

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE FASE REVERSA

JOSÉ I. FERREIRA, CÉLIA R. FERRONATO, HELENA M. SHIHOMATSU,
NOEMIA M. P. DE MORAES

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Coordenadora de Caracterização de Materiais
Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - SP - Brasil

RESUMO

O comportamento cromatográfico dos elementos das terras-raras(ETR) por troca iônica dinâmica foi estudado com os eluentes α -hidroxiisobutirato e lactato. Utilizando-se procedimentos de cromatografia líquida de alta resolução, desenvolveu-se e testou-se a determinação de 14 elementos lantanídicos, em menos de 20 minutos, através da técnica de gradiente de eluição, na presença de íons hidrofóbicos. A separação foi realizada numa coluna de fase reversa C-18. Os ETR eluídos foram monitorados em 520 nm por um espectrofotômetro depois de uma reação pós-coluna com piridilazoresorcinol (PAR).

Os limites de detecção dos ETR para os procedimentos "HPLC" foram de 1 a 3 ppb e reprodutibilidade melhores de 1% podem geralmente ser obtidas.

ABSTRACT

STUDY OF THE SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY LIQUID CHROMATOGRAPHIC REVERSED PHASE

Chromatographic behaviour of the rare earths elements (REE) by dynamic ion exchange has been investigated in aqueous lactate and hydroxyisobutyrate media. Using high performance liquid chromatographic (HPLC) procedures has been developed and tested the determination of 14 lanthanides elements in less than 20 minutes by a mobile phase gradient technique in the presence of hydrophobic ions. The separation was carried out by a dynamic ion exchange on C-18 bonded silica reversed phase column. The eluted REE were monitored by visible spectrophotometry at 520 nm after an on line post column reaction with pyridylazoresorcinol (PAR).

Detection limits for the HPLC procedures were in the range of 1 to 3 ppb and repeatabilities better than 1% can usually be obtained.

INTRODUÇÃO

A aplicação da cromatografia líquida por troca iônica dinâmica utilizando a coluna de fase reversa, tem mostrado que pode se conseguir resultados rápidos e exatos na separação de todos os elementos do grupos das terras-raras [1],[2],[3].

As maiores vantagens da técnica são: a rapidez, seletividade, sensibilidade e pequena quantidade de amostra. Além disso podemos analisar e quantificar multielementos em uma única análise, principalmente quando a técnica de separação por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) é associada a um espectrofotômetro UV/visível.

A separação cromatográfica dos elementos das terras-raras (ETR) 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 eluente [4],[5].

Os íons hidrofóbicos são adsorvidos pela sílica de fase estacionária, formando pontos de ligação para os ETR [6], que se distribuem entre estes e os íons da fase móvel, com os quais formam complexos. A tendência de cada um dos ETR 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 separação.

Associado aos eluentes, lactato e α -hidróxiisobutirato, estudados no presente trabalho foi utilizado o n-octano sulfonato de sódio (OS) como agente modificador da fase estacionária. A concentração do OS interfere diretamente na separação cromatográfica, porque seus íons formam os pontos de ligação com os íons dos ETR. Dessa forma um aumento na concentração de OS significa maior número de pontos de ligação, que ocasiona maior retenção dos terras-raras na fase estacionária. Esse aumento no tempo de retenção com a concentração dos íons hidrofóbicos só é expressivo até concentrações da ordem de 0,01 M de OS, acima dessa concentração a variação é mínima para a maioria dos ETR.

O tempo de retenção dos ETR também decresce com o aumento do pH voltando porém a aumentar com valores de pH acima de 6.

A presença de solventes orgânicos como o metanol e a acetonitrila interfere na retenção dos ETR na fase estacionária porque há uma competição com os íons hidrofóbicos adsorvidos na sílica, ocasionando uma diminuição nos tempos de retenção dos ETR.

A partir de investigações preliminares dos parâmetros acima citados, procurou-se desenvolver neste trabalho a análise dos ETR por HPLC, utilizando como eluentes o ácido α -hidróxiisobutírico (α -HIBA) e o ácido D-L láctico, a fim de estabelecer uma comparação entre os dois eluentes, no que diz respeito a separação cromatográfica, reprodutibilidade e custo de análise.

O procedimento desenvolvido a partir das análises de padrões de ETR foi aplicado em duas soluções provenientes de etapas do processo de fracionamento dos ETR para obtenção de concentrados de ETR produzidos no IPEN.

PARTE EXPERIMENTAL

A - Equipamento

O sistema cromatográfico utilizado é da Waters (625 LC) que pode realizar eluições isocráticas e gradientes com composições binárias, ternárias ou quaternárias, com controles da pressão, temperatura da coluna e fluxo do eluente. A coluna empregada é de fase reversa Nova Pack C-18 de 3,9x150 mm da Waters. A este sistema está acoplado um módulo de reação pós-coluna Waters RDM; o detetor espectrofotométrico programável UV/visível Waters 490 E e o integrador Waters 746 (Spectra Physics).

B - Reagentes e Materiais

Os eluentes empregados foram o α -HIBA, da Aldrich, 0,07 M e 0,4 M ambos contendo 0,01 M de n-octanosulfonato de sódio (pH = 3,8 ajustado com NaOH), e- Ácido D-L láctico, da Sigma, 0,05 M e 0,5 M ambos contendo 0,01 M de n-octanosulfonato de sódio (pH = 3,8 ajustado com NaOH).

O agente colorimétrico empregado na reação pós-coluna foi o piridilazo resorcinol (PAR), da Aldrich, $0,2 \times 10^{-3}$ M com hidróxido de amônio 3 M e ácido acético 1 M.

Todos os solventes foram preparados com água purificada no sistema Milli-Q plus da Millipore, filtrados à vácuo através de uma membrana de 0,22 μ m de porosidade e desgaseificados.

C - Procedimento

1 - Estabelecimento do gradiente de eluição

A partir dos resultados preliminares obtidos em análises isocráticas, foram estabelecidos gradientes de eluição variando-se as composições da fase móvel.

Para o α -HIBA o gradiente de eluição otimizado iniciou-se com composição de α -HIBA 0,07 M, alcançando em 11 minutos a composição de 60% de α -HIBA 0,07 M - 40% de α -HIBA 0,4 M, e finalizando com 100% de α -HIBA 0,4 M em 20 minutos. A variação da composição ocorreu sempre de forma linear.

No caso do ácido D-L láctico encontrou-se o gradiente de eluição variando-se a composição do eluente de 0,05 M a 0,5 M de forma linear em 30 minutos.

2 - Separação cromatográfica e quantificação

Para ambos eluentes estudados o fluxo de 1 ml/min, o pH= 3,8 e a concentração do n-octanosulfonato de sódio (0,01M) foram mantidos constantes durante o programa de gradiente.

As terras raras eluídas foram detectadas a 520 nm depois de uma reação pós-coluna com o PAR; o fluxo do agente colorimétrico foi de 0,5 ml/min.

As concentrações das terras raras nas amostras foram calculadas utilizando-se o método do padrão externo programado no integrador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A - Análise das Soluções-padrão

A partir do gradiente de eluição estabelecido, quando utilizou-se o α -HIBA, obteve-se a separação cromatográfica adequada para a maioria dos ETR num tempo aproximadamente 19 minutos que pode ser visualizada num cromatograma típico (Figura 1). Podemos observar que com as condições experimentais estabelecidas não é possível a separação total dos elementos Y e Dy. Quando a concentração desses elementos é da mesma ordem de grandeza pode-se obter uma separação com baixa resolução.

Na separação cromatográfica dos ETR com o ácido D-L láctico o tempo de análise é praticamente o mesmo quando se utiliza o α -HIBA (Figura 1). Neste caso existe uma separação cromatográfica adequada para a maioria dos ETR, menos entre os elementos Y/Dy e Gd/Eu. Em ambos os casos existe um "overlap" total e a eluição se dá num único pico ou seja, estes elementos apresentam o mesmo tempo de retenção na coluna cromatográfica.

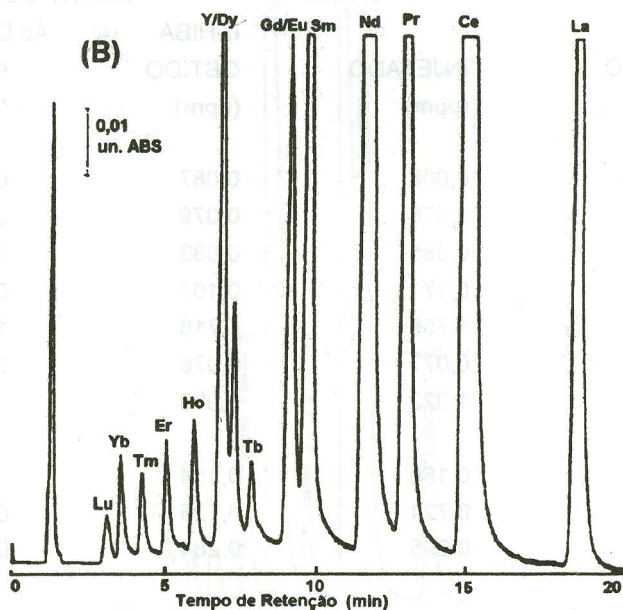
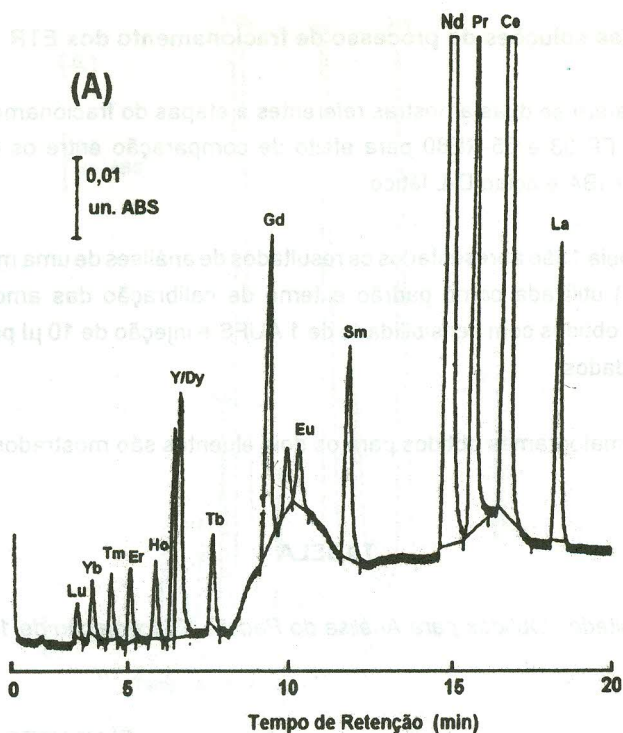


FIG. 1 - Cromatograma típico de uma mistura de ETR em coluna de fase reversa (C18). Eluentes: (A) gradiente de eluição de 0,07 M a 0,4 M de α -HIBA (pH = 3,8) e 0,01 M de OS em 20 min. (1ml/min). (B) gradiente de eluição de 0,05 M a 0,5 M de lactato e 0,01 M de OS em 30 min. (1ml/min). Detecção em 520 nm depois de uma reação pós-coluna com PAR (0,5ml/min).

B - Análise das soluções do processo de fracionamento dos ETR

Analisaram-se duas amostras referentes a etapas do fracionamento dos ETR denominadas FP-03 e 05-RE80 para efeito de comparação entre os dois eluentes estudados: α -HIBA e ácido D-L láctico.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de análises de uma mistura padrão de ETR (SS1) utilizada como padrão externo de calibração das amostras. Esses valores foram obtidos com sensibilidade de 1 AUFS e injeção de 10 μ l para ambos os eluentes estudados.

Os cromatogramas obtidos para os dois eluentes são mostrados na Figura 2.

TABELA 1

Resultados Obtidos para Análise do Padrão SS1 (Injeção de 10 μ l)

ELEMENTO	INJETADO (ppm)	ELUENTES	
		α -HIBA OBTIDO (ppm)	Ác.D-L-LÁTICO OBTIDO (ppm)
Yb	0,088	0,087	0,088
Tm	0,076	0,079	0,084
Er	0,085	0,083	0,097
Ho	0,171	0,167	0,174
Y/Dy	1,750	1,716	1,829
Tb	0,077	0,076	0,076
Gd	1,023	1,003	1195 ^a
Eu	0,160	0,154	
Sm	0,724	0,725	0,703
Nd	0,295	0,284	0,299

^a Concentração dos elementos Gd e Eu

Utilizando-se o mesmo procedimento adotado neste trabalho analisaram-se alíquotas de 10 μ l previamente diluídas das amostras FP-03 e 05-RE80

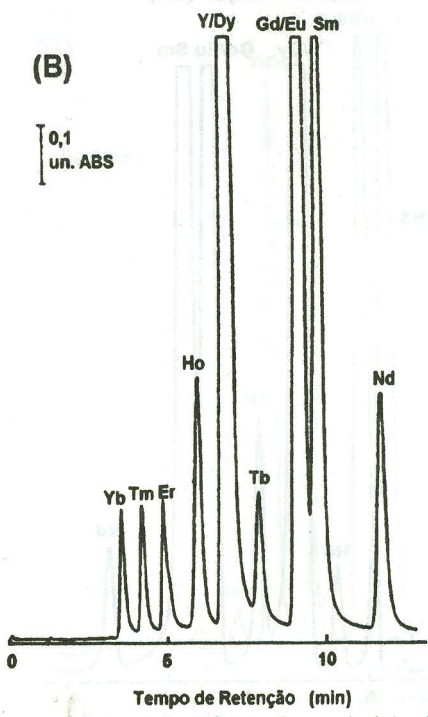
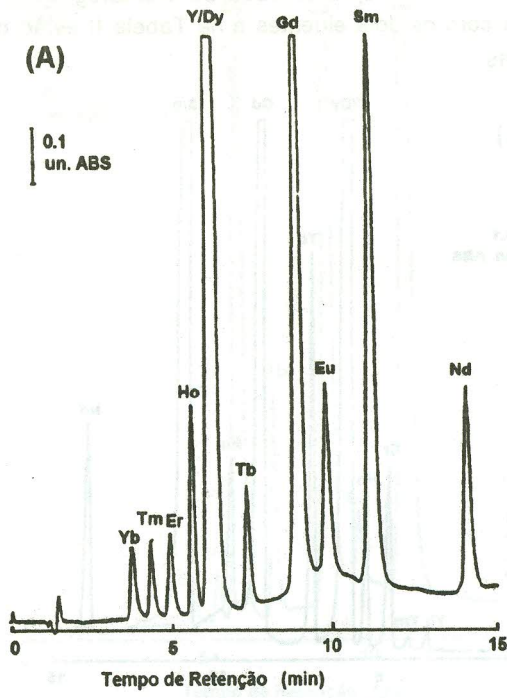


FIG. 2 - Cromatograma do padrão SS1; volume de injeção 10 μ l
 (A) ATEN. = 512, (B) ATEN. = 1024; condições experimentais dadas na Figura 1

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os cromatogramas obtidos para as amostras analisadas com os dois eluentes e na Tabela II estão os resultados das análises das amostras.

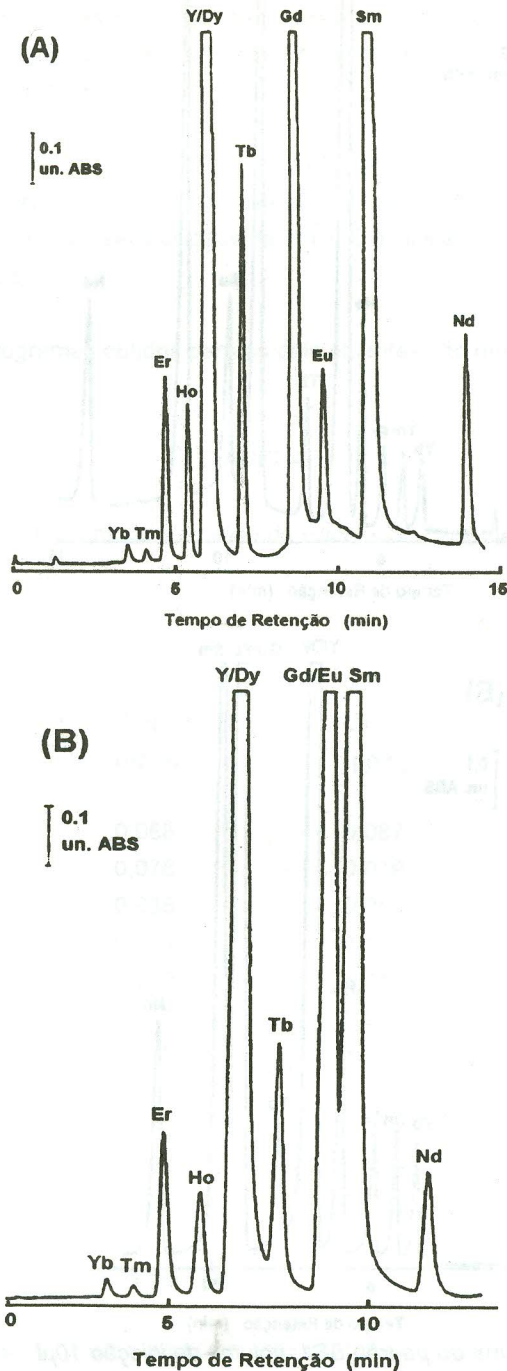


FIG. 3 - Cromatograma dos ETR na amostra FP-03; volume de injeção $10\mu\text{l}$;
(A) ATEN. = 512, (B) ATEN. = 1024. Condições experimentais dadas na Figura 1.

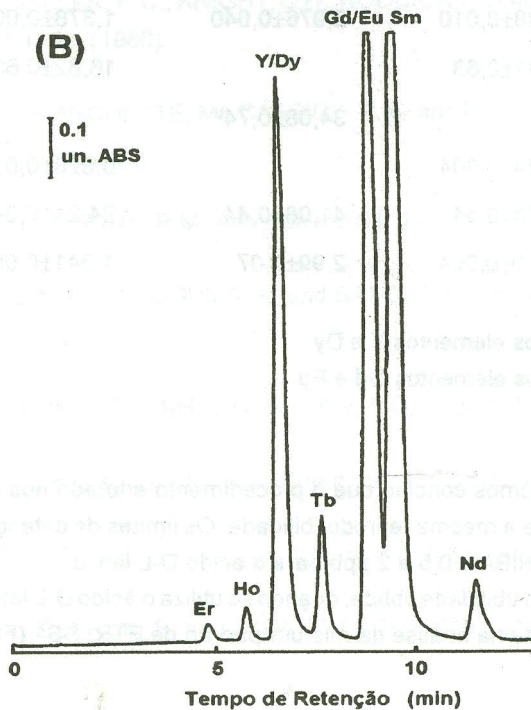
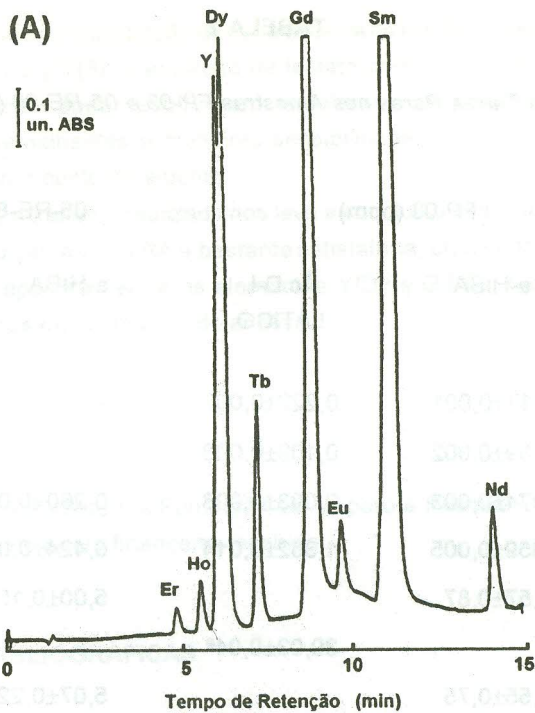


FIG. 4 - Cromatograma dos ETR na amostra 05 - RE80; Volume de injeção 10 μ l; (A) ATEN = 512, (B) ATEN = 1024. Condições experimentais dadas na Figura 1.

TABELA 2

Determinação de Terras Raras nas Amostras FP-03 e 05-RE-80 (Injeção de 10 μ l)

ELEMEN- TO	FP-03 (ppm)		05-RE-80 (ppm)	
	α -HIBA	Ác.D-L LÁTICO	α -HIBA	Ác.D-L LÁTICO
Yb	0,217 \pm 0,001	0,222 \pm 0,002	-	-
Tm	0,139 \pm 0,002	0,109 \pm 0,003	-	-
Er	2,074 \pm 0,003	2,093 \pm 0,006	0,260 \pm 0,002	0,229 \pm 0,001
Ho	1,359 \pm 0,005	1,362 \pm 0,014	0,424 \pm 0,003	0,485 \pm 0,003
Y	27,57 \pm 0,87		5,00 \pm 0,15	
		39,03 \pm 0,04 ^a		8,874 \pm 0,133 ^a
Dy	11,55 \pm 0,75		5,07 \pm 0,22	
Tb	2,788 \pm 0,010	2,976 \pm 0,040	1,378 \pm 0,006	1,391 \pm 0,035
Gd	34,31 \pm 0,63		16,82 \pm 0,63	
		34,08 \pm 0,74 ^b		18,57 \pm 0,48 ^b
Eu	1,644 \pm 0,004		0,828 \pm 0,015	
Sm	44,73 \pm 0,54	41,08 \pm 0,44	24,24 \pm 0,34	22,84 \pm 0,44
Nd	3,010 \pm 0,004	2,99 \pm 0,07	1,341 \pm 0,005	1,391 \pm 0,021

^a Concentração dos elementos Y e Dy

^b Concentração dos elementos Gd e Eu

Assim podemos concluir que o procedimento adotado nos estudos dos dois eluentes apresenta a mesma reprodutibilidade. Os limites de detecção variaram de 1 a 3 ppb para o α -HIBA e 0,5 a 2 ppb para o ácido D-L láctico.

A maior sensibilidade obtida, quando se utiliza o ácido D-L láctico como eluente, pode ser observada na análise da mistura padrão de ETR, SS1 (Figura 2).

Portanto, apesar da utilização quase exclusiva do α -HIBA na separação dos ETR adjacentes por HPLC [7],[8], o emprego de lactato complexos em combinação com sulfonatos orgânicos pode resultar em excelentes separações dos ETR com reprodutibilidade semelhantes e melhores sensibilidades. Outra vantagem bastante importante é o menor custo do eluente.

Finalmente, o trabalho realizado nos leva a concluir que a utilização do ácido D-L láctico em substituição ao α -HIBA é bastante satisfatória, principalmente onde não se faz necessária a separação entre os elementos Y/Dy e Gd/Eu, o que significa uma vantagem em termos de custo total de análise.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CASSIDY, R.M.; MILLER, F. C.; KNIGHT, C.H.; RODDICK, J.C. and SULLIVAN, R.W. Anal. Chem. 58, 1389, (1986).
2. BARKLEY, D.J.; BLANCHETTE, M.; CASSIDY, R.M. and ELCHUK, S. Anal. Chem. 58, 2222, (1986).
3. ELCHUK, S. and CASSIDY, R.M. Anal. Chem. 51, 1434, (1979).
4. KURODA, R.; ADACHI, M.; OGUMA, K. and SATO, Y. Chromatographia 30, 263, (1990).
5. HWANG, J.M.; SHIH, J.S.; YEH, Y.C. and WU, S.C. Analyst 106, 869, (1981).
6. CASSIDY, R.M. and ELCHUK, S. Anal. Chem. 54, 1558, (1981).
7. CASSIDY, R.M. and CHAUVEL, C. Chem. Geol. 67, 185, (1988).
8. CASSIDY, R.M.; ELCHUK, S. and DASGUPTA, P.K. Anal. Chem. 59, 85, (1987).