

37:095887



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM ÓXIDOS
DE TERRAS RARAS DE ALTA PUREZA PELA
ESPECTROMETRIA DE MASSA (SETOR MAGNÉTICO) COM
FONTE DE PLASMA INDUZIDA POR ARGÔNIO (HR ICP-MS)
E CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO (HPLC)**

WALTER DOS REIS PEDREIRA FILHO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

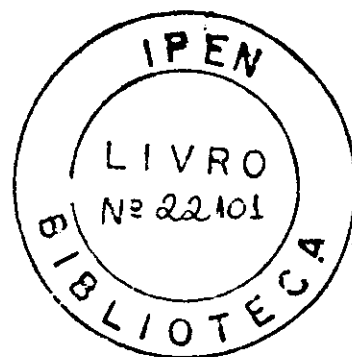
Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

**São Paulo
2000**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM ÓXIDOS DE
TERRAS RARAS DE ALTA PUREZA PELA ESPECTROMETRIA DE
MASSA (SETOR MAGNÉTICO) COM FONTE DE PLASMA INDUZIDA
POR ARGÔNIO (HR ICP-MS) E CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA DE
ALTO DESEMPENHO (HPLC)**

WALTER DOS REIS PEDREIRA FILHO



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau
de Doutor em Ciências da Área de
Tecnologia Nuclear Materiais**

**ORIENTADOR:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

São Paulo

2000

**“DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM ÓXIDOS DE
TERRAS RARAS DE ALTA PUREZA PELA ESPECTROMETRIA DE
MASSA (SETOR MAGNÉTICO) COM FONTE DE PLASMA INDUZIDA
POR ARGÔNIO (HR ICP-MS) E CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA DE
ALTO DESEMPENHO (HPLC)”**

WALTER DOS REIS PEDREIRA FILHO

RESUMO

Os óxidos de terras raras são utilizados em diversos campos do conhecimento científico, cujas aplicações podem ser observadas nas mais diversas áreas da tecnologia moderna, entre as quais estão incluídos: os lasers, os semicondutores, os materiais cerâmicos nobres e as ligas metálicas.

O campo de aplicações dos elementos terras raras é extremamente amplo. As diversas aplicações compreendem importantes setores industriais tais como: vidro, cerâmicas, catalisadores e metalurgia e áreas de pesquisa e tecnologia de ponta. Tais aplicações tem apresentado um crescimento acentuado nos últimos anos. Com o avanço tecnológico surge a necessidade da utilização desses compostos individuais das terras raras e em conjunto. A caracterização química dos óxidos de terras raras de alta pureza tem se constituído um dos desafios da química analítica para a análise quantitativa de metais traços nos óxidos de terras raras com elevado pureza.

Ao longo dos anos várias técnicas analíticas foram utilizadas para a caracterização química dos óxidos de terras raras da alta pureza. Porém, essas técnicas analíticas apresentam limitações quando se necessita caracterizar materiais desse nível de pureza, como no caso dos óxidos de terras raras. Algumas dessas limitações estão associadas às interferências provocadas pela própria matriz ou à utilização de métodos de separação química complexos e demorados.

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivo (ICP-MS) tem-se constituído uma poderosa ferramenta analítica para análise quantitativa de metais traços em diversas matrizes entre as quais estão incluídos os materiais de alta pureza.

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) tem uma unidade de produção e purificação de óxidos de terras raras, com um nível de pureza acima de 99,9%. Nesse trabalho, foram caracterizadas as impurezas de terras raras em amostras de seus óxidos (La_2O_3 ; CeO_2 ; Pr_6O_{11} ; Nd_2O_3 ; Sm_2O_3 ; Gd_2O_3 ; Y_2O_3) produzidos no IPEN e padrão certificado Johnson Matthey Chemical (JMC).

A técnica da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC; SHIMADZU, Modelo LC10Ai) foi utilizada na separação da matriz. A quantificação das impurezas metálicas foi realizada pelo espectrômetro de massa setor magnético de dupla focalização com fonte de plasma induzida por argônio (HR-ICPMS) *Element*, Finnigan MAT.

O presente trabalho tem como objetivo a apresentação de uma nova metodologia analítica na caracterização química de óxidos de terras raras de alta pureza (> 99,9%), através do sistema HPLC/HR ICP-MS, com e sem separação da matriz.

Com base no estudo de recuperação do sinal analítico, por adição de padrões multielementares à matriz, observou-se uma recuperação do sinal analítico numa faixa de 70% e 105 %, para padrões adicionados às amostras após percolação na coluna cromatográfica.

A quantificação das impurezas metálicas para os padrões certificados e amostras, produzidas no IPEN, mostraram-se reprodutíveis. O valor do desvio padrão relativo (%RSD) encontrado para cinco replicatas, foi de aproximadamente 5%. Através da análise dos padrões certificados, verifica-se que o procedimento analítico empregado com separação da matriz está mais adequado, por apresentar valores de concentração livres das interferências espectrais tanto para as amostras como para os padrões certificados.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN HIGH PURE RARE EARTH OXIDE
BY DOBLE FOCUSING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS
SPECTROMETRY (HR ICP-MS) AND HIGH PERFORMANCE LIQUID
CHROMATROGRAPHY (HPLC) TECHNIQUES

WALTER DOS REIS PEDREIRA FILHO

ABSTRACT

Rare earth oxides are used in several technological fields whose applications can be observed in several areas of modern technology. Among which are included: lasers, semiconductrs semi, high purity materials and metallic alloys.

The field of applications of the rare earth elements is quite wide. Several important industrial applications are: ceramics, catalysts and metallurgical as well as research areas and high technology sectors. Such applications have been presenting an accentuated growth in the last years.

Chemical characterization of rare earth oxides of high purity has been constituting one of the major challenges of analytical chemistry. Several analytical techniques were used for chemical characterization of high purity rare earth the oxides. Even so, those techniques present limitations when one needs to characterize materials of a high level of purity, as in the case of rare earth oxides. Some of those limitations are associated, for example, to spectral interference.

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) is a powerful analytical tool for quantitative analysis of metal impurities in high purity materials.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) has an unit of production and purification of rare earth oxides, with above 99,9% level of purity. In this work, the rare earth impurities were characterized in samples (La_2O_3 ; CeO_2 ; Pr_6O_{11} ; Nd_2O_3 ; Sm_2O_3 ; Gd_2O_3 ; Y_2O_3) produced at the IPEN and certified standard materials produced by Johnson Matthey Chemical (JMC).

The technique of high performance liquid chromatography (HPLC) was used in the separation of the impurities. Quantification of metallic impurities was carried out an inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICPMS).

In this work, present a new analytical methodology in the chemical characterization of metallic impurities in rare earth oxides of high purity (> 99,9%) with and without separation of the matrix.

Analyses of standard certified materials and the samples, for metallic impurities were performed. The value of the relative standard deviation (RSD%) found for five replicates, of approximately 5%. Through the analyses of certified standards, was verified that the analytic methodology used in the separation of impurities, using HPLC.

AGRADECIMENTOS

A Jeová Deus pela vida;

À Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior **CAPES**, pela bolsa;

À minha mãe, D. Josefa, por tudo;

À minha esposa Emile principalmente pela paciência e colaboração ao longo desses anos;

Ao Prof. Dr. Cláudio Rodrigues pelo apoio e incentivo;

Aos Prof. Dr. Alcídio Abrão pela ajuda e colaboração;

Ao Dr. Carlos Queiroz pelas amostras propiciando a realização do trabalho;

Aos meus irmãos: Julio Cesar, Valda e Rosane Aline pelo apoio e companheirismo mesmo à distância;

Ao Maurício Kakazu pelo apoio e ajuda durante a realização do trabalho;

Aos colegas do Grupo de Caracterização Isotópica: João, Mônica, Elisa, Lucia, Estevam, Jorge Vaz ; Marcelo Gomes ; Luci; Helena Miho e Marcos Hortellani;

Ao amigo Prof. Vladimir pela boa amizade , apoio e incentivo;

Aos colegas da UNIBAN os Prof.s. Gisélia Lima, Regina Mara e Leonardo;

Aos colegas da UNINOVE os Profs. José Cerdan e Willian, pela compreensão

Às secretárias do ME Elsa e Edna pela boa amizade;

Às secretárias da Superintendência do IPEN Aldenice e Helena pela boa amizade;

Ao sogro e sogra Joaquim e Ondina pela paciência e colaboração;

PREFÁCIO

"Para tudo há um tempo
determinado, sim, há um tempo
para todo assunto debaixo dos
céus"

Eclesiastes 3:1

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
AS TERRAS RARAS	1
A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DAS TERRAS RARAS.....	2
PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS TERRAS RARAS.....	3
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS TERRAS RARAS.....	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
OBJETIVO	17
RELEVÂNCIA.....	18
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
O ICP-MS.....	19
O HPLC.....	34
PARTE EXPERIMENTAL.....	41
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
METODOLOGIA ANALÍTICA.....	47

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
AS FIGURAS DE MÉRITO.....	48
SENSIBILIDADE.....	49
RESOLUÇÃO.....	50
ESTABILIDADE DO SINAL EM CURTO E LONGO PERÍODO.....	54
EFEITO MEMÓRIA.....	56
LIMITE DE DETECÇÃO.....	57
LINEARIDADE.....	61
CURVA DE CALIBRAÇÃO DE MASSA.....	62
ESTUDO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	63
ESTUDOS FUNDAMENTAIS: AS INTERFERÊNCIAS.....	65
O EFEITO MATRIZ.....	71
O ESTUDO DO RECUPERADO.....	73
SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS.....	74

CAPÍTULO 4: A ANÁLISE QUÍMICA DOS ÓXIDOS DE	
TERRAS RARAS.....	78
A SEPARAÇÃO DA MATRIZ.....	79
O ÓXIDO DE LANTÂNIO.....	82
O EFEITO MATRIZ.....	82
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	83
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	88
O ÓXIDO DE CÉRIO.....	92
O EFEITO MATRIZ.....	92
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	93
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	98
O ÓXIDO DE PRASEODÍMIO.....	102
O EFEITO MATRIZ.....	102
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	103
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	108

O ÓXIDO DE NEODÍMIO.....	111
O EFEITO MATRIZ.....	111
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	112
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	117
O ÓXIDO DE SAMÁRIO.....	121
O EFEITO MATRIZ.....	121
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	122
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	127
O ÓXIDO DE EURÓPIO.....	131
O EFEITO MATRIZ.....	131
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	132
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	137
O ÓXIDO DE GADOLÍNIO.....	139
O EFEITO MATRIZ.....	139
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	140
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	145

O ÓXIDO DE ÍTRIO.....	149
O EFEITO MATRIZ.....	149
ESTUDO DE RECUPERAÇÃO POR ADIÇÃO DE PADRÃO.....	150
A ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS METÁLICAS	154
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161
ANEXOS.....	182

AS TERRAS RARAS

Quatorze são os elementos químicos que compõem os chamados "terras raras". O termo, que teve origem no século passado, foi utilizado em larga escala, pois acreditava-se que esses elementos, até então pouco abundantes, eram muito escassos na natureza. Sua maior ocorrência se dá nas formas de óxidos e fosfatos.

Apesar de chamados raros, verifica-se que os elementos lantanídeos são mais freqüentes na natureza que diversos outros elementos explorados economicamente. Entre os elementos terras raras leves

o cério é o mais freqüente, sendo mais abundante na crosta terrestre que o estanho por exemplo, sendo encontrado, principalmente, no minério denominado a monazita numa faixa de 44%-47% na forma de Fosfato de Ce. Ainda na fração leve, verifica-se que o neodímio é mais abundante que o praseodímio e que o cádmio ou mesmo o boro¹. As abundâncias do cério, neodímio e lantânio na crosta terrestre são superiores às de chumbo e cobalto. O lantânio é mais abundante que o cobalto (encontra-se na monazita, entre 22-24% na forma de fosfato). Considerados em conjunto, os lantanídeos são mais abundantes que o cobre e o níquel.

Genericamente pode-se dizer que a fração leve, terras raras cujos os números atômicos são mais baixos que o európio ($57 \leq Z \leq 63$), é naturalmente mais abundante que a fração pesada ($Z \geq 63$). Todos os lantanídeos (La-Lu), ítrio e o escândio, formam cátions trivalentes (R^{+3}). Alguns lantanídeos podem apresentar os estados R^{+2} , R^{+4} , mas esses íons não são tão estáveis, quanto os cátions trivalentes (R^{+3}).

A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os elementos terras raras são constituintes de diversos minerais de rochas ígneas, xisto e silicatos. Entretanto, as duas maiores fontes de produção comercial são monazita (que é um fosfato) e a bastnazita (que é um fluorocarbonato) . As reservas mundiais de elementos terras raras são abundantes e certamente irão durar além do próximo século.

A produção mundial de terras raras é dominada pela produção de bastnazita pela empresa “Mountain Bass”, localizada na Califórnia (USA) e pela “Baotou”, na China. A maior parte dessas reservas (aproximadamente cerca de 50%) se encontra na China (aproximadamente 43.000 toneladas), seguido dos Estados Unidos da América, Austrália e Índia. A produção anual de óxidos de terras raras é da ordem de 250.000 toneladas. A China é rica em recursos de terras raras, tornando-se um dos maiores produtores mundiais. Apesar de não apresentar as maiores reservas, os Estados Unidos são dos principais processadores e produtores de terras raras, além de maiores exportadores e consumidores.

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro DNPM, Brasília, 1998, o Brasil detém a quinta maior reserva mundial de terras raras. Os principais minerais que podem ser considerados para a exploração industrial são a monazita $[Ce,LaTh(PO_4)]$, a bastnazita $(CeFCO_3)$ e a xenotima YPO_4 . Ainda de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)², em sua Divisão de Economia Mineral (DIDEM), estima-se que a produção de monazita (minério rico em terras raras), no Brasil, em 1997 foi de 460 mil toneladas e em 1998 foi de 997 toneladas .

PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS TERRAS RARAS

Conforme as aplicações, dependendo das propriedades individuais desejadas ou em grupo, os elementos terras raras são requeridos em vários graus de pureza. Com o avanço tecnológico surge a necessidade da utilização desses compostos individuais e em conjunto³. Cada vez mais as aplicações tendem a se diversificar e, com isso, as exigências quanto as especificações da matéria-prima, que dependem da finalidade a que se destinam, tendem a um maior rigor^{4, 5}.

O campo de aplicações dos elementos terras raras é amplo compreendendo importantes setores industriais tais como: vidro, cerâmicas, catalisadores e metalurgia assim como certas áreas de pesquisa e tecnologia de ponta. Tais aplicações tem apresentado uma demanda acentuada nos últimos anos.

Entre os principais campos de aplicação dos elementos terras raras, pode-se enfatizar: a química dos compostos de coordenação⁶; as ligas metálicas⁷; veneno queimável para os elementos combustíveis BWR e PWR⁸ e as diversas formas de catálise⁹.

Na Tabela 1 são apresentadas as informações relativas a utilização das terras raras em conjunto¹⁰

Tabela 1 : Utilização das terras raras em conjunto

Catalisadores para petróleo : catalisador zeólito: aumentando a eficiência catalítica de um fator 3

Polimentos de vidro : lentes, vidros planos, tubo TV, transistores wafers

Aço e ferro dúctil

Decoração de vidros¹¹ e aditivos em vidros

Arcos voltaicos de carbono

Outras utilizações : cerâmicas, metalurgia, pedras de isqueiros, química, eletrônica

Na Tabela 2 são apresentadas as informações relativo ao uso das terras raras individuais levando-se conta a pureza ¹⁰

Tabela 2: Aplicações das terras raras individuais

Fósforos: TV (Eu e Y); Dispositivos ópticos, Raio-X; Laser(s) (Nd > 99,9%)

Uso Nuclear: barras de controle (Eu e Dy > 90%);

Segurança em reatores (Sm e Gd > 90%);

Superligas: Altas temperaturas, resistência à corrosão(La, Ce ,Y > 99,9%);

Eletrônica: Garnets (Y-Al > 99,9%).

O elemento lantânio puro tem poucas aplicações e quase sempre limitadas à investigação científica. A metalurgia é um dos poucos campos comerciais onde o metal encontra aplicação. De um modo geral, a adição de uma pequena quantidade de lantânio ao aço melhora a sua maleabilidade, resistência ao impacto e ductibilidade. A adição de 0,2 a 5% de lantânio ao molibdênio fundido diminui a dureza deste metal e sua sensibilidade às variações de temperatura.

Comercialmente, o óxido de cério é um dos mais importantes compostos dos elementos terras raras. O óxido de cério é utilizado no polimento óptico de alta precisão, sendo mesmo superior ao óxido de ferro tradicionalmente usado neste processo. Devido ao seu poder oxidante, o cério é utilizado em vidro que tenha de ser exposto à radiação alfa , gama, ou X, ou ainda a fluxos de elétrons, para evitar a sua descoloração por formação de radicais divalentes. É usado na produção de tubos de televisão a cores, onde o fluxo de elétrons poderia destruir a qualidade da cor da imagem.

O dióxido de cério é também utilizado para tornar opacos vidros fotocromicos, em revestimentos cerâmicos, em óxidos refratários, em fósforos cátodos, condensadores e semicondutores, e ainda como catalisador. Devido à sua baixa seção eficaz nuclear, o dióxido de cério é usado como diluente em óxidos de urânio, plutônio e tório. A mistura de óxido de cério dopado com outras terras raras é utilizada como catalisador no processo de "cracking" do petróleo, em materiais de polimento, como agentes impermeabilizantes e ainda como fungicidas na indústria têxtil.

Juntamente com outras terras raras, o praseodímio é usado como catalisador, apresentando uma ampla variedade de aplicações metalúrgicas tais como: fósforos, lasers, masers, no fabrico de vidro (quer como constituinte quer como agente abrasivo no polimento), e ainda em materiais eletrônicos e termoelétricos. Não existem, até o momento, aplicações comerciais extensivas do praseodímio ou dos seus sais.

O neodímio quando utilizado com outros elementos terras raras encontra como uma de suas principais aplicações as matrizes de lasers¹². Os lasers são largamente utilizados em diversas áreas do conhecimento¹³, como por exemplo na odontologia¹⁴, na indústria^{15,16}; na medicina^{17,18} contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias.

O Brasil é um dos cinco países no mundo, e o único do hemisfério sul, a realizar o processo de crescimento de cristais a partir da matriz de fluoreto de ítrio, que permite a incorporação de íons de neodímio, de hólmio, érbio, entre outros elementos da família das terras raras. No caso dos lasers, a quantificação das impurezas metálicas nos óxidos de terras raras, dependendo da aplicação do laser, é de fundamental importância para se avaliar as suas propriedades óticas. Por exemplo, RANIERI¹⁹ e colaboradores avaliaram a influência dos metais de transição, na forma de hidróxido, no crescimento do cristal à base de ítrio (LiYF_4) dopado com hólmio, érbio e túlio. Os elementos de transição, na forma de hidróxido, tais como ferro, titânio, manganês e

niquel, interferem no cristal laser pois esses metais absorvem luz no mesmo comprimento de onda de emissão do cristal.

Trabalhos recentes²⁰ destacaram a importância da utilização do elemento gadolínio (Gd), com alta pureza, nos equipamentos de ressonância magnética nuclear (RMN) na identificação e quantificação de infarto agudo do miocárdio (IAM) com elevada eficiência.

Os setores mais importantes de uso dos elementos terras raras continuam a manufatura de aços, catálise de destilação de petróleo e o polimento de vidros. Esses setores de mercado podem apresentar uma demanda crescente pela utilização dos elementos terras raras, substituindo por outros elementos, cuja demanda tende a diminuir onde estão incluídos os ímãs, catalisadores para automóveis (controle da poluição por emissão de gases) e os supercondutores.

Para essas aplicações tem-se a necessidade de obtenção de frações individuais de terras raras com alta pureza (> 99%), sendo que em alguns casos, para uso em tecnologia de ponta, exigem-se materiais, terras raras, com altíssima pureza (> 99,99%).

Estudos de fracionamento de terras raras, baseados nos processos de extração com solventes²¹ e troca iônica²² vêm sendo desenvolvidos no IPEN há muitos anos.

A partir de 1982 foram produzidas, em escala laboratorial, as primeiras quantidades individuais de óxidos de terras raras. Com o desenvolvimento dos estudos, até 1991 foram obtidas pequenas quantidades de material de alta pureza tais como: La_2O_3 ($\approx 99,9\%$); CeO_2 ($\approx 99,9\%$); Pr_6O_{11} ($\approx 99,9\%$); Nd_2O_3 ($\approx 99,9\%$); Sm_2O_3 ($\approx 99\%$); Gd_2O_3 ($\approx 99,5\%$); Y_2O_3 ($\approx 99,9\%$)^{23,24}. O material produzido²⁵ no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) tem sido utilizado como matéria prima por diversos grupos de pesquisa tanto na Instituição como em outros Centros de Pesquisas e Universidades, visando estudos tais como: o desenvolvimento de catalisadores a base

de Ce e La, metais puros (Ce, Nd, Gd) e suas ligas, cristais lasers a base de Nd, materiais cerâmicos super condutores e ímãs permanentes^{26,27,28}.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

A análise química dos elementos terras raras em diversas matrizes tem-se constituído num dos grandes desafios da química analítica para a análise de metais traços. Devido à similaridade em sua estrutura cristalina, os elementos das terras raras apresentam características químicas semelhantes sendo de difícil separação individual e, conseqüentemente, sua caracterização química²⁹.

Os elementos do grupo das terras raras apresentam uma grande semelhança no comportamento químico. Esse fenômeno pode ser explicado nas estruturas eletrônicas envolvendo os elétrons internos 4f, enquanto são os elétrons externos, s e p (e algumas vezes d) os que participam das ligações químicas com outros átomos. Com o aumento da carga do núcleo, através da série dos lantanídeos, há uma contração dos vários subníveis, especialmente os subníveis 5s e 5p. Isso leva a um decréscimo do raio iônico das terras raras com número atômico crescente, num efeito conhecido como a contração lantanídica.

Em recente levantamento bibliográfico, podem identificar, basicamente, três áreas de interesse para análise química dos elementos terras raras: os materiais geológicos (rochas, materiais certificados de referência); os materiais nucleares e os materiais de alta pureza (óxidos de terras raras).

Para a separação química dos elementos terras raras, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura refere-se aos materiais geológicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

VERMA³⁰ quantificou 13 terras raras (La-Lu), em amostras geológicas de referência, com separação de frações das terras raras por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), e quantificação através do espectrômetro de massa termoiônico. Os resultados obtidos, pelos autores, quando comparados com outros valores da literatura, apresentam uma discrepância entre 10-20%. Nota-se porém que em algumas amostras os valores encontrados para La e Ce ficaram distantes dos valores de referência (30-40%). O que demonstra a dificuldade de se determinar terras raras leves em materiais geológicos, numa faixa de concentração abaixo de partes por bilhão (ppb).

MORAES³¹ e SHIHOMATSU determinaram elementos terras raras em materiais geológicos de referência, por meio da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) utilizando uma coluna cromatográfica C₁₈ (ODS de 15cm de comprimento e 0,4mm de diâmetro interno) tendo como eluente o ácido α hidroxisobutilico (α -HIBA), num gradiente de concentração, linear, de 0,5Mol l⁻¹ à 4 Mol l⁻¹. Nesse trabalho, os elementos ítrio e disprósio não foram separados e conseqüentemente não foram quantificados. A metodologia foi testada apenas para materiais de referência.

MORAES³² e SHIHOMATSU desenvolveram uma metodologia para a determinação de elementos terras raras em monazita por meio da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), através da cromatografia de fase reversa, utilizando o lauril sulfato de sódio como modificador de fase, tendo como eluente o ácido α hidroxisobutil (α -HIBA). Os resultados obtidos estiveram na faixa de partes por bilhão (ppb), porém nem todos os elementos terras raras foram quantificados (ítrio, hólmio e disprósio).

RUCANDIO³³ determinou terras raras (La-Lu) em materiais geológicos de referência pela espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Nesse trabalho a autora utilizou uma coluna de troca iônica para separar a matriz dos elementos a se analisar. Os limites de detecção encontrados para os elementos terras raras estavam na faixa de partes por bilhão (ppb). Os níveis de recuperação do sinal analítico estavam na faixa de 40-70% para os elementos terras raras. Os resultados encontrados, em relação aos valores certificados, para os elementos terras raras, tiveram uma discrepância de 3-10%.

Nos últimos anos, a técnica da espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) tem-se apresentado como uma excelente alternativa para determinação de elementos traços em matrizes complexas. Algumas das suas limitações estão associadas ao efeito da matriz e a interferências espectrais (isobáricas, íons poliatômicos).

Os problemas relacionados às interferências espectrais, têm sua origem na formação espécies secundárias geradas no plasma tais como: íons óxidos, hidróxidos, hidretos, cloretos, íons de dupla carga etc. das respectivas matrizes sobre as formas iônicas das terras raras (impurezas) medidas.

LONGERICH e colaboradores³⁴ estudaram o efeito das condições de operação do ICP-MS na determinação das 14 terras raras (La ao Lu e Y) em vários tipos de materiais geológicos de referência. Nesse trabalho foram estudados vários parâmetros tais como a vazão do gás nebulizador, variação da sensibilidade e intensidade, a intensidade da razão de óxido para o elemento iônico, a formação de íons dupla carga de elementos terras raras. O limite de detecção variou de $0,05\text{ng.g}^{-1}$ a $0,3\text{ng.g}^{-1}$. O efeito de matriz foi um dos problemas encontrados pelos autores.

JARVIS E BELTON³⁵ utilizando um ICP-MS quadrupolo determinaram do La ao Lu e Y, em materiais geológicos com limites de detecção entre (0,01 - 0,20 ng.mL⁻¹). Nesse estudo foram feitas comparações com outras técnicas analíticas tais como: fluorescência de Raio-X, análise por ativação de nêutrons e emissão atômica induzida por plasma (ICP-AES). Os autores concluíram que tais técnicas, quando comparadas com a espectrometria de massa com fonte de plasma induzida, podem ser demoradas com limites de detecção acima de partes por bilhão para análise dos elementos terras raras.

JARVIS E JARVIS³⁶ determinaram elementos terras raras (La-Lu) em amostras geológicas certificadas por ICP-MS, comparando com outras técnicas analíticas (INAA, ICP-AES, XFR). Nesse trabalho, os valores encontrados para precisão variaram em torno de 5%. Os limites de detecção para os elementos terras raras em estudo estão entre 0,08-0,2 ng.mL⁻¹. Comparando-se esses valores com os encontrados pelas outras técnicas analíticas constata-se que, para o ICP-MS, os limites de detecção são de 10-100 vezes mais baixos. Um problema comum, encontrado pelos autores foram as interferências associadas à matriz.

SEUBERT³⁷ destacou a importância do acoplamento do cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) com o espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido por argônio (ICP-MS), na análise de impurezas metálicas em materiais geológicos de referência de alta pureza. Tal acoplamento visa principalmente a eliminação da matriz majoritária na supressão do sinal analítico dos elementos minoritários presentes na matriz.

Recentemente, o acoplamento entre o cromatógrafo líquido e o espectrômetro de massa com fonte de plasma (HPLC-ICP/MS) tem sido muito utilizado para a caracterização de materiais radioativos incluindo os terras raras.

ALONSO e colaboradores³⁸ determinaram impurezas de terras raras e outros produtos de fissão (^{135}Cs e ^{135}Ba) em amostras de combustíveis nucleares irradiados. O cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC), foi utilizado na separação da matriz. Os eluentes utilizados foram : ácido oxálico ($0, \text{mol l}^{-1}$), para a separação dos elementos terras raras e ácido nítrico (1mol l^{-1}) para a separação dos actinídios céscio e bário. Nesse trabalho foi utilizada uma coluna de troca iônica dionex de 10cm, modelo CG+CS3. Na quantificação das impurezas de terras raras foi utilizado o espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido por argônio (ICP-MS). O tempo de saída dos elementos terras raras foi superior à 42 min. Os autores, mediram em conjunto, apenas os elementos La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd e Eu, em termos de terras raras numa faixa de concentração de 0,14 à 240 ng g⁻¹. Como os níveis de concentração medidos estão muito baixos, as espécies interferentes formadas contribuíram muito pouco nos isótopos medidos.

KERL e colaboradores³⁹ determinaram terras raras, tório e urânio em amostras de tântalo irradiado através do acoplamento do HPLC com o ICP-MS. Nesse trabalho foram apresentados valores relacionados apenas aos elementos terras raras, urânio e tório. Os autores utilizaram uma coluna de troca iônica, o que retarda o tempo de separação para mais que 40 min entre o lutécio e lantânio, tornando a eluição dos elementos terras raras demorada.

PIRES⁴⁰ fez a aplicação da técnica da cromatografia por troca iônica para determinação de terras raras em materiais de interesse nuclear. A técnica utilizada apresentou resultados para os limites de detecção numa faixa de 5 –200 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os resultados obtidos experimentalmente, quando comparados com outras técnicas analíticas mais sensíveis como, por exemplo, a espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS), apresentam baixa sensibilidade, limites de detecção na faixa de partes por milhão (ppm).

Atualmente, algumas metodologias analíticas estão sendo empregadas para se determinar impurezas de terras raras em óxidos de terras raras de alta pureza. Entretanto, existem lacunas analíticas no sentido de se caracterizar todas as terras raras, com pureza acima de 99,99%. Por esse motivo, são utilizadas várias técnicas analíticas em associação para a resolução de problemas comuns (limites de detecção, interferências espectrais, efeitos matriciais etc.) e de situações especiais, na determinação da pureza das terras raras.⁴¹

MARX e colaboradores⁴² quantificaram terras raras, por fluorescência de Raios-X em óxidos de terras raras (Er, Yb, Lu, Dy). Os autores obtiveram uma precisão de, aproximadamente, 10,5%. Os autores encontraram dificuldades em quantificar os terras raras leves (Ce, La, Pr) devido às interferências químicas existentes entre os mesmos.

DASKALOVA e colaboradores⁴³ determinaram impurezas de terras raras (La-Lu), escândio e ítrio numa matriz de óxido de európio por ICP-AES. Os autores encontraram uma série de dificuldades principalmente àquelas associadas às interferências espectrais provocadas pela sobreposição das linhas de emissão entre os elementos terras raras. Nesse trabalho, os autores separam a matriz, Eu_2O_3 , utilizando uma coluna de sílica gel e ácido clorídrico como eluente. A separação ocorreu em três frações. Na primeira fração estavam as impurezas La, Ce, Pr, Nd e Sm; na segunda fração estava o Eu (a matriz európio) e na terceira fração estavam as impurezas Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Lu. Os autores reconhecem que esse procedimento é demorado e não muito aplicado para análise de escândio e ítrio como impurezas.

Os autores minimizaram os problemas relacionados às interferências espectrais da seguinte forma: Utilizando uma coluna de troca iônica separaram a matriz, európio, dos micro-constituintes interferentes que, por sua vez, puderam ser analisados. Pré-concentrando através da evaporação da solução contendo a matriz desejada. Utilizando métodos estatísticos multivariados (MCA), puderam atenuar algumas interferências

isobáricas e, deste modo, obtiveram resultados para limites de detecção em partes por bilhão (ppb)⁴⁴.

FEY⁴⁵ e LIESER determinaram traços de impurezas de terras raras e outros elementos metálicos (Fe, Mg, Al, Si, Ca, Cu, Mn, Ba, U, Th, Zr, Be, V, Cr, Ti). Sem uma separação química prévia, analisaram óxidos de ítrio e neodímio utilizando diversas técnicas analíticas tais como: fluorescência de raio-x (XRF); emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES); análise por ativação com nêutrons (NAA); absorção atômica em forno de grafita (FAAS); espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e luminescência. Numa avaliação, os autores constataram as seguintes limitações:

- A fluorescência de raio-x apresenta problemas relacionados à supressão de sinal pelo efeito da matriz, onde na presença de todos os elementos terras raras, é necessário a separação dos mesmos a fim de que se possa detectá-los.
- A técnica de emissão atômica induzida por plasma apresentou, para os elementos terras raras principalmente Ce, Nd, e Pr, uma sobreposição das linhas de emissão atômica, dificultando a detecção em níveis abaixo de 0,1ppm.
- A técnica de análise por ativação com nêutrons embora apresentasse baixos níveis de detecção (< 0,1ppm), é relativamente cara, por necessitar de um reator nuclear, não conveniente para análise de rotina.
- A técnica da absorção atômica com forno de grafita é adequada para a determinação de outras impurezas metálicas que não os elementos terras raras, pois na determinação das impurezas terras raras, numa matriz terra rara, ocorre a formação de carbetos de terras raras no tubo de grafite.
- Os métodos luminescentes têm encontrado grandes aplicações para as terras raras. Estes métodos apresentam baixa interferência química ou processos de ionização, com limites de detecção entre 2 - 20 ng.mL⁻¹ para o elemento cério, em compostos de La, Gd, Lu e Y. Porém, o método não é aplicado para as demais terras raras.
- A espectrometria de massa com fonte de plasma apresenta com vantagens: a fácil quantificação dos elementos analisados, rapidez em suas determinações, além de baixos limites de detecção. Foram encontrados alguns problemas relacionados às

interferências espectrais e efeitos de matriz que apresentava altos teores de salinidade. O efeito memória foi atenuado por lavagem com solução de ácido nítrico 5% (v/v).

VAUGHAN E HORLICK⁴⁶ utilizaram a técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma (QICP-MS) com resolução fixa (quadrupolo) para análise de terras raras em óxido de cério e samário. Nesse trabalho, os autores fizeram uso de métodos matemáticos tais como a eliminação de Gauss de modo a atenuar problemas de ordem espectrais relacionados à formação de óxidos e hidróxidos interferentes em amostras de CeO_2 e Sm_2O_3 . Este método relaciona um íon de massa n (X_n), com as razões isotópicas de massa x e y de um elemento X (onde $X_n = M(x)O/M(y)$), a se determinar. As impurezas determinadas foram Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Er e Yb. Esse método foi aplicado apenas para as sete terras raras acima citadas e é utilizado apenas para altas concentrações de interferentes ($>10\mu\text{g.mL}^{-1}$).

KAWABATA e colaboradores⁴⁷ usaram a técnica do ICP-MS acoplada a um cromatógrafo de íons para analisar Gd_2O_3 e La_2O_3 , determinando impurezas de terras raras. Utilizando ácido láctico como eluente, obtiveram separação para a maioria das 14 terras raras exceto para o Gd, Eu e Sm. Para o sistema convencional (ICP-MS), os autores encontraram dificuldades na detecção de traços de Yb, Lu e Tm, em altas concentrações de Gd_2O_3 . Constataram também interferências isobáricas nas amostras de Gd_2O_3 . Outro exemplo de interferência espectral é a análise de traços de Ce na matriz La. O hidreto de La, ($^{139}\text{LaH}^+$), interfere com $^{140}\text{Ce}^+$, isótopo mais abundante do Cério, sendo que o ^{142}Ce sofre uma interferência isobárica do ^{142}Nd .

TAKAKU⁴⁸ e colaboradores utilizaram um HR ICP-MS para determinar impurezas de terras raras (La - Lu) em óxidos de ítrio e gadolínio de alta pureza (99,99%). As interferências de formação de óxidos e hidróxidos do óxido de Gadolínio não foram resolvidas, pois eram necessárias resoluções acima de 8000. Nesse trabalho foram analisadas apenas os óxidos de ítrio e óxido de gadolínio, que apresentam poucos problemas relacionados às interferências espectrais nos demais óxidos de terras raras. Nesse caso, para a maioria dos isótopos de terras raras, essas interferências estão

situadas em regiões de massa entre 170 e 176 (unidade de massa atômica). Baixos limites de detecção foram encontrados (0,05 - 3ng.L⁻¹).

CAO⁴⁹ e colaboradores utilizaram o 2-hidrogeno etil hexil, 2 etil hexil fosfato (EHEHP) como agente extrator das impurezas de terras raras em óxido de gadolínio de alta pureza. Mesmo tendo obtido baixos valores para o limite de detecção, 0,02 à 0,05 ng.mL⁻¹, esse metodologia apresenta deficiências relacionadas ao do extrator, que apresenta um grau de pureza superior aos limites detectados, elevando-se, desse modo, o nível do branco.

PONDAY⁵⁰ e colaboradores analisaram terras raras, U e Th em amostras de óxido de escândio de alta pureza pela espectrometria de massa com fonte de plasma após extração da matriz com ácido 2,2 etil hexil ortofosfórico. A utilização de solventes orgânicos como agentes extratores causa problemas de elevação do sinal de fundo (drift) na quantificação dos elementos metálicos. Nesse trabalho os valores dos limites de detecção apresentados estão na faixa de 0,002 à 1,2mg.L⁻¹, que de fato, estão elevados para o nível de detecção do ICP-MS.

LI e colaboradores⁵¹ determinaram elementos traços, em óxido de cério, por ICP-MS, após a extração do componente majoritário com o solvente 2,2 etil-hexil hidrogênio fosfato (EHEHP), na eliminação da matriz. O objetivo da extração foi a remoção da matriz, óxido de cério (CeO₂), na atenuação das interferências causadas pelos íons poliatômicos. Nesse procedimento foram introduzidos alguns reagentes (KMnO₄, NaOH) além do extrator cuja pureza, não citada pelo autor, deverá elevar os níveis do branco. Foram avaliados níveis de recuperação do sinal analítico com e sem a separação da matriz, apresentando valores entre 60% e 80%. Nesse trabalho foram medidas as concentrações dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb e Lu.

STIJFHOORN e colaboradores⁵² determinaram impurezas por espectrometria de massa com fonte de termoionização, de terras raras em óxidos de neodímio, gadolínio e disprosio após separação através da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). Os autores compararam os resultados das impurezas de terras raras por HPLC, espectrometria de massa por termoionização (TIMS), e o acoplamento da cromatografia líquida de alto desempenho com a espectrometria de massa (HPLC/MS) e constataram que através da utilização do sistema HPLC/TIMS puderam obter valores para os limites de detecção entre mais baixos ($0,1-0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) quando comparado aos sistemas únicos, sem a separação da matriz, que apresentam limites numa faixa de $2-3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

KUBAN⁵³ e colaboradores analisaram alguns elementos terras raras (Eu, Yb, Ho e Y) em amostras de óxidos de ítrio, lantânio e lutécio pela espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Nesse trabalho os autores separaram da matriz os elementos minoritários através de colunas de troca iônica utilizando como eluente o α -HIBA. Os autores não puderam determinar todos (La-Lu) os elementos terras raras, devido a problemas de interferências espectrais associados à técnica de emissão de chama.

BEARY⁵⁴ e PAULSEN realizaram análise semiquantitativa para alguns elementos metálicos (Fe, Mn Zn, Cu, Ga) e neodímio em amostras de óxidos de lantânio pela espectrometria de massa com fonte de plasma induzida por argônio (ICP-MS). Nesse trabalho os autores separaram da matriz os elementos minoritários utilizando o complexante α -HIBA. As frações foram separadas e analisadas no ICP-MS utilizando a técnica da diluição isotópica. Os limites de detecção encontrados para os elementos metálicos encontravam-se numa faixa de partes por bilhão (ppb).

Portanto, os trabalhos apresentados anteriormente apresentam algumas limitações quer em termos de limites de detecção, interferências espectrais, efeitos

associados à matriz, baixa sensibilidade, bem como utilizam procedimentos de separação química complexos e demorados.

O OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a apresentação de um novo procedimento analítico, que permita a análise das impurezas metálicas em amostras de óxidos de terras raras de alta pureza (>99,9%), utilizando o acoplamento das técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), na separação da matriz com a espectrometria de massa de dupla focalização (setor magnético) com fonte de plasma induzida por argônio (HR ICP-MS).

A metodologia proposta associa a capacidade excepcional de análise multielementar da técnica de espectrometria de massa de dupla focalização (setor magnético) com fonte de plasma induzido por argônio (HR ICP-MS), aliado à seletividade e eficiência de separação da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), suprimindo algumas interferências (efeito de matriz, interferências isobáricas e espectrais).

Foram realizados os estudos das principais figuras de mérito do espectrômetro de massa de dupla focalização (setor magnético) com fonte de plasma induzido por argônio (HR - ICP-MS). Realizaram-se também alguns estudos fundamentais relacionados com formação de interferências espectrais e não espectrais.

Foram analisadas amostras de padrões certificados de óxidos de terras raras (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, európio e ítrio) da Johnson Matthey Chemical (JMC) assim como amostras de óxidos de terras raras de alta pureza produzidos pelo Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A RELEVÂNCIA

A cada dia aumenta a necessidade da utilização dos óxidos de terras raras de alta pureza principalmente nas áreas de alta tecnologia. O aumento do valor agregado destes materiais tem como consequência a necessidade de procedimentos de caracterização química que comprovem seu alto grau de pureza.

Conforme demonstrado através de recente levantamento bibliográfico, existem poucas informações disponíveis na literatura que focalizam a análise de elementos minoritários nos óxidos de terras raras. Estes trabalhos, em sua maioria, ou utilizam diversas técnicas analíticas ou procedimentos de separação química complexos e demorados, principalmente no que diz respeito aos elementos minoritários, ainda assim com limitações.

Portanto, este trabalho consiste em trazer uma contribuição à química analítica das terras raras utilizando uma nova metodologia analítica para a sua caracterização química de forma rápida, precisa e eficiente.

A partir deste trabalho será possível ao IPEN, um dos únicos Institutos de Pesquisa desse país que produz e purifica óxidos de terras raras de alta pureza certificar, de forma inequívoca, o elevado grau de pureza desses materiais que ali são produzidos.

ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA DE INDUZIDA POR ARGÔNIO (ICP-MS)

A espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) teve seu início no começo dos anos 70 com a procura de um técnica complementar à emissão atômica com fonte de plasma (ICP-AES)⁵⁵ para análise multielementar de elementos constituintes em amostras geológicas.

Na ocasião apresentavam-se como alternativas a análise por ativação neutrônica (NAA) e a espectrometria de massa com fonte de centelha (SSMS). Porém, essas técnicas apresentam desvantagens difíceis de serem superadas.

A análise por ativação neutrônica é uma técnica cara, demorada e requer instalações especiais, incluindo um reator nuclear. Para alguns elementos, a técnica apresenta limitações de sensibilidade, efeito de matriz e tempo de análise.

A espectrometria de massa com fonte de centelha embora ofereça uma sensibilidade de 1 ppm para a maioria dos elementos em amostras sólidas requer procedimentos de preparo de amostras demorados. A técnica apresenta precisão de aproximadamente 15%.

A nova técnica teria que apresentar baixos limites de detecção, sem as interferências associadas aos espectros de emissão para elementos com propriedades químicas semelhantes, principalmente, para materiais geológicos.

Um dos pioneiros a demonstrar experimentalmente a possibilidade de se extrair íons de um plasma a altas temperaturas operando à pressão atmosférica foi ALAN GRAY⁵⁶, utilizando um pequeno plasma de arco capilar alimentado com fonte DC (DCP-ICP).

Os autores sugeriram acoplar um espectrômetro de massa, que permite a combinação de espectros de simples resolução adequada a baixos limites de detecção, com uma fonte de faísca (SSMS), utilizando uma faísca de raiofrequência (RF) no vácuo, e um sistema analisador de massa Mattauch-Herzog.

Durante a década de 70, houve vários desenvolvimentos nos espectrômetros de massa, onde foram utilizados todos os parâmetros de aprimoramentos de formação de íons, detecção de íons, etc., que resultou num potencial de plasma chegando a limites de detecção muito baixos^{57, 58}.

No começo dos anos 80 iniciou-se a comercialização dos primeiros espectrômetros de massa com fonte de plasma induzido.

Nos últimos anos a técnica da espectrometria de massa com fonte de plasma tem sido considerada como uma poderosa ferramenta para análise multielementar de metais na faixa de traços e sub-traços em diversas matrizes: ambiental, biológica, geológica, materiais de alta pureza e nuclear. A técnica se baseia na medida da relação massa/carga (m/z).

A diferença básica entre a espectrometria de massa convencional e a espectrometria de massa com fonte de plasma é que neste último os íons são gerados em um plasma de argônio sustentado por um gerador de rádio frequência, onde os íons são gerados à pressão atmosférica. Esse sistema de ionização é denominado ICP (*inductively coupled plasma*), ou fonte de plasma induzido, e pode ser acoplada tanto a um espectrômetro de massa, quanto a um espectrômetro de emissão atômica (ICP-AES)⁵⁹.

A espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) apresenta três vantagens: baixos limites de detecção, facilidade na identificação dos espectros e capacidade de determinação da razão isotópica dos elementos. A principal dificuldade apresentada por esta técnica são as interferências espectrais, principalmente a formação de íons poliatômicos e de óxidos refratários.

Um Espectrômetro de Massa é composto basicamente de cinco partes: sistema de introdução da amostra; fonte de ionização; sistema analisador; analisador de massa e sistema de detecção.

Na figura a seguir apresenta-se o espectrômetro de massa básico.

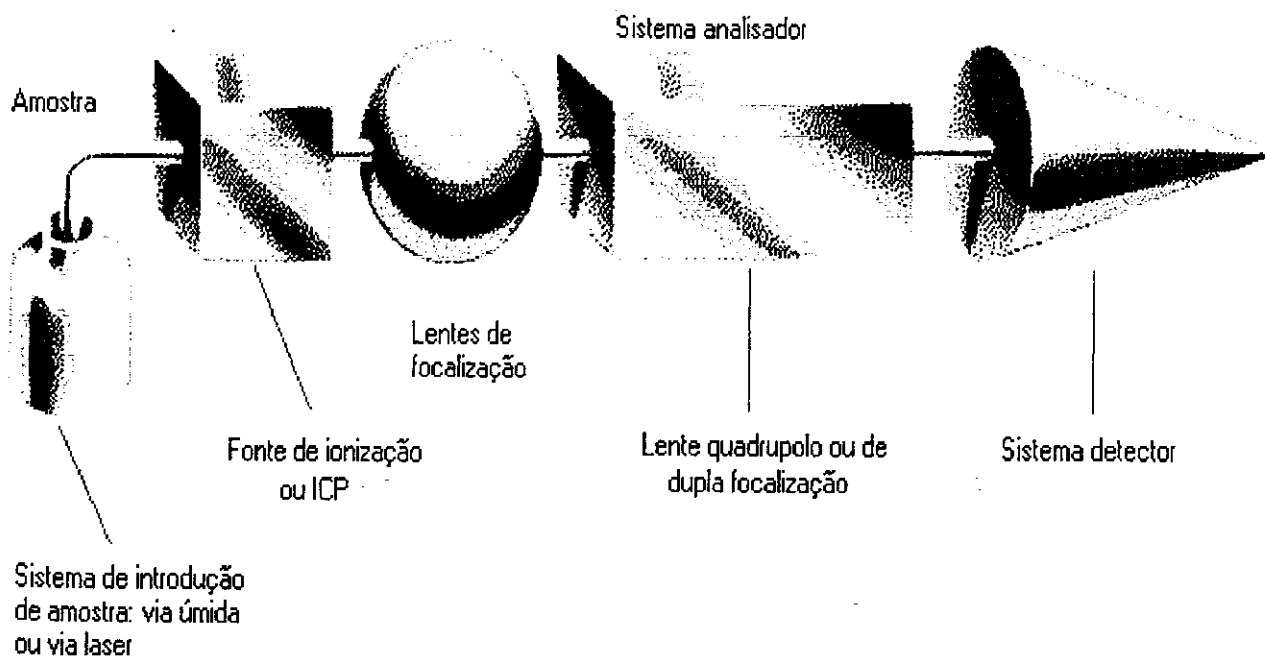


Fig. 1 : Espectrômetro de massa básico

Existem atualmente dois tipos de espectrômetros de massa com fonte de plasma: O espectrômetro de massa com resolução fixa ou quadrupolo, que apresenta resolução típica de 300 ($m/\Delta m$) com discriminação de massa de cerca de 0,7uma.

Na figura a seguir é apresentado o esquema de espectrômetro de massa com fonte de plasma com sistema analisador quadrupolar.

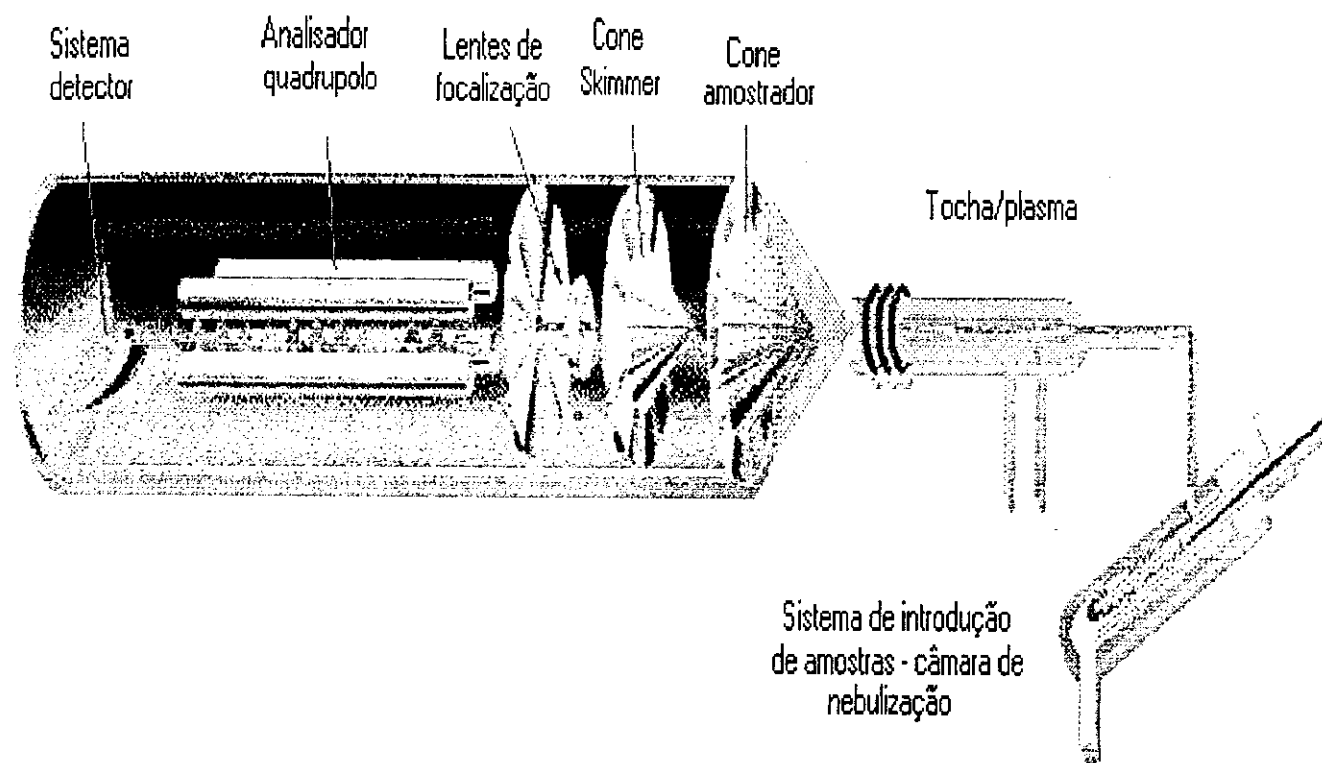


Figura 2: Espectrômetro de massa com resolução fixa ou quadrupolo.

Apesar de seu alto desempenho e do desenvolvimento de diferentes metodologias de abertura, pré-concentração e introdução de amostras, problemas associados a interferências espectrais, associados ao analisador do tipo quadrupolo, dificultam alguns procedimentos analíticos. O analisador quadrupolo apesar de extremamente rápido e seletivo apresenta resolução fixa ($\cong 300$), permitindo discriminação isotópica de cerca de uma (0,7uma) unidade de massa.

Sistema de Introdução de Amostras

Na espectrometria de massa com fonte de plasma o sistema de introdução de amostras desempenha um papel fundamental na produção das espécies iônicas e interferentes. Para análises via úmida utiliza-se basicamente uma bomba peristáltica: a amostra em solução é bombeada até o nebulizador onde é transformado em uma fina névoa, e introduzido no plasma, onde é ionizada. No entanto, uma variedade de aparatos têm sido desenvolvida com o intuito de se otimizar o sinal do analito, minimizando a formação de interferentes.

As amostras podem ser introduzidas nos estados líquido ou gasoso. As análises via úmida ou via líquida são as mais utilizadas, apresentando algumas vantagens, tais como homogeneidade da amostra, fácil manipulação e disponibilidade de soluções padrão para obtenção das curvas de calibração.

O sistema de introdução de amostras convencional é formado por uma bomba peristáltica, o nebulizador (Meinhard) e a câmara de nebulização. Podem ser utilizados também outros tipos de nebulizadores, que usam um menor fluxo de soluções, como o nebulizador ultra-sônico ou o microconcêntrico⁶⁰.

O nebulizador Meinhard é formado por dois tubos concêntricos de quartzo, como representado na figura 3. Pelo capilar (tubo central) passa a solução da amostra bombeada; pelo tubo externo passa o gás de arraste da amostra (argônio) em grande velocidade (fluxo aproximado de 1 mL min^{-1}). Ao se encontrarem na saída do nebulizador, a solução é transformada em um aerossol, com partículas de até $100 \mu\text{m}$ de diâmetro. No entanto, para que o grau de ionização seja alto, as gotículas devem ter um diâmetro menor que $10 \mu\text{m}$. Ao passarem pela câmara de nebulização que possui um sistema de refrigeração externa, as gotículas maiores irão se condensar nas paredes,

garantindo que só as menores alcançarão a tocha. Isto implica que apenas 1% da solução nebulizada alcançará o plasma.

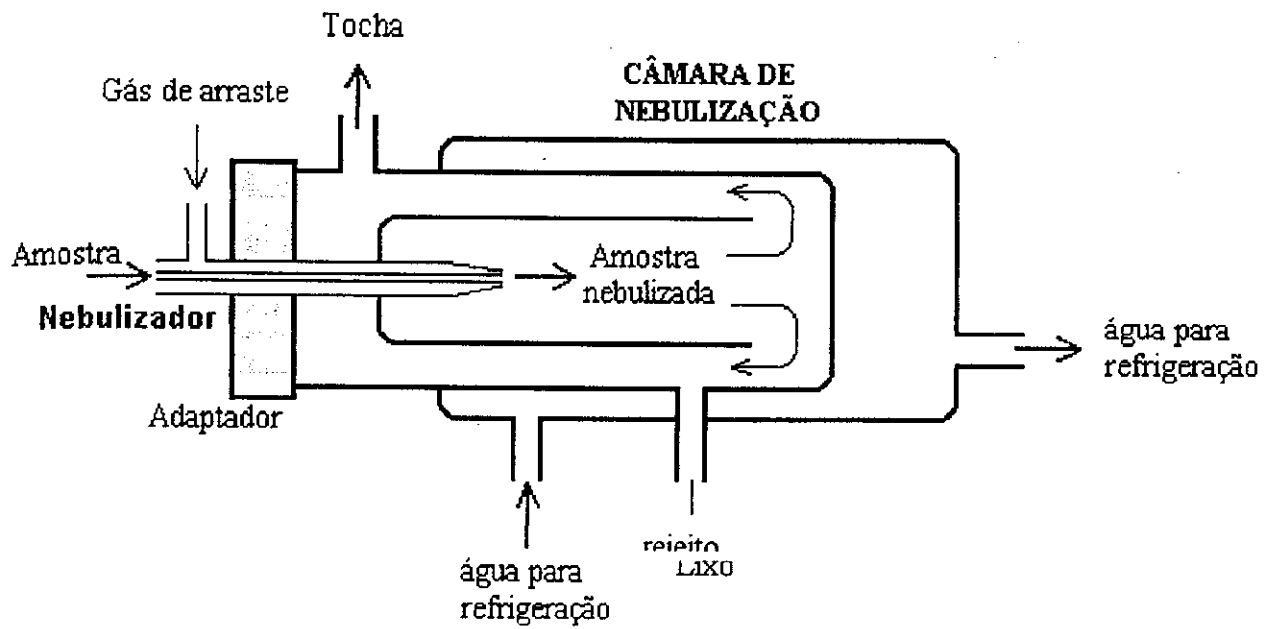


Figura 3: Nebulizador e câmara de nebulização.

O Sistema ICP e a Tocha

A configuração do ICP utilizado na espectrometria de massa consiste basicamente de uma fonte de rádio frequência acoplada a uma bobina de cobre que circunda a extremidade final da tocha. O gás utilizado normalmente é o argônio, gerando um plasma de argônio.

Na Figura 4, observa-se um esquema da tocha, que se constitui de três tubos concêntricos de quartzo por onde passam:

1. Tubo central - gás de arraste com a amostra nebulizada (fluxo em torno de 1 mL min^{-1});
2. Tubo intermediário - gás auxiliar, que dá forma e sustenta o plasma (torno de 1 L min^{-1});
3. Tubo externo - gás refrigerante, que evita o superaquecimento da tocha (em torno de 15 L min^{-1}).

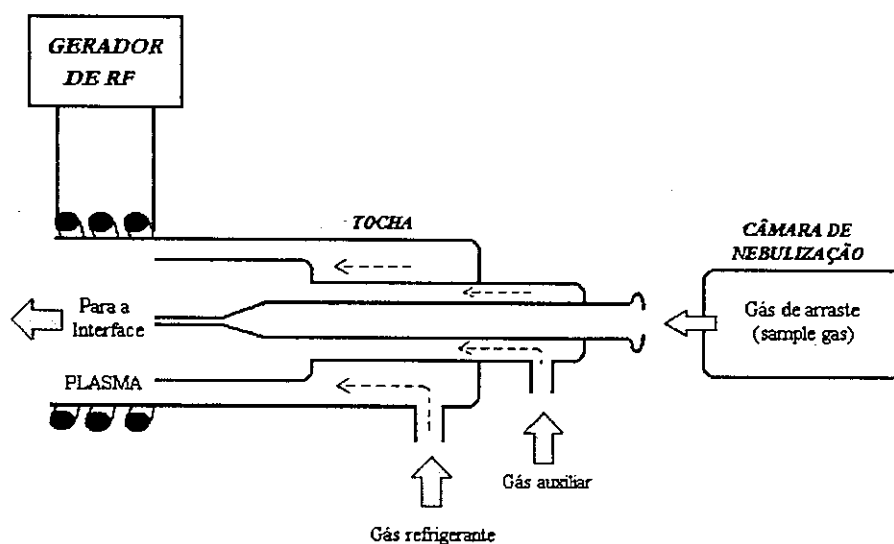


Figura 4: Tocha acoplada ao gerador de rádio frequência. O campo magnético oscilante que sustenta o plasma é gerado pela corrente que passa através da bobina.

O plasma é iniciado por uma descarga elétrica e sustentado por um campo magnético oscilante, gerado por uma corrente que passa através da bobina. A frequência de oscilação dos sistemas comerciais é usualmente de 27 ou 40 MHz e a ionização do gás ocorre através da colisão entre os átomos, íons e elétrons. A temperatura de ionização da amostra é em torno de 5 000 a 7 000 K, embora na região central o plasma possa atingir uma temperatura de 10 000 K ⁶¹.

As principais propriedades que definem os processos de ionização são a temperatura e a densidade das várias espécies presentes no plasma. JARVIS e colaboradores⁶² realizaram uma estimativa da população do plasma da seguinte forma: considerando-se uma pressão em torno de 1 bar e a temperatura de 5 000 K, a densidade de partículas pela lei dos gases, pode ser estimada em torno de $1,5 \times 10^{18}$ partículas por cm^3 , sendo grande parte Ar. Mesmo a uma temperatura de 7 500 K, o grau de ionização do Ar^+ é em torno de 0,1% (sendo desprezível para Ar^{++}), levando a uma densidade n_{Ar^+} de 10^{15} íons cm^{-3} . Quando se utiliza a via úmida (1 mL de solução por minuto), acresce-se a este valor, uma população de H^+ e O^+ de 2×10^{14} e 1×10^{14} íons cm^{-3} , respectivamente. Se a solução encontra-se em meio ácido (HNO_3) há ainda a população de íons N^+ em torno de 1×10^{12} cm^{-3} . Em contraste, um analito cuja concentração na solução é da ordem de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($1 \mu\text{g g}^{-1}$) que seja totalmente ionizado contribui com aproximadamente 1×10^{10} íons cm^{-3} e a população da matriz é em torno de 5×10^{13} cm^{-3} (100% ionização). Em termos práticos isto significa que para que a quantidade de íons do analito seja da mesma ordem de magnitude da quantidade de íons de Ar presentes no plasma, a concentração do elemento na amostra deve ser da ordem de 1% ou mais. No caso de soluções típicas de análise, onde a concentração do analito é em torno de 10 ng g^{-1} , a razão de número de íons (analito/Ar) é em torno de 10^{-7} . Por esta estimativa é possível perceber que os processos de extração de íons e formação de interferentes são bastante críticos. Além disso, ao deixarem a região mais quente do plasma, estes íons podem sofrer recombinação, levando ao problema de formação de interferentes. Neste sentido, a introdução de amostras por vaporização eletrotérmica reduz significativamente a formação de íons moleculares, como óxidos, hidróxidos e hidretos.

A Região da Interface

A interface faz a ligação entre o sistema de introdução de amostra e o sistema analisador. Nessa região os íons, formados no plasma, são extraídos para a região de menor pressão (pré-vácuo), lançando-os para a região de alto vácuo. A região de alto vácuo é constituída pelo cone amostrador e cone "skimmer", os quais irão transferir e focalizar o feixe de íons formados no plasma a uma velocidade supersônica passando para o sistema analisador. A função principal da interface é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons. Entre os cones amostradores e o sistema analisador estão as lentes que focalizaram o feixe de íons. Estas lentes melhoram a sensibilidade e os limites de detecção instrumental.

Considerando-se a temperatura e a densidade do plasma em torno de 5 000 K e $1,5 \cdot 10^{18}$ átomos cm^{-3} , estima-se o fluxo de gás no cone amostrador em torno de $8,65 \cdot 10^{20}$ átomos s^{-1} . Esse alto fluxo de amostra torna essa extração bastante representativa, justificando o uso de cones com diâmetro em torno de 70 μm ao contrário dos de 1 mm, que eram usados nos ICP mais antigos.

Nos espectrômetros de massas com fonte de plasma quadrupolares, o sistema analisador apresenta quatro barras metálicas com as superfícies recobertas por metal e são suspensas paralelamente a um eixo e equidistantes ao mesmo.

Idealmente, as superfícies dessas barras deveriam ter um formato hiperbólico, entretanto são utilizados barras aproximadamente hiperbólicas no seu lugar, isto devido a limitações dos metais. As barras são manufaturadas e montadas com uma diferença dimensional de 10 μm ou menos. Voltagem DC e rádio frequência (RF) de amplitude U e V, respectivamente, são aplicadas a cada par de barras do quadrupolo. A voltagem de RF em cada par tem a mesma amplitude mas estão com sinais contrários, isto é, estão a 180° fora da fase.

O ESPECTRÔMETRO DE MASSA SETOR MAGNÉTICO (DUPLA FOCALIZAÇÃO) COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO (HR ICP-MS)

Com o tempo foram empregados os sistemas de dupla focalização que utilizam analisadores eletrostáticos e magnéticos, para se obter um feixe de íons focalizado direcionado para uma dada razão massa/carga mesmo apresentando energias diferentes.

O analisador magnético⁶³ elimina divergências angulares do feixe de íons e permite a focalização direcional deste analisador. O analisador eletrostático permite a focalização e o ajuste de velocidades. No analisador eletrostático são focalizados íons com a mesma massa que apresentam diferentes velocidades.

Os analisadores de massa setor magnético consistem em um magneto sobre o qual é aplicada uma corrente. Nesse caso, é gerado um campo magnético que será o responsável pela separação dos íons. Desse modo, as varreduras de massa são mais lentas, quando comparados aos analisadores quadrupolares, pois a variação da corrente que gera o campo deve ser feita lentamente devido à indutância do campo magnético.

No sistema analisador magnético o íon é disperso num campo magnético o qual é localizado antes do setor elétrico toroidal garantindo a otimização da abundância e da sensibilidade. O analisador opera com uma voltagem máxima de aproximadamente 8kV. Apenas o tubo de vôo é exposto à pressão atmosférica, seguramente protegido contra toques acidentais. Em seguida, esses íons são novamente separados em função de sua energia (E/q) ao serem lançados em um campo eletrostático.

Os analisadores eletrostáticos consistem em uma tubulação curva sobre a qual são aplicados potenciais, gerados de um campo elétrico responsável pela separação dos íons. Estes analisadores são chamados de simples focalização e não permitem separar íons de diferentes cargas que também se apresentam com diferentes energias cinéticas⁶⁴.

Os primeiros espectrômetros de massa de dupla focalização foram construídos por MATTAUCH e HERZOG⁶⁵, DEMPSTER⁶⁶ e BAINBRIDGE e JORDAN⁶⁷. O instrumento de MATTAUCH e HERZOG consistia em um analisador de massas de configuração eletrostática-magnética com capacidade de focalizar qualquer massa entre o Boro e o Urânio, com um simples ajuste do campo magnético.

NIER⁶⁸ desenvolveu mais tarde um modelo de espectrômetro de massas de dupla focalização que merece menção por ser de pequeno porte e mais competitivo em termos de sensibilidade e resolução, empregando um setor magnético. Essas características foram alcançadas pela alta estabilidade do potencial de aceleração e do campo magnético. O instrumento desenvolvido por NIER foi ainda notável por permitir a calibração em função de massas conhecidas já inseridas no seu ciclo de varredura de campo e por ter sido o primeiro a apresentar uma detecção inteiramente analógica ao invés de por chapa fotográfica.

Basicamente, o que difere um espectrômetro de massa com fonte de plasma quadrupolo (ICP-MS), do espectrômetro de massa dupla focalização, alta resolução (HR ICP-MS) é o sistema analisador de massa. O HR ICP-MS apresenta além dos filtros quadrupolo, para a focalização dos íons, dois analisadores de massa. O analisador magnético (um campo magnético) e eletrostático apresentando uma discriminação de milésimos de unidades massa⁶⁹.

Os espectrômetros de massa com dupla focalização apresentam uma maior sensibilidade e conseqüentemente limites de detecção mais baixos.

Todas as outras partes do instrumento sujeito a alto potencial estão localizados no vácuo. O analisador cobre uma escala de massa de 2 a 260 uma.

O sistema de detecção é constituído por dínodos de conversão e multiplicadores de elétrons secundários operando no modo analógico (*analog*), quando o sinal é maior que 10^7 contagens por segundo (CPS) ou modo contagens de íons (*ion counts*), quando o sinal está abaixo de 10^7 contagens por segundo (CPS).

Nos espectrômetros de massa de dupla focalização, o sistema analisador é constituído por uma conjugação de campos magnético e eletrostático. Quando o setor magnético é precedido pelo elétrico, têm-se a chamada configuração Nier-Johnson; no outro caso têm-se a geometria denominada Nier-Johnson reversa, que é o caso do sistema utilizado neste trabalho.

O espectrômetro de massa com fonte de plasma, utilizado nesse trabalho, é o Finnigan MAT, *Element*, (Bremen, Germany) apresenta um sistema analisador de dupla focalização de íons⁷⁰, com geometria reversa, ou seja apresentando um analisador magnético seguido de analisador eletrostático (Nier-Johnson). Os espectrômetros de massa de alta resolução⁷¹ podem operar em três modos nominais de resolução (300, 3000 e 7500).

Na figura a seguir apresenta-se o esquema do espectrômetro de massa com duplo analisador de íons, reconhecido também com espectrômetro de massa de alta resolução. Sua configuração basicamente consiste em:

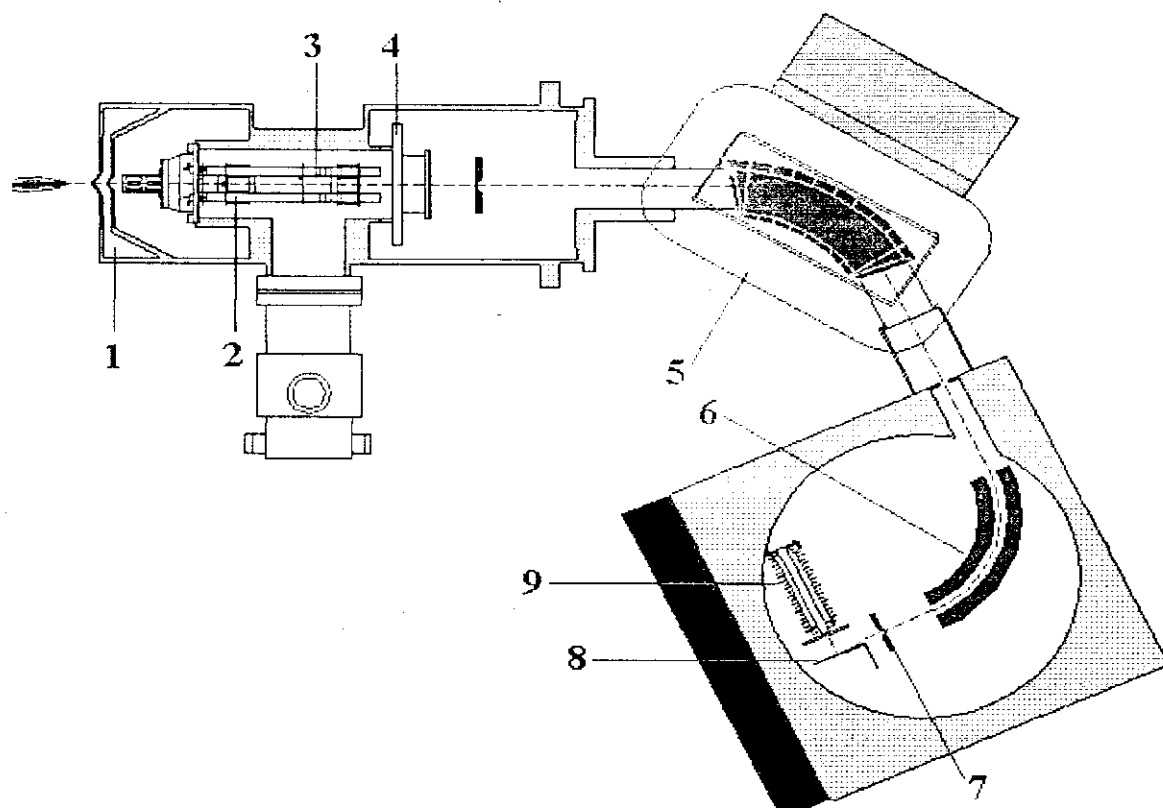


Figura 5. Esquema do HR-ICPMS *ELEMENT*. : 1. interface do plasma, 2. focalizador e transferidor óptico, 3. acelerador e focalizador do feixe, 4. fenda de entrada, 5. setor magnético, 6. setor elétrico, 7. fenda de saída, 8. multiplicador de elétrons, 9. SEM.

1 : O sistema de interface : Primeiro estágio de transição entre a região do plasma, a pressão atmosférica e o detector a alto vácuo .

2, 3 e 4 : Sistema onde estão situados mais três estágios de vácuo . São encontrados também dois quadropolos responsáveis pelo ajuste do feixe de íons e as lentes de focalização e extração responsáveis pela aceleração dos íons, encerrando a chamada fenda de entrada.

5 e 6 : Setor magnético e setor eletrostático. O analisador de massa apresentando a geometria reversa Nier- Johnson, que consiste em um setor magnético e um analisador eletrostático. A voltagem normal de aceleração é de 8kV, onde os íons são separados pela sua razão massa sobre carga (m/z).

7: Fenda de saída : Nessa região os íons são direcionados ao sistema de detecção.

8 e 9 : Sistema de detecção. Esse consiste em um diodo de conversão de sinal e um multiplicador de elétrons secundário (SEM). Os íons colidem com o diodo sendo convertidos em elétrons, os quais são acelerados até a SEM . Deste modo, a corrente que chega à SEM é convertida em sinal que é convertido e relacionado posteriormente a um dado valor de concentração. A SEM opera em dois modos : Analógico , pelos quais os elétrons secundários atravessam 7 diodos e que deve ser empregado para sinais mais intensos ($> 10^6$ íons/segundo) e o modo de contagens onde os elétrons secundários passam por 19 diodos , devendo ser empregado para sinais menos intensos ($< 10^6$ íons/segundo).

A literatura internacional vem apresentando uma ampla variedade de publicações relacionadas à utilização dos espectrômetros de massa de dupla focalização com a geometria reversa Nier-Johnson, com diversas aplicações^{72,73,74,75,76} na análise de metais em diversas matrizes.

Nos últimos anos, o Grupo de Caracterização Isotópica (GCI) do IPEN tem apresentado vários trabalhos, incluindo teses e publicações^{77,78}, destacando a amplitude das aplicações da espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma induzida por argônio (HR ICP-MS) com aplicações em análise de materiais biológicos⁷⁹, análise de amostras ambientais⁸⁰, amostras nucleares^{81,82}, ablação por laser em amostras sólidas⁸³

A CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO - (HPLC)

A cromatografia pode ser conceituada como uma técnica que utiliza um método físico-químico de separação. Através dessa técnica, os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária, geralmente de grande área, e a outra um fluido insolúvel na fase estacionária, que percola através da primeira^{84, 85}.

O tipo de cromatografia em que a fase móvel e a amostra estão na fase líquida é definida como "cromatografia a líquido".

A cromatografia a líquido foi desenvolvida por MARTIN e SYNGE⁸⁶ em 1941 para a separação de vários aminoácidos, usando uma fase estacionária de água e clorofórmio como fase móvel. O mecanismo de separação neste tipo de cromatografia, ou mecanismo de distribuição como também é chamado, baseia-se nas diferentes solubilidades que apresentam os componentes da amostra na fase móvel e na fase estacionária. Então, os componentes mais solúveis na fase estacionária são seletivamente retidos por ela, enquanto os menos solúveis são transportados mais rapidamente pela fase móvel.

A cromatografia a líquido é utilizada para compostos levemente polares, cujas massas moleculares são inferiores a 2000. O maior inconveniente dessa técnica é a solubilidade da fase móvel, o que rapidamente deteriora a coluna, levando a não reprodutibilidade nas separações repetitivas. Isto pode ser resolvido de duas maneiras. A primeira é saturando a fase móvel com a fase estacionária por meio de uma pré-coluna, colocada antes do injetor, que contenha uma alta percentagem da fase estacionária. A segunda é utilizando materiais que contenham a fase estacionária quimicamente ligada a um suporte sólido, possibilitando a execução de uma programação da fase móvel.

Visto que a fase estacionária está quimicamente ligada à superfície de um suporte, elimina-se o problema da solubilidade da fase estacionária na fase móvel. O mecanismo principal desta técnica baseia-se na partição, daí o conceito de "cromatografia líquido-líquido". Por outro lado, como essa fase estacionária também apresenta influência de grupos ativos (polares) da superfície, isto é, também ocorre o mecanismo de adsorção.

Considerando a natureza dos grupos funcionais da fase estacionária, é possível obter diferentes tipos de solubilidade. Tais grupos podem ser de natureza polar, como o grupo amino ($-\text{NH}_2$) e o grupo nitrilo ($-\text{CN}$), que, funcionando similarmente às fases polares da cromatografia líquido sólido, são chamados de fase "normal", ou seja fase móvel é de natureza apolar; ou fase "reversa" onde a fase móvel é de natureza polar, enquanto o sólido pode ser de natureza apolar como por exemplo os grupos octadecil ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$).

Algumas classes de compostos que são facilmente separadas pela técnica de fase reversa são alcalóides, álcoois, antibióticos, aromáticos, barbitúricos, pesticidas clorados, elementos metálicos, como por exemplo os terras raras, etc. Compostos fracamente iônicos podem ser separados se a dissociação for suprimida por tampão na escala de pH de 2 a 8, desde de que o equilíbrio : não iônico \Leftrightarrow iônico, permaneça na esquerda.

Na impossibilidade de se manter todas as espécies na forma ionizada, a cromatografia a líquido por pares de íons (cromatografia por par iônico) pode ser utilizada. Nesse caso, a espécie iônica ou ionizável forma um par de íons por associação com um contra-íon orgânico, adequado, da fase móvel. O par de íons é então distribuído entre a fase estacionária, normalmente uma de fase reversa, onde o par de íons é solúvel, e a fase móvel, normalmente aquosa-orgânica, que solubiliza as espécies ionizadas.

O equilíbrio envolvido confere um alto grau de solubilidade. Um alto grau de seletividade pode ser introduzido na separação pelo ajuste dos parâmetros de polaridade da fase móvel, pelo pH, pela natureza e concentração do contra-íon, e, em menor extensão, pela natureza da fase estacionária.

Atualmente a cromatografia a líquido necessita de operações com partículas de fase estacionária extremamente pequenas (inferiores a 10 micra de diâmetro); solventes especiais e ultra puros; detectores especiais e super-sensíveis.

Um cromatógrafo líquido de alta pressão basicamente consiste em: um sistema de bombeamento de alta pressão; uma coluna para eluição e um sistema de detecção altamente sensível às espécies de interesse. Na figura a seguir é apresentado o esquema básico para um cromatógrafo a líquido.

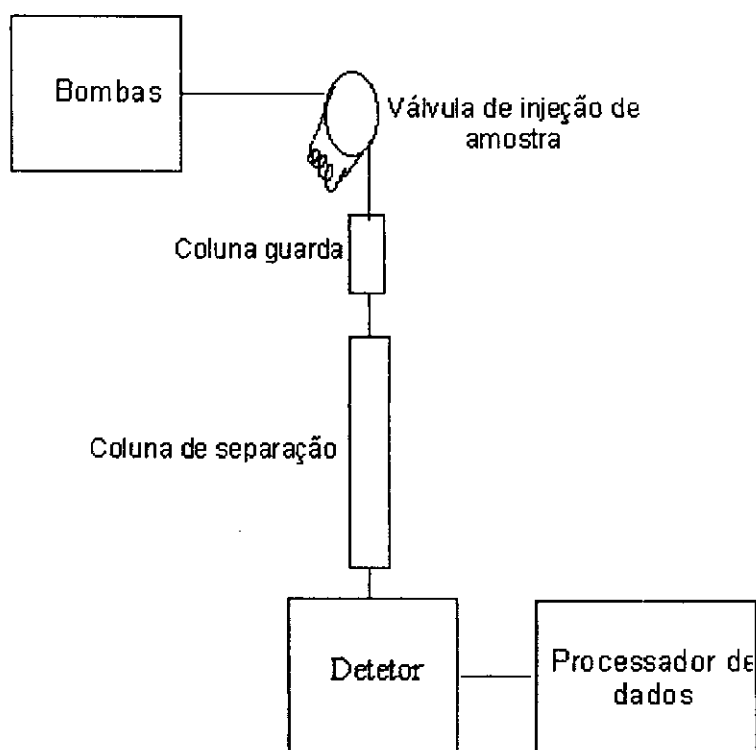


Figura 6 . Esquema básico de um cromatógrafo a líquido

O princípio de funcionamento está baseado na passagem da mistura soluto/solvente através de uma coluna cromatográfica eluídos por uma fase móvel.

Na coluna cromatográfica ocorre uma interação do tipo diferença de polaridade entre os diversos constituintes do soluto com a fase estacionária da coluna. Com o decorrer do tempo, tais constituintes irão sair da coluna cada qual ao seu tempo, a depender do grau de interação soluto/fase estacionária.

A detecção dos constituintes da amostra pode ser feita por vários sistemas incluindo, métodos elétricos, espectroscópicos, etc.

A SEPARAÇÃO DOS LANTANÍDIOS POR HPLC

A detecção das terras raras durante a separação cromatográfica foi inovada por STORY e FRITZ⁸⁷ que separaram treze elementos terras raras utilizando α -HIBA $0,4\text{Mol l}^{-1}$ e o complexante Piridil-Azo- Resorsinol (PAR) na detecção dos elementos terras raras. Os elementos neodímio, praseodímio e lantânio não foram detectados.

HWANG⁸⁸ e colaboradores separaram os 14 elementos em monazita numa coluna de troca iônica (Lichrosob KAT-10 μm) tendo o α -HIBA como eleuente num detetor UV-VIS utilizando o Arsenazo III como complexante. Obtiveram limite de detecção de $0,1\mu\text{g/g}$.

A separação dos elementos terras raras através de trocadores catiônicos baseia-se no fato de que o raio iônico hidratado destes íons trivalentes aumenta com o número atômico. Desde que a formação de um composto entre a parte negativa da resina e o cátion envolva forças de natureza eletrostática, tem-se que, quanto maior o raio do íon hidratado menos fortemente fica esse íon ligado à resina. Portanto, os elementos terras raras mais leves estão mais fortemente ligados (fixados) pela resina do que os mais pesados. Assim sendo, a ordem de eluição dos elementos terras raras ocorre na ordem inversa de seus respectivos números atômicos (do lutécio ao lantânio).

Porém, apenas essa característica não é suficiente para uma boa separação individual destes elementos já que os coeficientes de distribuição dos elementos terras raras são bem próximos. Os agentes complexantes, eluentes, desempenham um papel importante na separação já que na presença do complexante a distribuição dos cátions entre a solução e a resina é o resultado de dois efeitos quais sejam : a afinidade do cátion pela resina e pelo agente complexante.

KUMAR⁸⁹ e PIRES⁴⁰ utilizaram métodos cromatográficos na separação e análise quantitativa de elementos terras raras. Nesses trabalhos os autores fazem menção à utilização dos diversos tipos de colunas cromatográficas associados aos diversos tipos de fase móvel.

Um dos primeiros trabalhos apresentados na literatura com a utilização do ácido láctico como eluente , na separação dos elementos terras raras em colunas de troca iônica, por MAYER e FREILING⁹⁰ na separação de traços de samário, ítrio európio e térbio, com resina Dowex 50 (NH_4^+ , 50-100 mesh) em elevadas temperaturas (87 °C) e pH entre 0,5-5,0, numa concentração de ácido láctico entre 0,2-1,30 mol.l⁻¹. CUNINGHAME e COLS⁹¹ obtiveram resultados semelhantes com soluções mais diluídas de ácido láctico (1Mol.L⁻¹) nas mesmas condições com resina Zeokarb 225.

A aplicação da cromatografia líquida por troca iônica dinâmica utilizando a coluna de fase reversa, tem mostrado que se pode conseguir resultados rápidos e exatos na separação de todos os elementos do grupo das terras raras.

A separação cromatográfica dos elementos terras raras em uma coluna de fase reversa está diretamente ligada a algumas condições como: concentração dos íons hidrofóbicos, pH, presença de moléculas não iônicas e a concentração do eluente⁹². Os íons hidrofóbicos são absorvidos pela sílica da fase estacionária, formando pontos de ligação para os elementos terras raras que se distribuem entre estes e os íons da fase móvel, com os quais formam complexos.

A tendência de cada um dos elementos terras raras de se ligar mais ou menos intensamente aos íons hidrofóbicos, ou formar complexos com os íons da fase móvel é o que determina a eficiência de separação⁹³. Os resultados apresentados nesse trabalho, demonstram a excelente resolução entre os elementos terras raras e outros elementos metálicos com a utilização do ácido láctico, como eluente, numa eluição isocrática.

Nesse trabalho também foram utilizados modificadores de fase, na coluna de fase reversa (por exemplo C₁₈), tais como: dodecil sulfato de sódio (lauril sulfato de sódio - LS) e octano sulfato de sódio (OS).

A Figura 7 representa, basicamente, o esquema da interação existente entre o eluente, no caso o ácido láctico, e o modificador (reversor) de fase na coluna C₁₈ para a separação de elementos metálicos. Nessa figura, pode-se observar a interação entre a parte polar da fase reversa e o íon metálico que apresenta uma carga que, nesse caso poderá ser M³⁺ como M²⁺.

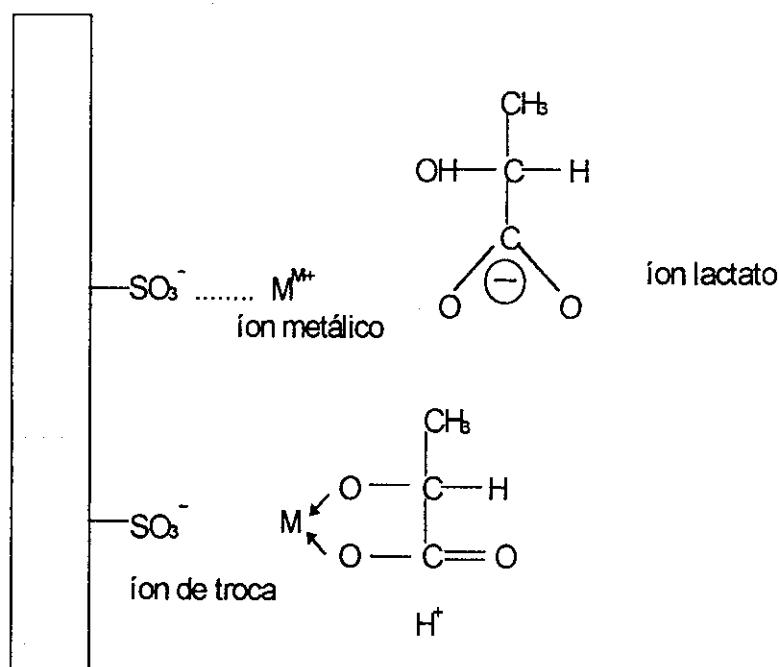


Figura 7. Desenho esquemático de princípio de eluição dos íons metálicos com lactato.

O íon de troca “SO₃⁻” na coluna C₁₈ irá interagir com o cátion metálico, nesse caso o terra rara , que estará complexado pelo ácido láctico , indicando uma ordem de eluição. A ordem de eluição através da coluna ocorrerá de acordo com a relação tamanho/carga do íon metálico.

PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente, a proposta de metodologia de trabalho era o acoplamento em linha (on line) do cromatógrafo líquido com o espectrômetro de massa de dupla focalização (HR ICP-MS). Porém, esse fato não foi possível, devido a problemas relacionados à incompatibilidade na transformação do sinal transiente em sinal estável. Nos espectrômetros de massa de dupla focalização o "livre caminho médio" é maior que os espectrômetros de massa tipo quadrupolo, pela presença dos analisadores magnético e eletrostático.

Portanto, a metodologia analítica adotada para o trabalho proposto, na separação da matriz, foi o acoplamento "off-line". Esse acoplamento consiste na utilização da técnica de cromatografia de fase reversa, utilizando-se um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC), na separação da matriz (os óxidos de terras raras) e coleta das frações das impurezas metálicas com a utilização da espectrometria de massa de dupla focalização (setor magnético) com fonte de plasma induzida por argônio (HR ICP-MS) na quantificação dessas impurezas metálicas.

O cromatógrafo a líquido de alto desempenho (HPLC) utilizado na separação das matrizes dos óxidos de terras raras foi o SHIMADZU modelo LC 10Ai, (Tokyo, Japan), apresenta um sistema inerte (em PEEK). O tipo de cromatografia aplicada foi a de fase reversa, utilizando como modificador de fase o dodecil sulfato de sódio ou lauril sulfato de sódio (LS).

A configuração básica do sistema utilizado consiste em: uma bomba para a realização de um gradiente binário; um sistema de degaseificação constituído de membrana porosa; uma pré-coluna para retenção de partículas indesejadas ao sistema; uma coluna cromatográfica fase reversa C₁₈; um sistema de reação pós-coluna e detetor UV-VIS onde os elementos de interesse são previamente analisados.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros operacionais do cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC).

Tabela 3: Condições operacionais otimizadas do HPLC.

HPLC	Shimadzu, modelo LC10Ai
Coluna	Aço inox 4mm i.d. x 250mm long
Empacotamento (Fase reversa)	Shim-pack CLC-ODS(M)
Fase Móvel	Ácido Láctico 0.7 Mol l ⁻¹ pH=2.9
Reversor	Lauril sulfato de sódio 0.01 Mol l ⁻¹
Temperatura de coluna	50°C
Volume da amostra	100µL
Fluxo da fase móvel	1,0 mL.min ⁻¹ .
Reagente colorimétrico	Arsenazo III 50ppm , pH=3,8
Fluxo do reagente colorimétrico	0,5mL.min ⁻¹ .
Detetor UV-VIS	655nm

Na quantificação das impurezas metálicas, com e sem separação da matriz, foi utilizado o espectrômetro de massa de setor magnético de dupla focalização com fonte de plasma induzida por argônio (HR ICP-MS), modelo *Element*, da Finnigan MAT, Bremen - Germany.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros operacionais otimizados para a análise das impurezas metálicas nos óxidos de terras raras de alta pureza.

Tabela 4: Condições otimizadas de operação para o HR ICP-MS.

Potência do Plasma	1300 W
Gás de Refrigeração	15 L.min ⁻¹
Gás Auxiliar	0,90 L.min ⁻¹
Gás Carregador da amostra	1,10 L.min ⁻¹
Nebulizador	Meinhard e MCN
Câmara de Expansão	Scott type
Cone de Amostragem	Pt 1,0 mm de diâmetro
Cone Skimmer	Pt 0,75 mm de diâmetro
Resolução	300
Pontos por pico	20
Varredura	E – Scan e B- Scan

OS REAGENTES UTILIZADOS

Amostras de óxido de terras raras foram fornecidas pelo Departamento de Engenharia Química do IPEN. Todos os padrões dos óxidos de Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Samário, Gadolínio, Európio e ítrio utilizados foram adquiridos da Johnson Matthey Chemical (JMC). Todos os padrões multielementares utilizados nos estudos preliminares bem como para a quantificação das impurezas metálicas foram fornecidos pela SPEX.

O ácido nítrico usado para a dissolução, das amostras e padrões de óxido de terras raras, apresenta grau Suprapur fornecido pela Merck. Foi utilizado uma solução de hidróxido de amônio P.A. (Merk) para manter o pH (em aproximadamente 2,9) na forma de tampão acetato de amônio.

Para as diluições e preparação das amostras e padrões foi utilizado água purificada tipo Milli-Q (18,2 M Ω).

O eluente utilizado foi o ácido láctico, MERK P.A., numa concentração de 0.7Mol.L⁻¹. O sistema foi otimizado para operar no modo isocrático. O reagente pós-coluna o arsenazo-III (P. A. MERK) operando num comprimento de onda (λ) de 655nm.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para cada óxido de terra rara em estudo, padrão e amostra, pesou-se uma massa de 100mg. As amostras foram digeridas, por aquecimento, com uma solução de ácido nítrico Suprapur, numa concentração de 50% (v/v).

Ao óxido de cério foi adicionado 1mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 20% (v/v), para a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{+4} (espécie solúvel). Após a dissolução, amostras e padrões foram transferidas para um balão volumétrico de 100mL. A concentração final da amostra foi de $1000\mu g.mL^{-1}$, numa concentração de 1% em ácido nítrico (HNO_3) grau Suprapur.

Inicialmente, as amostras e padrões certificados (Johnson Matthey Chemical JMC), sofreram uma diluição de 1000 vezes, da solução cuja concentração original foi de $1000mg.L^{-1}$, preparadas em cinco replicatas ($n=5$).

Numa segunda etapa ocorreu a separação de matriz do óxido de terra rara pelo sistema cromatográfico. Após a diluição de 1000 vezes da sua concentração original, as amostras e os padrões foram filtradas em filtro de $0,2\mu m$ de diâmetro de poro. Em ambos os casos (amostras e padrões) o volume injetado foi de $100\mu L$.

A separação das matrizes foi obtida através da cromatografia de fase reversa, tendo o lauril sulfato de sódio $0,01 mol l^{-1}$, $pH = 2,9$ como modificador (reversor) de fase. Usou-se como eluente ácido láctico $0,7M$, tendo um ajuste de pH com hidróxido de sódio $0.5Mol.L^{-1}$ (P.A. MERK), formando o tampão de lactato de sódio em $pH 2,9$.

Os elementos terras raras foram detectados num detetor UV-VIS em 655nm após a reação pós-coluna com Arsenazo III (Sigma Aldrich, 50 μ g/mL em pH 3,8), como reagente colorimétrico. Para coleta das frações, foram monitorados os tempos de retenção de saída para cada uma das matrizes, de acordo com o cromatograma apresentado a seguir. A separação das matrizes ocorreu de acordo com as condições otimizadas definidas na tabela 3.

A Figura 8 apresenta o cromatograma de separação das terras raras leves (La, Ce, Pr e Nd) e intermediárias (Sm, Eu e Gd), em uma matriz simulada, numa concentração de 1 μ g.mL⁻¹ utilizando padrões certificados SPEX.

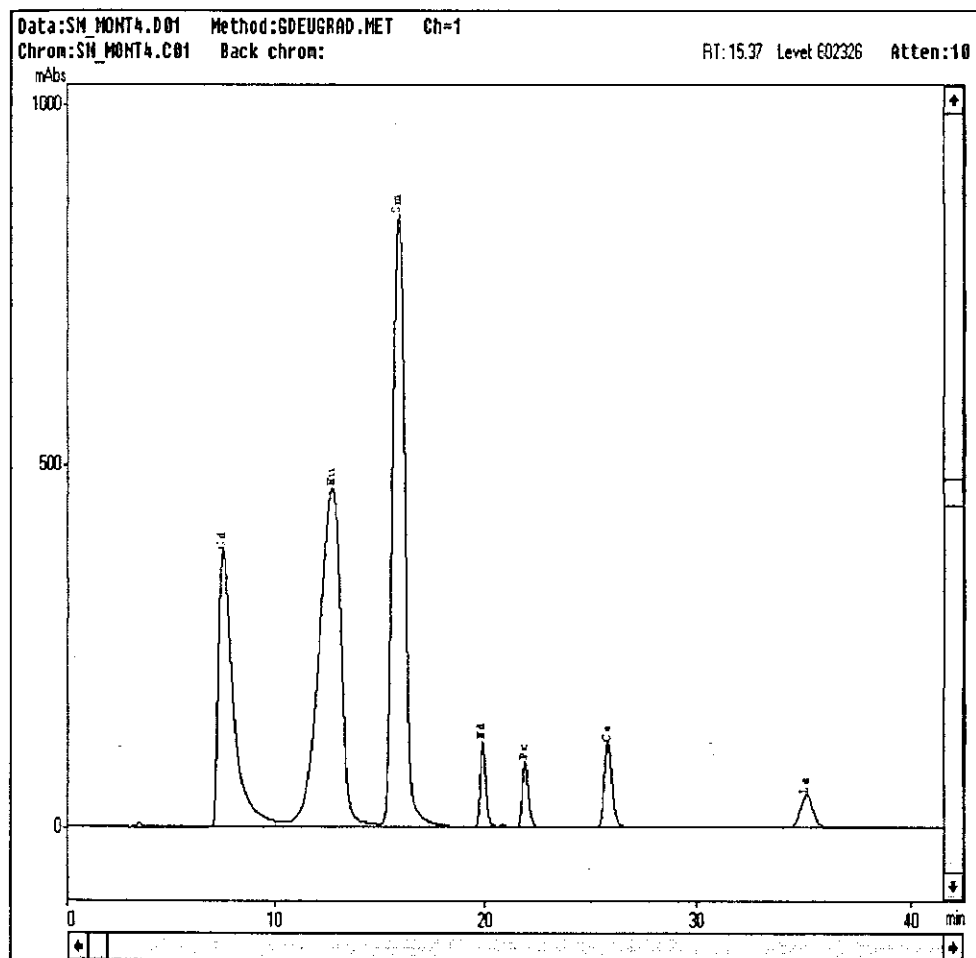


Figura 8: Cromatograma de separação das terras raras leves e intermediárias numa matriz simulada de La à Gd

Na figura a seguir apresenta-se o esquema de eluição através da cromatografia de fase reversa utilizando sistema de pós-coluna na identificação prévia dos elementos de interesse.

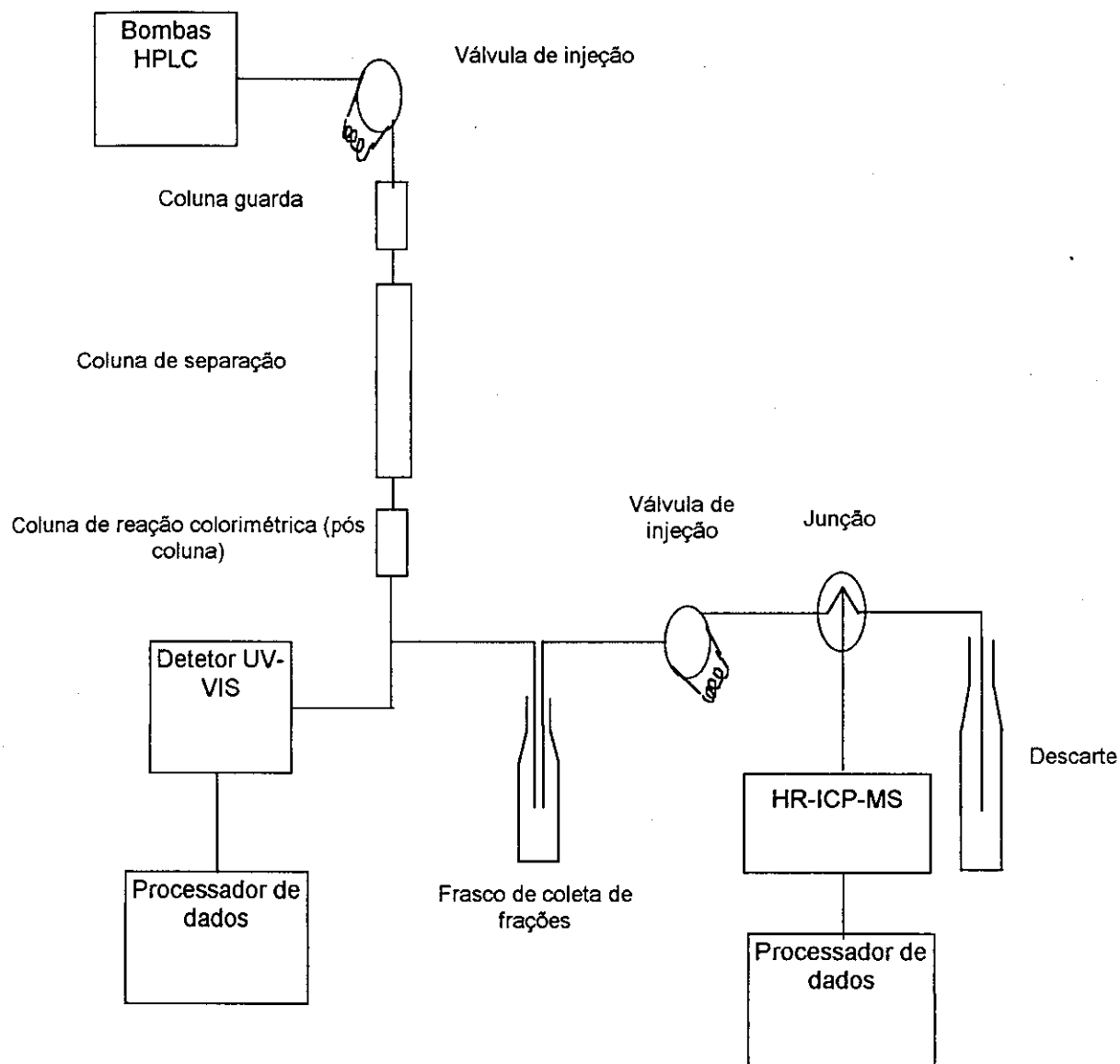


Figura 9: Sistema HPLC - HR ICP-MS usado na quantificação das impurezas de terras raras em lantânio de alta pureza.

METODOLOGIA ANALÍTICA

Na introdução da nova metodologia analítica foram necessários alguns estudos preliminares básicos:

1. Estudo das principais figuras de mérito do espectrômetro de massa setor magnético com fonte de plasma induzido por argônio (HR ICP-MS).
2. Estudo das interferências espectrais e não espectrais, além da formação de espécies intermediárias geradas no plasma tais como óxidos (MO^+), hidróxidos (MOH^+), íons de carga dupla (M^{++}).
3. Estudo dos diversos sistemas de introdução de amostras, através dos diversos nebulizadores (Meinhard, microconcêntrico e ultra-sônico).
4. Estudo dos efeitos associados à matriz para os óxidos de terras raras leves e intermediárias.
5. Estudo da recuperação do sinal analítico através da adição de padrões de elementos metálicos, em diversas concentrações, às matrizes estudadas.

OS EXPERIMENTOS PRELIMINARES AS FIGURAS DE MÉRITO DO HR ICP-MS

O espectrômetro de massa setor magnético com fonte de plasma induzido por argônio (HR ICP-MS) da Finnigan MAT Co (Bremen-Germany), modelo "Element", recém instalado no Grupo de Caracterização Isotópica (GCI) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) foi o primeiro, desta geração, a ser instalado na América Latina. Dessa forma, antes da implantação da metodologia analítica apresentada neste trabalho, foram necessários alguns estudos preliminares relacionadas às principais figuras de mérito do equipamento.

O estudo da figuras de mérito teve como objetivo avaliar desempenho do espectrômetro de massa com fonte de plasma em termos de: sensibilidade, limite de detecção, linearidade, estabilidade de sinal, resolução e estudo dos parâmetros operacionais (vazão ou fluxo do gás de arraste (argônio) e potência do plasma^{94,95}.

Entende-se por figuras de mérito as características do método que fornecem base para a seleção de uma metodologia analítica apropriada para uma finalidade específica, ou seja, são parâmetros que fornecem informações sobre a capacidade do método para a produção de resultados.

Pode-se enumerar algumas figuras de mérito como: sensibilidade, resolução, estabilidade do sinal analítico em curtos e longos períodos, efeito memória, limite de detecção, linearidade, curva de calibração de massa.

SENSIBILIDADE

A sensibilidade pode ser definida como sendo o sinal fornecido pelo equipamento por unidade de concentração (sinal/concentração). Para este experimento foi tomada uma solução multielementar (SPEX) numa concentração de 10ng.mL^{-1} (ppb) dos seguintes elementos metálicos: Li, Sc, In, La, Ce, Sm, Gd, Lu, Pb e U.

Os valores de sensibilidade para os principais isótopos encontram-se na tabela a seguir.

Tabela 5: Valores de sensibilidade para os isótopos: (^7Li ; ^{45}Sc ; ^{115}In ; ^{139}La , ^{140}Ce , ^{152}Sm , ^{158}Gd , ^{175}Lu , ^{208}Pb e ^{238}U).

Isótopo	Sensibilidade (contagens/ppb)
^7Li	$1,3 \times 10^3$
^{45}Sc	$8,0 \times 10^3$
^{115}In	$1,2 \times 10^5$
^{139}La	$1,4 \times 10^5$
^{140}Ce	$1,5 \times 10^5$
^{152}Sm	$1,6 \times 10^5$
^{158}Gd	$1,7 \times 10^5$
^{175}Lu	$1,8 \times 10^5$
^{208}Pb	$1,9 \times 10^5$
^{238}U	$2,0 \times 10^5$

Os espectrômetros de massa de dupla focalização (HR ICP-MS) apresentam uma alta sensibilidade⁹⁶ quando comparados aos espectrômetros de massa de resolução fixa, quadrupolos⁹⁷ (QICP-MS).

RESOLUÇÃO

A resolução é definida através da seguinte fórmula :

$$R = \frac{M \cdot a}{\Delta M \cdot b}$$

Onde : **M** é o número de massa do pico do isótopo de interesse;

ΔM é a diferença de massa entre o isótopo de interesse e seu interferente medido;

a é distância do ponto médio entre o isótopo de interesse e seu interferente;

b é largura do pico de interesse a 10% da altura do pico.

Para esse experimento foi tomada uma solução padrão (Spex) de ferro (Fe) de alta pureza numa concentração de 20 ng.mL⁻¹. A região de massa do isótopo Fe⁵⁶ sofre a interferência do óxido de argônio (Ar⁴⁰O¹⁶).

Os gráficos a seguir mostram os valores obtidos para média e alta resolução como sendo 4100 e 8100 respectivamente para uma solução padrão de ferro de 100 ng mL^{-1} .

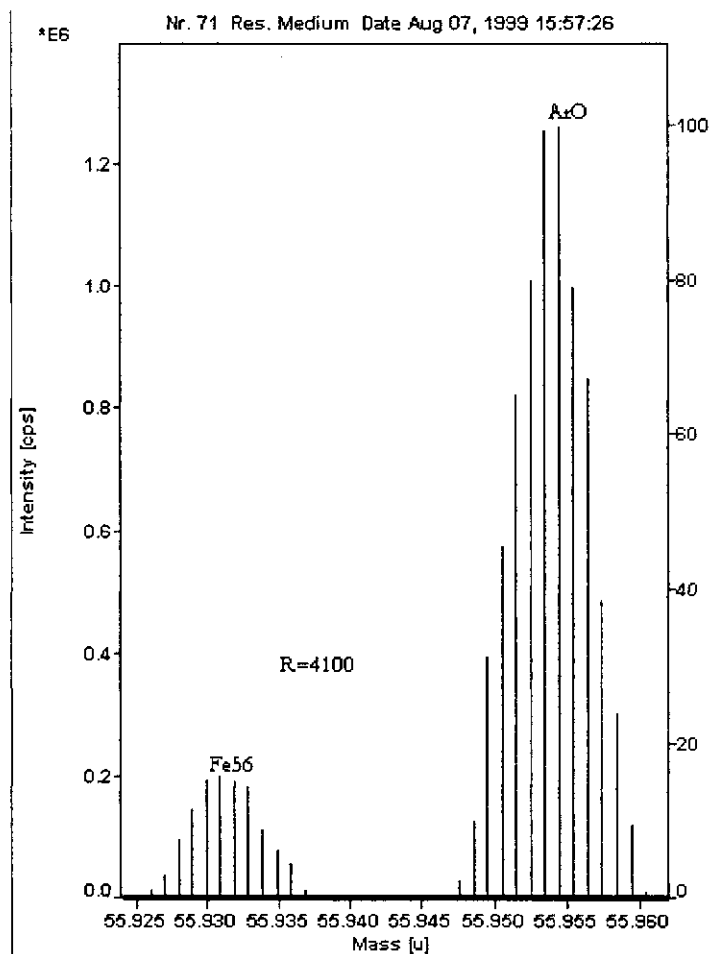


Figura 10: Espectro de massa para o sistema ^{56}Fe e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ em média resolução

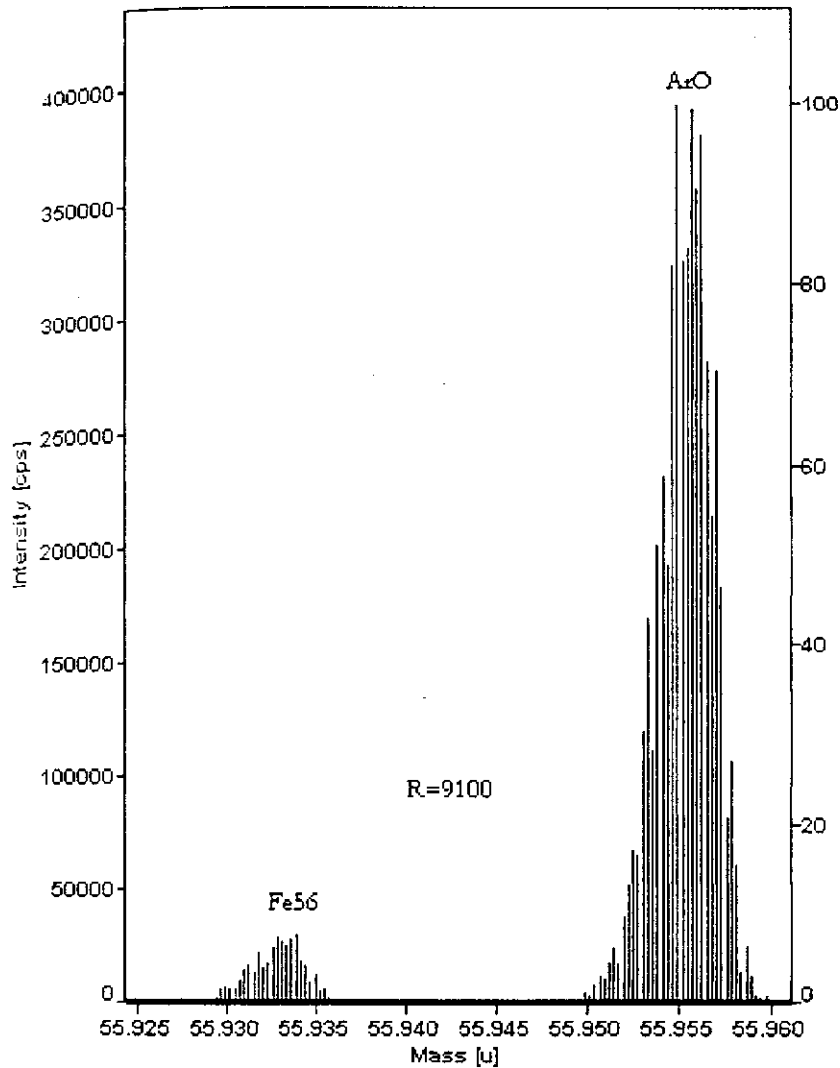


Figura 11 . Espectro de massa do sistema ^{56}Fe e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ em alta resolução

Os valores encontrados para a resolução estão acima da resolução nominal apresentada pelo equipamento tanto para média resolução (MR, 3000) quanto para a alta resolução (HR, 7500).

Com o aumento da resolução o sistema Fe-ArO, ocorre um decréscimo na Sensibilidade (contagens/segundo/ppm). Esse fenômeno é decorrente da perda de transmissão devido à diminuição fenda de entrada dos íons que chega ao detetor.

Para uma solução padrão de ferro (SPEX) numa concentração de 20 ng.mL^{-1} , o fenômeno da redução da sensibilidade com o aumento da resolução foi constatado experimentalmente conforme demonstrado na figura 9.

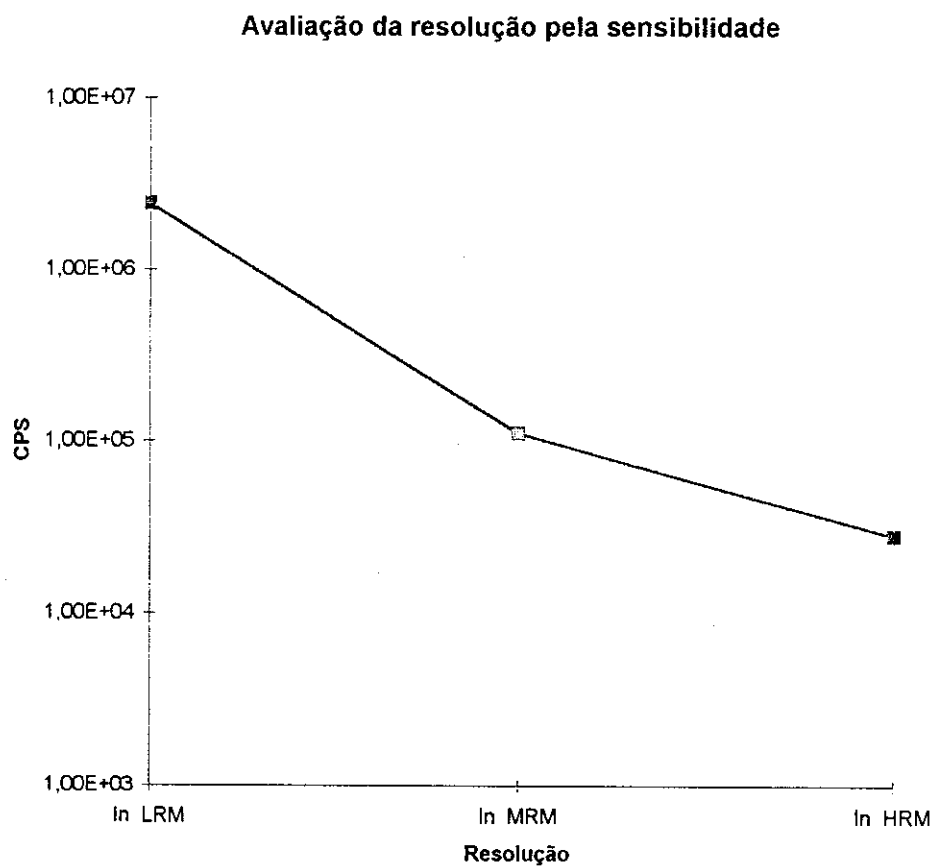


Figura 12: Variação da resolução (300-3000-7500)

ESTABILIDADE DO SINAL ANALÍTICO EM CURTOS E LONGOS PERÍODOS

A Estabilidade do sinal analítico em períodos curtos, duas (2) horas de medida, e prolongados (nove (9) horas de medida), é um indicador da baixa variação do sinal analítico com o tempo.

Nesse experimento foi preparada uma solução padrão multielementar Spex numa concentração de 10ng.mL^{-1} , contendo os seguintes elementos: lantânio, cério, praseodímio e neodímio.

Na figura a seguir são apresentados os valores de contagens por segundo para a estabilidade do sinal, períodos curtos, dos seguintes isótopos: ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{142}Nd e ^{175}Lu .

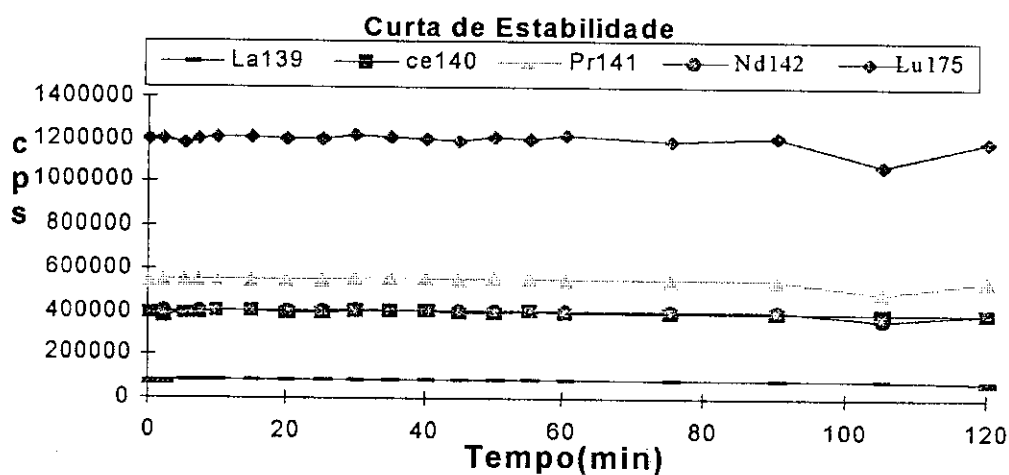


Figura 13 : Estabilidade por curto período(cps) versus tempo(min).

Na figura a seguir são apresentados os valores de contagens por segundo para a estabilidade do sinal, em períodos longos, dos seguintes isótopos: ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{142}Nd e ^{175}Lu .

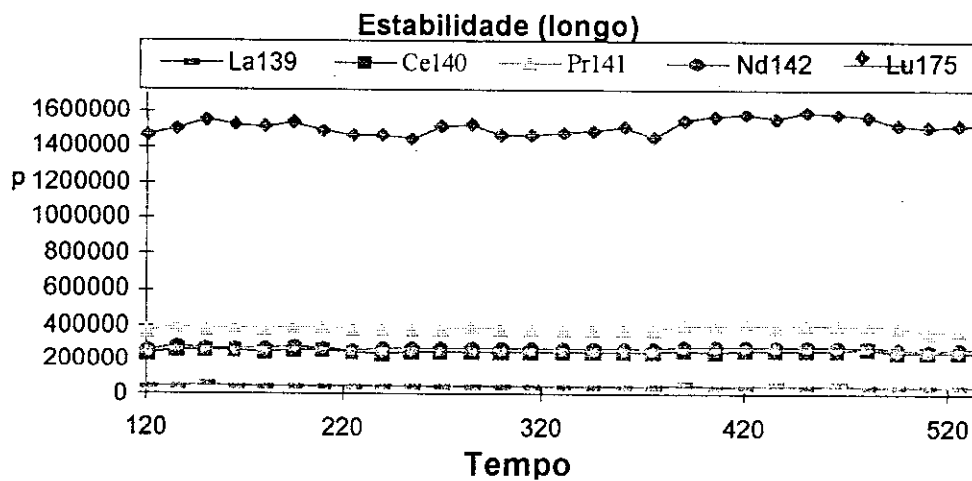


Figura 14: Estabilidade por Longo período(cps) versus tempo (min).

Os valores para a estabilidade do sinal em períodos curtos e prolongados apresentam uma faixa para a incerteza entre 0.85-2%.

EFEITO MEMÓRIA

Para a realização dos estudos relacionados a avaliação do efeito memória foi tomada uma solução padrão (SPEX) multielementar numa concentração de 10ng.mL^{-1} , contendo os seguintes isótopos: ^{114}Cd , ^{139}La , ^{51}V e ^{142}Ce .

Durante, aproximadamente, seis (6) minutos a solução foi “aspirada” para o HR ICP-MS. Após esse período, foi trocada a solução padrão por uma solução de ácido nítrico Suprapur numa concentração de 2% (V/V). De acordo com a figura 12, pode-se observar que, para a maioria dos casos, o tempo de lavagem ácida está situado numa faixa entre 1-1,5 minutos.

Na Figura 12 apresenta-se o gráfico onde são avaliados experimentalmente o efeito memória para os isótopos ^{139}La , ^{140}Ce , ^{142}Nd , ^{51}V e ^{114}Cd , numa solução de 10ng.mL^{-1} .

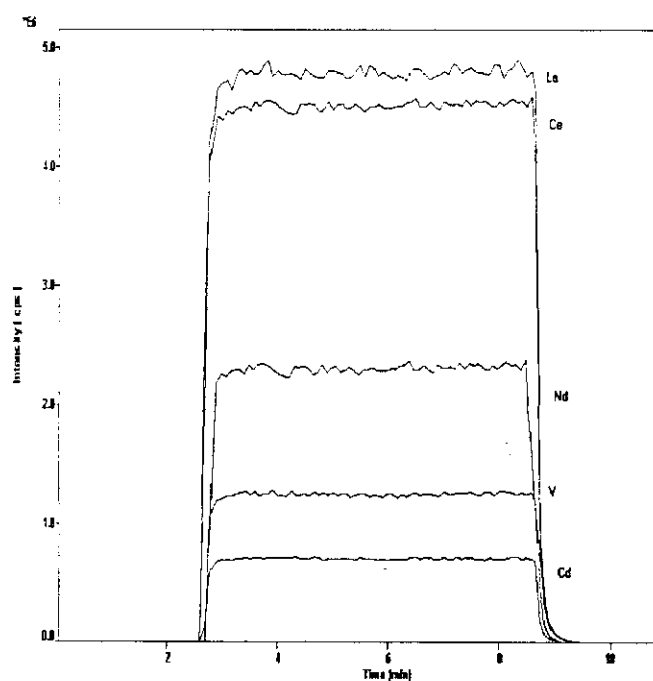


Figura 15 : Efeito Memória para os isótopos: V^{51} , Cd^{114} , La^{139} , Ce^{140} e Nd^{142} .

LIMITE DE DETECÇÃO

Em um laboratório onde se trabalha com elementos metálicos a níveis de traços e sub-traços é de fundamental importância que esse laboratório apresente níveis de limites de detecção compatíveis com sua realidade^{98,99}.

O ambiente limpo, bem como a utilização de reagentes ultra puros e padrões certificados com alta pureza contribuem para se atingir tais níveis. Também pode-se destacar a importância da utilização de capelas de fluxo laminar na manipulação de amostras e padrões.

Convencionalmente, o limite de detecção (LD) experimental definido como a concentração mínima do analito que produz um sinal analítico (x_a) igual a k vezes o desvio padrão (σ) do ruído de fundo, que pode ser diferenciado com 95% de confiança do sinal do branco¹⁰⁰.

$$LD = \frac{k\sigma}{x_a/C} \quad (1)$$

onde C é a concentração que produz um sinal analítico x_a .

O valor numérico do fator k é importante no contexto da interpretação estatística do limite de detecção como uma figura de mérito na prática analítica.

Por causa da uniformidade, o uso de $k=3$ é geralmente recomendado. O desvio padrão, σ , é usualmente determinado pela medida da variabilidade do sinal de ruído da função usando uma amostra de branco, livre de analito.

A equação 1 é assumida que perto do limite de detecção o sistema é limitado pelo ruído de fundo. Assim, a equação adotada para este experimento é a seguinte:

$$LD = \frac{3\sigma}{a} \quad (2)$$

Onde σ é o desvio padrão das intensidades medidas dos brancos e a é o coeficiente angular da curva de calibração de cada elemento, o qual é a sensibilidade relacionada com a curva de calibração para um determinado elemento.

Na avaliação do limite de detecção, foi utilizada uma solução 0,14 Mol.L⁻¹ (1%) de HNO₃ de ácido Suprapur MERK.

Foram tomadas dez (10) soluções na concentração de 0,14 Mol.L⁻¹. As soluções foram quantificadas ao longo de dez (10) dias seguidos e alternados.

Os resultados para os limites de detecção observados experimentalmente indicam valores na faixa de pg.mL⁻¹. Esses resultados se justificam devido a alta sensibilidade e boa estabilidade de sinal apresentados pelo HR ICP-MS.

Na Tabela a seguir são apresentados valores de sensibilidade e limite de detecção para os elementos terras raras, utilizando o critério $3\sigma^{95,101}$, para uma solução de ácido nítrico (HNO_3) Suprapur 0.14 Mol l^{-1} .

Tabela 6: Valores de limite de detecção (pg. mL^{-1}) para os elementos terras raras

Elemento	Sensibilidade (cps/ppb)	Limite de Detecção(pg.mL^{-1})
La	178030	3,51
Ce	186015	2,82
Pr	198814	1,90
Nd	196213	2,37
Sm	165966	4,57
Eu	200923	1,66
Gd	189222	1,92
Tb	193542	3,71
Dy	171966	2,94
Ho	163233	3,84
Er	198790	1,99
Tm	189875	2,34
Yb	196579	2,85
Lu	188711	5,41

Na tabela a seguir são apresentados valores de sensibilidade e limite de detecção, normalizados para 100% das suas respectivas abundâncias isotópicas, para outros elementos metálicos e boro.

Tabela 7: Valores de limite de detecção (pg.mL^{-1}) para outros elementos metálicos e boro.

Elemento	Sensibilidade (cps/ppb)	Limite de Detecção (pg.mL^{-1})
Sc	166631	5,97
Y	179874	3,81
Fe	10215	85,6
Cd	30587	33,6
V	5880	187
B	3988	582
Co	8987	55,3
Ga	35968	22,7
Ti	9636	45,9
Cr	3125	39,4
Mn	8870	51,6
Cu	11987	89,7
Zn	12588	93,1
Pd	42158	25,6
Cd	72549	12,8
Pb	68853	18,9
Sn	69876	21,3
Sb	20216	54,1
Th	93284	15,4
U	198369	7,92

LINEARIDADE

No trabalho com amostras desconhecidas os analitos de interesse apresentam variações inesperadas de concentração. Nesse caso, é importante que o sistema se apresente o mais linear possível para uma faixa bem ampla de concentração. Para exemplificar, apresentamos, a seguir, uma curva que ilustra o estudo da linearidade para quatro isótopos: ^{133}Cs , ^{158}Gd , ^{208}Pb e ^{208}U (solução padrão Spex de alta pureza), com o aumento da concentração dos mesmos entre 10^{-4} - 10^5 ng.mL $^{-1}$.

Na figura 13 apresenta-se o gráfico de linearidade para quatro (4) isótopos numa faixa de concentração de 10^{-1} à 10^5 ng.mL $^{-1}$.

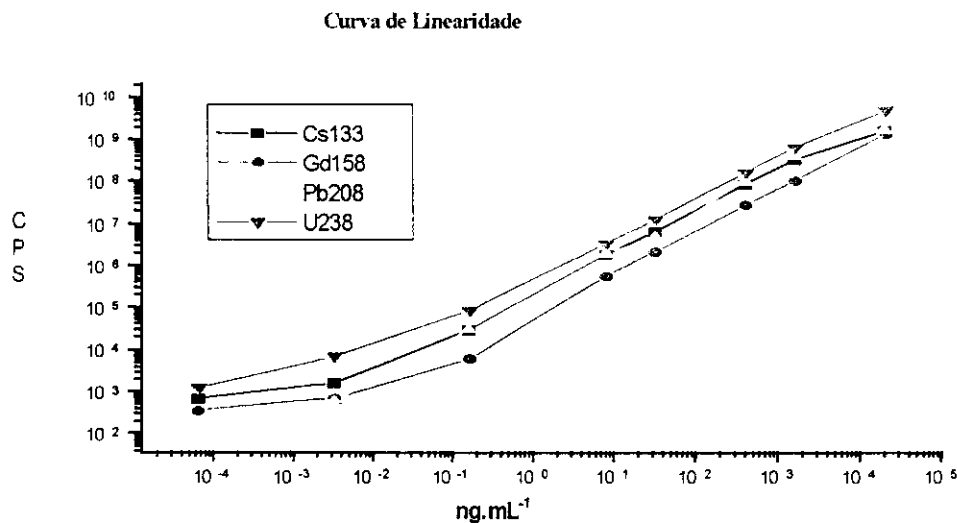


Figura 16 : Estudo da Linearidade para os isótopos: ^{133}Cs ; ^{158}Gd ; ^{208}Pb e ^{238}U

Os resultados obtidos indicam uma linearidade de até oito (8) ordens de magnitude, estando de acordo com os apresentados na literatura^{94,95}.

CURVA DE CALIBRAÇÃO DE MASSA:

Nesse experimento foi avaliado a variação do sinal para os seguintes isótopos (^7Li , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{115}In , ^{140}Ce , ^{175}Lu e ^{238}U) com o aumento das massas atômicas dos respectivos elementos. Os resultados indicam que houve uma resposta linear para o aumento da massa figura 17.

Contagens obtidas para uma solução multielementar de 1ng.mL^{-1}

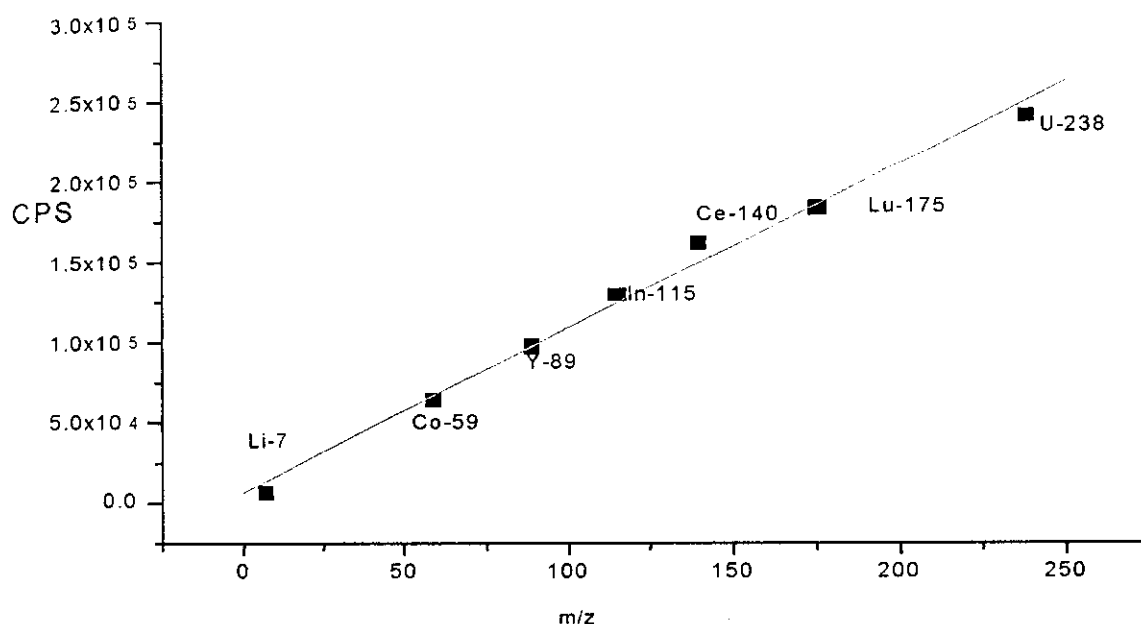


Figura 17: Curva de linearidade de massa sinal para os isótopos ^7Li , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{115}In , ^{140}Ce , ^{175}Lu e ^{238}U .

Os resultados observados na figura 17 demonstram um aumento da sensibilidade com o aumento da massa atômica. Esse fenômeno foi explicado por JAVES⁵⁶ e MONS⁹⁵ onde os íons de maior massa atômica apresentam uma menor repulsão entre si e conseqüentemente “chegam” ao detetor em maior quantidade que os íons de menor massa atômica.

ESTUDO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

O estudo dos parâmetros operacionais tem por objetivo avaliar as condições de otimização, em termos da vazão do gás carregador da amostra e potência do plasma, do espectrômetro de massa com fonte de plasma.

As condições de otimização irão garantir uma melhor resposta do sinal analítico em termos de sua sensibilidade.

A vazão de argônio que carrega a amostra e a potência do plasma afetam consideravelmente o sinal analítico.

AGNES¹⁰² e HORLICK destacaram o efeito da variação dos parâmetros operacionais na formação de espécies intermediárias (MO^+ , MOH^+ , $MOOH^+$ e M^{++}) geradas no plasma na avaliação do sinal analítico dos isótopos de interesse.

BOUMANS¹⁰³ e DE BOER avaliaram as condições de otimização dos parâmetros, vazão de argônio e potência do plasma constatando a influências dos mesmos no aumento do sinal detectado.

A utilização de sistemas alternativos¹⁰⁴ de introdução de amostras tem ajudado a otimizar o sinal do analitos de interesse com uma atenuação das interferências.

Utilizando o nebulizador "*Meinhard*", foram estudados os valores ótimos para o gás carregador "*sample gas*" e a potência da radio frequência "*forward power*".

Nas figuras a seguir são apresentados os resultados da variação do gás carregador e potência do plasma na otimização do sinal analítico.

Influência do Gas Carregador

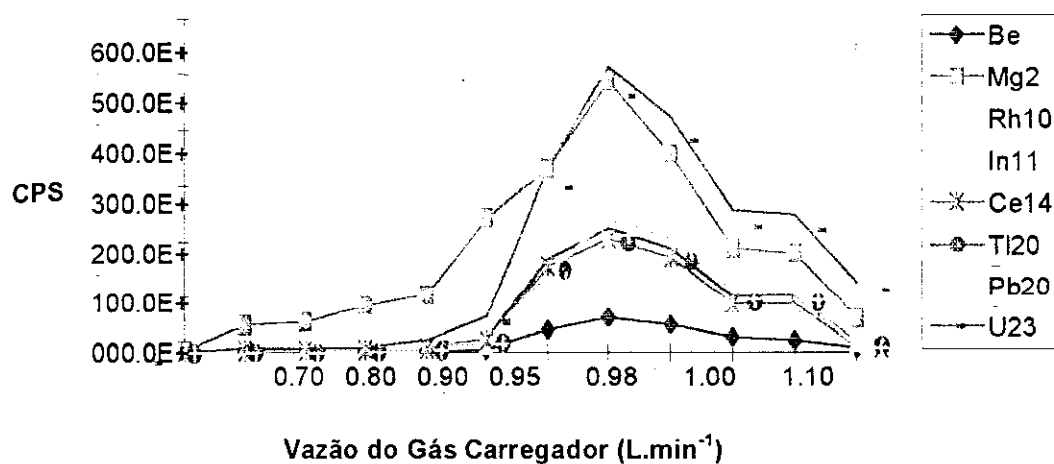


Figura 18a: Variação do fluxo do Gás Carregador da amostra vs Sinal (CPS)

Potência da Radio Freqüência

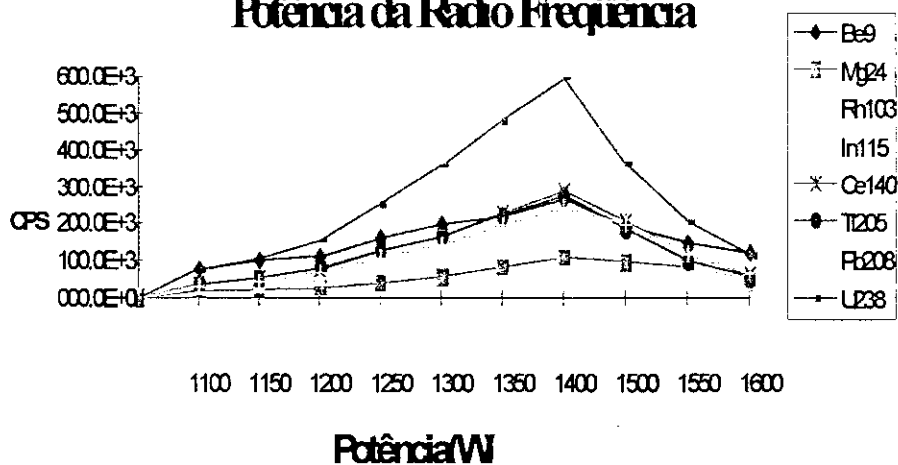


Figura 18b: Variação da potência da Radio Freqüência vs Sinal (CPS)

Os resultados, obtidos experimentalmente, observados nas figuras X e Y indicam que a otimização dos parâmetros operacionais, principalmente vazão do gás carregador da amostra e a potência da radio freqüência são de fundamental importância no aumento da sensibilidade.

OS ESTUDOS FUNDAMENTAIS

Diante da complexidade de se determinar elementos metálicos em matrizes de terras de alta pureza, alguns estudos fundamentais relacionados às interferências de matriz e isobáricas, sistemas alternativos de introdução de amostras bem como a formação de íons compostos poliatômicos são necessários^{105,43}.

AS INTERFERÊNCIAS

As interferências que ocorrem nos espectrômetros de massa com fonte de plasma induzida por argônio (ICP-MS)¹⁰⁶ podem ser enquadradas em dois grandes grupos: espectrais e não espectrais. As interferências espectrais podem ser subdivididas em: interferências isobáricas, íons poliatômicos, óxidos refratários e íons dupla carga. A intensidade de formação destes interferentes depende basicamente de sua concentração (o que o torna crítico quando o interferente é um elemento da matriz), de seu potencial de ionização (no caso de íons dupla carga) e da estabilidade do íon molecular formado.

Na prática estes problemas podem ser minimizados ajustando-se os parâmetros de operação do plasma ou utilizando-se métodos alternativos no preparo das amostras (quando o problema resulta de elementos contidos nos reagentes utilizados). Outra alternativa, para se atenuar os problemas relacionados às interferências isobáricas, quando possível, é a utilização de resoluções variadas (média e alta resolução), além da utilização de outros isótopos.

INTERFERÊNCIAS ISOBÁRICAS

Esse tipo de sobreposição ocorre quando dois elementos possuem isótopos com massas próximas, por exemplo ^{144}Sm e ^{144}Nd , que necessitam de uma resolução de massa ($m/\Delta m$) de aproximadamente 20000 para que sejam separadas. Essas interferências são bem caracterizadas, e como a maioria dos elementos possui mais de um isótopo, pode ser evitada escolhendo-se isótopos com massas diferentes.

FORMAÇÃO DE ÍONS POLIATÔMICOS

Estes interferentes são formados quando dois íons se combinam, por exemplo $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^-$, e devem ser tratados com um maior cuidado. São produtos principalmente de reações de colisão que ocorrem na entrada da interface (região próxima ao orifício do cone de amostragem) e da não dissociação de moléculas já existentes pelo plasma.

O grau de formação destes interferentes depende de vários fatores: geometria de extração dos íons, parâmetros de operação do plasma e do sistema de introdução de amostras, da natureza do ácido e principalmente da matriz analisada. Na prática, os efeitos destes interferentes podem ser minimizados estudando-se os métodos de preparo mais adequados. O uso de espectrômetros de massa com maior resolução solucionam esses problemas, como por exemplo o ^{56}Fe do composto $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$. Quando estes procedimentos não são possíveis, outros métodos de correção devem ser utilizados.

FORMAÇÃO DE ÓXIDOS REFRAATÁRIOS

Embora os íons poliatômicos representem a classe mais problemática de interferentes, os óxidos refratários apresentam um grau de formação significativa dependendo da matriz analisada. Estes elementos podem ser resultado de uma dissociação incompleta da matriz ou da recombinação no plasma, e as espécies mais comuns são os monóxidos. A correção para estes interferentes normalmente é realizada através do estudo da razão MO^+/M^+ , que deve ser constante e é normalmente dado em percentual. Em geral, o grau de formação de óxidos não excede 1,5%, no caso dos lantanídeos, mas pode variar com os parâmetros utilizados (fluxos de gás e potência da rádio frequência).

ÍONS DUPLAMENTE IONIZADOS

Em geral, a maior parte dos íons produzidos no plasma são monovalentes. Dependendo da energia necessária para a segunda ionização dos átomos, alguns íons bivalentes podem ser formados. A interferência, decorrente da dupla ionização, será no elemento da massa $M^{++}/2$. Os elementos que terão um grau significativo de formação de íons dupla carga, serão aqueles cuja energia de ionização para o segundo elétron é menor do que a primeira energia de ionização do Ar ($\cong 16eV$).

Os elementos que apresentam tendência à segunda ionização são basicamente os alcalinos terrosos, alguns metais de transição e alguns terras raras. O grau de formação desses interferentes dependerá das condições de otimização utilizadas no plasma, uma vez que o fluxo de gás e a potência da RF podem alterar a temperatura do plasma. Em geral a formação destes interferentes não excede 1%, mesmo para os lantanídeos. Quando o grau de formação do íon M^{++} é significativo, pode ser observado a supressão de sinal do analito na região $M^+/1$.

Quando se deseja analisar impurezas em materiais de alta pureza (>99,99%) deve-se levar em consideração a influência dessas espécies interferentes geradas pela matriz no plasma¹⁰⁷.

Os elementos terras raras apresentam tendência para formar óxido, hidróxido e íons dupla carga quando são ionizados na região do plasma devido ao seu relativamente baixo potencial de ionização ($\approx 5\text{eV}$). Essas espécies são denominadas de “espécies secundárias ou intermediárias”, pois se originam da recombinação dos íons formados no plasma.

A utilização de um plasma mais frio, ou seja com temperaturas mais baixas, é uma excelente opção na redução de espécies geradas no plasma por recombinação.

Recentemente, SCOTT TANNER¹⁰⁸ utilizou o “plasma frio” com pequenos volumes de injeção obtendo uma redução significativa da matriz argônio, oxigênio e nitrogênio como principais fontes interferentes em análise de traços por ICP-MS.

Alguns autores^{109,110,111} tem apresentado estudos relacionados à formação de íons óxidos (MO^+); hidróxidos (MOH^+); duplo óxido (MOO^+) e íons dupla carga (M^{++}) como espécies intermediárias geradas no plasma. Nesse caso, é necessário a utilização de sistemas alternativos de introdução de amostras tais como nebulizador microconcêntrico, ultra-sônico e sistema de injeção em fluxo, em outros casos o resfriamento da temperatura da câmara de expansão causa uma redução dessas espécies.

DAMS¹¹² e colaboradores, utilizando um alta resolução (HR ICP-MS), avaliaram a influência do ajuste dos parâmetros operacionais e a utilização de equações matemáticas na atenuação das interferências espectrais e não espectrais quando se deseja medir isótopos tais como : ^{64}Zn (^{32}S ^{16}O); ^{51}V (^{35}Cl ^{16}O) ; ^{75}As (^{40}Ar ^{35}Cl). A eliminação da matriz, por separação, bem como a utilização de modificadores de matriz, pela adição de solventes orgânicos, tem sido de fundamental importância na atenuação dessas interferências.

Os problemas relacionados à formação de íons óxidos e hidróxidos, tão comuns nos espectrômetros de massa com fonte de plasma , provocados, em parte pela umidade presente, também apresentam baixos valores para a formação das espécies MO^+ , MOH^+ e MOOH^+ .

Com relação à formação dos íons poliatômicos bem como aos íons duplamente ionizados podem ser atenuados com a utilização da média resolução ($R \approx 4000$), e se foi o caso da alta resolução ($R \approx 8000$). Trabalhando-se na alta resolução ter-se-á uma separação no espectro de massas dos íons de interesse em relação às espécies interferentes.

DULSKI¹¹³ estudou a influência das interferências de óxidos, hidróxidos e cloretos na determinação de terras raras e bário em materiais geológicos de referência por ICP-MS. A precisão para os resultados foi estimada em 10%. Os autores concluíram que em presença de tais interferentes, os resultados obtidos apresentam desvio padrão relativo na faixa de 2-13% em relação aos valores certificados.

A formação de espécies intermediárias, em geral, é constante para um intervalo de concentração de 0,01 a 2000 ng.mL^{-1} .

Observa-se na tabela 8 a contribuição percentual das espécies interferentes geradas no plasma (óxidos, hidróxidos e íons dupla carga) para alguns isótopos de terras raras. Para este experimento foi preparada uma solução padrão (Spex), multielementar de terras raras numa concentração de 20 ng.mL⁻¹.

Tabela 8: Porcentagem das espécies (óxidos, hidróxidos, íons dupla carga e hidretos) geradas no plasma com câmara de expansão na temperatura de 4 °C,

Isótopo	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd	¹⁵² Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁸ Gd	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Lu
MO ⁺	0,24	0,30	0,26	0,22	0,10	0,10	0,19	0,20	0,28	0,13
MOH ⁺	0,10	0,11	0,05	0,10	0,05	0,08	0,09	0,09	0,14	0,10
M ⁺⁺	0,07	0,04	0,14	0,10	0,10	0,11	0,10	0,12	0,11	0,11
MH ⁻	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Neste experimento foi utilizado o nebulizador "Meinhard" ou convencional resfriando-se a câmara de expansão a uma temperatura de 4 °C.

Os resultados experimentais obtidos com a utilização da câmara de expansão resfriada indicam uma diminuição do percentual das espécies intermediárias (MO⁺, MOH⁺, M⁺⁺ e MH⁻) geradas no plasma.

Porém, com a utilização do sistema desolvador no nebulizador ultra-sônico, tais interferências podem ser minimizadas¹¹⁰.

EFEITO DA MATRIZ

O efeito matriz consiste no aumento ou supressão de sinal do analito que ocorre em função da alta concentração de alguns elementos presentes na matriz analisada. Esta alta concentração interfere de alguma forma no transporte, ionização ou extração dos íons do analito de interesse, sendo bastante crítico principalmente para matrizes orgânicas.

O estudo da supressão da matriz na quantificação dos analitos em matrizes de alta pureza tem se constituído num dos estudos mais importantes na espectrometria de massa com fonte de plasma.

Para os espectrômetros de emissão atômica (ICPAES), a influência da matriz no transporte e na ionização do analito é bem caracterizada. Porém para os espectrômetros de massa com fonte de plasma induzido por argônio (ICPMS) esse efeito é mais significativo, provavelmente devido aos processos de extração dos íons e de focalização do feixe. As condições de operação do plasma podem influenciar fortemente a magnitude desses problemas.

O efeito matriz depende mais da quantidade total do elemento da matriz do que da razão molar (analito/ matriz) e seus efeitos podem ser reduzidos através da diluição da amostra. No caso de análises por via úmida, existem vários métodos que podem ser utilizados afim de se minimizar estes problemas. Por exemplo, utilizando-se métodos de separação (extração com solventes, cromatografia líquida e cromatografia por troca iônica).

Na quantificação de elementos traços em materiais de alta pureza ocorre o fenômeno da supressão ou aumento do sinal devido à influencia da matriz. Para que se possam atenuar os efeitos relacionados à matriz foi realizado o estudo do "efeito matriz".

Portanto, dependendo da constituição da matriz, algumas metodologias¹¹⁴ são empregadas na calibração e quantificação dos analitos de interesse.

RICHNER¹¹⁵ utilizou o sistema de injeção em fluxo para atenuar os efeitos associados à matriz para a análise de elementos metálicos em níquel de alta pureza (99,99%). Avaliando o teor de sólidos dissolvidos, constatou-se que, acima de 2000 partes por milhão (ppm), é necessário que se elimine os efeitos associados à matriz.

Numa avaliação preliminar foi preparada uma solução matriz de urânio foi preparada numa faixa de concentração de 1 à 1×10^{-7} mol l^{-1} . A essa solução foi adicionada uma solução padrão (SPEX) multielementar contendo os seguintes elementos: In, Ba, Ce, numa concentração de 10 ng mL^{-1} . Foi avaliado a supressão de sinal dos seguintes isótopos: ^{115}In , ^{138}Ba , ^{140}Ce , em função do aumento da concentração da matriz (urânio).

Na figura a seguir apresenta-se o gráfico onde observa-se a supressão de sinal para os isótopos ^{115}In , ^{138}Ba e ^{140}Ce na matriz de urânio.

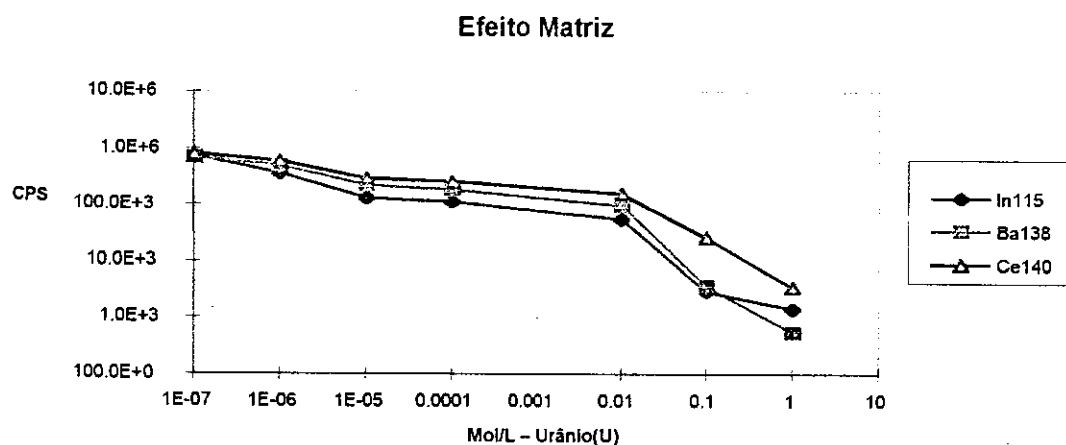


Figura 19: Estudo do efeito Matriz (urânio, U) observado para os isótopos ^{115}In , ^{138}Ba , ^{140}Ce .

Os resultados nos indicam uma supressão a partir de $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ de urânio que apresenta o maior efeito espaço/carga, devido ao tamanho do íon urânio (U^{+}).

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO POR ADIÇÃO DE PADRÃO

Uma solução da matriz de óxido de escândio foi preparada numa concentração de 1 mg.mL^{-1} . Foram preparadas quatro soluções contendo padrões multielementares dos elementos das terras raras e urânio. Essas soluções foram diluídas, utilizando a solução da própria matriz de escândio, nas concentrações de 1, 5, 10, 20 ng.mL^{-1} . Os seguintes isótopos de terras raras e urânio foram medidos: ^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{142}Nd , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{165}Ho , ^{174}Yb , ^{175}Lu e ^{238}U .

Na Figura a seguir, observam-se os valores de intensidade de sinal para os isótopos acima citados diluídos na matriz de óxido de escândio (Sc_2O_3).

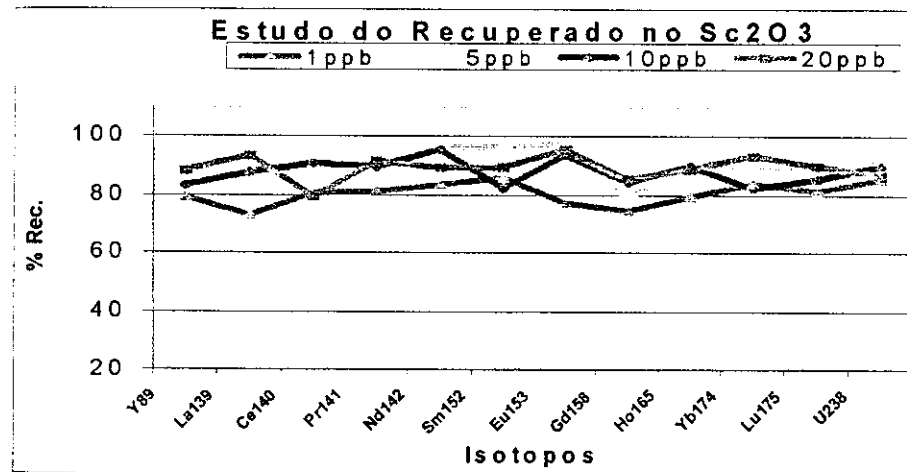


Figura 20: Estudo do teor de recuperado para os terras raras e Urânio de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Para este experimento foi observado que a taxa de recuperação esteve numa faixa de 75 à 95% das concentrações dos padrões adicionados à matriz de óxido de escândio (Sc_2O_3). Os resultados indicam que numa diluição de até 1000 vezes, pode-se recuperar a maior parte da concentração adicionada à matriz.

SISTEMAS DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Os sinais dos elementos que estão sendo ionizados podem ser afetados pelas condições de nebulização. A temperatura da câmara de expansão causa uma influência significativa na quantidade de aerossol que chega ao plasma, devido à diminuição da quantidade de solvente que entra no plasma. Dessa forma, a formação das espécies intermediárias geradas no plasma (MO^+ ; MOH^+ ; MOO^+) irá diminuir à medida que se atenua a influência do solvente.

A utilização de sistemas alternativos de introdução de amostras tais como: nebulizador ultra-sônico e nebulizador microconcêntrico na avaliação do sistema mais adequado para análise quantitativa de elementos terras raras, tem-se verificado como ferramenta poderosa na melhora da sensibilidade (contagens / segundos / ppm). Desse modo, pode-se trabalhar com soluções cada vez mais diluídas, minimizando o efeito da matriz na quantificação dos analitos de interesse.

Os nebulizadores microconcêtricos são configurados de tal forma que apenas micro volumes de amostras são introduzidos no plasma. De fato, esse sistema de introdução de amostras apresenta uma acentuada vantagem sobre os nebulizadores pneumáticos chamados de convencionais (Por exemplo o "Meinhard"). Nesse caso pode-se economizar volumes de amostras com a introdução de pequenos incrementos de amostras.

Obtêm-se também, valores de sensibilidade (contagens / segundos / ppm) de até 30% superior aos encontrados para sistema convencional (nebulizador Meinhard), com estabilidade de sinal de 0,9% para até 15 minutos de medida. VANHAECKE¹¹⁶ e colaboradores constataram recentemente esse fenômeno.

Os nebulizadores ultra-sônicos operam de acordo com o sistema de rádio frequência. Esse nebulizador é mais eficaz que o pneumático pois a população de aerosol colocada no plasma é maior, minimizando deste modo, a perda de amostra aspirada pelo sistema de injeção.

ALVES e colaboradores¹¹⁰ realizaram um estudo acoplando um dessolvador ao nebulizador ultrasônico, obtendo valores de até 0,06% na razão M+/MO+ para alguns elementos tais como Ni, Fe, V, As e Y, cujos limites de detecção variaram numa faixa de 2-20 pg.mL⁻¹.

O sistema de nebulização ultra-sônico acoplado ao dessolvador¹¹⁷ provoca uma redução acentuada na formação das espécies óxidos e hidróxidos pois retiram a umidade do meio.

Na Tabela 9 a seguir são apresentados os valores de sensibilidade para os nebulizadores: Meinhard, microconcêntrico e ultra-sônico.

Tabela 9: Valores de sensibilidade (contagens / segundo / ppm) para alguns elementos terras raras.

	⁸⁹ Y	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Nd	¹⁵² Sm	¹⁶⁶ Er	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Lu
Nebulizador							
Meinhard	1,24E+06	6,61E+06	6,66E+06	2,12E+07	2,57E+07	2,51E+07	8,29E+07
MCN	1,86E+07	1,98E+07	4,13E+07	4,90E+07	6,27E+07	6,19E+07	1,97E+08
USN	2,5E+08	3,3E+8	5,01E+08	5,7E+08	5,8E+08	6,5E+08	8,5E+08

Do nebulizador Meinhard para o microconcêntrico observa-se um aumento acentuado do sinal analítico. No caso dos nebulizador ultrasônico, observa-se um aumento de até uma ordem de grandeza, em relação ao nebulizador convencional (Meinhard).

Na Tabela a seguir apresentam-se valores de óxidos, hidróxidos e íons dupla carga gerados no plasma para os três nebulizadores: "Meinhard, Microconcêntrico e Ultra-sônico".

Tabela 10: Razão espécie interferente / íon principal para os nebulizadores: Meinhard, Microconcêntrico e Ultra-sônico.

Isótopo	M^{++}/M^+			MO^+/M^+			MOH^+/M^+		
	Mein	MCN	USN	Mein	MCN	USN	Mein	MCN	USN
^{45}Sc	0,003	0,002	0,001	0,004	0,003	0,001	0,004	0,003	0,001
^{89}Y	0,0007	0,004	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001	0,003	0,001
^{139}La	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
^{140}Ce	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,000	0,002	0,001
^{142}Nd	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
^{152}Sm	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
^{153}Eu	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
^{158}Gd	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
^{159}Tb	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
^{165}Ho	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
^{168}Er	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
^{174}Yb	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
^{175}Lu	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
^{238}U	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Em geral, observa-se que a formação das espécies geradas por recombinação (óxidos, hidróxidos e íons dupla carga) não sofre alteração significativa como a utilização do nebulizador microconcêntrico. Porém, ocorre um ganho significativo da sensibilidade (contagens / segundo / ppm). Portanto, pode-se trabalhar com pequenas quantidades de amostras em baixíssimas concentrações, ou seja a níveis de pg. mL^{-1} .

Com a utilização do nebulizador ultra-sônico os valores para a espécies intermediárias geradas no plasma (óxidos, hidróxidos e íons dupla carga) são extremamente baixas. Porém a estabilidade do sinal fica comprometida para períodos acima de três (03) horas.

É necessário considerar a influência da matriz na supressão do sinal dos analitos quando na quantificação dos mesmos. Nesse caso, é de importância fundamental a utilização de sistemas que separem a matriz dos micro-constituintes que se deseja analisar.

Portanto, o acoplamento do cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC), na atenuação dos efeitos associados à matriz, com a quantificação das impurezas através do espectrômetros de massa com fonte de plasma ICP-MS, representa o sistema ideal para a análise de traços em matrizes complexas.

OS PADRÕES PRODUZIDOS NO IPEN

O material utilizado para a caracterização química é proveniente da unidade de purificação de terras raras da Supervisão de Processos Químicos da Coordenadoria de Engenharia Química.

A partir de 1982 foram produzidas em escala de laboratório as primeiras quantidades individuais de óxidos de terras raras.

QUEIROZ¹¹⁸ separou e purificou óxidos de terras raras partindo de cloretos mistos, combinando-se as técnicas de precipitação fracionada e refino por cromatografia de troca iônica em resina. Foi utilizada como solução de partida cloretos de terras raras provenientes da dissolução de carbonato de didímio em meio clorídrico, com concentração de 10g.L^{-1} em óxidos de terras raras totais. Os óxidos de terras raras obtidos com pureza elevada (>99,9%) são: La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 e Y_2O_3 . O IPEN não produz óxido de európio (Eu_2O_3) de alta pureza.

A QUANTIFICAÇÃO DAS OUTRAS IMPUREZAS METÁLICAS

Foram realizadas avaliações qualitativas das outras impurezas metálicas e boro encontradas nas pentaplicatas ($n=5$) do óxido de terras raras (R_2O_3) produzidos no IPEN bem como para os padrões certificados de referência. Os seguintes elementos foram quantificados através do sistema HPLC / HR ICP-MS : B; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ga; Sr; Nb; Mo; Pd; Cd; Sn; Sb; Cs; Ta; Pb; Bi; Th e U.

A ANÁLISE DOS PADRÕES CERTIFICADOS

No presente trabalho foram utilizados padrões certificados na avaliação da metodologia analítica empregada. Os padrões de óxido de terras raras de alta pureza foram adquiridos da Johnson Matthey Chemicals (JMC), os quais são: La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Y_2O_3 . Esses padrões são certificados com pureza acima de 99,99%. O número do lote dos padrões certificados analisados se encontram no anexo I.

Também foram utilizados padrões de alta pureza, SPEX, de terras raras e outros elementos metálicos em solução na preparação das curvas de calibração na análise quantitativa das impurezas de terras raras e metálicas nos materiais de alta pureza.

A SEPARAÇÃO DA MATRIZ

A separação dos óxidos de terras raras dos outros microconstituintes realizou-se através da cromatografia líquida de fase reversa. A eluição das terras raras entre si ocorreu de acordo com o cromatograma apresentado na figura 21.

No caso das terras raras a ordem de eluição ocorreu do lutécio (Lu) ao lantânio (La). Tal separação, serviu para atenuar os efeitos associados à matriz na quantificação das impurezas metálicas.

No ato da injeção desligou-se o sistema de pós-coluna e de 0 à 40min durante a eluição para se coletar as impurezas metálicas incluindo os elementos terras raras. Um coletor de frações foi utilizado no recolhimento das frações, excetuando-se a matriz.

Na figura a seguir apresenta-se o cromatograma de eluição para os elementos terras raras para uma amostra padrão SPEX numa concentração de $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

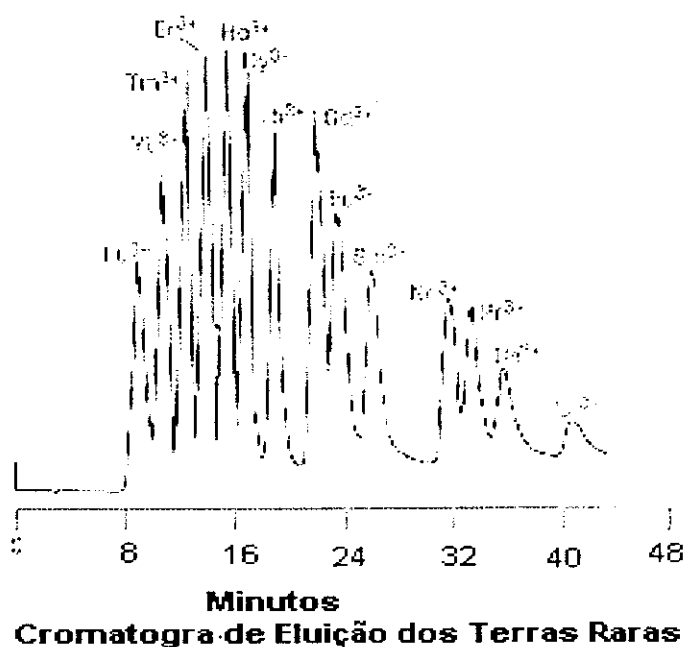


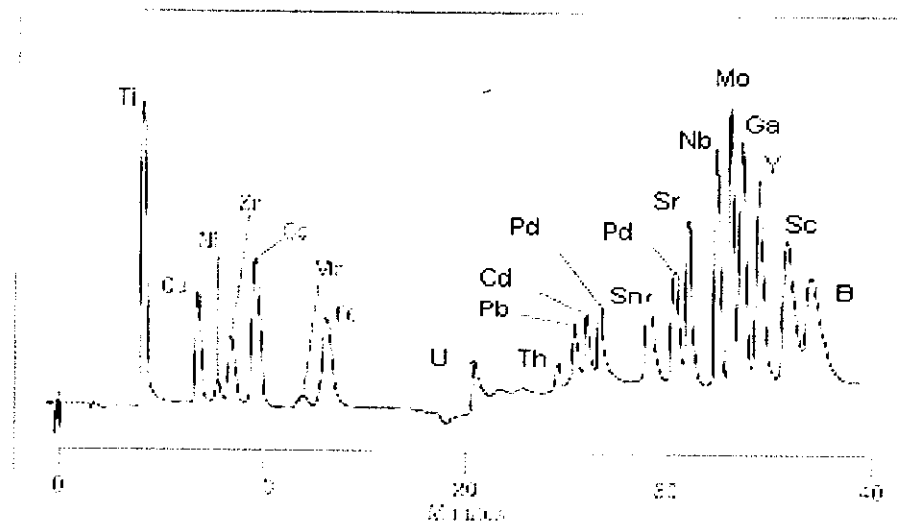
Figura 21: Cromatograma de eluição para os elementos terras raras.

Através do cromatograma acima pode-se observar que os elementos das terras raras podem ser separados em até 40 minutos.

O ácido láctico como eluente é, de fato, um excelente agente complexante, além de minimizar os custos dos reagentes utilizados na cromatografia.

Um outro fator a favor da utilização do ácido láctico consiste no fato de apresentar uma baixa concentração de sódio e potássio. Este fator é de fundamental importância quando tal reagente é introduzido, junto com as impurezas metálicas já separadas da matriz, no plasma. Por exemplo¹¹⁹ a utilização do ácido α -HIBA (ácido hidroxisobutil) apresenta altos teores de sódio e potássio que geraria um outro efeito matriz.

Para exemplificar, na Figura 22 apresenta-se o cromatograma de eluição dos outros elementos metálicos e boro numa solução padrão multielementar (SPEX) de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$.



Cromatograma de Eluição dos Elementos Metálicos

Figura 22: Cromatograma de eluição de outros elementos metálicos e boro.

No cromatograma acima alguns elementos metálicos foram separados utilizando-se o mesmo sistema em que foram separados os elementos terras raras

Embora os cromatogramas, com os elementos terras raras e outras elementos metálicos, estejam apresentados separadamente, a separação das terras raras junto com as outras impurezas metálicas ocorreu simultaneamente. Os reagentes e as condições experimentais de análise foram otimizadas com o objetivo de se coletar um maior número de impurezas metálicas contidas na matriz, com exceção da própria matriz.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA A MATRIZ O ÓXIDO DE LANTÂNIO (La₂O₃)

O EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE LANTÂNIO (La₂O₃)

Para o estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz (óxido de lantânio) na concentração de 1000µg.mL⁻¹. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, numa concentração de 10ng.mL⁻¹, contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções das amostras preparadas anteriormente.

Para ilustrar , a figura 23 apresenta o gráfico do estudo do efeito matriz em alguns elementos terras raras na matriz de óxido de lantânio.

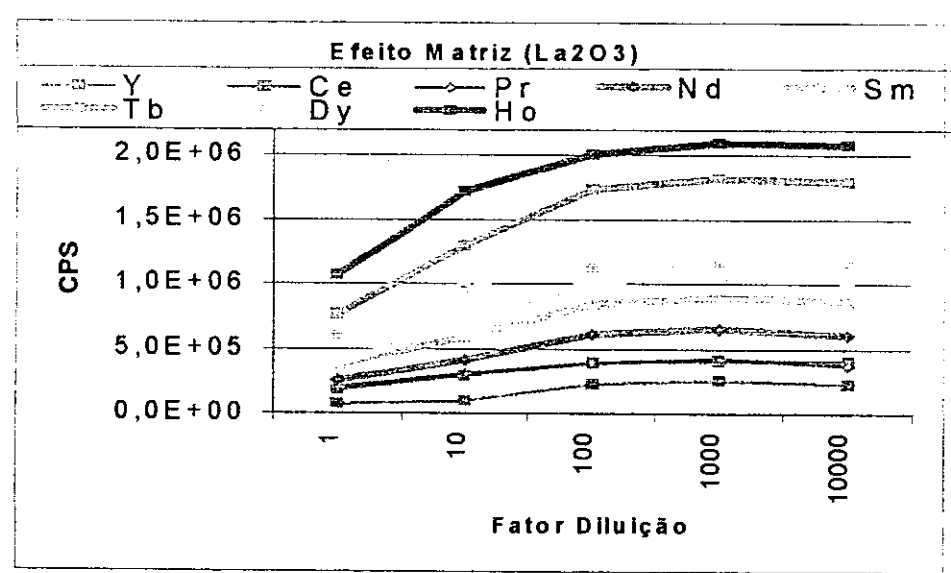


Figura 23: Efeito de Matriz para uma solução de óxido de lantânio nas diluições de: 1;10;100;1000 e 10000 vezes da solução original (1000mg.mL⁻¹).

Para a maioria dos casos, os resultados indicam uma supressão de sinal a partir da diluição de 100 vezes da amostra original (1000 µg. mL⁻¹).

O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO POR ADIÇÃO DE PADRÃO PARA O ÓXIDO DE LANTÂNIO (La_2O_3)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementares (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 ng.mL^{-1} . Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de lantânio (La_2O_3), numa concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$. Cem micro-litros ($100\mu\text{L}$) de cada solução padrão foram injetados no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Após a eluição, foram recolhidas as frações contendo os elementos metálicos e os terras raras, para cada padrão injetado individualmente. Em seguida o material recolhido foi quantificado no HR ICP-MS.

Nas Tabelas 11 e 12 observam-se os valores percentuais de recuperação do sinal analítico para vários padrões de 1, 5, 10, 20 ng.mL^{-1} , para os elementos terras raras e outras impurezas metálicas.

Na Tabela a seguir, podem-se obter as seguintes porcentagens de recuperação para os terras raras, escândio e ítrio e outros elementos metálicos na matriz de óxido de lantânio (La_2O_3).

Tabela 11: Estudo da recuperação do sinal analítico para o La_2O_3 de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Elemento	Concentração 1ppb (%)	5ppb (%)	10ppb (%)	20ppb (%)
Sc	78,97	81,29	80,49	83,69
Y	79,37	81,26	86,39	84,91
Ce	81,29	81,34	89,28	80,36
Pr	85,82	89,17	91,51	92,61
Nd	84,49	86,32	85,36	89,85
Sm	87,96	85,36	83,84	88,61
Eu	87,89	91,43	90,73	92,61
Gd	84,38	89,01	85,42	88,36
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	89,18	91,85	92,63	98,45
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	88,96	89,24	86,85	91,36
Lu	89,36	90,97	88,34	91,01

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de lantânio (La_2O_3).

Tabela 12: Estudo da recuperação do sinal analítico para o La_2O_3 de 1 a 20 ng. mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Mn	82,87	85,45	89,09	91,15
B	72,24	73,30	75,47	76,28
V	79,25	75,34	80,41	80,81
Ti	74,85	78,51	78,44	79,45
Sn	80,17	82,72	80,58	85,34
Cu	85,58	84,61	81,91	83,94
Zn	78,98	77,37	79,08	79,83
Pd	84,87	88,87	90,18	93,90
Cd	79,98	90,45	91,09	92,36
Pb	81,92	81,99	89,78	90,85
Fe	79,99	85,36	88,09	91,96
Th	79,74	80,11	85,57	88,90
U	82,77	87,34	91,82	93,48

Nesse trabalho, uma faixa entre 72% à 94% das concentrações originais dos padrões citados acima, foram recuperados.

O ÓXIDO DE LANTÂNIO (La₂O₃)

O elemento químico lantânio apresenta dois isótopos naturais: o ¹³⁸La com uma abundância isotópica de 0,09%, e o ¹³⁹La que apresenta uma abundância isotópica de 99,91%. O isótopo ¹³⁸La, por apresentar baixa abundância isotópica, contribui de forma insignificante para a formação das espécies interferentes. Na tabela a seguir são apresentados os íons interferentes, os íons de interesse e íons medidos sem a separação da matriz de óxido de lantânio (La₂O₃).

Tabela 13: Íons interferentes, íons de interesse e medidos sem a separação da matriz

Interferente	Interesse (s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
¹³⁸ La ⁺⁺	⁶⁹ Ga ⁻	<0,01	-
¹³⁸ LaH ⁺	-	<0,01	-
¹³⁸ LaO ⁻	¹⁵⁴ Gd ⁻ e ¹⁵⁴ Sm ⁺	<0,01	¹⁵⁷ Gd ⁺ e ¹⁴⁷ Sm ⁻
¹³⁸ LaOH ⁻	¹⁵⁵ Gd ⁻	<0,01	¹⁵⁷ Gd ⁻
¹³⁹ La ⁺⁺	⁶⁹ Ga ⁺	0,04	-
¹³⁹ LaH ⁺	¹⁴⁰ Ce ⁺	0,02	-
¹³⁹ LaO ⁺	¹⁵⁵ Gd ⁻	0,30	¹⁵⁷ Gd ⁻
¹³⁹ LaOH ⁺	¹⁵⁶ Gd ⁺ e ¹⁵⁶ Dy ⁺	0,15	¹⁵⁷ Gd ⁺ e ¹⁶³ Dy ⁺

O íon ¹³⁸LaO⁻ irá interferir nos íons ¹⁵⁴Gd⁻ e ¹⁵⁴Sm⁺. Nesse caso, podem ser medidos outros íons ¹⁵⁷Gd⁺ e ¹⁴⁷Sm⁻.

O interferente hidreto de lantânio, ¹³⁹LaH⁺, apresentará uma interferência no íon ¹⁴⁰Ce⁺. Nesse caso, não se pode medir o íon ¹⁴²Ce⁺ que sofre interferência isobárica do íon ¹⁴²Nd⁺. Conforme observado nas tabelas 14 e 15, os valores encontrados para o elemento cério são mais altos sem a separação da matriz.

Sem a separação da matriz, a porcentagem do óxido de lantânio, $^{139}\text{LaO}^+$, é de 0,15%, influenciando o íon $^{155}\text{Gd}^-$. Para esse nível de interferência, foi medido o íon $^{157}\text{Gd}^-$ que não sofre influência do óxido da matriz nem interferência isobárica.

No caso do íon interferente hidróxido de lantânio, $^{139}\text{LaOH}^-$, sua contribuição percentual é de 0,15%, interferindo diretamente nos íons do $^{156}\text{Gd}^+$ e $^{156}\text{Dy}^-$. Dessa forma, foram medidos os íons $^{157}\text{Gd}^+$ e $^{163}\text{Dy}^-$.

Para os casos citados anteriormente, a resolução necessária para se quantificar o isótopo do gadolínio sem a interferência dos óxidos do lantânio está acima de 72000. Com a separação da matriz, a influência nas regiões de massa 140, 142, 155, 156 e 157 desaparecem.

Portanto, para o caso da matriz de óxido de lantânio (La_2O_3), é necessário a separação da matriz para que se obtenham valores de concentração das impurezas de terras raras "livres" das interferências associadas à matriz.

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE LANTÂNIO (La₂O₃) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de lantânio, de alta pureza, produzido na Coordenadoria de Engenharia Química do IPEN.

Tabela 14: Valores de impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na forma de óxido, para as amostras de óxido de lantânio (La₂O₃) produzido no IPEN.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%RSD (n=5)
Ce	21,6	1,73	33,3	2,94
Pr	0,96	1,62	1,77	4,38
Nd	12,9	1,34	14,6	2,87
Sm	5,86	1,59	6,36	3,91
Eu	21,4	1,72	22,5	3,12
Gd	86,6	1,35	98,5	2,56
Tb	17,4	3,09	19,5	3,72
Dy	18,3	2,35	20,9	4,17
Ho	0,18	3,06	0,22	3,45
Er	0,43	3,14	0,48	3,01
Tm	0,06	2,81	0,09	3,96
Yb	6,48	1,39	6,82	2,11
Lu	0,96	1,98	1,07	2,97

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO PADRÃO CERTIFICADO DE LANTÂNIO (La_2O_3)

Este estudo tem como objetivo a avaliação da metodologia a ser empregada para a determinação das impurezas metálicas presentes nos óxidos de terras raras de alta pureza. Desse modo, foi possível verificar se a metodologia adotada por este trabalho foi corretamente aceita.

Na tabela a seguir são apresentados os valores das impurezas para o padrão de Lantânio da Johnson Matthey (JMC), batch No. S. 50690.

Tabela15: Valores das impurezas para La_2O_3 da Johnson Matthey (JMC).

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
Ce	5,06	3,11	8,89	3,79
Pr	2,81	2,15	2,91	3,95
Nd	3,37	2,35	3,50	4,10
Sm	4,06	3,49	5,04	3,18
Eu	0,08	4,10	0,10	4,68
Gd	0,63	2,28	0,75	3,85
Tb	0,01	3,55	0,02	4,25
Dy	0,72	2,69	0,86	3,67
Ho	0,51	3,32	0,56	3,85
Er	0,70	2,37	0,88	3,67
Tm	0,05	2,86	0,06	3,48
Yb	0,23	2,94	0,26	3,65
Lu	0,01	3,78	0,03	4,16

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO La_2O_3 DO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g.g}^{-1}$, na amostra de óxido de lantânio produzido pelo IPEN.

Tabela 16: Valores para outras impurezas para as amostras de lantânio do IPEN.

ELEMENTO	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,41	2,21
Sc	47,0	2,60
Y	5,08	2,12
Ti	0,13	1,99
V	0,19	4,10
Cr	2,11	2,32
Mn	2,92	3,36
Fe	23,1	1,85
Co	3,51	2,58
Ni	11,1	4,11
Cu	1,98	2,98
Zn	1,25	1,97
Sr	0,18	2,55
Nb	0,46	3,15
Mo	0,12	1,66
Pd	0,21	3,14
Sn	0,42	4,57
Cd	0,26	2,35
Sb	0,26	2,10
Pb	7,12	1,10
Bi	0,39	4,19
Th	1,08	4,28
U	1,41	3,91

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO PADRÃO CERTIFICADO La_2O_3

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração para alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de lantânio pela Johnson Matthey Chemical (JMC). batch No. S. 50690.

Tabela 17: Valores para as outras impurezas metálicas no óxido lantânio Johnson Matthey Chemical (JMC).

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,03	2,66
Sc	27,9	3,10
Y	0,83	2,25
Ti	0,11	2,30
V	0,16	2,87
Cr	0,19	4,25
Mn	0,02	4,36
Fe	3,22	3,41
Co	0,01	3,18
Ni	0,11	4,12
Cu	0,09	1,64
Zn	1,48	2,31
Sr	0,18	4,36
Nb	0,25	3,58
Mo	0,10	1,23
Pd	0,28	2,19
Cd	0,24	3,28
Sn	0,37	4,37
Sb	0,22	1,72
Pb	0,94	2,98
Bi	0,36	3,15
Th	0,93	2,33
U	1,06	3,81

De acordo com as tabelas 14 à 18, o óxido de lantânio produzido no IPEN apresenta uma pureza estimada de $\geq 99,9\%$. Já o óxido de lantânio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 50690, apresenta uma pureza estimada de aproximadamente $\geq 99,999\%$.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA A MATRIZ O ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂)

O EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂)

Para o estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz (óxido de cério) na concentração de 1000 $\mu\text{g. mL}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10 ng.mL^{-1} , contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente.

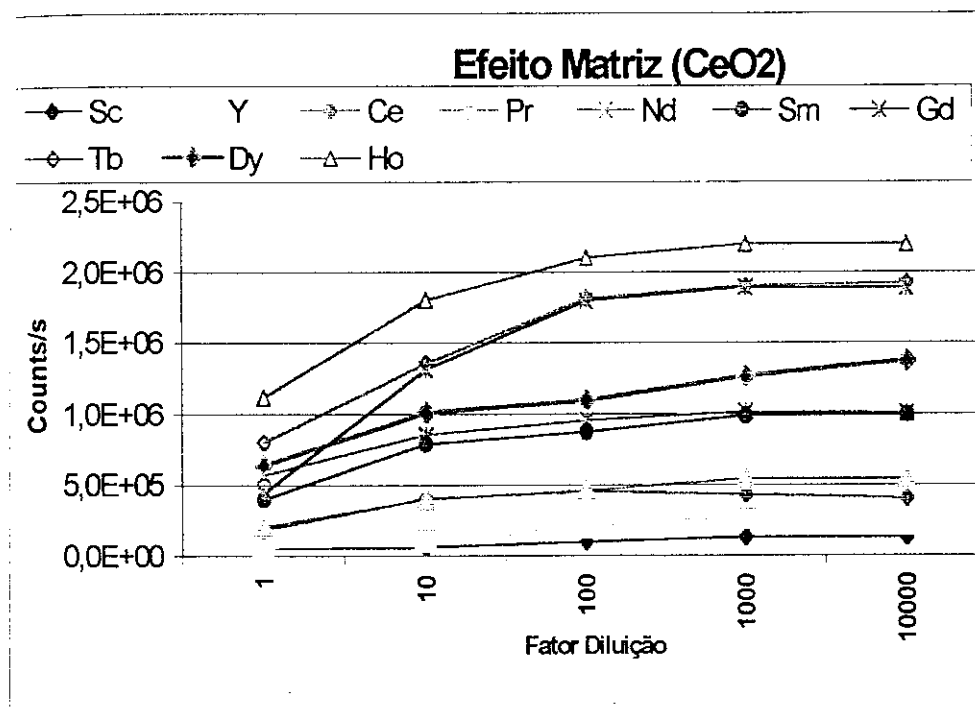


Figura 24: Efeito Matriz para o óxido de cério nas diluições de 1; 10; 100; 1000 e 10000 vezes da solução original (1000 $\mu\text{g. mL}^{-1}$).

Para a maioria dos casos, os resultados indicam uma supressão de sinal a partir da diluição de 100 vezes da amostra original (1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$).

O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO POR ADIÇÃO DE PADRÃO (CeO₂)

Este experimento têm como objetivo avaliar a porcentagem de recuperação do sinal analítico dos elementos metálicos presentes na matriz após a adição de uma solução padrão multielementar (SPEX) a essa matriz.

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 ng.mL⁻¹. Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de Cério (CeO₂), numa concentração de 1000µg.mL⁻¹. Cem micro-litros (100µL) de cada solução padrão foi injetado no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Após a eluição, foram recolhidas as frações contendo os elementos metálicos e os terras raras, para cada padrão injetado individualmente. Em seguida o material recolhido foi quantificado no HR ICP-MS.

Nas tabelas 18 e 19, pode-se obter as seguintes porcentagens de recuperação para os terras raras, escândio e ítrio elementos metálicos na matriz de óxido de cério (CeO_2).

Tabela 18: Estudo da recuperação do sinal analítico para o CeO_2 de 1 a 20 ng mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Sc	79,30	82,98	83,36	81,25
Y	72,96	88,39	87,63	93,25
La	80,49	89,34	90,78	79,36
Pr	81,02	88,31	89,65	91,36
Nd	83,49	96,32	95,36	89,25
Sm	85,96	96,36	82,41	89,36
Eu	76,89	97,43	93,73	95,36
Gd	74,38	79,01	84,42	85,36
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	79,18	90,85	89,96	88,79
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	83,96	89,84	82,48	93,36
Lu	81,36	89,97	85,34	90,01

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de cério (CeO₂).

Tabela 19: Estudo da recuperação do sinal analítico para o CeO₂ de 1 a 20 ng.mL⁻¹.

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Mn	81,87	75,45	88,98	90,91
B	70,24	71,30	74,47	75,88
V	78,25	74,34	81,41	83,01
Ti	79,88	80,51	82,44	83,45
Sn	79,47	81,72	83,58	84,55
Cu	86,56	79,61	89,91	93,94
Zn	81,98	81,88	90,98	89,83
Pd	76,87	89,87	91,12	91,90
Cd	74,98	90,45	91,09	92,36
Pb	81,92	91,99	79,78	95,85
Fe	76,99	80,93	83,98	92,96
Th	79,74	80,11	85,57	88,90
U	74,77	84,67	89,81	91,92

O ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂)

O elemento cério apresenta dois isótopos ¹⁴⁰Ce com abundância de 88,48% o isótopo ¹⁴²Ce com abundância de 11,08%. Todas as medidas realizadas nas amostras sem a separação da matriz apresentam interferências espectrais nas regiões de massa atômica de 141 à 159. Na tabela a seguir são apresentados os íons interferentes, os íons de interesse e quais os íons medidos sem a separação da matriz de óxido de cério (CeO₂).

Tabela 20: íons interferentes, os íons de interesse e medidos sem a separação da matriz para a matriz (CeO₂).

Interferente	Interesse (s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
¹⁴⁰ CeH ⁻	¹⁴¹ Pr ⁺	0,02	¹⁴¹ Pr ⁺
¹⁴⁰ CeO ⁺	¹⁵⁶ Gd ⁺ e ¹⁵⁶ Dy ⁺	0,26	¹⁵⁵ Gd ⁺
¹⁴⁰ CeOH ⁺	¹⁵⁷ Gd ⁺	0,05	¹⁵⁵ Gd ⁺
¹⁴² Ce ⁺	¹⁴² Nd	-	¹⁴⁶ Nd ⁺
¹⁴² CeH ⁻	¹⁴³ Nd ⁺	0,02	¹⁴⁶ Nd ⁺
¹⁴² CeO ⁺	¹⁵⁸ Gd ⁺	0,26	¹⁵⁵ Gd ⁺
¹⁴² CeOH ⁺	¹⁵⁹ Tb ⁺	0,05	¹⁵⁹ Tb ⁺

O hidreto de cério (¹⁴⁰CeH⁺) apresenta uma contribuição percentual de 0,02%, influenciando a determinação do praseodímio que é um elemento monoisotópico.

Sem a separação da matriz, a influência do interferente, óxido de cério, ¹⁴⁰CeO⁺, na massa atômica 156, é de 0,26% interferindo no íon ¹⁵⁶Gd⁺. Os íons ¹⁵⁷Gd⁺ e ¹⁵⁸Gd⁺ também são afetados por outras espécies interferentes gerados pela matriz, ¹⁴⁰CeOH⁺ e ¹⁴²CeO⁺, restando apenas o íon ¹⁵⁵Gd⁺ com uma abundância isotópica de 14,8% apresentando, conseqüentemente, uma baixa estatística de contagem.

No caso do íon interferente hidróxido de cério, ($^{140}\text{CeOH}^+$) sua contribuição percentual é de 0,04% interferindo no íon $^{157}\text{Gd}^+$.

Sem a separação da matriz, podem ser observados os seguintes casos de interferências espectrais para o isótopo ^{142}Ce . O próprio íon $^{142}\text{Ce}^+$ interfere no diretamente no íon $^{142}\text{Nd}^+$. No caso do hidreto de cério ($^{142}\text{CeH}^-$) irá interferir no íon $^{146}\text{Nd}^+$. Nesse caso, pode-se medir o íon $^{146}\text{Nd}^+$.

O íon interferente $^{142}\text{CeO}^+$ apresenta uma contribuição percentual 0,03%, interferindo no íon $^{158}\text{Gd}^+$. Os valores de concentração para o isótopo ^{158}Gd são maiores para as amostras e padrão sem a separação da matriz, quando comparados aos valores de concentração com a separação da matriz.

No caso do íon interferente $^{142}\text{CeOH}^+$, interferirá no íon $^{159}\text{Tb}^+$, monoisotópico. Nesse caso, os valores para o elemento térbio nas amostras e padrões sem a separação da matriz são mais elevados que os encontrados com a separação da matriz.

Nos casos acima citados a resolução necessária para se quantificar os isótopos minoritários sem a interferência dos óxidos do cério está acima de 9000, para o ^{156}Gd e 72000 para o ^{156}Dy . Com a separação da matriz, não ocorre a influência da matriz nas regiões de massa para as quais são gerados os íons interferentes da matriz.

Portanto, para o caso da matriz de óxido de cério, é necessária a separação da matriz estando as impurezas livres dos interferentes gerados pela matriz (CeO_2).

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂) DO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de cério, de alta pureza, produzido no Coordenadoria de Engenharia Química do IPEN.

Tabela 21: Valores das impurezas de terras raras no óxido de Cério do IPEN.

	Com Separação da Matriz		Sem Separação da Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	30,6	3,69	31,5	1,77
Pr	12,4	2,10	15,6	3,67
Nd	58,3	2,45	62,9	2,77
Sm	8,63	3,31	9,48	3,34
Eu	4,78	2,58	5,17	2,57
Gd	8,94	2,18	9,87	2,58
Tb	5,55	2,16	7,95	2,99
Dy	4,15	3,19	5,13	3,47
Ho	0,03	3,63	0,05	2,07
Er	0,92	2,79	1,01	2,54
Tm	0,05	2,87	0,06	4,78
Yb	19,5	3,25	20,2	3,85
Lu	1,88	2,37	2,04	3,61

A IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO PADRÃO CERTIFICADO JOHNSON MATTHEY DE ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂)

Na tabela a seguir são apresentados os valores de concentração das impurezas de terras raras no padrão de óxido cério da Johnson Matthey Chemical (JMC), batch No. S. 84191.

Tabela 22: Valores das impurezas de terras raras no óxido de cério da Johnson Matthey Chemical (JMC).

	Com Separação da Matriz		Sem Separação da Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	20,4	3,10	21,3	2,69
Pr	10,7	3,88	13,6	3,21
Nd	18,0	2,55	18,8	3,58
Sm	7,10	2,32	7,30	3,74
Eu	3,21	3,10	4,52	4,22
Gd	7,29	2,10	8,85	2,36
Tb	22,7	2,63	26,9	3,97
Dy	3,07	1,65	3,57	2,84
Ho	0,50	2,24	0,71	3,25
Er	0,82	2,08	0,90	2,49
Tm	0,51	2,47	0,74	3,60
Yb	5,03	2,18	5,53	2,87
Lu	0,98	3,06	1,14	3,21

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de cério produzido pelo IPEN.

Tabela 23: Valores para outras impurezas metálicas para as amostras de cério do IPEN.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,51	1,82
Sc	13,4	2,98
Y	3,87	4,17
Ti	0,18	2,39
V	0,32	3,01
Cr	0,44	3,32
Mn	8,35	4,16
Fe	24,5	2,35
Co	0,51	2,98
Ni	12,9	3,41
Cu	1,51	2,88
Zn	1,85	1,67
Sr	0,13	2,92
Nb	0,35	2,78
Mo	0,32	1,98
Pd	0,51	2,24
Sn	0,62	3,87
Cd	0,56	3,25
Sb	0,86	3,10
Pb	1,46	2,20
Bi	0,59	3,29
Th	1,71	3,18
U	1,95	2,31

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO PADRÃO PARA O CeO₂

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de cério da JMC, batch No. S. 84191.

Tabela 24: Valores para as outras impurezas no óxido cério (CeO₂) Johnson Matthey Chemical

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,36	2,66
Sc	9,43	3,85
Y	2,67	3,18
Ti	0,10	2,30
V	0,30	2,87
Cr	0,06	4,25
Mn	3,19	4,36
Fe	10,8	3,41
Co	0,29	3,18
Ni	3,86	4,12
Cu	0,94	1,64
Zn	0,98	2,31
Sr	0,10	4,36
Nb	0,31	2,36
Mo	0,12	1,61
Pd	0,42	4,19
Cd	0,16	4,28
Sn	0,25	4,37
Sb	0,37	3,79
Pb	1,16	2,98
Bi	0,14	3,15
Th	0,71	2,33
U	0,90	3,18

Conforme verificado nas tabelas 22 à 25, o óxido de cério produzido no IPEN apresenta uma pureza estimada em $\geq 99,9\%$. Já o óxido de cério da Johnson Matthey Chemical (JMC), batch No. S. 84191, apresenta uma pureza estimada de $\geq 99,995\%$.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA A MATRIZ O ÓXIDO DE PRASEODÍMIO (Pr_6O_{11})

O ESTUDO DO EFEITO MATRIZ

Para o estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz numa concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10ng.mL^{-1} , contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente.

Na figura a seguir apresenta-se os valores de intensidade de sinal obtidos para alguns elementos terras raras na matriz de óxido de praseodímio diluídas nos fatores de 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000 da concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$.

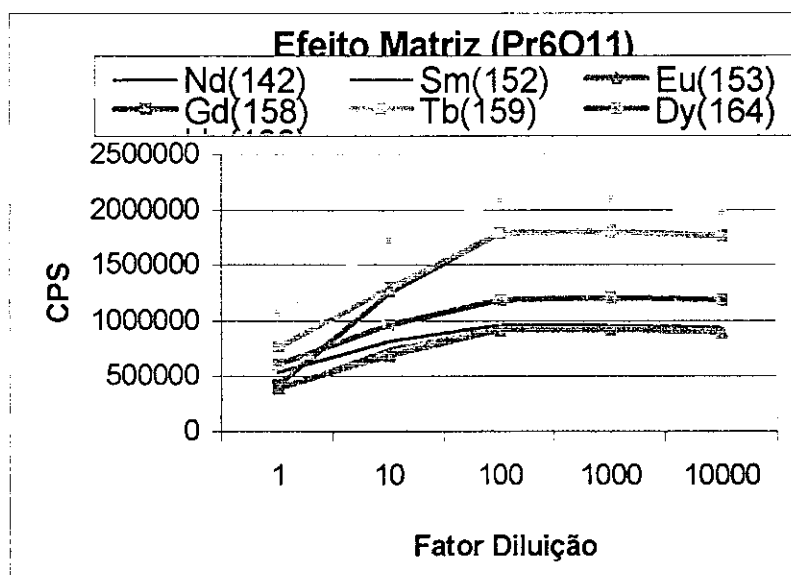


Figura 25: Estudo do efeito matriz para uma solução 10ng.mL^{-1} em diluições (1; 10; 100; 1000; 10000).

Para a maioria dos casos, não ocorre supressão significativa de sinal entre as diluições 100 e 1000 vezes da amostra original ($1000\mu\text{g.mL}^{-1}$) conforme observado na figura a seguir.

O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO POR ADIÇÃO DE PADRÃO (Pr₆O₁₁)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 ng.mL⁻¹. Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de praseodímio (Pr₆O₁₁), numa concentração de 1000µg.mL⁻¹. Cem micro-litros (100µL) de cada solução padrão foi injetado no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Nesse trabalho, foram recuperados de 75 à 95 % das concentrações originais para os padrões acima citados conforme demonstrado na tabela a seguir.

Nas tabelas 25 e 26 pode-se obter os valores de porcentagem de recuperação para os terras raras e escândio e ítrio elementos metálicos na matriz de óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}).

Tabela 25: Estudo da recuperação do sinal analítico para o Pr_6O_{11} de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Sc	80,81	81,89	89,57	82,50
Y	74,18	81,77	80,54	91,55
La	81,50	83,57	88,78	74,57
Ce	71,27	79,85	81,37	88,43
Nd	81,39	82,53	92,93	94,88
Sm	82,67	92,51	90,54	91,27
Eu	81,57	92,47	87,57	84,55
Gd	88,41	88,90	90,88	92,24
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	81,10	86,99	91,47	87,55
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	85,84	87,87	90,88	90,15
Lu	82,57	86,97	92,75	92,22

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}).

Tabela 26: Estudo da recuperação do sinal analítico para o óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Mn	85,10	78,98	81,98	89,12
B	69,65	70,15	73,19	74,27
V	75,58	77,28	80,78	82,27
Ti	80,55	81,22	80,17	82,81
Sn	80,22	81,27	85,95	89,51
Cu	82,16	81,99	85,67	83,77
Zn	75,28	80,14	88,25	88,54
Pd	77,58	80,57	88,74	82,11
Cd	75,81	88,57	89,53	90,25
Pb	82,51	78,25	85,20	90,25
Fe	79,67	82,34	84,62	85,29
Th	89,37	83,67	84,22	89,37
U	86,28	88,75	90,12	95,27

O ÓXIDO DE PRASEODÍMIO (Pr_6O_{11})

O elemento químico praseodímio é monoisotópico (^{141}Pr). Os íons interferentes gerados pela matriz, óxido de praseodímio, estão localizados nas regiões de massa atômica entre 142uma à 158uma. Na tabela a seguir são apresentados os íons interferentes, os íons de interesse, a percentagem dos interferentes os íons medidos sem a separação da matriz.

Tabela 27: Íons interferentes, íons de interesse e medidos para a matriz (Pr_6O_{11}).

Interferente	Interesse(s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
$^{141}\text{PrH}^-$	^{142}Ce e ^{142}Nd	0,02	^{140}Ce e ^{144}Nd
$^{141}\text{PrO}^+$	$^{157}\text{Gd}^+$	0,18	^{155}Gd
$^{141}\text{PrOH}^+$	$^{158}\text{Gd}^+$ e $^{158}\text{Dy}^+$	0,11	^{155}Gd e ^{163}Dy

Sem a separação da matriz, podem ser observadas as seguintes interferências: A influência do óxido de praseodímio, $^{141}\text{PrO}^+$ é de 0,18%, interferindo no íon $^{157}\text{Gd}^+$. Nesse caso pode ser utilizado o íon $^{155}\text{Gd}^+$.

No caso do íon interferente $^{141}\text{PrOH}^+$ sua contribuição percentual é de 0,11%, interferindo diretamente nos íons $^{158}\text{Gd}^+$ e $^{158}\text{Dy}^+$. Nesse caso pode-se medir os íons $^{155}\text{Gd}^+$ e $^{163}\text{Dy}^+$.

O hidreto de praseodímio, $^{141}\text{PrH}^+$, apresenta uma contribuição percentual de 0,02%, influenciando os íons $^{142}\text{Ce}^+$ e $^{142}\text{Nd}^+$. Para o cério pode ser medido o íon $^{140}\text{Ce}^+$. No caso do neodímio, podem ser utilizados os íons $^{143}\text{Nd}^+$ com abundância isotópica de 12,18%, o $^{145}\text{Nd}^+$ com uma abundância isotópica de 8,30% e o $^{146}\text{Nd}^+$ com uma abundância isotópica de 17,19%.

Portanto, para o caso do óxido de praseodímio não é necessário a separação da matriz, para se analisar as impurezas de terras raras “livres” das interferências.

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE PRASEODÍMIO (Pr₆O₁₁) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração dos elementos terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de praseodímio, de alta pureza, produzido no Coordenadoria de Engenharia Química do IPEN.

Tabela 28: Valores das impurezas de terras raras no óxido de praseodímio do IPEN.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%RSD (n=5)
La	6,75	2,31	6,84	0,88
Ce	26,1	4,69	26,8	1,98
Nd	3,31	3,84	4,12	2,87
Sm	18,3	2,61	19,3	0,81
Eu	17,0	3,67	18,2	1,99
Gd	19,4	3,78	21,3	2,36
Tb	16,3	3,98	17,6	2,98
Dy	16,9	2,75	17,4	2,57
Ho	17,9	3,96	18,2	2,18
Er	18,4	3,18	19,3	1,88
Tm	16,9	2,88	17,2	4,21
Yb	17,6	2,34	18,4	1,82
Lu	17,7	3,27	18,9	2,59

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE PRASEODÍMIO (Pr₆O₁₁) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g.g}^{-1}$, para as amostras de óxido de praseodímio da Reaction Chemical batch No. A. 09I04.

Tabela 29: Valores das impurezas de terras raras no óxido de praseodímio padrão certificado Johnson Matthey Chemical (JMC).

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	%RSD (n=5)	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	%RSD (n=5)
La	6,15	1,31	7,21	2,38
Ce	17,2	3,39	18,8	2,20
Nd	3,11	2,74	5,04	1,17
Sm	17,6	3,51	18,4	2,81
Eu	16,1	2,67	16,9	2,25
Gd	12,7	2,78	14,2	3,26
Tb	16,8	2,58	17,6	3,88
Dy	15,9	3,55	16,4	3,87
Ho	8,67	2,56	9,19	3,57
Er	9,58	2,81	10,1	3,58
Tm	7,94	3,31	8,11	3,98
Yb	14,7	1,34	15,5	2,64
Lu	16,3	4,27	17,3	2,59

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO ÓXIDO DE PRASEODÍMIO (Pr₆O₁₁) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em ($\mu\text{g g}^{-1}$), na amostra de óxido de praseodímio produzido pelo IPEN.

Tabela 30: Valores para as outras impurezas no óxido praseodímio produzido no IPEN.

ELEMENTO	($\mu\text{g g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,66	1,87
Sc	18,2	1,88
Y	20,2	1,98
Ti	0,13	3,31
V	2,22	1,67
Cr	0,34	2,48
Mn	0,45	3,68
Fe	30,9	4,05
Co	0,81	3,75
Ni	22,4	2,14
Cu	1,85	3,28
Zn	2,05	3,07
Sr	0,23	3,37
Nb	0,16	4,86
Mo	0,39	3,78
Pd	0,59	2,94
Sn	0,96	2,76
Cd	0,67	4,52
Sb	0,92	4,87
Pb	2,36	3,24
Bi	0,92	3,91
Th	2,87	4,87
U	3,05	3,34

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO Pr_6O_{11} PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), na amostra de óxido de praseodímio certificado JMC batch No. A. 09I04.

Tabela 31: Valores para as outras impurezas no Pr_6O_{11} da Johnson Matthey Chemical (JMC).

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,12	3,82
Sc	7,32	1,28
Y	11,2	1,68
Ti	0,09	2,19
V	0,20	3,75
Cr	0,30	3,48
Mn	0,41	2,58
Fe	5,31	4,05
Co	0,51	2,55
Ni	5,92	2,17
Cu	1,67	3,88
Zn	2,15	4,07
Sr	0,53	4,79
Nb	0,09	2,87
Mo	0,28	4,24
Pd	0,69	4,19
Sn	0,24	3,81
Cd	0,19	3,12
Sb	0,15	3,11
Pb	0,97	2,28
Bi	0,62	4,97
Th	0,87	4,87
U	0,95	4,96

Conforme demonstrado nas tabelas 29 à 31, óxido de praseodímio produzido no IPEN apresenta uma pureza estimada em aproximadamente $\geq 99,9\%$. Já o óxido de óxido de praseodímio da Johnson Matthey Chemical (JMC), batch No. A. 09I04, apresenta uma pureza estimada de aproximadamente $\geq 99,999\%$.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA A MATRIZ O ÓXIDO DE NEODÍMIO (Nd₂O₃)

O ESTUDO DO EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE NEODÍMIO

Para o estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz na concentração de 1000µg.mL⁻¹. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10ng.mL⁻¹, contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente. Na figura a seguir apresenta-se o gráfico do estudo do efeito matriz para uma solução padrão de Neodímio.

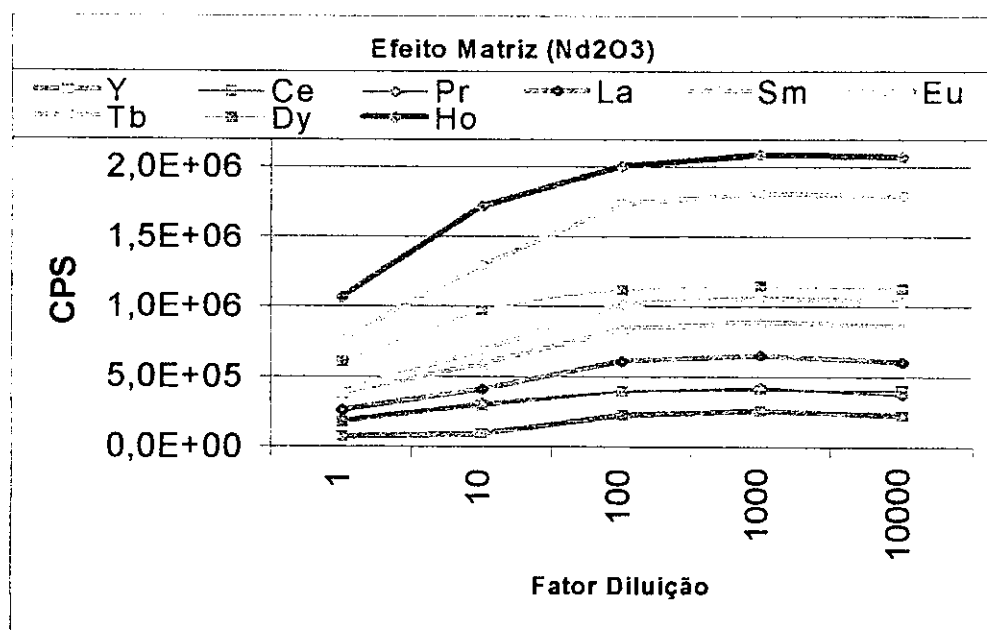


Figura 26: Estudo do efeito matriz para uma solução 10ng.mL⁻¹ em diluições de : 1; 10; 100; 1000; 10000 vezes a solução original.

Através do estudo do efeito matriz, pode-se observar que para valores cujos os fatores de diluição estão numa faixa abaixo de 100 vezes a concentração da concentração original de 1000µg. mL⁻¹, ocorre uma supressão de sinal dos analitos de interesse na matriz.

O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL PARA O (Nd₂O₃)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 ng.mL⁻¹.

Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de neodímio (Nd₂O₃), numa concentração de 1000µg.mL⁻¹. Cem micro-litros (100µL) de cada solução padrão foi injetado no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Nas tabelas 32 e 33, são apresentados os valores percentuais de recuperação para os elementos terras raras na matriz de óxido de neodímio (Nd_2O_3).

Tabela 32 : Estudo da recuperação do sinal analítico para o Nd_2O_3 de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Elemento	Concentração 1ppb (%)	5ppb (%)	10ppb (%)	20ppb (%)
Sc	78,88	77,45	79,57	81,54
Y	76,85	83,77	82,54	89,82
La	80,50	82,74	89,75	75,71
Ce	75,52	85,85	84,37	85,34
Pr	82,91	81,39	89,93	90,81
Sm	83,67	90,51	89,54	90,87
Eu	85,57	89,47	89,57	94,55
Gd	90,41	89,90	91,88	90,24
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	84,10	87,99	90,47	89,54
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	89,84	90,87	91,88	92,18
Lu	81,57	85,97	91,71	91,42

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de neodímio (Nd_2O_3).

Tabela 33: Estudo da recuperação do sinal analítico para o óxido de Neodímio (Nd_2O_3) de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Mn	86,18	85,91	87,95	88,12
B	71,15	72,42	75,93	75,27
V	76,52	78,81	81,78	83,27
Ti	81,95	80,22	81,18	85,81
Sn	82,22	83,27	80,95	90,54
Cu	83,16	82,99	84,67	84,77
Zn	77,21	82,14	80,25	85,54
Pd	79,58	83,57	89,74	89,11
Cd	77,81	80,57	89,53	91,25
Pb	83,51	82,25	84,20	89,25
Fe	78,67	81,34	83,62	84,29
Th	90,37	81,67	83,22	85,37
U	85,28	89,75	91,12	94,27

Em geral os resultados apresentam um valor para a recuperação do sinal analítico numa faixa de 74% à 95 %.

O ÓXIDO DE NEODÍMIO (Nd₂O₃)

O elemento químico neodímio apresenta sete isótopos naturais: o isótopo ¹⁴²Nd com abundância de 27,13% ; o isótopo ¹⁴³Nd com abundância de 12,18% ; o isótopo ¹⁴⁴Nd com abundância de 23,80% ; o isótopo ¹⁴⁵Nd com abundância de 8,30% ; o isótopo ¹⁴⁶Nd com abundância de 17,19% ; o isótopo ¹⁴⁸Nd com abundância de 5,76% ; o isótopo ¹⁵⁰Nd com abundância de 5,64%. A maioria dos íons interferentes gerados a partir da matriz de neodímio estão entre as regiões de massa atômica de 142 à 166. Apresenta-se na tabela a seguir os íons interferentes, os íons de interesse e os íons medidos sem a separação da matriz de óxido de neodímio (Nd₂O₃).

Tabela 34: Íons interferentes , íons de interesse e medidos sem a separação da matriz.

Interferente	Interesse(s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação
¹⁴² Nd ⁺	¹⁴² Ce ⁺	-	¹⁴⁰ Ce ⁺
¹⁴² NdO ⁺	¹⁵⁸ Gd ⁺	0,10	¹⁵⁷ Gd ⁺
¹⁴² NdOH ⁺	¹⁵⁹ Tb ⁺	0,05	¹⁵⁹ Tb ⁺
¹⁴³ NdO ⁺	¹⁵⁹ Tb ⁺	0,10	¹⁵⁹ Tb ⁺
¹⁴³ NdOH ⁻	¹⁶⁰ Dy ⁺ e ¹⁶⁰ Gd ⁻	0,05	¹⁵⁷ Gd ⁻ e ¹⁶⁴ Dy ⁺
¹⁴⁴ Nd ⁺	¹⁴⁴ Sm ⁺	-	¹⁴⁹ Sm ⁻
¹⁴⁴ NdO ⁺	¹⁶⁰ Dy ⁺ e ¹⁶⁰ Gd ⁺	0,10	¹⁵⁷ Gd ⁺ e ¹⁶⁴ Dy ⁺
¹⁴⁴ NdOH ⁻	¹⁶¹ Dy ⁻	0,05	¹⁶⁴ Dy ⁻
¹⁴⁵ NdO ⁺	¹⁶¹ Dy ⁺	0,10	¹⁶⁴ Dy ⁺
¹⁴⁵ NdOH ⁺	¹⁶² Dy ⁺ e ¹⁶² Er ⁺	0,05	¹⁶⁴ Dy ⁺ e ¹⁶⁶ Er ⁺
¹⁴⁶ NdO ⁺	¹⁶² Dy ⁺ e ¹⁶² Er ⁺	0,10	¹⁶⁴ Dy ⁺ e ¹⁶⁶ Er ⁺
¹⁴⁶ NdOH ⁺	¹⁶³ Dy ⁺	0,05	¹⁶⁴ Dy ⁺
¹⁴⁸ Nd ⁺	¹⁴⁸ Sm ⁺	-	¹⁴⁹ Sm ⁺
¹⁴⁸ NdO ⁺	¹⁶⁴ Dy ⁺ e ¹⁶⁴ Er ⁺	0,10	¹⁶⁴ Dy ⁺ e ¹⁶⁶ Er ⁺
¹⁴⁸ NdOH ⁺	¹⁶⁵ Ho ⁺	0,05	¹⁶⁵ Ho ⁺
¹⁵⁰ Nd ⁺	¹⁵⁰ Sm ⁺	-	¹⁴⁹ Sm ⁺
¹⁵⁰ NdO ⁺	¹⁶⁶ Er ⁺	0,10	¹⁶⁷ Er ⁺
¹⁵⁰ NdOH ⁺	¹⁶⁷ Er ⁺	0,05	¹⁶⁷ Er

Na tabela 34 pode observar, sem a separação da matriz, a ocorrência de uma série de interferências espectrais. Para a maioria dos casos essas interferências podem ser contornadas pela utilização de outros isótopos. Porém em alguns casos não é possível a utilização de outros isótopos como alternativa para se atenuar o problema das interferências espectrais e isobárica. Por exemplo, pode-se observar, que a contribuição do interferente $^{142}\text{NdOH}^+$ no íon $^{159}\text{Tb}^+$ é de 0,05%. Como o térbio é um elemento monoisotópico, sua medida está comprometida pela presença do interferente. Quase todos os isótopos do disprósio são afetados pelos interferentes formados a partir da matriz de neodímio. A exceção são os íons $^{156}\text{Dy}^+$ e $^{158}\text{Dy}^+$ que sofrem interferência isobárica com os íons $^{156}\text{Gd}^+$ e $^{158}\text{Gd}^+$, respectivamente. Nesse caso, os valores encontrados para as concentrações de disprósio são mais elevadas para as amostras sem a separação da matriz.

Para o íon interferente $^{148}\text{NdOH}^+$, apresenta uma contribuição percentual de 0,05% , interferindo diretamente no íon $^{165}\text{Ho}^+$, que é monoisotópico. No caso dos interferentes $^{150}\text{NdO}^+$ e $^{150}\text{NdOH}^+$, irão interferir nos íons $^{166}\text{Er}^+$ e $^{167}\text{Er}^+$ respectivamente. Sem a separação da matriz, os valores das concentrações para os elementos érbio (Er); hólmio (Ho) e térbio (Tb) nas amostras e padrões, são mais elevados que as amostras e padrões com a separação da matriz.

A resolução necessária para se quantificar os isótopos minoritários sem a interferência dos óxidos do neodímio está acima de 38000 para o isótopo ^{158}Gd , 500000 para o isótopo ^{158}Dy , 8500 para o isótopo ^{159}Tb , 9500 para o isótopo ^{160}Dy e 86000 para ^{160}Gd , 10000 para o isótopo ^{162}Dy e 81000 para o isótopo ^{160}Er . Com a separação da matriz, não ocorre a influência da matriz nas regiões de massa 158 à 166.

Os isótopos interferentes do neodímio: $^{142}\text{Nd}^{++}$; $^{142}\text{NdH}^+$; $^{143}\text{Nd}^{++}$; $^{143}\text{NdH}^+$; $^{144}\text{Nd}^{++}$; $^{144}\text{NdH}^+$; $^{145}\text{Nd}^{++}$; $^{145}\text{NdH}^+$; $^{146}\text{Nd}^{++}$; $^{146}\text{NdH}^+$; $^{148}\text{Nd}^{++}$; $^{148}\text{NdH}^+$; $^{150}\text{Nd}^{++}$ e $^{150}\text{NdH}^+$ estão em região de massa cujos elementos medidos não foi de interesse para este trabalho. Portanto, para o caso da matriz de óxido de neodímio, é necessário a separação da matriz.

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS

O ÓXIDO DE NEODÍMIO (Nd₂O₃) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para a amostra de óxido de Neodímio produzido no Coordenadoria de Engenharia Química do IPEN.

Tabela 35: Valores das impurezas para Nd₂O₃ para as amostras do IPEN

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	0,78	3,97	0,97	4,43
Ce	5,62	2,08	6,23	0,64
Pr	4,56	0,35	4,73	1,95
Sm	11,8	3,22	12,3	2,21
Eu	1,10	2,67	1,38	3,52
Gd	14,3	1,46	14,9	4,12
Tb	29,3	3,97	36,4	4,63
Dy	4,15	2,17	5,76	4,41
Ho	8,39	0,74	9,95	3,91
Er	13,8	2,58	14,9	1,04
Tm	0,23	0,28	0,36	1,87
Yb	2,29	1,18	3,01	4,27
Lu	0,39	1,54	0,45	3,98

O ÓXIDO DE NEODÍMIO (Nd₂O₃) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de neodímio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. P. 3129B.

Tabela 36: Valores das impurezas para Nd₂O₃ da Johnson Matthey Chemical (JMC).

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	0,81	2,94	0,95	3,13
Ce	4,23	1,08	4,89	2,85
Pr	5,81	0,13	5,13	3,94
Sm	2,23	2,22	2,63	3,18
Eu	0,81	3,79	0,95	3,29
Gd	2,31	2,18	3,05	2,62
Tb	15,4	1,95	19,4	3,95
Dy	6,45	2,78	7,96	3,47
Ho	7,46	1,37	8,85	3,49
Er	6,78	1,73	7,94	3,82
Tm	0,19	1,91	0,26	2,81
Yb	4,99	2,73	5,27	3,47
Lu	0,29	2,67	0,32	3,57

O ÓXIDO DE NEODÍMIO (Nd₂O₃) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de neodímio produzido pelo IPEN.

Tabela 37: Valores para as outras impurezas no óxido neodímio produzido no IPEN.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,46	3,85
Sc	4,09	3,32
Y	0,39	4,15
Ti	0,50	2,64
V	0,66	1,71
Cr	0,30	3,81
Mn	0,84	4,81
Fe	32,8	4,92
Co	0,95	3,57
Ni	7,27	2,44
Cu	2,51	3,93
Zn	3,87	2,75
Sr	0,84	3,54
Nb	0,99	3,67
Mo	1,67	2,81
Pd	2,61	4,28
Sn	1,87	3,65
Cd	2,95	4,37
Sb	1,80	3,55
Pb	3,02	2,28
Bi	1,01	4,19
Th	1,51	3,81
U	2,05	3,38

O ÓXIDO DE NEODÍMIO (Nd₂O₃) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de neodímio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. P. 3129B.

Tabela 38: Valores para as outras impurezas no óxido neodímio da Johnson Matthey Chemical.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,31	2,51
Sc	1,01	2,51
Y	0,28	3,14
Ti	0,11	1,44
V	0,21	3,95
Cr	0,20	2,75
Mn	0,38	2,55
Fe	16,5	3,37
Co	0,40	5,05
Ni	5,31	2,12
Cu	1,49	4,67
Zn	1,72	3,91
Sr	0,12	3,41
Nb	0,15	3,75
Mo	0,61	2,12
Pd	0,56	3,27
Sn	0,78	3,50
Cd	0,90	4,12
Sb	0,69	3,53
Pb	2,51	3,85
Bi	0,72	3,37
Th	0,82	4,10
U	0,94	3,24

Conforme pode ser observado através das tabelas 35 à 38, óxido de neodímio apresenta uma pureza estimada em aproximadamente $\geq 99,9\%$ produzido no IPEN e de aproximadamente $\geq 99,999\%$ para o Johnson Matthey Chemical (JMC).

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA O ÓXIDO DE SAMÁRIO

O ESTUDO DO EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE SAMÁRIO

No estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz (óxido de samário) na concentração de $1000 \mu\text{g. mL}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10ng. mL^{-1} , contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente.

Na figura a seguir apresenta-se o gráfico do estudo do efeito matriz para uma solução padrão de Samário.

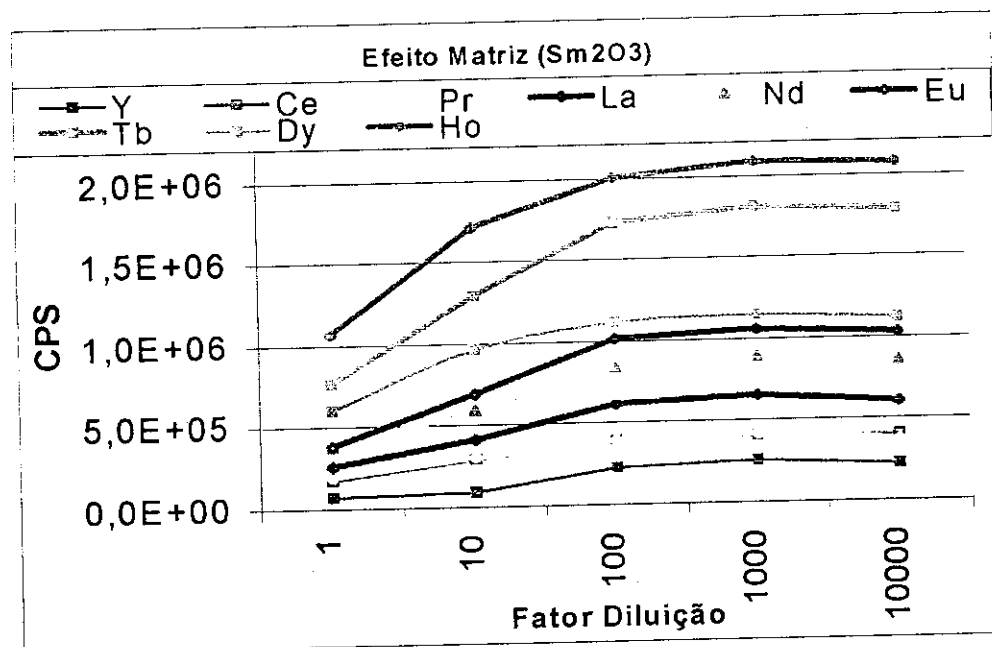


Figura 27: Efeito matriz (Sm₂O₃) nas diluições de :1; 10; 100; 1000 e 10000 vezes a solução original ($1000 \mu\text{g. mL}^{-1}$).

Os resultados indicam que abaixo do fator diluição 100 ocorre uma supressão de sinal nas medidas dos elementos minoritários.

O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL NA MATRIZ (Sm_2O_3)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 ng.mL^{-1} .

Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de samário (Sm_2O_3), numa concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$. Cem micro-litros ($100\mu\text{L}$) de cada solução padrão foi injetado no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Nas tabelas 39 e 40 são apresentados os valores percentuais de recuperação para os terras raras e escândio e ítrio e outros elementos metálicos na matriz (Sm_2O_3).

Tabela 39 : Estudo da recuperação do sinal analítico para o Sm_2O_3 de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Sc	70,45	71,05	72,58	80,46
Y	75,27	82,71	83,57	88,83
La	82,52	81,75	89,74	75,74
Ce	76,57	84,88	82,73	87,41
Pr	88,93	85,91	89,97	92,83
Nd	89,74	92,54	93,46	95,24
Eu	89,57	95,47	98,72	97,43
Gd	92,35	91,95	98,84	92,43
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	85,38	86,93	91,41	89,32
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	87,80	93,64	92,83	93,42
Lu	83,78	86,72	92,16	94,85

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de Samário (Sm_2O_3).

Tabela 40: Estudo da recuperação do sinal analítico para o óxido de Samário (Sm_2O_3) de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Elemento	Concentração			
	1ppb (%)	5ppb (%)	10ppb (%)	20ppb (%)
Mn	84,85	83,24	82,81	86,10
B	72,74	71,37	74,93	76,97
V	75,37	75,88	79,67	84,77
Ti	80,57	81,32	80,45	73,52
Sn	81,27	86,64	87,54	88,99
Cu	79,24	80,44	80,27	83,33
Zn	78,54	83,29	84,41	82,37
Pd	80,77	82,74	85,41	83,14
Cd	79,84	82,52	86,31	89,15
Pb	84,51	86,67	89,27	90,21
Fe	77,70	79,41	82,61	83,92
Th	91,74	92,75	97,45	95,38
U	88,48	90,64	96,24	98,51

Em geral, pode-se observar que a recuperação do sinal analítico para a adição de padrão à matriz de óxido de samário está numa faixa de 70% à 98 %.

O ÓXIDO DE SAMÁRIO (Sm_2O_3)

O elemento samário apresenta sete isótopos naturais : o isótopo ^{144}Sm com abundância de 3,10% ; o isótopo ^{147}Sm com abundância de 15 %; o isótopo ^{148}Sm com abundância de 5,76%; o isótopo ^{149}Sm com abundância de 13,80%; o isótopo ^{150}Sm com abundância de 5,64%; o isótopo ^{152}Sm com abundância de 26,70%; o isótopo ^{154}Sm com abundância de 22,70%. Os isótopos ^{144}Sm ; ^{147}Sm ; ^{148}Sm ; ^{149}Sm ; ^{150}Sm ; ^{152}Sm e ^{154}Sm formam íons interferentes nas regiões de massa cujos os isótopos medidos são de interesse para este trabalho. Na tabela a seguir são apresentados os íons interferentes, os íons de interesse e íons medidos sem a separação da matriz de óxido de samário.

Tabela 41:Íons interferentes, os íons de interesse e medidos sem a separação da matriz.

Interferente	Interesse(s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
$^{144}\text{Sm}^+$	$^{144}\text{Nd}^+$	-	$^{143}\text{Nd}^+$
$^{144}\text{SmO}^-$	$^{160}\text{Dy}^-$ e $^{160}\text{Gd}^-$	0,10	$^{163}\text{Dy}^+$ e $^{157}\text{Gd}^+$
$^{147}\text{SmO}^+$	$^{163}\text{Dy}^+$	0,10	$^{163}\text{Dy}^+$
$^{148}\text{SmO}^+$	$^{164}\text{Dy}^+$ e $^{164}\text{Er}^+$	0,10	$^{166}\text{Er}^+$ e $^{163}\text{Dy}^+$
$^{148}\text{SmOH}^+$	$^{165}\text{Ho}^+$	0,08	$^{165}\text{Ho}^+$
$^{149}\text{SmO}^+$	$^{165}\text{Ho}^+$	0,10	$^{165}\text{Ho}^+$
$^{149}\text{SmOH}^+$	$^{166}\text{Er}^+$	0,08	$^{166}\text{Er}^+$
$^{150}\text{SmO}^+$	$^{166}\text{Er}^+$	0,10	$^{166}\text{Er}^+$
$^{150}\text{SmOH}^+$	$^{167}\text{Er}^+$	0,08	$^{166}\text{Er}^+$
$^{152}\text{SmH}^+$	$^{153}\text{Eu}^+$	0,01	$^{151}\text{Eu}^+$
$^{152}\text{SmO}^+$	$^{168}\text{Er}^+$	0,10	$^{166}\text{Er}^+$
$^{152}\text{SmOH}^+$	$^{169}\text{Tm}^+$	0,08	$^{169}\text{Tm}^+$
$^{154}\text{Sm}^+$	$^{154}\text{Gd}^+$	-	$^{157}\text{Gd}^+$
$^{154}\text{SmH}^+$	$^{155}\text{Gd}^+$	0,01	$^{157}\text{Gd}^+$
$^{154}\text{SmO}^+$	$^{170}\text{Er}^+$ e $^{170}\text{Yb}^+$	0,10	$^{166}\text{Er}^+$ e $^{174}\text{Yb}^+$

Todos os isótopos do disprósio (Dy) são afetados quer pelos interferentes gerados pela matriz (Sm_2O_3) quer pelas interferências isobáricas com outros isótopos de terras raras. Por exemplo o íon $^{147}\text{SmO}^+$ interferirá no íon $^{163}\text{Dy}^-$; o íon $^{148}\text{SmO}^+$ no íon $^{164}\text{Dy}^-$; o íon $^{144}\text{SmO}^+$ no íon $^{160}\text{Dy}^+$; o íon $^{144}\text{SmOH}^-$ no íon $^{161}\text{Dy}^-$; o íon $^{162}\text{Er}^-$ no íon $^{162}\text{Dy}^-$. Nesse caso os valores das concentrações do disprósio nas amostras e padrões sem a separação da matriz são mais altos que os valores obtidos com a separação da matriz.

Todos os isótopos do érbio sofrem interferência direta dos interferentes formados pelos óxidos e hidróxidos dos isótopos da matriz de samário. Os íons $^{149}\text{SmO}^+$ e $^{149}\text{SmOH}^+$, também apresentam uma contribuição percentual de 0,10% e 0,08%, interferindo nos íons $^{165}\text{Ho}^+$ e $^{166}\text{Er}^+$ respectivamente. O íon $^{152}\text{SmOH}^-$ interfere diretamente no íon ^{169}Tm .

Pode-se observar, através das tabelas 44 e 45, que os valores das concentrações do érbio sem a separação da matriz, tanto na amostra do IPEN quanto no padrão certificado, são superiores aos valores encontrados, com a separação da matriz.

No caso do íon $^{148}\text{SmOH}^-$, interferirá no íon $^{165}\text{Ho}^-$, monoisotópico. O hidreto $^{152}\text{SmH}^+$, apresenta uma contribuição percentual de 0,01%, interferindo no íon $^{153}\text{Eu}^+$.

O íon interferente $^{152}\text{SmOH}^+$ irá interferir diretamente no íon $^{169}\text{Tm}^+$. Como o túlio é um elemento monoisotópico, pode-se observar que os valores das concentrações obtidas, para amostra e padrão, sem a separação da matriz são superiores aos valores de concentração obtidos com a separação da matriz.

Os íons $^{154}\text{Sm}^+$ e $^{154}\text{SmH}^+$ interferem nos íons $^{154}\text{Gd}^+$ e $^{155}\text{Gd}^+$ respectivamente. Nesse caso, pode-se medir um outro íon do gadolínio $^{157}\text{Gd}^+$. Os íons interferentes: $^{148}\text{Sm}^{++}$; $^{148}\text{SmH}^+$; $^{149}\text{Sm}^{++}$; $^{150}\text{Sm}^{++}$; $^{150}\text{SmH}^+$; $^{152}\text{Sm}^{++}$; $^{154}\text{Sm}^{++}$ estão em regiões de massa cujos isótopos medidos não são de interesse para este trabalho. Portanto, no caso do óxido de samário (Sm_2O_3), é inteiramente justificável a separação da matriz.

**AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS
NO ÓXIDO DE SAMÁRIO (Sm₂O₃) PRODUZIDO NO IPEN**

Na tabela a seguir encontram-se os valores das impurezas de terras raras em $\mu\text{g.g}^{-1}$, para as amostras de óxido de samário produzido no Coordenadoria de Engenharia Química do IPEN.

Tabela 42: Valores das impurezas de terras raras para o óxido de samário (Sm₂O₃) do IPEN.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	8,43	3,75	8,58	1,16
Ce	4,39	4,76	4,60	1,16
Pr	2,52	5,02	2,70	1,47
Nd	5,19	4,48	6,11	3,60
Eu	94,1	3,69	98,4	4,52
Gd	114	3,55	118	2,81
Tb	3,60	2,44	4,55	4,43
Dy	2,55	3,13	3,39	3,42
Ho	2,31	2,71	4,97	4,50
Er	3,09	2,31	4,92	4,95
Tm	2,30	2,36	3,55	3,90
Yb	38,2	2,90	41,9	4,37
Lu	25,6	3,93	27,9	4,99

O ÓXIDO DE SAMÁRIO (Sm₂O₃) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de samário da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 82284.

Tabela 43: Valores das impurezas de terras raras para o óxido de samário(Sm₂O₃) da Johnson Matthey Chemical.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	2,67	1,11	3,36	2,05
Ce	1,66	1,94	1,87	3,61
Pr	0,98	1,17	1,28	4,22
Nd	2,51	3,81	2,98	3,27
Eu	16,9	2,94	17,7	3,21
Gd	78,5	1,51	84,3	3,87
Tb	0,87	1,02	1,41	3,99
Dy	1,28	1,57	1,92	2,61
Ho	1,01	1,38	2,85	4,55
Er	0,91	2,10	1,49	3,94
Tm	1,80	5,61	2,96	3,66
Yb	18,2	3,93	19,9	4,57
Lu	0,99	3,18	1,18	4,84

O ÓXIDO DE SAMÁRIO (Sm_2O_3) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de samário produzido pelo IPEN.

Tabela 44: Valores para as outras impurezas no óxido samário produzido no IPEN.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,42	2,15
Sc	20,9	3,64
Y	11,8	2,59
Ti	0,24	2,64
V	0,50	1,71
Cr	0,18	3,37
Mn	0,37	4,54
Fe	25,1	4,90
Co	0,38	3,67
Ni	4,26	2,41
Cu	1,44	3,97
Zn	1,13	4,52
Ga	0,09	2,37
Sr	0,17	4,10
Nb	0,10	3,71
Mo	0,57	1,16
Pd	1,49	4,92
Sn	2,76	4,73
Cd	2,85	2,75
Sb	1,57	4,51
Cs	0,14	2,16
Ta	1,51	5,03
Pb	2,92	4,81
Bi	3,56	3,76
Th	3,81	2,34
U	2,92	4,07

O ÓXIDO DE SAMÁRIO (Sm_2O_3) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de samário da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 82284.

Tabela 45: Valores para as outras impurezas no óxido samário da Johnson Matthey Chemical.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,21	3,15
Sc	5,15	3,55
Y	3,94	2,97
Ti	0,12	3,40
V	0,20	2,67
Cr	0,13	2,71
Mn	0,26	3,47
Fe	12,1	4,82
Co	0,30	4,71
Ni	2,20	3,18
Cu	1,02	3,73
Zn	0,98	2,28
Sr	0,13	4,67
Nb	0,06	3,11
Mo	0,54	4,60
Pd	0,45	2,88
Sn	0,71	3,18
Cd	0,88	3,94
Sb	0,53	3,55
Pb	1,86	3,15
Bi	0,53	1,45
Th	0,74	4,49
U	1,05	3,18

Conforme observado através das tabelas 42 à 45, óxido de samário produzido no IPEN apresenta uma pureza estimada em aproximadamente $\geq 99,9\%$. Já o óxido de samário padrão da Johnson Matthey Chemical (JMC), batch No. S. 82284, apresenta uma pureza estimada de aproximadamente $\geq 99,999\%$.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA O ÓXIDO DE EURÓPIO

O ESTUDO DO EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE EURÓPIO

No estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz (óxido de éurópio) na concentração de $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10ng.mL^{-1} , contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente.

Na figura a seguir são apresentados os valores de intensidade de sinal para alguns elementos terras raras nas diluições de 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000 e 1/10000 da concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$.

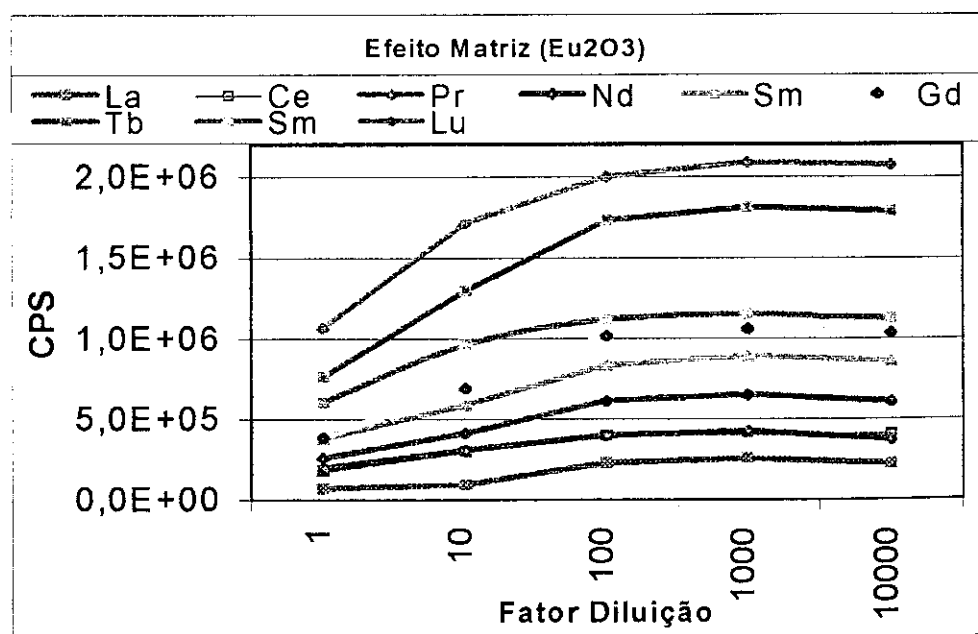


Figura 29: Efeito matriz (Eu₂O₃) nas diluições de: 1; 10; 100; 1000 e 10000 vezes a solução original (1000mg.mL^{-1}).

Os resultados comprovam uma tendência para uma supressão do sinal a partir de valores abaixo do fator diluição 100.

RECUPERAÇÃO DO SINAL PARA A MATRIZ (Eu_2O_3)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparados quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 ng.mL^{-1} .

Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de európio (Eu_2O_3), numa concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$. Cem micro-litros ($100\mu\text{L}$) de cada solução padrão foi injetado no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Na tabela a seguir, pode-se obter as seguintes porcentagens de recuperação para as terras raras, escândio e ítrio na matriz de óxido de Európio (Eu_2O_3).

Tabela 46: Estudo da recuperação do sinal analítico para o Eu_2O_3 de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Sc	71,24	72,45	73,81	81,61
Y	75,57	83,15	84,51	89,88
La	83,53	80,28	86,40	87,44
Ce	80,57	85,88	86,79	88,44
Pr	88,93	89,92	92,42	93,34
Nd	90,74	93,44	95,61	96,28
Sm	91,71	93,75	95,26	98,45
Gd	93,53	94,51	97,34	96,32
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	98,38	96,93	95,46	96,36
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	88,89	92,67	92,35	93,46
Lu	89,78	92,24	93,60	96,81

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de Európio (Eu_2O_3).

Tabela 47: Estudo da recuperação do sinal analítico para o óxido de Európio (Eu_2O_3) de 1 a 20 ng.mL^{-1} .

Isótopo	Concentração			
	1ppb (%)	5ppb (%)	10ppb (%)	20ppb (%)
Mn	85,22	80,15	81,33	85,44
B	78,24	78,91	80,15	85,27
V	78,69	79,57	80,24	85,66
Ti	81,24	80,51	80,27	79,33
Sn	80,71	88,45	88,46	89,90
Cu	80,24	81,44	82,7	83,33
Zn	78,54	83,29	84,45	83,38
Pd	82,77	83,41	84,46	82,19
Cd	85,81	86,22	87,36	88,16
Pb	86,59	88,67	90,27	93,21
Fe	79,70	80,46	83,64	85,96
Th	93,74	95,78	98,41	96,39
U	89,49	92,64	95,27	97,53

Em geral, pode-se observar que a recuperação do sinal analítico para a adição de padrão à matriz de óxido de európio está numa faixa de 80% à 98%.

O ÓXIDO DE EURÓPIO (Eu_2O_3)

O elemento químico európio apresenta dois isótopos naturais : o isótopo ^{151}Eu com abundância isotópica de 47,80% e o isótopo ^{153}Eu com abundância isotópica de 52,20%. Os íons interferentes formados pela matriz, óxido de európio, estão em regiões de massa atômica entre 152 e 170.

Na tabela a seguir são apresentados os íons interferentes, os íons de interesse e quais os íons medidos sem a separação da matriz de óxido de európio (Eu_2O_3).

Tabela 48: íons interferentes , os íons de interesse e medidos para a matriz (Eu_2O_3).

Interferente	Interesse(s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
$^{151}\text{EuH}^+$	$^{152}\text{Gd}^+$ e $^{152}\text{Sm}^-$	0,02	$^{157}\text{Gd}^+$
$^{151}\text{EuO}^+$	$^{167}\text{Er}^+$	0,19	$^{166}\text{Er}^+$
$^{151}\text{EuOH}^+$	$^{168}\text{Yb}^+$ e $^{168}\text{Er}^-$	0,09	$^{174}\text{Yb}^-$ e $^{166}\text{Er}^+$
$^{153}\text{EuH}^-$	$^{154}\text{Gd}^+$ e $^{154}\text{Sm}^+$	0,02	$^{157}\text{Gd}^+$ e $^{147}\text{Sm}^-$
$^{153}\text{EuO}^+$	$^{169}\text{Tm}^+$	0,19	$^{169}\text{Tm}^+$
$^{153}\text{EuOH}^-$	$^{170}\text{Yb}^+$ e $^{170}\text{Er}^-$	0,09	^{174}Yb e ^{166}Er

No caso das espécies interferentes $^{151}\text{EuH}^+$, $^{151}\text{EuO}^+$ e $^{151}\text{EuOH}^+$ a contribuição percentual é de 0,02% ; 0,19% e 0,07%, respectivamente. Nesse caso pode-se utilizar outros isótopos dos elementos érbio ($^{166}\text{Er}^+$), gadolínio ($^{155}\text{Gd}^+$ e ^{157}Gd) e samário ($^{147}\text{Sm}^-$).

O $^{150}\text{Sm}^+$, apresenta interferência isobárica com $^{150}\text{Nd}^-$. Nesse caso pode ser medido o íon ^{147}Sm que apresenta uma abundância isotópica de 15%.

O hidreto da matriz európio ($^{153}\text{EuH}^+$), apresenta uma contribuição percentual de 0,01%, interferindo nos íons $^{154}\text{Sm}^+$ e $^{154}\text{Gd}^+$. Nesse caso, outros íons ^{147}Sm , com 15% de abundância isotópica e o $^{155}\text{Gd}^-$, com 14,8% de abundância isotópica, podem ser medidos.

A espécie interferente $^{153}\text{EuO}^-$ apresenta uma contribuição percentual de 0,19% interferindo no ^{169}Tm . As concentrações medidas no padrão sem a separação da matriz são superiores aos valores encontrados no padrão com a separação da matriz.

No caso do íon interferente $^{153}\text{EuOH}^+$, sua contribuição percentual é de 0,09% interferindo diretamente nos íons $^{170}\text{Er}^-$ e $^{170}\text{Yb}^+$. Nesse caso, podem ser medidos os íons $^{166}\text{Er}^-$ e $^{174}\text{Yb}^-$ que apresentam abundância isotópica de 33,60% e 21,90% respectivamente.

Portanto para o caso da matriz de európio (Eu_2O_3) e especificamente para o caso do isótopo ^{169}Tm (túlio), que é monoisotópico, também é necessário a separação da matriz. Dessa forma, os valores de intensidade de sinal estarão “livres” dos interferentes formados pela matriz.

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE EUROPIO (Eu₂O₃) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de európio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 82019.

Tabela 49: Valores das impurezas de terras raras para o óxido de európio(Eu₂O₃) da Johnson Matthey Chemical.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	2,27	3,24	2,31	3,47
Ce	3,57	1,32	3,85	4,94
Pr	4,81	4,57	5,14	5,01
Nd	5,76	3,67	6,13	2,67
Sm	2,56	2,24	3,07	3,08
Gd	5,10	1,94	5,28	4,35
Tb	5,97	3,71	6,18	4,61
Dy	3,41	2,50	3,65	3,56
Ho	5,44	3,17	5,66	4,37
Er	3,99	2,18	4,52	3,85
Tm	5,29	1,64	7,19	4,64
Yb	3,96	1,37	4,63	4,37
Lu	5,90	2,46	6,20	4,11

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO (Eu₂O₃) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de európio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 82019.

Tabela 50: Valores para as outras impurezas no óxido európio da Johnson Matthey Chemical.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,47	2,52
Sc	6,47	3,11
Y	8,90	2,84
Ti	0,16	3,16
V	0,27	4,97
Cr	0,31	4,14
Mn	0,79	3,74
Fe	18,3	4,19
Co	0,74	3,95
Ni	10,4	4,10
Cu	2,18	1,07
Zn	1,86	3,17
Sr	0,44	3,85
Nb	0,35	2,74
Mo	0,91	1,27
Pd	1,16	4,12
Sn	2,14	1,95
Cd	1,14	2,11
Sb	2,17	2,38
Pb	2,85	2,88
Bi	1,09	1,94
Th	0,52	2,77
U	1,14	4,62

Conforme observado nas tabelas 49 e 50, o óxido de európio da Johnson Matthey Chemical, batch No. S. 82019, apresenta uma pureza estimada em aproximadamente $\geq 99,999\%$.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA O ÓXIDO DE GADOLÍNIO

O ESTUDO DO EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE GADOLÍNIO

Para o estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz na concentração de $1000\mu\text{g.mL}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10ng.mL^{-1} , contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente.

Na figura a seguir apresenta-se o gráfico do estudo do efeito matriz para uma solução padrão matriz de óxido de gadolínio Gd_2O_3 .

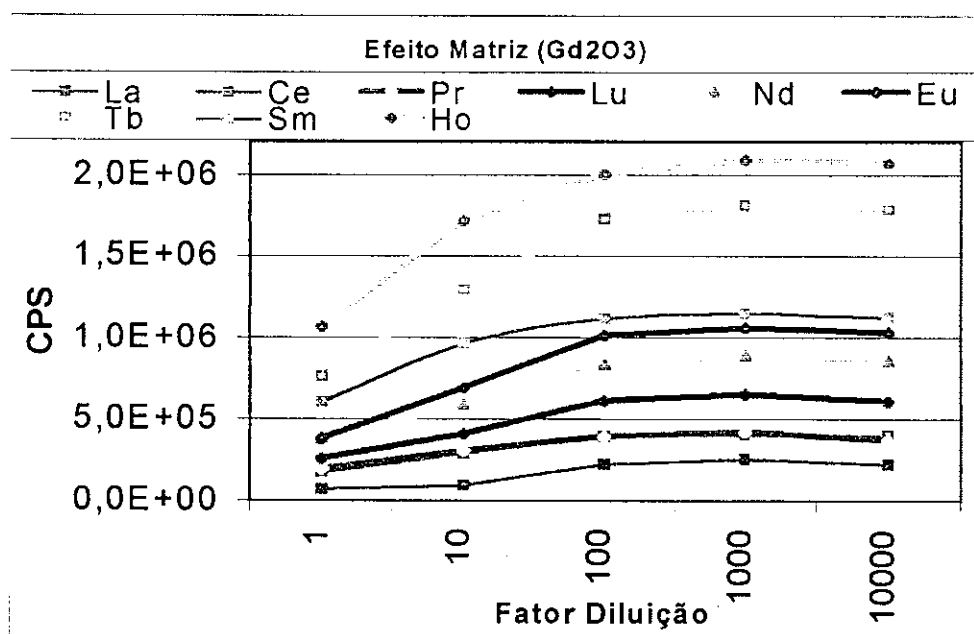


Figura 30: Efeito matriz para o óxido de gadolínio (Gd_2O_3) nas diluições de: 1; 10; 100; 1000 e 10000 vezes a solução original (1000 mg.mL^{-1}).

Os resultados comprovam uma tendência para uma supressão do sinal a partir de valores abaixo do fator diluição 100.

O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO SINAL PARA O (Gd_2O_3)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 $ng.mL^{-1}$.

Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de gadolínio (Gd_2O_3), numa concentração de $1000\mu g.mL^{-1}$. Cem micro-litros ($100\mu L$) de cada solução padrão foram injetados no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Na tabela a seguir, podem-se obter as seguintes porcentagens de recuperação para os terras raras e escândio e ítrio na matriz de (Gd_2O_3) .

Tabela 51 : Estudo da recuperação do sinal analítico para o Gd_2O_3 de 1 a 20 $ng.mL^{-1}$.

	Concentração			
	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Sc	77,10	75,98	72,57	81,63
Y	76,27	80,71	82,52	86,87
La	83,23	82,50	87,41	76,64
Ce	78,97	83,81	83,72	86,44
Pr	86,93	85,45	87,91	90,81
Nd	90,74	91,54	92,46	94,43
Sm	90,57	93,72	97,21	98,48
Eu	93,51	91,19	93,41	93,44
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	86,84	87,90	90,46	91,36
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	88,84	92,66	92,86	93,44
Lu	84,79	86,79	90,64	93,87

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de Gadolínio (Gd_2O_3).

Tabela 52: Estudo da recuperação do sinal analítico para o óxido de Samário (Gd_2O_3) de 1 a 20 $ng.mL^{-1}$.

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elementos	(%)	(%)	(%)	(%)
Mn	79,33	81,99	85,54	89,28
B	79,24	80,16	82,44	89,95
V	79,38	79,96	79,99	81,55
Ti	86,22	85,27	88,24	91,27
Sn	80,29	85,22	86,55	87,25
Cu	79,11	81,46	82,21	84,38
Zn	79,53	83,90	82,46	83,31
Pd	81,75	82,37	84,45	84,18
Cd	80,80	81,52	85,36	89,37
Pb	83,55	87,50	89,39	91,27
Fe	85,95	88,48	86,63	89,97
Th	92,42	93,15	98,48	96,81
U	89,85	92,65	97,44	97,13

Em geral, pode-se observar que a recuperação do sinal analítico para a adição de padrão à matriz de óxido de gadolínio está numa faixa de 80% à 97 %.

O ÓXIDO DE GADOLÍNIO (Gd₂O₃)

O gadolínio tem sete isótopos naturais: o isótopo ¹⁵²Gd com abundância de 0,20% ; o isótopo ¹⁵⁴Gd com abundância de 2,18% ; o isótopo ¹⁵⁵Gd com abundância de 14,80%; o isótopo ¹⁵⁶Gd com abundância de 20,47%; o isótopo ¹⁵⁷Gd com abundância de 15,65% ; o isótopo ¹⁵⁸Gd com abundância de 24,84% e o isótopo ¹⁶⁰Gd com abundância de 21,86%. Os íons interferentes, formados pela matriz, estão em regiões de massa entre 152 e 176. Na tabela a seguir são apresentados os íons interferentes, os íons de interesse e íons medidos sem a separação da matriz de óxido de gadolínio.

Tabela 53: íons interferentes, de interesse e íons medidos sem a separação da matriz .

Interferente	Interesse(s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
¹⁵² Gd ⁻	¹⁵² Sm ⁻	-	¹⁴⁷ Sm ⁻
¹⁵⁴ Gd ⁻	¹⁵⁴ Sm ⁺	-	¹⁴⁷ Sm ⁺
¹⁵⁴ GdO ⁺	¹⁷⁰ Er ⁺ e ¹⁷⁰ Yb ⁺	0,20	¹⁶⁷ Er ⁺ e ¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁴ GdOH ⁺	¹⁷¹ Yb ⁺	0,09	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁵ GdO ⁺	¹⁷¹ Yb ⁺	0,20	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁵ GdOH ⁺	¹⁷² Yb ⁺	0,09	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁶ GdO ⁻	¹⁷² Yb ⁺	0,20	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁶ GdOH ⁺	¹⁷³ Yb ⁺	0,09	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁷ GdO ⁺	¹⁷³ Yb ⁺	0,20	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁷ GdOH ⁺	¹⁷⁴ Yb ⁺	0,09	-
¹⁵⁸ Gd ⁺⁺	-	0,12	-
¹⁵⁸ GdH ⁺	¹⁵⁹ Tb ⁺	0,01	¹⁵⁹ Tb ⁺
¹⁵⁸ GdO ⁺	¹⁷⁴ Yb ⁺	0,20	¹⁷⁴ Yb ⁺
¹⁵⁸ GdOH ⁺	¹⁷⁵ Lu ⁺	0,09	¹⁷⁵ Lu ⁺
¹⁶⁰ Gd ⁺	¹⁶⁰ Dy ⁺	-	¹⁶³ Dy ⁺
¹⁶⁰ GdH ⁺	¹⁶¹ Dy ⁺	0,01	¹⁶³ Dy ⁺
¹⁶⁰ GdO ⁺	¹⁷⁶ Yb ⁺ e ¹⁷⁶ Lu ⁺	0,20	¹⁷⁴ Yb ⁺ e ¹⁷⁵ Lu ⁺

Os íons $^{158}\text{GdOH}^+$ e $^{160}\text{Gd}^+$ interferem todos os íons do lutécio, o $^{175}\text{Lu}^+$ com 97,41% de abundância isotópica e $^{176}\text{Lu}^+$, com 2,59% de abundância isotópica. Para o caso do lutécio, os valores obtidos para as concentrações das amostras do IPEN bem como para os padrões certificados, sem a separação da matriz, mostraram-se mais altos que os valores encontrados com a separação da matriz.

O hidreto $^{158}\text{GdH}^-$ interfere no íon $^{159}\text{Tb}^+$, que é monoisotópico. Também para esse caso, as concentrações do térbio para as amostras e padrões sem a separação da matriz estiveram superiores aos medidos com a separação da matriz.

No caso dos isótopos do itérbio (Yb) quase todos sofrem interferência das espécies interferentes dos óxidos, hidróxidos dos isótopos do gadolínio (^{154}Gd , ^{155}Gd ; ^{156}Gd ; ^{157}Gd e ^{158}Gd), a exceção do isótopo ^{168}Yb com 0,13% de abundância isotópica. Porém o íon $^{168}\text{Yb}^-$ sofre interferência isobárica com o íon $^{168}\text{Er}^+$, com 26,8% de abundância isotópica. Os valores de concentração, para as amostras e padrões, sem a separação da matriz são mais elevados que as amostras e padrões com a separação da matriz.

Os isótopos interferentes do gadolínio: $^{154}\text{Gd}^{++}$; $^{154}\text{GdH}^+$; $^{155}\text{Gd}^{++}$; $^{155}\text{GdH}^+$; $^{156}\text{Gd}^{++}$; $^{156}\text{GdH}^-$; $^{157}\text{Gd}^{++}$; $^{157}\text{GdH}^+$; $^{158}\text{Gd}^{++}$; $^{160}\text{Gd}^{++}$ e $^{160}\text{GdO}^+$ estão em regiões de massa cujos isótopos medidos não são de interesse para este trabalho. Portanto, para a matriz de óxido de gadolínio (Gd_2O_3) é necessário a separação da matriz.

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE GADOLÍNIO (Gd₂O₃) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de gadolínio produzido no Laboratório de Engenharia Química do IPEN.

Tabela 54: Valores das impurezas de terras raras para o (Gd₂O₃) do IPEN.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	5,21	2,38	5,58	4,35
Ce	2,80	3,78	2,91	4,13
Pr	2,92	3,07	3,25	3,69
Nd	2,58	2,89	2,63	2,98
Sm	119	3,75	124	4,88
Eu	57,1	2,99	59,8	3,72
Tb	6,25	2,91	7,83	4,97
Dy	2,88	3,17	2,92	3,69
Ho	4,82	2,05	4,94	3,97
Er	2,92	3,52	3,26	5,24
Tm	4,78	2,58	4,84	2,31
Yb	7,70	5,01	8,90	5,16
Lu	5,15	4,01	6,99	3,66

O ÓXIDO DE GADOLÍNIO (Gd_2O_3) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu g \cdot g^{-1}$, para as amostras de óxido de gadolínio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 81629.

Tabela 55: Valores das impurezas de terras raras para o óxido de gadolínio (Gd_2O_3) da Johnson Matthey Chemical.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu g \cdot g^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu g \cdot g^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	3,01	1,41	3,21	3,55
Ce	1,08	3,47	1,32	4,16
Pr	2,11	2,10	3,12	2,90
Nd	1,82	4,07	2,58	3,41
Sm	8,96	4,77	9,14	4,27
Eu	35,9	3,74	36,7	2,94
Tb	2,89	1,03	3,94	4,93
Dy	1,29	2,17	1,76	4,58
Ho	2,10	3,18	2,52	3,57
Er	20,3	2,74	21,9	4,50
Tm	3,57	1,47	3,70	3,57
Yb	5,67	3,18	6,81	2,82
Lu	2,67	1,17	3,67	3,15

O ÓXIDO DE GADOLÍNIO (Gd_2O_3) PRODUZIDO NO IPEN

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração dos elementos metálicos e boro em $\mu g \cdot g^{-1}$, na amostra de óxido de gadolínio produzido pelo IPEN.

Tabela 56: Valores para as outras impurezas no óxido gadolínio produzido no IPEN.

ELEMENTO	($\mu g \cdot g^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,22	3,57
Sc	12,1	2,62
Y	5,89	3,28
Ti	0,85	4,96
V	0,56	5,11
Cr	0,43	4,08
Mn	0,96	4,05
Fe	36,1	1,25
Co	0,89	2,99
Ni	12,8	4,19
Cu	2,84	3,57
Zn	3,73	4,40
Sr	0,23	2,78
Nb	0,49	3,19
Mo	0,87	4,31
Pd	1,99	4,37
Sn	2,06	2,97
Cd	1,85	3,61
Sb	2,57	2,73
Pb	2,93	3,55
Bi	2,11	4,17
Th	2,97	1,57
U	3,95	2,84

O ÓXIDO DE GADOLÍNIO (Gd_2O_3) PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração dos elementos metálicos e boro em $\mu g \cdot g^{-1}$, na amostra de óxido de gadolínio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 81629.

Tabela 57: Valores para as outras impurezas no óxido gadolínio da Johnson Matthey Chemical.

ELEMENTO	($\mu g \cdot g^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,10	2,31
Sc	5,14	3,33
Y	3,08	4,24
Ti	0,25	4,15
V	0,14	3,87
Cr	0,22	4,18
Mn	0,35	3,87
Fe	19,7	3,48
Co	0,29	2,41
Ni	9,61	3,74
Cu	1,37	2,49
Zn	2,66	2,55
Sr	0,10	3,41
Nb	0,13	4,18
Mo	0,28	4,57
Pd	0,56	3,94
Sn	0,81	4,18
Cd	0,92	4,55
Sb	1,75	3,78
Pb	1,93	4,89
Bi	0,89	2,08
Th	0,86	3,11
U	0,94	4,71

Conforme pode ser observado através das tabelas 54 à 57, óxido de gadolínio produzido no IPEN apresenta uma pureza estimada em aproximadamente $\geq 99,89\%$. Já o óxido de gadolínio da Johnson Matthey Chemical (JMC), batch No. S. 81629, apresenta uma pureza estimada de aproximadamente $\geq 99,999\%$.

OS ESTUDOS BÁSICOS PARA O ÓXIDO DE ÍTRIO (Y_2O_3)

O ESTUDO DO EFEITO MATRIZ PARA O ÓXIDO DE ÍTRIO (Y_2O_3)

Para o estudo do efeito matriz foi realizado o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução da matriz (óxido de ítrio) na concentração de $1000 \mu\text{g. mL}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas cinco diluições da solução amostra de acordo com os seguintes fatores: 1/1; 1/10; 1/100; 1/1000; 1/10000. Foram preparadas cinco soluções padrão multielementar, na concentração de 10ng. mL^{-1} , contendo os elementos terras raras, diluídas com as soluções amostra preparadas anteriormente.

Na figura a seguir apresenta-se o gráfico do estudo do efeito matriz para uma solução padrão matriz de óxido de ítrio Y_2O_3 .

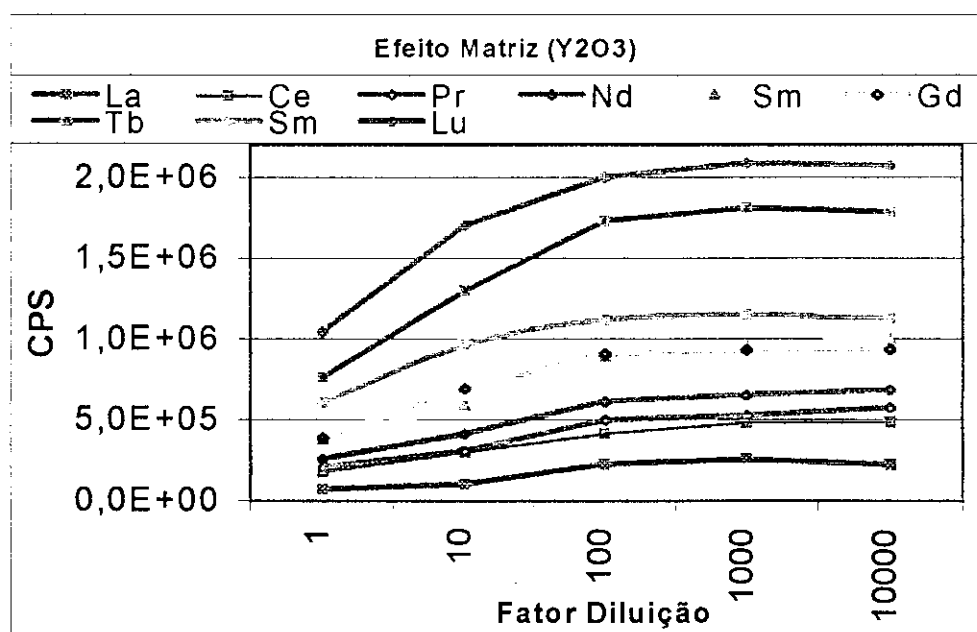


Figura 31: Efeito matriz óxido de ítrio (Y_2O_3) nas diluições de: 1; 10; 100; 1000 e 10000 vezes a solução original (1000mg. mL^{-1}).

Os resultados comprovam uma tendência para uma supressão do sinal a partir de valores abaixo do fator diluição 100.

RECUPERAÇÃO DO SINAL PARA A MATRIZ (Y_2O_3)

No estudo da recuperação do sinal analítico para as impurezas metálicas após a separação da matriz foi adotado o seguinte procedimento. Foram preparadas quatro soluções padrão multielementar (SPEX) contendo alguns elementos metálicos, incluindo os terras raras (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Mn, Cu, Zn, Pd, Pb, Cd, Fe, Th e U), nas concentrações de: 1; 5; 10 e 20 $ng.mL^{-1}$.

Essas soluções foram diluídas com a própria matriz de óxido de ítrio (Y_2O_3), numa concentração de $1000\mu g.mL^{-1}$. Cem micro-litros ($100\mu L$) de cada solução padrão foi injetado no HPLC, nas mesmas condições experimentais em que foram analisadas as amostras.

Na tabela a seguir, pode-se obter as seguintes porcentagens de recuperação para os terras raras, escândio e ítrio elementos metálicos na matriz de óxido de ítrio (Y_2O_3).

Tabela 58: Estudo da recuperação do sinal analítico para o Y_2O_3 de 1 a 20 $ng.mL^{-1}$.

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Sc	81,24	82,45	83,81	88,61
La	79,57	87,15	89,51	92,88
Ce	89,53	89,28	91,40	93,44
Pr	90,57	93,88	96,79	98,44
Nd	87,93	90,92	93,42	95,34
Sm	95,74	94,44	92,61	97,20
Eu	93,74	94,78	98,21	99,10
Gd	98,53	101,5	98,34	99,32
Tb	82,49	88,56	89,27	92,57
Dy	88,01	90,11	91,28	93,95
Ho	102,6	99,98	98,48	96,61
Er	87,97	89,41	90,37	92,28
Tm	82,51	86,64	92,36	94,15
Yb	94,89	95,71	98,33	94,46
Lu	90,81	96,24	98,60	99,83

Na tabela a seguir, pode-se obter as porcentagens de recuperação para outros elementos metálicos e boro na matriz de óxido de ítrio (Y_2O_3).

Tabela 59: Estudo da recuperação do sinal analítico para o óxido de ítrio (Y_2O_3) de 1 a 20 ng.mL⁻¹.

Concentração	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)
Mn	91,22	96,52	92,34	95,46
B	91,24	97,14	90,15	95,21
V	86,69	88,52	91,24	95,61
Ti	88,24	89,51	90,73	92,35
Sn	98,70	99,45	95,65	93,90
Cu	86,24	88,45	89,72	86,35
Zn	88,34	85,29	89,45	84,36
Pd	83,75	88,41	91,46	92,91
Cd	87,84	89,21	89,61	98,62
Pb	88,91	92,67	95,71	96,16
Fe	89,70	89,46	90,64	93,91
Th	92,74	98,78	97,41	103,39
U	90,47	96,28	99,37	102,54

Em geral, pode-se observar que a recuperação do sinal analítico para a adição de padrão à matriz de óxido de ítrio está numa faixa de 88% à 103 %.

O ÓXIDO DE ÍTRIO (Y_2O_3)

O elemento ítrio é monoisotópico ^{89}Y . Os íons interferentes gerados pela matriz de óxido de ítrio estão localizados nas regiões de massa de 45uma, 105uma e 106uma. Na tabela a seguir são apresentados os íons de interesse, os íons interferidos e os íons medidos sem a separação da matriz de óxido de ítrio (Y_2O_3).

Tabela 60: Íons interferentes, íons de interesse e medidos sem a separação da matriz (Y_2O_3).

Interferente	Interesse(s)	(%) interferente	Íons medidos sem a separação da matriz
$^{89}Y^{++}$	$^{45}Sc^+$	0,07	$^{45}Sc^+$
$^{89}YH^+$	-	0,01	-
$^{89}YO^+$	$^{105}Pd^-$	0,24	$^{108}Pd^+$
$^{89}YOH^+$	$^{106}Pd^+$ e $^{106}Cd^-$	0,10	^{108}Pd e ^{114}Cd

O íon dupla carga $^{89}Y^{++}$ apresenta uma contribuição percentual de 0,07%, interferindo diretamente no íon $^{45}Sc^+$, que é monoisotópico. Nesse caso, os valores de concentração para o escândio, nas amostras e padrões, sem a separação da matriz são mais elevados que os valores encontrados com a separação da matriz. Portanto, no caso do óxido de ítrio, Y_2O_3 , é necessário a separação da matriz.

A espécie interferente $^{89}YO^+$ apresenta uma contribuição percentual de 0,24% interferindo no íon $^{105}Pd^+$. Nesse caso foi medido o íon $^{108}Pd^+$.

No caso do hidróxido interferente $^{89}YOH^+$, sua contribuição percentual é de 0,09%, interferindo nos íons $^{106}Pd^+$ e $^{106}Cd^-$. Como visto anteriormente, o íon $^{108}Pd^+$ do paládio foi medido. Para o cádmio foi medido o íon $^{114}Cd^+$.

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO ÓXIDO DE ÍTRIO DO IPEN

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para as amostras de óxido de ítrio, de alta pureza, produzido no IPEN.

Tabela 61: Valores das impurezas de terras raras para o óxido de ítrio (Y_2O_3), de alta pureza, produzido no IPEN.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	10,4	1,24	11,3	3,54
Ce	16,2	2,11	17,1	3,11
Pr	24,7	2,57	26,1	2,01
Nd	9,68	2,23	10,1	3,19
Sm	8,11	2,72	9,01	2,15
Eu	9,18	3,17	10,18	3,81
Gd	5,04	2,88	5,63	2,77
Tb	8,69	3,75	9,08	3,73
Dy	5,34	2,84	5,95	3,82
Ho	4,34	5,04	4,86	4,17
Er	7,19	2,57	8,05	2,22
Tm	1,79	2,42	2,05	2,48
Yb	3,66	2,71	4,03	3,77
Lu	4,98	1,76	5,25	3,19

AS IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NO Y_2O_3 CERTIFICADO

Na tabela a seguir encontram-se os valores de concentração das impurezas de terras raras em $\mu\text{g.g}^{-1}$, para as amostras de óxido de ítrio da Johnson Matthey Chemical (JMC) batch No. S. 81588.

Tabela 62: Valores das impurezas de terras raras para o óxido de ítrio (Y_2O_3) da Johnson Matthey Chemical.

	Com Separação de Matriz		Sem Separação de Matriz	
	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% RSD (n=5)	($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
La	11,2	3,24	11,9	2,40
Ce	14,7	2,11	15,2	4,94
Pr	7,87	4,57	7,91	5,01
Nd	8,52	3,22	9,22	4,29
Sm	6,10	3,17	6,98	3,11
Eu	7,10	1,17	7,87	4,81
Gd	1,51	3,88	1,63	4,77
Tb	6,97	4,75	7,29	2,71
Dy	2,41	3,84	2,98	4,82
Ho	1,44	3,10	1,91	3,74
Er	1,99	3,57	2,15	4,84
Tm	0,69	4,42	0,79	3,48
Yb	1,89	3,71	2,09	4,77
Lu	1,90	2,76	2,20	4,19

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO Y_2O_3 DO IPEN

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na amostra de óxido de ítrio produzido no IPEN.

Tabela 63: Valores para as outras impurezas no óxido ítrio produzido no IPEN.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,71	2,21
Sc	45,8	2,89
Ti	0,88	1,16
V	0,37	4,97
Cr	0,95	2,14
Mn	1,92	3,78
Fe	41,1	2,19
Co	1,85	4,19
Ni	17,1	5,18
Cu	5,29	3,71
Zn	3,34	2,10
Sr	2,13	3,85
Nb	1,54	5,74
Mo	3,94	3,29
Pd	3,16	2,16
Sn	4,12	1,27
Cd	5,19	1,84
Sb	5,74	3,35
Pb	4,95	4,29
Bi	3,14	3,95
Th	3,14	3,46
U	4,38	2,69

AS IMPUREZAS METÁLICAS NO Y_2O_3 PADRÃO CERTIFICADO

Na tabela abaixo encontram-se os valores de concentração de alguns elementos metálicos e boro em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, no padrão de Y_2O_3 da Johnson Matthey Chemical batch No. S. 81588.

Tabela 64: Valores para as outras impurezas no óxido ítrio da Johnson Matthey Chemical.

ELEMENTO	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	% RSD (n=5)
B	0,22	3,21
Sc	30,4	2,88
Ti	0,37	3,16
V	0,18	2,97
Cr	0,26	3,14
Mn	0,92	4,74
Fe	18,1	3,19
Co	0,94	2,95
Ni	9,14	4,13
Cu	2,29	4,71
Zn	2,34	1,10
Sr	0,91	2,85
Nb	0,25	3,74
Mo	0,99	4,29
Pd	1,86	3,16
Sn	3,14	3,27
Cd	4,21	2,84
Sb	3,17	2,38
Pb	2,81	3,84
Bi	0,98	4,90
Th	0,82	1,73
U	2,71	4,01

Conforme pode ser observado através das tabelas 61 à 64, óxido de ítrio apresenta uma pureza estimada em aproximadamente $\geq 99,89\%$, produzido no IPEN de $\geq 99,999\%$, para o óxido de ítrio da Johnson Matthey Chemical, batch No. S. 81588.

CONCLUSÕES

Através do estudo das figuras de mérito do HR-ICPMS, pode-se constatar:

- Baixos limites de detecção e alta sensibilidade, podendo-se realizar quantificações a níveis de partes por bilhão (ppb) ou ng mL^{-1} , e para os elementos terras raras, partes por trilhão (ppt) ou pg mL^{-1} , dependendo dos elementos de interesse.
- Uma faixa ótima de trabalho com relação ao fator de diluição das amostras e padrões, entre 100 e 1000 vezes da concentração original ($1000\mu\text{g mL}^{-1}$). Fora dessa faixa de diluição verifica-se uma supressão significativa de sinal dos analitos (impurezas) presentes na matriz.
- A resolução requerida para se quantificar alguns isótopos “livres” da influência das interferências dos óxidos das matrizes, para a maioria dos casos esteve acima de 8000, necessitando então da separação da matriz.

Através da avaliação com relação à separação da matriz constata-se que:

- Com base no estudo de recuperação, do sinal analítico, por adição de padrão à matriz observou-se uma recuperação entre do sinal na faixa de 80 a 105 %, para padrões adicionados às amostras após percolação na coluna cromatográfica.
- A coluna cromatográfica apresentou uma eficiência de separação em torno de 99,9%, garantindo a não interferência, da matriz (TR_2O_3), na quantificação das impurezas metálicas.
- As análises dos padrões certificados e das amostras reais, para as impurezas metálicas, mostraram-se reprodutíveis. O intervalo médio encontrado, em pentaplicatas ($n=5$), para o desvio padrão relativo (RSD%), foi de aproximadamente 5%.

- No caso do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) não é necessária a separação da matriz. Nesse caso, os isótopos que sofrem interferência espectrais e isobáricas podem ser substituídos por outros isótopos livres dessas interferências espectrais geradas pela matriz e das interferências isobáricas das outras terras raras.
- Na análise química das impurezas metálicas nos óxidos de terras raras leves (La_2O_3 ; CeO_2 e Nd_2O_3), é necessário a separação da matriz, devido à formação das espécies interferentes como : M^{++} ; MH^+ ; MO^+ e MOH . Tais espécies interferentes são geradas no plasma na forma de óxidos, hidretos, hidróxidos e íons com carga dupla, contribuindo com valores mais elevados dessas impurezas. Portanto, para essas matrizes, é necessário sua separação química, para que se possa obter espectros de massa mais “limpos”, livres de tais interferências.
- Os óxidos de terras raras intermediários (Sm_2O_3 ; Eu_2O_3 e Gd_2O_3) e o óxido de ítrio (Y_2O_3) apresentam interferências espectrais pela formação das espécies M^{++} ; MH^+ ; MO^+ e MOH^+ além das interferências isobáricas com as outras impurezas de terras raras. Portanto, nesses casos, há necessidade de se separar a matriz, para que se possa obter espectros de massa mais “limpos”, livres de tais interferências da matriz.
- Os elementos: boro, escândio, manganês, ferro, níquel, cobre, zinco, estanho, chumbo, tório e urânio apresentam teores superiores para as amostras produzidas no IPEN em relação aos padrões certificados da Johnson Matthey Chemical (JMC). Esses valores mais elevados para as amostras do IPEN são justificáveis, pois as condições ambientais para a unidade de produção e purificação dos óxidos de terras raras de alta pureza do IPEN ainda não apresenta o mesmo nível que a unidade de produção de padrões da Johnson Matthey Chemical (JMC).

- A grande vantagem da nova metodologia, apresentada no presente trabalho, consiste em utilizar-se o melhor potencial dessas técnicas. A cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) na separação da matriz, combinada à espectrometria de massa com fonte de plasma indutivo (HR ICP-MS), na quantificação química dessas impurezas metálicas, apresentando alta sensibilidade.
- Portanto, para esta metodologia analítica, podem ser suprimidas todas as lacunas ora existentes, no sentido de se atenuar os efeitos associados à cada matriz possibilitando a caracterização química dos óxidos de terras raras de alta pureza.
- O método de análise em linha ou "on-line" para o sistema HPLC/HR ICP-MS, setor magnético com geometria reversa, não se mostrou viável devido aos problemas relacionados à conversão do sinal transiente em sinal estável no HR ICP-MS.
- Para o procedimento de análise "off-line", através da coleta de frações das impurezas metálicas, mostrou-se inteiramente adequado e viável quando não se consegue o acoplamento em linha ou "on-line" para a quantificação das impurezas metálicas nas amostras de óxidos de terras raras de alta pureza.
- O procedimento analítico adotado por esse trabalho, permitiu a análise das outras impurezas metálicas, além das terras raras, simultaneamente caracterizando-o como inédito na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SINHA, S.P. – Europium and rare earth compounds, New York, Springer-Verlag. pp.98 1967.
- 2 SILVA, M.B.F. , DNPM-DIDEM- Divisão de economia mineral, Industrias Nucleares do Brasil (INB), SAMITRI-SA, Mineração da Trindade e Mineral Commodity Summanes, 1998.
- 3 ZINNER, L.B. - Produção e Aplicação de Terras raras, um campo pouco explorado no Brasil, In: Vicentini, G, e Zinner, L,B, Cood., Química das terras raras ; Anais do 6ºSimpósio Anual da ACIESP, São Paulo , 11 , p 119-139, Nov, 1981.
- 4 AMORIM, H.A.L. - I Tório e Terras Raras, II, Plutônio, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) , 1977.
- 5 KRUMMOLZ, P. - Aspectos da Industrialização da Monazita, Bol. Assoc. Bras. Met. 5 (17): 545 - 550, São Paulo , 1949.
- 6 VICENTINI, G.; ZINNER, L. ; da SILVA e P.O. DUNSTAN, Lanthanides Actinide Res. , Vol. 1, 143-150, 1985.
- 7 TANG, D-X, New Applications in allows metallic, Journal of Rare Earths, Vol. 10, pp. 66-71, 1992.

-
- 8 TANNER, S. , Nuclear Fuel , June 22 , 1981
- 9 KILBOURN, B.; Rare Earth : Extraction , Precipitation and Applications , Journal of the Less-Common Metals , Vol. 126, pp. 101-106, 1986.
- 10 ABRÃO, A. - Química e Tecnologia das Terras Raras - CETEM /CNPq – 1994.
- 11 NMEC, P.; FRUMAR, M.; OSWALD, J. e FRUMAROVA, B., Optical properties of samarium-doped germanium-gallium-selenide glasses, XII International Symposium on non-oxide glasses and advanced materials, v. único, pp. 355-360, 2000.
- 12 MATOS, A. B. ; OLIVEIRA, D. C. ; KURAMOTO, M.; EDUARDO, C.D. e MATSON, E. , Nd : YAG laser influence on sound dentin bond strength, Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery , V. 17: (4), p. 165-169, 1999.
- 13 THOMPSON, K.T. e PARELJ.M.; Proc. IEEE V. 80, pp. 838, 1992.
- 14 EDUARDO, C.P; ZEZELL, D. M.; CECCHINI, S.C.M.; MATSUMOTO, W; .; VIEIRA,Jr.N.D. e MORATO, S.P , in: Proc. 4th Int. Cong. on lasers in dentistry , Singapore, 1994.
- 15 HUNG, Y.Y. , Applications of digital shearography for testing of composite structures, Composites part B- Engineering, Vol. 30(7), pp. 765-773, 1999.

-
- 16 TITTMANN, B.R. e ASLAN, M. , Ultrasonic sensors for high temperature applications , Japanese journal of applied physics part 1 Regular papers short , v. 10, pp.458-468,1999.
- 17 ZECELL, D. M.; CECCHINI, S.C.M. , EDUARDO, C.P.; MATSUMOTO, W. ; NOGUEIRA, J.R.; VIEIRA,Jr.N.D. e MORATO, S.P., Journal Clinical Lasers Med. Surg. v. 13, p. 283, 1995.
- 18 RAO, Y.J., Recent progress in applications in-fibre Bragg grating sensors , Optics and lasers in engineering, v. 31(4), pp. 297-324, 1999.
- 19 RANIERI, I.M.; BALDOCHI, S.L.; SANTO, A. M.; GOMES, L. ; COURROL, L.; TARELHO, W.; BERRETTA,J.R.; COSTA, G.E.; NOGUEIRA, N.; WETTER, D.M.; ZECELL, D.; VIEIRA, N. D. e MORATO, S.P., Growth of LiYF_4 crystals doped with holmium , erbium and thulium, Journal of Crystal Growth, v. 166, pp. 423-428, 1996.
- 20 BARRETTO, R.; PINTO,I.; PAVANELLO, R.; ROMANO, E.; SANTOS, S.; e CANO,M. e JATENE, A. - A Ressonância Magnética com Gadolínio Prevê a Evolução Tardia de Pacientes com Infarto do Miocárdio, Congresso Brasileiro de Cardiologia, São Paulo, 1999.

-
- 21 RICCI, D.; CUNHA, S. M. ; PEREIRA , M.R.P. e PASCHOAL, Matérias primas para cerâmica avançada. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica: Anais do XIV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Outubro, 1989, V2. p.199-222.
- 22 QUEIROZ, C. A.S. Terras Raras : Obtenção de Padrões Espectroquímicos, Estudo dos Carbonatos e Síntese dos Peroxicarbonatos- Uma Nova Série de Compostos, São Paulo: 1996. Tese (Doutorado) – Instituto de Química –USP.
- 23 QUEIROZ, C.A.S. e ABRÃO, Obtenção de Cério, Lantânio, Praseodímio, Neodímio e Samário a partir de Cloretos Mistos de Terras Raras, Sociedad Chilena de Química- Resumares del Congreso latino Americano y 17 Jornadas Chilenas, Santiago, 11-15 eno, 1988.
- 24 QUEIROZ, C.A.S. e ABRÃO, Obtenção de Gadolínio e Samário Puros a partir de uma mistura de Carbonatos de Terras Raras por Troca Iônica. In Vicentini, G. e Zinner, L.B. Coord. Química de Lantanídeos e Actinídeos, Anais do 10º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 06 a 08 de Novembro, p. 33-49, 1986.
- 25 QUEIROZ, C. A. S. “Terras raras : fracionamento, purificação e controle analítico, dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1988.

- 26 RESTIVO, A. G. e PESSINE. E. J. , Aspects of the Liquid Cerium Electrodeposition in Molten Halide Media, 3rd International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, Paris, França, 1991.
- 27 GOMES, L.; VIEIRA, M. M. F.; BALDOCHI, S.L.; LIMA, N.B.; NOVAK, M. A.; VIEIRA JR. , N. D. e MORATO, S.P. . Thermal Diffusivity of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, J. Appl. Phys. 63: 5044, 1988.
- 28 GUILHERME, E.G.; PASCHOAL, J.O. A.; MONZANI, D. e PEREZ, M. T. A. Obtenção da liga Magnética Nd-Fe-B pelo Processo de Redução Calcotérmica, XII Encontro Nacional da Matéria Condensada. 1989.
- 29 GOLDBERGER, P. e MORTIER, M., Influence of rare earth impurities on fluorescent cooling in zblan glass, , XII International Symposium on non-oxide glasses and advanced materials, vol. único, pp.171-175, 2000.
- 30 VERMA, S. P. - Determination of thirteen rare-earth elements by high performance liquid chromatography in thirty and of K, Rb, Cs, Sr, Ba, by Isotopy dilution mass spectrometry in eighteen international geochemical reference samples, - Geostandards Newsletter, vol, 15 n^o 1, p. 129-134 – 1991.

-
- 31 MORAES, N.M.P. e SHIHOMATSU, H.M., Dynamic Ion-exchange Chromatography for Determination of Lanthanide in Rocks Standards, *Journal of Chromatography*, V.697, p.387-391, 1994.
- 32 MORAES, N.M.P., SHIHOMATSU, H.M. e ZINNER, L.B., High Performance Liquid Chromatography Determination of Rare Earth Elements in Solutions from Solvent Extraction Process, *Journal of Alloys and Compounds*, V.249, p.133-135, 1997.
- 33 RUCANDIO, M.I., Cation-exchange isolation and ICP-AES determination of rare earth elements in geological silicate materials, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* - vol, 357, p. 661-669, 1997.
- 34 LONGERICH, H. P. ; FRYER, B. J. e STRONG, D. F. - Effects of operating conditions on the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), - *spectrochimica Acta*, v. 42B, p. 75-92, 1987.
- 35 JARVIS, K. E. e BELTON, P. - Determination of the Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, - *Basic and Applied Aspects of Rare Earth*, - Venice Italy, p. 151-153, 1989.
- 36 JARVIS, I. e JARVIS, K. "Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends" - *Chemical Geology* - v. 95, p.1-33, 1992.

37 SEUBERT, A. ; On-Line coupling between chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry – a current assessment, *Fresenius Journal Analytical Chem*, V. 350; p. 210-220, 1994.

38 ALONSO, I.G.; SENA, F. ARBORE, P. e BETTI, M. , Determination of fission products and actinides in spent nuclear fuels by isotope dilution ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, - *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, - v. 10, p. 381-393, 1993.

39 KERL, W.; BECKER, J.S.; DANNECKER, W. e DIETZE, H-J.; Application of on-line HPLC-ICP-MS for the determination of the nuclide abundances of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target of a spallation neutron source, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. V. 362, p. 433-439, 1998.

40 PIRES, M.^a F. , Aplicação da Cromatografia de Íons no controle de Materiais de Interesse Nuclear, São Paulo: 1989. Tese (Doutorado) – Instituto de Química –USP.

41 ZANG, S-X., MURACHI, S., IMASAKA, T. e WATANABE, M., Determination of Rare Earth Impurities in Ultrapure Europium Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, V. 314, p. 193-201, 1995.

-
- 42 MARX, V.; GREIS, O.; STRIÜBIG, H. e MULLER, P., Quantitative determination of F:O ratios in rare earth oxide fluorides by energy dispersive X-ray analysis - *Fresenius Journal, of Analytical Chemistry* - V. 356, p. 37-40 – 1996.
- 43 DASKALOVA, N.; VELICHKOV, S. e SLAVOVA, P. - Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Part III, Europium, - *Spectrochimica acta* - v. 51 Part, B, p. 773 - 768 – 1996.
- 44 BOUMANS, P.W.J. ; Hi ZHI ZHAUNG e VRAKKING, J.J. – Mutual Spectral Interference of rare earth elements in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. Rational Line *Spectrochimica acta* - v. 44 Part. B, p. 31–36, 1989.
- 45 FEY, W. e LIESER, K. H. - Quality Control of rare earth compounds by multielement analysis without chemical separation, - *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* - vol, 346, p. 896-904, 1993.
- 46 VOUGHAN, M. A. e HORLICK, G. - Correction Procedures for Rare Earth Element Analyses in Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, *Apside Spectroscopy* , V. 44, p. 587-593, - Number 4, 1990.

-
- 47 KAWABATA, K.; KISHI, Y.; KAWAGUCHI, O. WATANABE, Y. e INOUE, Y.
Determination of Rare-Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ion Chromatography – Analytical Chemistry, 63 , 2137-2140, - 1991.
- 48 TAKAKU, Y. ; MASUDA, K. ; TAKAHASHI, T. e SHIMAMURA T.
Determination of Trace Impurity Rare Earth Elements in High-purity Rare Earth Elements Samples Using High-resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, - Journal of Analytical Atomic Spectrometry, - v. 8, p. 687-690, 1993.
- 49 CAO, X. , YIN, M. e LI, B. , Determination of Rare Earth Impurities in High Purity Gadolinium Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After 2-ethylhexylhydrogen-ethylhexy Phosphonate Extraction Chromatographic Separation, Talanta, V. 48, p. 517-525, 1999.
- 50 PONDAY, V. K. ; BECKER, J. S. e DIETZE, H-J. , Trace Analysis of Rare Earth Elements and Other Impurities in High Purity Scandium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Mass Liquid-Liquid Extraction of the Matrix, Fresenius Journal of analytical Chemistry, V. 352, p. 327-334, 1995.

51 Li, B.; ZHANG, Y. e YIN. M. ; Determination of Trace Amounts of Rare Earth Elements in High-purity Cerium Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Separation by Solvent Extraction, *The Analyst* ;V. 122, p. 543-547, 1997.

52 STIJFHOORN, D. E.; STRAY, H. e HJELMSETH, H.; Determination of rare earth elements in high purity rare earth oxides by liquid chromatography, thermionic mass spectrometry and combined liquid chromatography/thermionic mass spectrometry ; *Spectrochimica Acta*, v. 48B, N° 4, p. 507-514, 1993.

53 KUBAN, V., JANCAROVA, I., OTRUBA, V. e KANICKY, V., Determination of trace lanthanides in their pure oxides by liquid-chromatography emission-spectrometry, *analytica chimica acta* , v. 254: (1-2), pp. 21-26 , 1991.

54 BEARY e PAULSEN, Determination of ultratrace neodimium in High-purity lanthanum compounds by high accuracy isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometric analysis with chemical preconcentration, *Analytical Chemistry*, V. 66(4) , pp. 43-439, 1994.

55 WENT,R.H. e FASSEL,V.A. – Inductively Coupled Plasma Spectrometric Excitation source. *Analytical Chemistry*, V.37, 920-922,1965.

- 56 JARVIS, K. E.; GRAY, A.L. e HOUK, R.S. , *Handboock of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, New York, 1992.
- 57 DOUGLAS , D. J. e FRENCH,J.B. – An improved interface for ICP-MS , *Spectrochimica Acta*, V. 41B, 197-204,1986.
- 58 HOUK, R.S. , SCHOER, J. K. e CRAIN, J.S. , Plasma Potencial Measurements for ICP-MS with a centre-tapped load coil- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 2, p. 283-286, 1987.
- 59 Gray, A.L., *The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects*, *Spectrochimica Acta*, 41B, 10-12, pp.1525-1537, 1985
- 60 Mc LEON, J.A., MINNICH, M.G., IACOM, L. A., LUI, H. e MONTASER, A., *Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges and techniques on the horizon* *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 829-842, 1998.
- 61 JARVIS, K.E., GRAY, A.L. e HOUK, R.S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, cap. 2, Chapman and Hall, Nova Iorque, 1992.
- 62 JARVIS, K.E., GRAY, A.L. e HOUK, R.S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, cap. 2, Chapman and Hall, Nova Iorque, 1992.

63 FARMER, J. B. , Types of mass spectrometers chap2, In MacDowwell , CA , Mass Spectrometry . USA McGraw Hill Book Company Inc. pp. 956, 1963.

64 WHITE, F.; WOOD, G.M. ; Mass Spectrometry : Applications in Science and Engieering. USA , John Wiley & Sons , Inc. pp. 773, 1986.

65 MATTAUCH, J. e HERZOG, R.; Z Physik ,V.89, pp.786.,1934 In: McDowwell , CA Mass Spectrometry . USA, McGraw Hill Book Company Inc. 956, 1963.

66 DEMPSTER, P., Proc. Am. Phil. Soc. 75, pp. 755, 1935. In. : McDowwell , CA Mass Spectrometry . USA, McGraw Hill Book Company Inc. 956, 1963.

67 BAINBRIDGE, K. T. e JORDAN, E.B. . Phys. Rev. ,V. 50, pp. 282,1936, In. : McDowwell , CA Mass Spectrometry . USA, McGraw Hill Book Company Inc. 956, 1963.

68 NIER, A.O . Rev. Sci. Inst. V. 31, pp. 1127, 1960. In. : McDowwell , CA Mass Spectrometry . USA, McGraw Hill Book Company Inc. 956, 1963.

69 HOUK, R.S. Analytical Chemistry; Suppression of Analyte Signal of Various Concomitant Salt in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, V. 58, p. 20-28, 1986.

-
- 70 MOENS, L. e JAKUBOWSKI, N. , Double Focusing Mass Spectrometers in ICP-MS, *Analytical Chemistry* , V. 70, p. 251^A–256^A , 1998.
- 71 BECKER, J. e DIETZE, H. , Ultra Trace and Precise Isotope Analysis by Double-Focusing Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 12 p. 881-889, 1995.
- 72 BAYÓN M.M., ALONSO J.I.G. e A. SANZ-MEDEL, Semiquantitative elemental analysis of water samples using double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1027-1032, 1998.
- 73 KRACHLER, M., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., FORASTIERE F., e CAROLI, S. , Influence of sample pre-treatment on the determination of trace elements in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 701-705, 1998.
- 74 WANG C., CHIN C., LUO S., e L. MEN, Determination of chromium in airborne particulate matter by high resolution and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 389, 257-266, 1999.
- 75 TOWNSEND A., The determination of As and Se in standard reference materials using sector field ICP-MS in high resolution mode. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364, 521-526, 1999.

76 ROSENTHAL Y., SHERRELL R.M. e P. FIELD, A novel method for precise determination of element:calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71, 3248-3253, 1999.

77 JORGE APD, ENZWEILER J e SHIBUYA EK, Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique, *J. ANAL ATOM SPECTROM* 13: (9) 941-944 SEP 1998.

78 JORGE APD, ENZWEILER J, SHIBUYA EK e SARKIS, JES, Platinum-group elements and gold determination NiS fire assay buttons by UV laser ablation ICP-MS, *GEOSTANDARD NEWSLETT* 22: (1) 47-55 JUN 1998.

79 MONTEIRO, L.M. , Desenvolvimento e validação de uma metodologia de análise multielementar em amostras de soro sanguíneo por espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HR ICP-MS), Dissertação de mestrado IPEN/USP, São Paulo, 2000.

80 GOMES, M.S., Determinação de elementos metálicos em sedimentos da baía do almirantado, ilha Rei George, península Antártica, Dissertação de mestrado IPEN/USP, São Paulo, 1999.

81 PEREIRA Jr. , O ., Determinação de elementos terras raras em urânio, Dissertação de mestrado IPEN/USP, São Paulo, 1999.

82 FURUSAWA HA, SARKIS JES e KAKAZU MH, Uranium isotopic analyses by using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer, J. RADIOANAL NUCL CH 242: (3) 647-651 DEC 1999.

83 SHIBUYA, E.K. , Acoplamento laser-espectrometria de massa de dupla focalização com fonte de plasma induzido (LA HR ICP-MS): Estudos fundamentais e metodologias de análise em amostras sólidas., Dissertação de mestrado IPEN/USP, São Paulo, 1999.

84 CIOLA , R. – Fundamentos de cromatografia a gás – Editora Edgard Blücler Ltda. Instrumentos Científicos CG Ltda, 1995.

85 KEULEMANS, A. I. M. – Gas Chromatography C.G. Verver ed. Reinhold , New York, 1957.

86 COLLINS, C. H.; BRAGA, G.L. e BONATO, P. S., Introdução a Métodos Cromatográficos, Editora da Universidade estadual de Campinas (UNICAMP), 1995, CAMPINAS, SP.

-
- 87 STORY, J. N. e FRITZ, J.S., Forced-flow chromatography of the lantanides with continuos in stream detection . *Talanta*, V. 21, pp. 892-894, 1974.
- 88 HWANG, , J-M. SHIH e J. WU, S-C. , Determination of rare earth in monazite sand and rare earth impurities in high purity rare earth oxide by high performance liquid chromatography, *The Analyst*, V. 106, pp. 869-874, 1981.
- 89 KUMAR, M. ; Recent Trends in Chromatographic Procedures for Separation and Determination of rare Earth Elements , *The Analyst*, V. 119, p. 2013-2024, 1994.
- 90 MAYER, S.M. e FREILING, E.C. , *Journal Analytical Chemistry Soc.* V. 76, pp. 5647, 1953.
- 91 CUNINGHAME, J. G. e SIZELAND, M. L. *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, V. 1, pp. 163, 1955.
- 92 KURODA, R., ADACHI, M. OGUMA, K. e SATO, Y., *Cromatographia* , V. 30, pp. 263-269, 1990.
- 93 CASSIDY, R.M. e ELCHK, S., *Analytical Chemistry*, V.54, pp.1558-1562, 1982.

- 94 FELDMANN, I.; JAKUBOWSKI, N. e GIESSMANN, U. - Performance Characteristics of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With High Mass Resolution, - *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* – V. 9, p. 1007-1014, 1994.
- 95 MOENS, L.; VANHAECKE, F.; RIONDATO, J. e DAMS R, Some Figures of Merit of a New Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 10, p. 569-574, 1995.
- 96 BECKER, J.S. e DIETZE, H-J., Double-focusing sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Highly Sensitive Multi-element and Isotopic Analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 12, p. 881-889, 1997.
- 97 RODUSHKIN, I. ; RUTH, T. e KLOCKARE, D., Non-spectral interferences caused by a line matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 13, p. 159-166, 1998.
- 98 BOUMANS, P., Detection Limits and Spectral Interferences in Atomic Emission Spectrometry ; *Analytical Chemistry*, V. 66(8) ; p. 459^A – 463^A 1994.
- 99 KOPASJTIC, Z. e ROLLIN, S., Determination of Lanthanides in Uranium Materials Using High Performance Liquid Chromatographic Separation and ICP-MS Detection. V. 10; p. 947-953, 1995.

100 ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit, *Analyst*, V. 112, p. 199-204, 1987.

101 CURRIE, L. A., Detection: International Update, and Some Emerging Dilemmas Involving Calibration, the Blank, and Multiple Detection Decisions, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, V. 37, p. 151-181, 1997.

102 AGNES, G. R. e HORLICK, G. , Effect of Operating Parameters on Analyte Signal in Elemental Electrospray Mass Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, V. 49, p. 324-333, 1995.

103 BOUMANS, P. e DE BOER, F. , An Experimental Study of a 1-Kw, 50 MHz RF Inductively Coupled Plasma with Pneumatic Nebulizer and a Discussion of Experimental evidence for non-thermal mechanism, *Spectrochimica Acta.B*, V.32, p. 365-395.

104 STEWART, I. e HORLICK, G. , Electrospray Mass Spectra of Lanthanides, *Analytical Chemistry*, V. 66, p. 3983-3993, 1994.

105 DULSKI, P. - Interferences of Oxide, Hydroxide and Chloride Analyte Species in Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS, *Fresenius Journal analytical Chemistry*, vol,350, 194-203, 1994.

106 VANHAECKE, F.; DAMS, R. e VANDECASTEELE, C. , 'Zone Model' as an Explanation for Signal Behaviour and Non-Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 8, pp. 433-438, 1993.

107 DAMS, R.; GOOSSENS, J. e MOENS, L., Spectral and Non-Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; *Mikrochimica Acta*; V. 119; p. 277-286, 1995.

108 TANNER, S.; Characterization of Ionization and Matrix Suppression in Inductively Coupled Cold Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 10 , p. 905-921, 1995.

109 TSUKAHARA, R. e KUBOTA, M. ;Studies With Desolvation in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; *Spectrochimica Acta* ; V. 45B, p. 581-589, 1990.

110 ALVES, L.C. ; WIEDERIN, D. e HOUK, R. S.; Reduction of Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Cryogenic Desolvation, *Analytical Chemistry*, V. 64; p. 1164-1169, 1992.

111 DOHERTY, W. ; An Internal Standardization Procedure for the Determination of Yttrium and the Rare Earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry , *Spectrochimica Acta* ; V. 44B, p. 263-280, 1989.

112 DAMS, R. , GOOSSENS, J. e MOENS, L. , Spectral and Non-Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry, *Microchimica Acta*, V. 119, p. 277-286, 1995.

113 DULSKI, L. , Influence of the oxide in geological materials, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V.10, p. 1025-1031, 1996.

114 DANZER, K e CURIE, L. , Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC). *Pure and Applied Chemistry* , V. 70, N.4. pp. 993-1014, 1998.

115 RICHNER, P. , Detection Limits Versus Matrix Effects: Analysis of Solutions With High Amounts of Dissolved Solids by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V.8, p. 927-931, 1996.

116 VANHAECKE, F.; HOLDERBEKE, M.; MOENS, L. e DAMS, R. – Evaluation of a Commercially Available Microconcentric Nebulizer for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, V. 11 , p. 543-548, 1996.

117 TSUKAHARA, R. e KUBOTA, M. , Studies with desolvation in inductively coupled plasma- mass spectrometry, *Spectrochimica acta*, V. 45B, pp. 581-589, 1990.

118 QUEIROZ, C. A. S. "Terras raras: Obtenção de Padrões Espectroquímicos, Estudo dos Carbonatos e Síntese dos Peroxicarbonatos – Uma Nova Série de Compostos. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1996.

119 TIERLOY, J.; KRAAK, J.C. e MAESSEN, F.J., High Performance Liquid Chromatography with post-column reaction . Detection for the of Rare Earth elements in phosphoric acid produced for the manufacture fertilizers , Analytical Chemica acta, V. 176, pp.161-174, 1985.

ANEXO - 1



M22101



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone (0XX11) 3818-9000 - Fax (0XX11) 3812-3546
SÃO PAULO - São Paulo
[Http: //www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo, para fins de ensino de Pós-Graduação.