

**PROGRAMA PARA SELEÇÃO DE LINHAS ESPECTRAIS NORMALIZADAS
(PROPSLEN) PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS
EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO
ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**PROGRAM FOR SELECTION OF NORMALIZED SPECTRAL LINES FOR
DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN GEOLOGICAL
SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION
SPECTROMETRY**

Gabriel Delier Santos da Silva

Aluno de Graduação em Química, 3º período, UFRJ
Período PIBIC: Novembro de 2018 a Julho de 2019
gsilva@cetem.gov.br

Lílian Irene Dias da Silva

Orientadora, Química, D. Sc.
lidias@cetem.gov.br

Lucas Barros Maia

Co-orientador, Químico.
Lucasbm@hotmail.com

RESUMO

Devido a fenômenos de natureza quântica, dois ou mais elementos podem emitir em comprimentos de onda tão próximos que não é possível separá-los devido a limitações de resolução instrumental. Quando estes elementos se encontram na mesma amostra é necessário realizar uma busca de novos comprimentos de onda para a análise. Esta seleção pode ser demorada, consumindo recursos e elevando o custo e tempo de análise. Sendo assim, para otimizar a escolha do melhor comprimento de onda, é altamente desejável a elaboração de um programa capaz de fornecer linhas livres de interferência. Neste trabalho, esta seleção utiliza um banco de dados criado a partir dos dados do NIST Atomic Spectra Database Lines Form.

Palavras chave: comprimentos de onda livres de interferências, base de dados de espectros atômicos, REE.

ABSTRACT

Due to phenomena of a quantum nature, two or more elements can emit at wavelengths so close that it is not possible to separate them due to instrumental limitations of resolution. When these elements are in the same sample it is necessary to perform a search for new wavelengths for analysis. This selection can be time consuming, consuming resources and elevating the cost and time of the analysis. Thus, to optimize the choice of the best wavelength, it is highly desirable to elaborate a program capable of providing interference-free wavelengths. This selection uses a database constructed considering the data of the NIST Atomic Spectra Database Lines Form.

Keywords: interference-free wavelengths, Atomic Spectra Database, REE.

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma das técnicas analíticas mais empregadas na quantificação dos elementos terras raras (ETR). Em geral, estes elementos se encontram em baixas concentrações nas amostras geológicas (na faixa de mg kg^{-1}), o que exige alta sensibilidade e seletividade da técnica analítica empregada.

O princípio de funcionamento do ICP OES baseia-se na correlação linear da intensidade luminosa gerada pela emissão de fótons com a concentração do analito. O plasma é a fonte de energia necessária para a ocorrência da emissão desses fótons, de diversos comprimentos de onda, pelos elementos presentes na amostra. Tais fótons podem ser oriundos de transições eletrônicas de espécies atômicas neutras ($E=1$) ou ionizadas ($E=2$ ou superior). Estes fótons são separados e direcionados ao detector por uma rede de difração em função de seu comprimento de onda. A energia envolvida no processo de desexcitação é inversamente proporcional ao comprimento de onda do feixe luminoso emitido.

Por vezes, devido a fenômenos de natureza quântica, dois ou mais elementos podem emitir em comprimentos de onda tão próximos que não é possível separá-los devido a limitações de resolução da rede de difração (neste caso igual a 4 pm). Quando estes elementos se encontram na mesma amostra é necessário realizar uma busca de novos comprimentos de onda para a análise. Esta seleção pode ser demorada, consumindo recursos e elevando o custo e tempo de análise. Sendo assim, para otimizar a escolha do melhor comprimento de onda, é altamente desejável a elaboração de um programa capaz de fornecer linhas livres de interferência. Esta seleção pode ser realizada utilizando um banco de dados criado conforme os dados do NIST Atomic Spectra Database Lines Form.

2. OBJETIVO

Desenvolver um programa, tendo como fonte a base de dados espectrais do NIST, para a busca de linhas espectrais livres de interferências para a determinação de elementos terras raras em amostras geológicas por ICP OES.

3. METODOLOGIA

O código do programa foi escrito em VBA (Visual Basic for Applications), uma ferramenta de programação utilizada em Microsoft Excel. O banco de dados foi gerado a partir da base de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). As informações na faixa de 150,000 a 1000,000 nm de comprimento de onda (λ) e sua incerteza em nanômetros, carga efetiva da espécie (E) e a intensidade relativa da luz emitida (IR), para todos os elementos (A_n) foram organizadas da seguinte forma:

Primeiramente os dados referentes a todos os elementos químicos naturais foram organizados em duas abas. Na primeira aba (*DataLambda*) são encontradas as informações por ordem crescente de comprimento de onda. Na segunda aba (*DataIR*), foram dispostas as intensidades relativas em ordem decrescente. Também, foram criadas abas individuais para cada elemento, organizando-os em duas colunas distintas: em função de λ e IR . Finalizando, foi criada uma tabela periódica interativa em uma nova aba (*TabelaPeriódica*) que permite acesso direto às abas referentes aos analitos quando o elemento de interesse é selecionado. Também, é possível acessar nessa aba os analitos (A_n), os interferentes (Int), as cargas dos átomos e íons dos elementos (E) estudadas, a quantidade (n) de comprimentos de onda sugeridos pelo *software* e a janela de λ s de interferências (Var). Os comprimentos de onda resultantes da varredura são apresentados em outra aba (*Análise*) no final do processo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Lógica de Execução

A lógica de execução do programa é descrita graficamente na Figura 01.

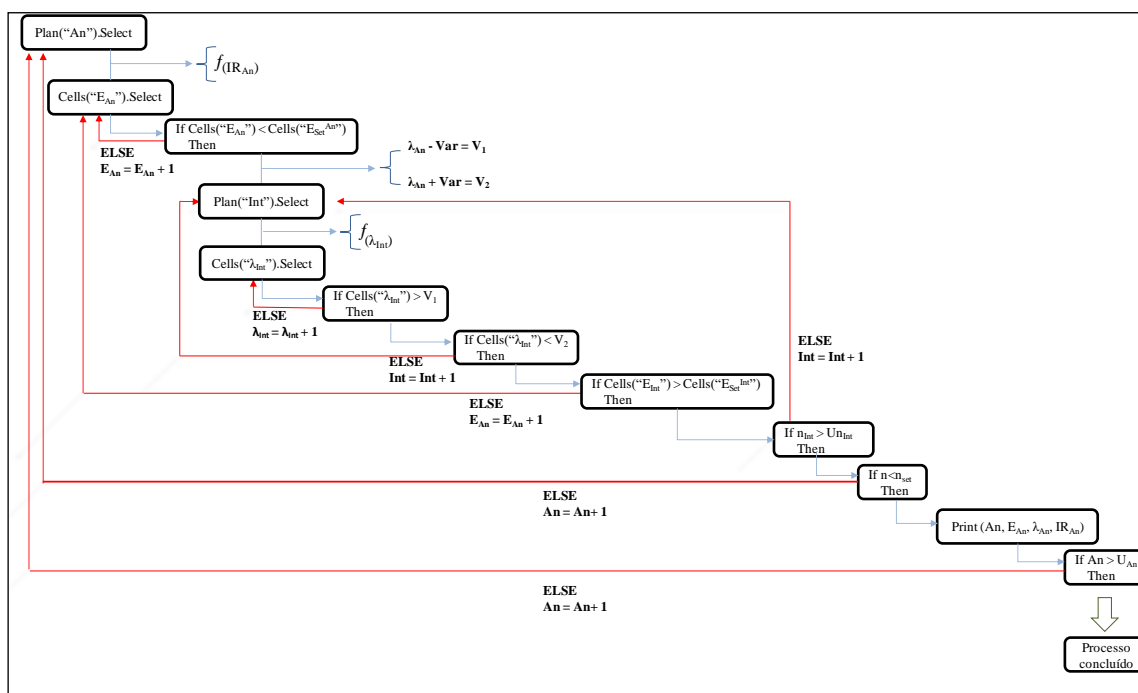


Figura 1: Lógica desenvolvida para escolha dos parâmetros analíticos.

Tabela 1: Descrição das siglas utilizadas na Figura 01.

An	Analito
E_{An}	Carga efetiva do analito (no plasma)
E_{Int}	Carga do interferente (no plasma)
E_{Set}^{An}	Carga <i>setada</i> do analito na aba “Tabela” (no plasma)
E_{Set}^{Int}	Carga <i>setada</i> do interferente na aba “Tabela” (no plasma)
Int	Interferente
IR_{An}	Intensidade relativa do analito
n	Valor da contagem relativa a célula da linha avaliada
n_{Int}	Valor da contagem relativa a célula do interferente avaliado
n_{Set}	Valor da contagem total de linhas avaliadas
U_{An}	Valor da contagem total de analitos avaliados
U_{Int}	Valor da contagem total de interferentes avaliados
V_1	Valor mínimo da Janela em nm
V_2	Valor máximo da Janela em nm
Var	Janela <i>setada</i> para varredura
λ_{An}	Comprimento de onda (nm) do analito
λ_{Int}	Comprimento de onda (nm) do interferente

Para a execução do *software*, as variáveis An , E_{An}^{Set} , Int , E_{Int}^{Set} , n_{Set} e Var devem ser pré acessadas. Em seguida, basta clicar em “Executar” para o processo ser iniciado. Então, o programa fornecerá o número de linhas livres de interferências, que foi estabelecido pelo usuário, contendo as seguintes informações: An , E_{An} , λ_{An} e IR . Uma vez concluído, a mensagem “Processo concluído” aparecerá na janela e o usuário será direcionado a uma aba contendo os resultados obtidos. A Figura 2 apresenta a interface observada pelo usuário.

Tabela Periódica dos Elementos Químicos

Executar

Analito (An) Dy
 Estado do analito (EAn) 2
 Interferente (Int) Tb
 Estado do interferente (EInt) 2
 Número de linhas para análise (n) 25
 Janela de interferência em nm (Var) 0,05

Figura 2: Interface da tabela periódica dinâmica observada pelo usuário.

Um total de 30 amostras contendo Dy e Tb foi avaliado utilizando o software desenvolvido e posteriormente estes elementos foram analisadas por ICP OES. Os parâmetros acessados bem como os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 2-5.

Tabela 2: Parâmetros *setados* para determinação de Dy.

Analito (An)	Dy
Carga do analito (E_{An})	2
Interferente (Int)	Tb
Carga do interferente (E_{Int})	2
Número de linhas para análise (n)	25
Janela de interferência em nm (Var)	0,05

Tabela 3: Parâmetros *setados* para determinação de Tb.

Analito (An)	Tb
Carga do analito (E_{An})	2
Interferente (Int)	Dy
Carga do interferente (E_{Int})	2
Número de linhas para análise (n)	25
Janela de interferência em nm (Var)	0,05

Tabela 4: Resultados de Dy n = 25.

Elemento	Transição	Comprimento de onda	Intensidade relativa
Dy	2	353,170	22000
Dy	1	421,172	16000
Dy	2	396,839	14000
Dy	1	404,597	12000
Dy	2	364,540	11000
Dy	2	394,468	10000
Dy	2	400,045	8000
Dy	2	407,796	7400
Dy	2	387,211	7000
Dy	1	419,484	6800
Dy	2	389,853	5800
Dy	1	416,797	5700
Dy	2	338,502	5300
Dy	2	340,780	5300
Dy	2	369,481	4700
Dy	2	346,097	4400
Dy	2	353,496	4400
Dy	2	353,852	4400
Dy	2	355,022	4400
Dy	2	357,624	4400
Dy	1	421,809	4400
Dy	1	422,111	4400
Dy	2	363,024	4000
Dy	2	410,330	3900
Dy	2	339,357	3800

Tabela 5: Resultados de Tb n = 25.

Elemento	Transição	Comprimento de onda	Intensidade relativa
Tb	2	350,917	5700
Tb	2	370,286	4700
Tb	2	356,852	4200
Tb	2	332,440	3800
Tb	2	384,873	3700
Tb	2	356,174	3200
Tb	1	432,643	3000
Tb	2	370,392	2400
Tb	2	389,920	2400
Tb	2	365,040	2300
Tb	2	397,684	2200
Tb	1	431,883	2200
Tb	2	377,649	2100
Tb	2	403,303	2100
Tb	2	365,888	2000
Tb	2	376,514	1700
Tb	1	376,514	1700
Tb	1	433,841	1700
Tb	2	356,898	1600
Tb	1	390,133	1600
Tb	2	329,307	1500
Tb	1	383,026	1500
Tb	1	406,158	1300
Tb	2	321,998	1200
Tb	2	321,893	1100

As linhas espectrais selecionadas para a realização deste trabalho foram $353,170\text{ nm}$ e $364,541\text{ nm}$ para **Dy** e $332,440\text{ nm}$ e $350,917\text{ nm}$ para **Tb**. Note que estas linhas não são necessariamente as linhas com maiores intensidades relativas. Este parâmetro é de fundamental importância, porém outros parâmetros devem ser considerados na seleção da linha. A seleção desses comprimentos de onda foi realizada, considerando entre outros motivos, o fato destas linhas serem utilizadas com frequência para determinação de diversas amostras. Configurar o equipamento para novas linhas também demanda tempo e consumo de insumos, logo, se afastaria do foco deste trabalho estudar todas as 25 linhas sugeridas pelo programa.

Os resultados obtidos foram tratados via uma macro em Excel e a verificação da existência de *outliers* nas medidas foi realizada através teste de Grubbs. Os resultados foram então testados utilizando teste T de Student para verificar a semelhança entre eles. Os resultados obtidos são apresentados abaixo.

Tabela 6: Resultados de semelhança obtida a partir de Teste T.

Teste T		
	Dy	Tb
Semelhantes	25	27
Discrepantes	5	3
Total	30	30
Aproveitamento	83%	90%

5. CONCLUSÕES

Um programa para a seleção de comprimentos de onda livres de interferência foi construído com êxito. Entretanto, o programa ainda precisa ser aprimorado, pois diversas condições tais como a variação da relação entre as concentrações de analito/interferente bem como variação da intensidade relativa em função da posição do detector (e conseqüentemente, da temperatura do plasma) devem ser levados em consideração para uma análise mais profunda desse sistema.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio e dedicação dos meus familiares. A minha orientadora Lilian Irene pelo auxílio. Ao meu coorientador Lucas Maia por todo apoio, dedicação e compreensão durante o desenvolvimento do programa e elaboração do relatório. Agradeço ao CNPq pelo fornecimento da bolsa e ao CETEM pela estrutura a equipe do laboratório 6 e toda equipe da COAMI.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3^a ed, The Perkin-Elmer Corporation, USA, 1997, p. 10-20.

GUIMARÃES-SILVA, A.K. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas**, 2012, Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil).

GINÉ-ROSIAS, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). CENA, 3:125-128, 1998. (Série Didática).