

Caracterização química de Elementos Terras Raras em amostras de carbonatos por ICP-MS/MS

Chemical characterization of Rare Earth Elements in carbonate samples by ICP-MS/MS

Lívia Gonçalves Leida Soares
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Geociências, D.Sc.

Resumo

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são promissores para aplicação em diversas tecnologias visando uma economia de baixo carbono. Análises desses elementos em matrizes geológicas complexas, como os carbonatos, dificultam sua quantificação em baixas concentrações. O uso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com a ferramenta de diluição de aerossol (do inglês, *aerosol dilution-AD*) é promissora para esta aplicação, onde um segundo fluxo de gás argônio (gás de diluição – GD) é inserido, diluindo o aerossol proveniente da câmara de nebulização e diminuindo a quantidade de amostra que chega ao plasma. Assim, evita-se a geração de interferências e o entupimento dos orifícios do cone de interface, o que provocaria a perda de sinal e instabilidade. Um material de referência de calcário (CCH-1) foi analisado por esta técnica, apresentando boas recuperações (89,8% a 111,0%) para a maioria dos ETRs. Estudo de demais parâmetros, visando o aprimoramento da técnica será realizado futuramente.

Palavras-chave: ETRs; ICP-MS; diluição de aerossol.

Abstract

Rare Earth Elements (REEs) are promising for application in various technologies aimed at a low-carbon economy. Analysis of these elements in complex geological matrices, such as carbonates, makes their quantification difficult at low concentrations. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with the aerosol dilution tool (AD) is promising for this application, as a second flow of argon gas (dilution gas) is inserted, diluting the aerosol from the spray chamber and reducing the amount of sample that reaches the plasma. This prevents the generation of interference and clogging of the interface cone orifices, causing signal loss and instability. A limestone reference material (CCH-1) was analyzed by this technique, showing good recoveries (89.8% to 111.0%) for most REEs. Study of other parameters, aiming to improve the technique, will be carried out in the future.

Keywords: REEs; ICP-MS; aerosol dilution.

1. Introdução

As tecnologias verdes, necessárias na transição para uma economia de baixo carbono, aumentaram a atividade de exploração de elementos críticos, como lítio, ouro, platina, paládio, cobre, cobalto e ETRs (BALARAM, 2023). Estes últimos consistem em dezessete metais de transição pertencentes ao grupo III da tabela periódica, compreendendo o escândio (Sc), ítrio (Y) e a série dos lantanídeos (La a Lu) (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; TAKEHARA et al., 2015).

Em geral, os ETRs são encontrados associados a minerais, incluindo silicatos, carbonatos, óxidos e fosfatos, podendo também ser encontrados associados a rochas ígneas, como carbonatitos e rochas alcalinas. A presença desses elementos fornece informações importantes sobre a formação da rocha e seus processos geoquímicos. Dessa forma, são necessários métodos analíticos confiáveis e rápidos para determinar estes elementos nestes materiais, que devido às baixas concentrações tipicamente encontradas em rochas, requerem quantificação por técnicas suficientemente sensíveis (GATIBONI et al., 2020; PINTO; JUNIOR; SAINTPIERRE, 2012).

A técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) gera complexos espectros para ETRs, devido às diversas possíveis transições orbitais e comprimentos de onda de emissão correspondentes. Além disso, interferências espectrais e não espectrais, além de sobreposições e quase-sobreposições espectrais em matrizes geológicas complexas dificultam a análise de ETRs em baixas concentrações (BALARAM, 2023).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), apresenta diversas vantagens para a determinação de ETRs, devido sua alta sensibilidade, baixos limites de detecção, ampla faixa de calibração e alta precisão. Porém, as amostras analisadas por esta técnica com alto teor de sólidos dissolvidos (em inglês, *Total Dissolved Solid* - TDS) podem causar interferências e o entupimento dos orifícios do cone de interface, levando à perda de sinal e instabilidade. Altas concentrações de elementos como K, Na, Ca e Mg também podem causar desfocagem do feixe de íons devido aos efeitos da carga espacial, causando uma perda adicional significativa de sensibilidade do analito (GATIBONI et al., 2020; LI, 2016; LI, 2021). Uma abordagem mais comum é diluir a amostra com soluções ácidas, antes da introdução no equipamento. Porém, esse procedimento convencional pode levar a erros de diluição, contaminação e gerar grande volume de resíduos. Todos esses inconvenientes podem ser reduzidos com o uso da diluição de aerossol (do inglês, *aerossol dilution*- AD) (DUYCK et al., 2022).

O recurso AD, disponível na maioria dos instrumentos ICP-MS modernos, consiste em um segundo fluxo de gás argônio (gás de diluição - GD), entre a câmara de nebulização e a tocha, diluindo o aerossol e reduzindo a quantidade de amostra que chega ao plasma sem qualquer adição de soluções reagentes ou diluentes (BALARAM, 2021). Este fluxo, somado ao fluxo de argônio proveniente da nebulização (gás de nebulização - GN), fornece a vazão total do gás de arraste (VTG). Esse sistema apresenta nomes diferentes de acordo com o

fabricante do ICP: *High Matrix Introduction* (HMI) pela *Agilent Technologies*, *All Matrix Solution* (AMS) pela *PerkinElmer*, e *Argon Gas Dilution* (AGD) pela *Thermo Scientific* (DUYCK et al., 2022).

Dessa forma, o uso de AD apresenta-se como uma ferramenta promissora para análise de baixa concentração de ETRs em amostras com matrizes complexas por ICP-MS.

2. Objetivos

Avaliar a utilização da técnica de espectrometria de massa triplo-quadrupolo com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS) com o recurso AD para determinação de baixos teores de ETRs em amostras de rochas carbonáticas, com altos teores de cálcio e magnésio, onde a técnica de ICP OES não é indicada pela grande quantidade de interferências espectrais no sinal ótico obtido.

3. Material e Métodos

Um material de referência certificado (MRC) CCH-1 (calcário) do laboratório *Geology, Petrology and Geochemistry Laboratory* (*Liège University, Belgium*) (ROELANDTS; DUCHESNE, 1994) foi submetido ao pré-tratamento envolvendo digestão ácida.

Neste procedimento, cerca de 0,5 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em bécher de teflon, seguido da adição de 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico. O conjunto foi levado ao aquecimento, coberto com um vidro de relógio, até ebulição em chapa de aquecimento por alguns minutos. Após, foi retirado do aquecimento e deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente, onde foram adicionados 20 mL de ácido fluorídrico e 5 mL de ácido perclórico, sendo levado novamente para aquecimento até a evaporação completa dos ácidos. Em seguida, o bécher foi retirado do aquecimento, adicionados 5 mL de ácido nítrico e 10 mL de água ultrapura, e levado novamente para aquecimento até ebulição, por aproximadamente dez minutos. Finalmente, o bécher foi retirado do aquecimento e, após atingir a temperatura ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 25 mL e avolumada com água ultrapura. Este procedimento foi realizado em triplicata (n=3).

Um espectrômetro de massa triplo quadrupolo ICP-MS/MS modelo 8900 da *Agilent Technologies* (G3665A) foi utilizado para a quantificação dos elementos após o pré-tratamento das amostras envolvendo digestão. As condições de operação do ICP-MS/MS são apresentadas na Tabela 1. Para reduzir possíveis interferências poliatômicas, foi utilizado a câmara de colisão com gás hélio. A partir da diluição de uma solução estoque multielementar de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ contendo os elementos Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em HNO₃ 3%, foram preparadas as soluções para a construção de uma curva de calibração com as seguintes concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$): 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 100. As amostras foram diluídas 100x com HNO₃ 3% para a análise. Uma solução de rênio em HNO₃ 3% foi utilizada como padrão interno, para corrigir variações entre os padrões de calibração e as amostras. Recuperações entre 85 e 115% satisfatórias.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS/MS 8900 (Agilent Technologies)

Potência do plasma (W)	1550
Tipo de Nebulizador	Micromist
Profundidade de amostragem (mm)	10
VTG (L min⁻¹)	1,00
GN (L min⁻¹)	0,65
GD (L min⁻¹)	0,35
Vazão do gás de colisão, mL min⁻¹ (He)	5,0
Isótopos monitorados	⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu
Padrão interno	¹⁸⁵ Re

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos (Tabela 2) mostraram recuperações satisfatórias, entre 89,8% e 111,0% para a maioria dos elementos analisados, apesar da matriz complexa do MRC CCH-1 que apresenta 52,12% de CaO e 2,91% de MgO. O elemento Gd obteve baixa recuperação (81,2%) e Ho, Tm e Lu ficaram abaixo do LQ.

Tabela 2. Comparação dos valores certificados com os valores obtidos neste trabalho.

Elemento	LQ (mg kg⁻¹)	Certificado (mg kg⁻¹)	Experimental (mg kg⁻¹)	Recuperação (%)
Y	0,13	5,8±0,9	5,24±0,30	90,3
La	0,08	4,7±0,4	4,52±0,21	96,1
Ce	0,16	3,4±0,5	3,77±0,33	111,0
Pr	0,08	0,84±0,14	0,82±0,05	97,2
Nd	0,40	3,7±0,6	3,59±0,41	97,0
Sm	0,05	0,75±0,10	0,67±0,10	89,8
Eu	0,07	0,16±0,02	0,17±0,01	105,7
Gd	0,16	0,76±0,09	0,62±0,04	81,2
Tb	0,03	0,10±0,02	0,09±0,002	91,3
Dy	0,26	0,65±0,07	0,61±0,04	94,1
Ho	0,12	0,12±0,05	<LQ	<LQ
Er	0,18	0,35±0,05	0,33±0,02	93,4
Tm	0,06	0,05±0,01	<LQ	<LQ
Yb	0,10	0,27±0,03	0,24±0,002	90,1
Lu	0,04	0,04±0,01	<LQ	<LQ

A baixa recuperação do Gd e os elementos cujas concentrações ficaram abaixo do LQ (Ho, Tm e Lu), podem ser justificados pelo uso da câmara de colisão com hélio, que apesar de promover a eliminação de interferências poliatômicas, provoca uma queda na sensibilidade. Uma alternativa seria o uso da câmara de reação com oxigênio, também presente no ICP-MS/MS, no lugar da câmara de colisão. Neste tipo de análise, o isótopo de ETR (ETR⁺) passa pelo primeiro quadrupolo e reage com oxigênio na câmara de colisão, formando monóxidos (ETR¹⁶O⁺), que passam pelo segundo quadruplo, alcançando o detector. Essa característica de deslocamento de massa (*mass-shift*) é eficiente para separar o isótopo de interesse de interferências espectrais (ZHU et al., 2021).

5. Conclusão

O uso do recurso AD para quantificação de ETRs em um MRC de calcário apresentou bons resultados iniciais, que serão otimizados nas próximas etapas deste projeto. O ajuste da proporção entre GN e GD e o uso da câmara de reação com oxigênio podem promover maior sensibilidade nas análises, reduzindo, conseqüentemente, a necessidade de diluições em bancada.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor, Dr. Arnaldo Alcover Neto, ao Dr. Manuel Castro Carneiro e a toda equipe da COAMI. Ao MCTI e ao CNPq pela bolsa PCI fornecida e ao CETEM pela oportunidade.

7. Referências Bibliográficas

BALARAM, V. Advances in Analytical Techniques and Applications in Exploration, Mining, Extraction, and Metallurgical Studies of Rare Earth Elements. **Minerals**, v.13, p.1031, 2023.

BALARAM, V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.35:e9065, 2021.

CHAKHMOURADIAN, F.W.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). **Elements**, v.8, p.333-340, 2012.

DUYCK, C. et al. Aerosol dilution for the introduction of complex matrix samples in plasma-based spectrometry techniques: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.37, p.474-496, 2022.

GATIBONI, T.L. et al. An ultrasound-assisted sample preparation method of carbonatite rock for determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.34(S3):e8732, 2020.

LI, D. et al. Multielemental determination of Rare Earth Elements in seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) after matrix separation and pre-concentration with crab shell particles. **Frontiers in Environmental Science**, v.9:781996, 2021.

LI, Y. et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation. **Microchemical Journal**, v.126, p.194-199, 2016.

PINTO, F.G.; JUNIOR, R.E.; SAINT'PIERRE T.D. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. **Analytical Letters**, v.45(12), p.1537-1556, 2012.

ROELANDTS, I.; DUCHESNE, J.C. 1993 Compilation of data on five Belgian sedimentar rock reference materials: AWI-1, SBO-1, PRI-1, CCH-1 and DWA-1. **Geostandards Newsletter**, v.18, p.143-184, 1994.

TAKEHARA, L. et al. Avaliação do potencial de terras raras no Brasil. In: Informe de recursos minerais - Série Minerais Estratégicos nº02. Brasília, Brasil: CPRM, 2015, 218 p. Disponível em:< <https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/16923>>. Acesso em novembro 2023.

ZHU, Y. et al. Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.179, p.106100, 2021.