

APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE INAA E HPLC NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DE REFERÊNCIA

Ana M. G. Figueiredo, Noemia M.P. de Moraes e Helena M. Shihomatsu

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

A Análise por Ativação com Neutrons Instrumental (INAA) e a Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC) foram aplicadas na determinação de elementos de terras raras (ETR) nos materiais geológicos de referência AGV-1, G-2 and GSP-1, fornecidos pelo United States Geological Survey (USGS). Os resultados obtidos por ambas as técnicas foram concordantes com os valores certificados, apresentando exatidão da ordem de 10%. Pela técnica de INAA foram determinados oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) e por HPLC todos os ETR com exceção do Y e Dy. Além disso, no presente estudo, foi analisado também o material de referência G94 (IWG-GIT), utilizado no "International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories", como uma contribuição ao conhecimento dos teores de ETR nesse material. Apresenta-se uma discussão com relação à aplicação destas técnicas na determinação de ETR neste tipo de matriz.

I. INTRODUÇÃO

No campo das Geociências, as propriedades geoquímicas e as transformações mineralógicas do manto da Terra são a chave para a compreensão dos processos geodinâmicos globais. A geoquímica dos elementos traço, particularmente dos elementos terras raras (ETR), tem sido muito usada em estudos petrogenéticos de rochas ígneas, uma vez que permite o conhecimento dos principais processos envolvidos na geração e diferenciação dos magmas [1]. Para se estabelecer o comportamento dos ETR, deve-se analisar um grande número de amostras e, portanto, deve-se dispor de métodos analíticos rápidos e exatos.

Nos últimos anos, vários procedimentos analíticos têm sido desenvolvidos, com diferentes limitações, como por exemplo, preparação da amostra, dissolução da amostra, número limitado de análises, limites de detecção, etc. Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas para a análise de ETR em rochas destacam-se a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Ambas apresentam alta sensibilidade, podendo-se obter resultados precisos e exatos para quantificar a maioria dos ETR presentes ao nível de traços em matrizes geológicas [2-4].

A INAA apresenta a vantagem de ser uma técnica não destrutiva e multielementar, além de não apresentar o problema do "branco" analítico. Entretanto, permite, em

geral, a determinação de oito ETR, a saber, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu, devido a interferências no complexo espectro de raios gama da rocha ativada com nêutrons.[5]. Para a determinação dos demais ETR, uma separação radioquímica se faz necessária [6].

As maiores vantagens da técnica HPLC são: a rapidez, seletividade e pequena quantidade de amostra. Além disso, pode-se analisar e quantificar vários elementos em uma única injeção, principalmente quando a técnica de separação é associada a um detector UV/visível. A principal desvantagem da técnica, para a análise dos ETR em matrizes geológicas, é a necessidade de tratamento químico (dissolução), bem como a separação prévia dos elementos presentes em elevadas concentrações que podem mascarar a determinação dos ETR nas colunas empregadas em HPLC. Por outro lado, utilizando-se estes procedimentos é possível analisar, na maioria dos casos, todos os ETR [7,8].

No presente estudo, foram analisados, por ambas as técnicas, os materiais de referência AGV-1, GSP-1 e G-2, fornecidos pelo United States Geological Survey (USGS), e apresenta-se uma discussão com relação às vantagens e desvantagens na determinação dos ETR neste tipo de matriz. As técnicas estudadas foram aplicadas na determinação dos ETR no material de referência G94 (IWG-GIT), que está em fase de certificação. Esta amostra é uma rocha (microgranito) proveniente da Inglaterra, coletada durante a Conferência Internacional Geoanalysis 94, para ser utilizada no "International Proficiency Test for

Analytical Geochemistry Laboratories" (GeoPT1), que se encontra em andamento [9]. Os resultados apresentados são uma contribuição ao conhecimento do teor dos ETR nesta rocha.

II. PARTE EXPERIMENTAL

INAA. Cerca de 100 mg de amostra foram pesados em envelopes de polietileno de cerca de 1 cm², previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído e selados a quente. Como padrões foram utilizados os materiais geológicos de referência GS-N e BE-N (IWG-GIT), preparados da mesma maneira que as amostras. Utilizaram-se também, como padrões, alíquotas de soluções de concentração conhecida dos ETR, preparadas a partir dos respectivos óxidos de pureza espectroscópica, pipetadas sobre papel de filtro Whatman 40, sob lâmpada de raios infravermelhos. Os papéis de filtro assim preparados foram inseridos em envelopes de polietileno semelhantes ao utilizados para as amostras e materiais de referência, e foram selados a quente.

Irradiação e Contagem. Amostras e padrões foram acondicionados em recipientes de alumínio ("coelhos"), e irradiados no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, por 8 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² n cm⁻² s⁻¹. Após cerca de 5 dias, as amostras e padrões foram medidos em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detector de Ge hiperpuro CANBERRA, com eficiência de 20% e resolução de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, ligado a analisador multicanal e a um microcomputador. Os tempos de contagem foram da ordem de 90 minutos. Nova série de medidas foi realizada cerca de 15 dias após a irradiação, com tempos de contagem da ordem de 120 min. Os elementos analisados, os radioisótopos utilizados, suas principais características e as condições de contagem estão na Tabela 1. Os espectros de raios gama obtidos foram analisados pelo programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas áreas e energias.

HPLC. Dissolução de amostra. Cerca de 200 mg de amostra foram submetidos a um ataque químico com uma mistura de 0,5 ml de HNO₃ concentrado e 8 ml de HF 40% em bequer de teflon, sendo levado a mufla em sistema fechado sob pressão por 18 horas a 160 °C. Depois da dissolução, os ácidos foram evaporados e uma dissolução e evaporação posteriores foram realizadas com 5 ml de HClO₄ e 1 ml de HNO₃, para eliminar o HF e materiais orgânicos. Finalmente o resíduo é dissolvido em HCl 2N, por duas vezes, garantindo assim a troca química e preparação para a primeira etapa de separação química.

TABELA 1. Elementos Analisados; suas Principais Características Nucleares e Tempos de Decaimento

Elemento	Radioisótopos	Energia (keV)	Meia-vida	Intervalo de decaimento (d)
La	¹⁴⁰ La	328,6 ; 1595,4	40,27h	5
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	32,5d	15
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,4; 531,0	11,06d	5, 15
Sm	¹⁵³ Sm	103,0	47,1h	5
Eu	¹⁵² Eu	121,8 ; 1407,5	12,2a	15
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,4	73,0d	15
Yb	¹⁷⁵ Yb	396,1	101h	5
	¹⁶⁹ Yb	177,0 ; 197,8	30,6d	15
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,4	6,75d	5, 15

Separção do Grupo das Terras-Raras. Uma coluna de quartzo de 0,8 cm de diâmetro interno contendo 14 cm de resina catiônica Dowex 50WX8 foi condicionada com HCl 2N. As amostras dissolvidas em 2 ml de HCl 2N foram percoladas na coluna e os elementos interferentes da matriz foram eluídos com 80 ml de HCl 2N. A coluna foi subsequentemente neutralizada com água bidestilada e os ETR foram eluídos com 40 ml de HNO₃ 8N. A fração foi evaporada à secura e dissolvida na fase móvel antes da injeção no sistema de HPLC.

Procedimento HPLC. As análises foram realizadas num cromatógrafo líquido da Waters modelo 625, equipado com programador de gradiente, válvula de injeção Rheodyne 9125, detetor espectrofotométrico com comprimento de onda variável Waters 490 e módulo de reação pós-coluna Waters (RDM) para transferir a solução de agente colorimétrico (PAR). A saída do detetor está acoplada a um sistema de tratamento de dados CLASS-LC10 Shimadzu. Quantidades de amostras de 30 a 300 µl da fração obtida da separação dos ETR foram injetadas numa coluna Nova-Pak C-18 de fase reversa. A fase móvel utilizada foi o ácido α-hidroxisobutírico (α-HIBA) com n-octano sulfonato de sódio (OS), como agente modificador de coluna. A concentração da fase móvel foi programada linearmente de 0,01 a 0,4 M durante 30 minutos, mantendo-se constante o pH (3,8), o fluxo da fase móvel (1 ml/min) e a concentração de OS (0,01M). Os ETR eluídos foram detectados depois de uma reação pós-coluna com 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). Este reagente foi adicionado ao eluente num misturador tipo T com um fluxo de 0,5 ml/min. e os metais eluídos foram monitorados num detetor UV/Vis a 535 nm. A concentração dos ETR nas amostras foram calculadas com um programa de regressão não linear no sistema de aquisição de dados LC-10. As equações de regressão são

obidas a partir das áreas de vários padrões que cobrem o intervalo de concentração esperado para as amostras.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a concentração dos ETR pelas duas técnicas para os materiais de referência AGV-1, G-2 e GSP-1 (USGS), assim como os valores certificados descritos na literatura [10], estão nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

TABELA 2. Concentrações de ETR no AGV-1 Determinadas pelas Técnicas de INAA e HPLC (ppm).

Elemento	INAA	HPLC	Valor Certificado [10]
La	39,3±0,7	36±2	38
Ce	68,7±0,6	69±3	67
Pr	—	6,7±0,5	7,6
Nd	33,1±0,2	35±4	33
Sm	5,88±0,07	5,4±0,2	5,9
Eu	1,68±0,04	1,57±0,07	1,64
Gd	—	5,17±0,05	5,0
Tb	0,72±0,06	0,66±0,04	0,70
Ho	—	0,71±0,06	0,67
Er	—	1,7±0,1	1,7
Yb	1,70±0,05	1,69±0,04	1,72
Lu	0,25±0,02	—	0,27

TABELA 3. Concentrações de ETR no G-2 Determinadas pelas Técnicas de INAA e HPLC (ppm).

Elemento	INAA	HPLC	Valor Certificado [10]
La	92±2	96±2	89
Ce	167±3	161±12	160
Pr	—	19,2±0,6	18
Nd	56,0±0,7	50±2	55
Sm	7,35±0,07	7,1±0,6	7,2
Eu	1,42±0,03	1,40±0,03	1,4
Gd	—	4,14±0,09	4,3
Tb	0,52±0,06	0,38±0,01	0,48
Y	—	10,9±0,6	11
Dy	—	1,8±0,2	2,4
Ho	—	0,37±0,09	0,4
Er	—	0,81±0,07	0,92
Yb	0,81±0,02	0,70±0,06	0,8
Lu	0,115±0,007	—	0,11

TABELA 4. Concentrações de ETR no GSP-1 Determinadas pelas Técnicas de INAA e HPLC (ppm).

Elemento	INAA	HPLC	Valor Certificado [10]
La	179±3	183±11	184
Ce	424±13	426±15	399
Pr	—	51,9±0,3	52
Nd	198±9	180±3	196
Sm	25±1	27,1±0,2	26,3
Eu	2,29±0,02	2,4±0,1	2,33
Gd	—	12,9±0,3	12,1
Tb	1,28±0,25	1,38±0,04	1,34
Ho	—	1,20±0,06	1,01
Er	—	2,4±0,1	2,7
Yb	1,75±0,06	1,74±0,03	1,7
Lu	0,23±0,02	—	0,214

Os valores obtidos por INAA correspondem à média de três determinações e os erros representam o desvio padrão da média. Pode-se observar que foi possível determinar oito ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu). Os resultados obtidos apresentaram em geral boa precisão, com desvios relativos entre 1 e 10%, exceto para o elemento térbio, que apresentou o maior desvio entre as réplicas (12% no caso de G-2 e 19% no GSP-1). Este fato pode ser explicado pela alta atividade do radioisótopo ⁴⁷Sc, que emite raios gama em 889 keV, e causa interferência no pico de 879 keV do ¹⁶⁰Tb. Os teores obtidos foram concordantes com os valores certificados, com erros relativos inferiores a 8%.

As concentrações dos ETR apresentadas neste trabalho por HPLC, referem-se as médias de três análises independentes, envolvendo as etapas de dissolução, separação química e procedimento por HPLC. A precisão interna, calculada para os elementos, que leva em consideração as análises por HPLC foi da ordem de 0,5 %, e a precisão externa envolvendo dissolução, separação química do grupo de ETR e sua separação individual por HPLC foi de 1 a 8% para a maioria dos elementos. Para todas as amostras exceto a G-2, não foi possível determinar as concentrações dos elementos Y e Dy devido aos seus tempos de retenção serem extremamente próximos. No caso da amostra G-2 é possível analisar as concentrações de Y e Dy devido a menor diferença entre a concentração desses elementos presentes na amostra. Para as amostra AGV-1, GSP-1 e G-2 não foi possível determinar Lu e Tm devido a não disponibilidade de material, pois a concentração desses elementos com a quantidade de amostra analisada ficaram abaixo do limite de detecção.

Os valores obtidos para o material de referência G94, em fase de certificação, assim como os valores recomendados no primeiro relatório do GeoPT1 [9], estão na Tabela 5.

TABELA 5. Valores de ETR Obtidos para o Material de Referência G94 por INAA e HPLC (ppm).

Elemento	INAA	HPLC	Valores Recomendados [9]
La	22,7±0,6	19,4±0,2	21,56±2,17
Ce	43,5±0,1	41,3±0,2	42±3,83
Pr	—	3,77±0,02	4,64±0,59
Nd	17,5±1,1	15,35±0,09	16,65±1,74
Sm	3,72±0,08	3,564±0,002	3,59±0,47
Eu	0,78±0,04	0,76±0,07	0,744±0,124
Gd	—	3,19±0,04	3,28±0,44
Tb	0,52±0,02	0,48±0,02	0,502±0,089
Ho	—	0,43±0,02	0,547±0,096
Er	—	1,27±0,04	1,454±0,220
Tm	—	0,19±0,01	0,215±0,036
Yb	1,50±0,06	1,31±0,01	1,45±0,22
Lu	0,25±0,01	0,195±0,004	0,227±0,045

apresentados como recomendados, mostrando a exatidão das técnicas utilizadas. Cromatogramas típicos obtidos para um dos padrões utilizados para a calibração e para a amostra G94, por HPLC, são mostrados na Fig. 1.

IV. CONCLUSÕES

A comparação dos valores obtidos por HPLC e INAA com os valores da literatura mostraram boa concordância, com desvios inferiores a 10% para a maioria dos elementos. A INAA é uma técnica bastante versátil já que se pode analisar os ETR diretamente sem separação química, enquanto que a HPLC é uma técnica muito eficiente pois podemos determinar quase todos os elementos. Entretanto, no caso destas matrizes é necessário a separação prévia dos ETR, o que torna o processo mais demorado. De forma geral podemos dizer que de acordo com o estudo geoquímico, aplicação e objetivo das análises de matrizes do tipo estudado, a escolha do método pode variar dependendo de vários fatores, como: elementos a serem determinados, precisão e exatidão desejadas, concentração dos elementos, tipo, número, quantidade de amostra, bem como custo de análise.

Os resultados obtidos tanto para INAA como para HPLC encontram-se dentro das faixas dos valores

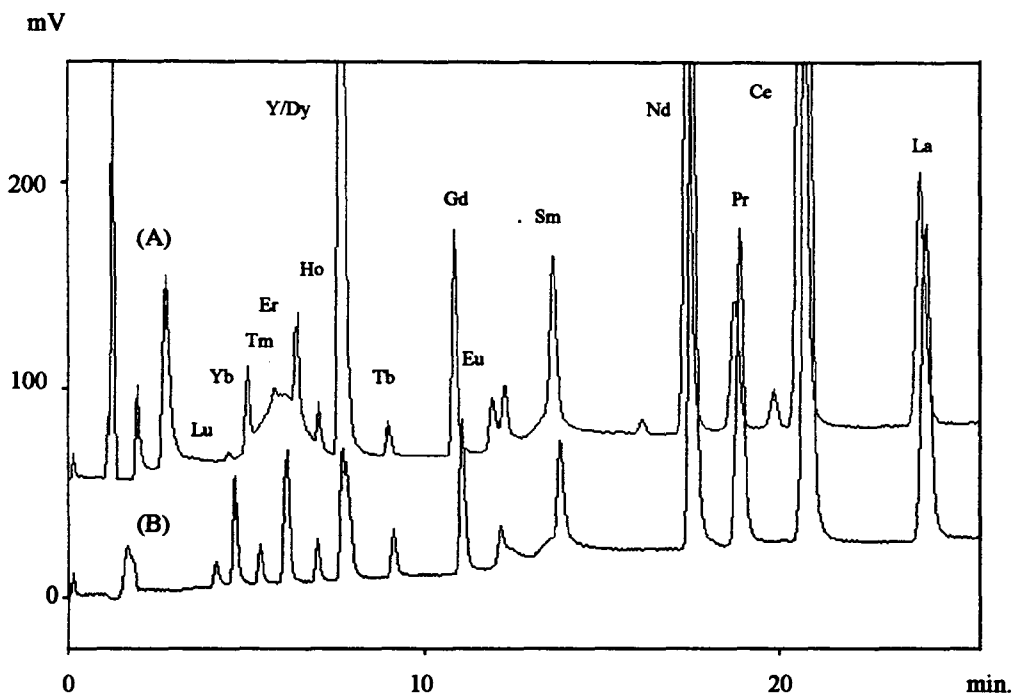


Figura 1. Cromatogramas Obtidos para o Grupo de ETR em Coluna de Fase Reversa (C-18), com Gradiente de Eluição de 0,01 a 0,4M de α -HIBA (pH=3,8) e 0,01M de OS em 30 minutos (1 ml/min.). Detecção em 535 nm depois de uma Reação Pós-Coluna com PAR (0,5 ml/min.). (A) - Amostra G94 e (B) - Padrão de Calibração.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Dr. Philip J. Potts da Open University, Inglaterra, pelo fornecimento da amostra G94.

VI. REFERÊNCIAS

- [1] Hanson, G. N., **Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems**, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 8, p 371-406, 1980.
- [2] Hoffman, E. L., **Instrumental neutron activation in geoanalysis**, *J. Geochem. Explor.*, vol.44, p.297-319, 1992.
- [3] Cassidy, R.M., **Determination of Rare Earth Elements in Rocks by Liquid Chromatography**; *Chem.Geol.*, vol. 67, p.185.-195, 1988.
- [4] Kuroda, R.; Adachi, M.; Oguma, K. and Sato, Y; **Dynamic Ion-Exchange Chromatography with Post-Column Reaction Detection for the Determination of the Rare Earth Elements in Monazites**, *Chromatographia*, vol.30, p.263-266, 1990.
- [5] Vasconcellos, M. B. A., Figueiredo, A. M. G., Marques, L. S., Saiki, M., Armelin, M. J., **Neutron activation analysis applied to the study of Brazilian geological samples**, *Geochim. Brasil.*, vol. 4, p. 125-137, 1990.
- [6] Parry, S. J., **The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis**, *J. Geochem. Explor.*, vol 44, p. 321-349, 1992.
- [7] Moraes, N.M.P., Shihomatsu, H., **Dynamic ion exchange chromatography for the determination of lanthanides in rock standards**, *J. Chromatogr.*, vol. 679, p. 387-391, 1994.
- [8] Adachi, M.; Oguma, K. and Kuroda, R., **Reversed-Phase Chromatographic Separation of the Rare Earth Elements**, *Chromatographia*, vol.29 (11-12), p.570-582, 1990.
- [9] Thompson, M., Potts, P.J., Webb, P.C., **International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories**, Report on Round 1, p.1-13, Jul. 1996.
- [10] Govindaraju, K., **1989 Compilation of working values and sample description of 272 geostandards**, *Geostandards Newsletters*, vol. 13, Special Issue,

ABSTRACT

Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) were applied to the determination of rare earth elements (REE) in the geological reference materials AGV-1, G-2 and GSP-1 (USGS). Results obtained by both techniques showed good agreement with certified values, giving relative errors less than 10%. By using INAA the REE elements La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu were determined. All the REE except Dy and Y were determined by HPLC. Besides, in the present study the reference material G94, employed in the International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories (GeoTP1) was analysed. The results obtained are a contribution to REE contents in this sample. The application of INAA and HPLC to the determination of REE in this kind of matrix is also discussed.