondem aos valores recomendados pelo fabricante.

As condições obtidas para o Mn foram conferidas para os ETRs e Y, utilizando-se, para tanto, uma solução multielementar, contendo 2 μ g/ml de cada um destes elementos.

RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as amostras de referência estão

Quadro 1 - Condições de Operação do ICP-AES

Potência	650 W
Vazão do gás Ar refrigerante	7,5 l/min
Vazão do gás Ar auxiliar	0,8 l/min
Vazão do gás Ar de arraste	0,8 l/min
Vazão de introdução da amostra	2,4 ml/min
Altura de observação acima da bobina de cobre	11,5 cm
USN - Temp. de dessolvatação	140°C para aquecimento 0°C para resfriamento

Ar - argônio

USN - nebulizador ultra-sônico

apresentados na Tabela 2, onde, também, são apresentados os limites de determinação na rocha (L.D.R.) e os erros relativos percentuais (E.R.). Os valores de L.D.R., obtidos experimentalmente, correspondem às concentrações mínimas dos elementos presentes na amostra original, as quais, nas condições de diluição indicadas, produzem no máximo 10% de desvio de leitura no ICP-AES. Estes limites podem ser reduzidos variando-se a quantidade de amostra e/ou o volume final.

Quanto aos resultados obtidos, à exceção do lantânio, os

Tabela 1 - Linhas de emissão usadas na determinação de Y e ETRs

Elem.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd
λ $\nu\mu$	379,48	418,66	406,11	428,08	381,97	342,25
Elem.	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
λ $\nu\mu$	340,78	345,6	369,26	369,42	261,54	371,03

valores foram concordantes com os recomendados, fato que se pode observar através da avaliação dos erros relativos percentuais. O E.R. obtido para o európio, para os padrões NIM-G e RGM-1, mostra valores altos devido a que suas concentrações são próximas ou

abaixo do L.D.R. (0,6 μg). Os resultados obtidos para o lantânio, sistematicamente acima daqueles recomendados, sugerem provável interferência espectral, que deverão ser investigadas com mais detalhes em estudos posteriores.

O método demonstrou ser

Tabela 2 - Resultados obtidos na determinação de Y e ETRs para 07 amostras de referência de rocha ($\mu\text{g}/\text{ml}$).

Padrão		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
BE-N	obtido	91	152	73	12,9	3,5	9,9	6,1	1,1	2,6	1,7	0,21	28
	certif.	82	152	67	12,2	3,6	9,7	6,4	1,1	2,5	1,8	0,24	30
	E.R. %	11,0	0,0	8,9	5,7	-2,8	2,1	-4,7	0,0	4,0	-5,5	-12,5	-6,7
BHVO-1	obtido	17,5	37	26,1	6,3	2,0	6,1	4,8	0,96	2,4	1,9	0,26	25
	certif.	15,8	39	25,2	6,2	2,06	6,4	5,2	<u>0,99</u>	2,4	2,02	0,29	28
	E.R. %	10,8	-5,1	3,6	1,6	2,9	-4,7	7,7	0,03	0,0	-5,9	-10,5	-10,7
NIM-G	obtido	140	218	84	16,9	0,77	16	18	4,3	13,3	14	1,9	133
	certif.	109	195	72	15,8	0,35	<u>14</u>	<u>17</u>	-	-	14,2	<u>2</u>	143
	E.R. %	28,4	11,8	16,7	7,0	120	14,3	5,9			-1,4	-5,0	-7,0
QLO-1	obtido	31	50	26	5,3	1,4	4,6	3,7	0,83	2,3	2,1	0,30	24
	certif.	27	54	<u>26</u>	4,88	1,43	4,7	3,8	<u>0,86</u>	2,3	2,3	0,37	24
	E.R. %	14,8	-7,4	0,0	8,6	2,1	-2,1	-2,6	-3,5	0,0	-8,7	-18,9	0,0
RGM-1	obtido	28	44	20	4,5	0,80	3,5	3,4	0,77	2,3	2,3	0,35	22
	certif.	24	47	19	4,3	0,66	3,7	4,08	<u>0,95</u>	2,6	2,6	0,41	<u>25</u>
	E.R. %	16,7	-6,4	5,3	4,6	21,2	-5,4	-16,7	18,9	-11,5	-11,5	-14,6	-12,0
SDC-1	obtido	49	90	44	8,9	1,7	7,0	5,9	1,5	3,9	3,9	0,5	35
	certif.	42	93	40	8,2	1,71	7,2	6,7	<u>1,5</u>	<u>4,1</u>	<u>4</u>	0,53	40
	E.R. %	16,7	-3,2	10,0	8,5	-0,6	-2,8	11,9	0,0	-4,9	-2,5	-5,7	-12,5
SY-2	obtido	82	154	83	17,4	2,5	17	18	4,7	14,5	17	2,6	130
	certif.	<u>75</u>	<u>175</u>	<u>73</u>	16,1	<u>2,42</u>	17	<u>18</u>	<u>3,8</u>	<u>12,4</u>	17	<u>2,7</u>	128
	E.R. %	9,3	-12,0	13,7	8,1	3,3	0,0	0,0	23,7	16,9	0,0	-3,7	1,6
L.D.R.	$\mu\text{g}/\text{ml}$	1,2	4,0	3,5	3,2	0,6	1,2	1,6	1,5	1,0	0,16	0,08	0,16

E.R. - Erro Relativo

LDR - Limite de Determinação na Rocha, calculado para 0,5g de amostra volume final de 20 ml.

Valores sublinhados são propostos (Govindaraju, 1994).

eficiente, uma vez que os resultados obtidos para as amostras são concordantes com os recomendados e apresentam, no geral, E.R. baixos. Por outro lado, os valores de L.D.R. são compatíveis para a análise

de um grande número de rochas silicáticas, inclusive aquelas com teores muito baixos de ETRs, uma vez que a quantidade de resina utilizada permite trabalhar com até 1 g de amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP (Programa PADCT) pelo financiamento do trabalho. Oscar Bahia F^o. agradece ao CNPQ pela bolsa de Pós-doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAHIA F^o., O.; MORENO, M.M.T.; NARDY, A.J.; OLIVEIRA, M.A.F.; SILVA, J.A.F. (1996) Otimização do procedimento de solubilização de rochas silicáticas em recipientes abertos para análise por ICP-AES. *Ecl. Quím.*, **21**: 19-42.
- BERMAN, S.S. & McLAREN, J.W. (1978) Establishment of compromise conditions for multielement analysis by inductively coupled plasma emission spectrometry: A preliminary report. *Appl. Spectrosc.*, **32**(4):372-377.
- CROCK, J.G. & LICHTÉ, F.E. (1982) Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry. *Anal.Chem.*, **54**(8):1329-1332.
- CROCK, J.G.; LICHTÉ F.E.; WILDEMAN, T.R. (1984) The group separation of the rare-earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography. *Chem. Geol.*, **45**:149-163.
- GOVINDARAJU, K. (1994) Compilation of working values and sample description for 383 geostandards *Geost. Newsl.*, **18**:158p.
- JARVIS, K.E. & JARVIS, I. (1988) Determination of the rare-earth elements and yttrium in 37 international silicate reference materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Geost. Newsl.*, **12**(1):1-12.
- MARHOL, M. (1982) Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry. *Comprehensive Analytical Chemistry Volume XIV*. Elsevier Scientific Publishing Company, 585p.
- POTTS, P.J. (1987) A handbook of silicate rock analysis. Blackie Academic & Professional, 622p.
- 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 elements, yttrium, scandium and hafnium using cation-exchange separation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Chem. Geol.*, **95**:131-139.
- WINGE, R.K.; FASSEL, V.A.; PETERSON V.J.; FLOYD, M.A. (1985) Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information. Elsevier Science Publisher, 584p.