

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS, Th, U e Y EM ROCHAS,
SOLOS E SEDIMENTOS POR ICP-MS**

FREDERICO GARCIA PINTO

UFMG/ICEx/DQ. 808

T. 337

FREDERICO GARCIA PINTO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS, Th, U e Y EM ROCHAS,
SOLOS E SEDIMENTOS POR ICP-MS**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas como
requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Ciências – Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2010

Pinto, Frederico Garcia.

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de terras raras, Th, U e Y em rochas, solos e sedimentos por ICP-MS / Frederico Garcia Pinto. 2010.

xv, 119 f. : il.

Orientador: José Bento Borba da Silva.

Co-orientadora: Letícia Malta Costa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Terras raras - Teses 3. Espectrometria de Massas - Teses 4. Geoquímica analítica - Teses I. Silva, José Bento Borba da, Orientador II. Costa, Letícia Malta, Co-orientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br





**"Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Terras Raras,
Th, U e Y em Rochas, Solos e Sedimentos por ICP-MS"**

Frederico Garcia Pinto

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Leticia Malta Costa
UFMG


Prof. Herminio Arias Nalini Júnior
UFOP


Prof. Júlio César José da Silva
UFJF


Prof. Cláudia Carvalhinho Windmüller
UFMG


Prof. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Belo Horizonte, 16 de março de 2010.

Esta tese foi realizada sob a orientação do Prof. Dr.

José Bento Borba da Silva e co-orientação da

Profa. Dra. Leticia Malta Costa

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Marina pela paciência e apoio e por me presentear com o João Vitor.

Aos meus pais Eurico e Silvia, por sempre estarem ao meu lado em todas as situações.

Aos meus irmãos Júnior e Juliana que nunca cansaram de me incentivar.

A todos os meus amigos de laboratório, Fábio, Luciano, Flávia, Tatiana por sempre me ajudarem em todos os momentos em que precisei.

Ao Prof. Adilson por colaborar comigo abrindo as portas de seu laboratório no DQ-UFSC.

À Prof. Letícia, minha co-orientadora, pelas discussões e ajudas.

Ao Prof. José Bento pela orientação e confiança na elaboração deste trabalho.

Aos amigos que adquiri com o tempo e ao pessoal da secretaria do DQ-UFMG.

À Deus, pois sempre que pedi coragem ele me deu problemas e me indicou a solução destes e me proporcionou poder chegar até onde cheguei.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.....	1
Figura 2. Tipos de nebulizadores pneumáticos: (a) concêntrico, (b) fluxo cruzado, (c) disco poroso e (d) Babington.....	6
Figura 3. Esquema de um nebulizador ultrassônico com sistema de dessolvatação.....	7
Figura 4. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização.....	10
Figura 5. Mapa de localização da Serra da Saudade em Minas Gerais, com as principais vias de acesso.....	28
Figura 6. Fluxograma dos procedimentos estudados para decomposição da amostra LKSD-2.....	34
Figura 7. Fluxograma dos procedimentos estudados para preparo das suspensões da amostra LKSD-2.....	35
Figura 8. Contagens obtidas para os ETRs usando os dois procedimentos descritos no capítulo 3 para dissolução total das amostras.....	38
Figura 9. Vazão do gás nebulizador <i>versus</i> contagens normalizadas para (A) padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de REEs e para (B) amostra LKSD-2 utilizando potência da radiofrequência de 1000 W.....	40
Figura 10. Potência da radiofrequência <i>versus</i> contagens normalizadas para padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de REEs (A e B) e para amostra LKSD-2 (C)	

utilizando uma vazão ótima do gás nebulizador de 1,05 L. min ⁻¹	42
Figura 11. Valores certificados e encontrados com e sem 10 µg.L ⁻¹ de Rh como padrão interno (PI) (n = 5) para REEs, U, Th e Y nos materiais certificados LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução das amostras no ICP por nebulização pneumática, calibração externa com soluções padrão usando 1100 W de potência de radiofrequência e 1.05 L min ⁻¹ de vazão do gás nebulizador.....	44
Figura 12. Vazão do gás nebulizador <i>versus</i> contagens normalizadas para padrão aquoso contendo 10 µg L ⁻¹ de REEs (A) e para amostra LKSD-2 (B e C) utilizando potência da radiofrequência de 1200 W.....	53
Figura 13. Potência da radiofrequência <i>versus</i> contagens normalizadas para padrão aquoso contendo 10 µg L ⁻¹ de REEs (A) e para amostra LKSD-2 (B) utilizando uma vazão ótima do gás nebulizador de 1,10 L min ⁻¹	56
Figura 14. Valores certificados e encontrados com e sem 10 µg.L ⁻¹ de Rh como padrão interno (PI) (n = 5) para REEs, U, Th e Y nos materiais certificados LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução das amostras no ICP por nebulização ultra-sônica, calibração externa com soluções padrão.....	58
Figura 15. Perfil de sinais transientes na suspensão da amostra LKSD-2 obtidos para os isótopos ¹⁶⁴ Dy, ¹⁵² Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁶⁹ Tm e ¹⁷⁴ Yb.....	63
Figura 16. Comparação dos diferentes meios ácidos empregados no preparo da amostra LKSD-2 sob a forma de suspensão.....	64
Figura 17. Potência de radiofrequência para (A) padrão aquoso contendo 10 µg L ⁻¹ de REEs e (B) para amostra LKSD-2 utilizando uma vazão ótima do gás nebulizador de 1,10 L min ⁻¹	66
Figura 18. Curvas de pirólise e vaporização para Dy, Sm, Eu, Tm e Yb, obtidas pela introdução de 20 µL da amostra LKSD-2 na forma de suspensão ou do	

padrão aquoso de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ no vaporizador eletrotérmico. Curvas A e B: pirólise e vaporização, respectivamente, para padrão aquoso. Curvas C e D: pirólise a vaporização, respectivamente, para a suspensão. Para as curvas de pirólise foi utilizada uma temperatura de vaporização de 2800 °C, e para as curvas de vaporização, uma temperatura de pirólise de 1000 °C.....	68
Figura 19. Contagens normalizadas <i>versus</i> massa de NaCl usado como carreador para o padrão aquoso de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$	70
Figura 20. Imagem obtida através do google evidencia parte da área onde correm as cangas.....	117
Figura 21. Extratos rochosos da Formação Serra da Saudade em corte na BR 354 próximo à BR 262, município de Córrego D’Anta - MG. Na base a seta aponta os ritmitos glauconíticos (Tapiocanga).....	119
Figura 22. Tapiocanga (rocha amarela, seta à esquerda)- Afloramento situado à margem direita da BR 354, Município de Córrego D’Anta – MG, próximo ao trevo com a BR 262.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do ICP-MS.....	25
Tabela 2. Amostras de rochas de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil.....	28
Tabela 3. Programa do forno de microondas empregado para a digestão da amostra.....	32
Tabela 4: Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) para REEs, U, Th e Y em materiais de referência LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução da amostra no ICP por nebulização pneumática, calibração externa com soluções padrão com e sem ^{103}Rh como padrão interno.....	46
Tabela 5. Concentração em % m/m de alguns metais alcalinos e alcalinos terrosos nas amostras certificadas LKSD-2, STSD-2, SOIL-7 e WGB-1 quantificadas por ICP-MS.....	48
Tabela 6. Parâmetros de mérito (PN-ICP-MS).....	51
Tabela 7: Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) para REEs, U, Th e Y em materiais de referência LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução da amostra no ICP por nebulização ultrassônica, calibração externa com soluções padrão com e sem ^{103}Rh como padrão interno.....	59
Tabela 8. Parâmetros de mérito (USN-ICP-MS).....	62
Tabela 9. Programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico usado para a determinação de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb em sedimentos e solos por ETV-ICP-MS	

para as amostras na forma de suspensão. Volume pipetado: 20 μL	71
Tabela 10. Parâmetros de mérito para a determinação dos REE nas suspensões por ETV-ICP-MS.....	72
Tabela 11. Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) para Dy, Sm, Eu, Tm e Yb nos materiais de referência LKSD-2, STSD-2 e SOIL-7 com introdução das amostras na forma de suspensões usando ETV-ICP-MS e calibração externa com soluções padrão e NaCl como carreador.....	74
Tabela 12. Comparação dos parâmetros de mérito do vaporizador eletrotérmico (ETV) com dois nebulizadores: pneumático (PN) e ultra-sônico (USN).....	76
Tabela 13. Faixa de concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) para REE, Th, U e Y em 21 amostras de rochas ($n=3$) obtidas por PN-ICP-MS.....	79
Tabela 14. Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos usando PN-ICP-MS para REEs em amostras de rochas de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil.....	81
Tabela 15. Desvios-padrão obtidos para os dados da Tabela 14 (REEs nas amostras de rochas de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil).....	82

LISTA DE ABREVIATURAS

ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma mass spectrometry*);

ETV-ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (*electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*);

ETV: vaporização eletrotérmica (*electrothermal vaporization*);

ET AAS: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*electrothermal atomic absorption spectrometry*);

LA-ICP-MS: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (*laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*);

HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*);

PN: nebulização pneumática (*pneumatic nebulization*);

USN: nebulizador ultrassônico (*ultrasonic nebulizer*);

RF: radiofrequência;

ICP: plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma*);

m/z: razão massa/carga;

M⁺: íon monovalente;

MO⁺: íon óxido;

RSD: desvio padrão relativo (*relative standard deviation*);

ETR: elementos terras raras;

CRMs: materiais de referência certificados (*certified reference materials*);

cps: contagens por segundo;

r: coeficiente de correlação linear;

ms: milissegundo;

LOD: limite de detecção (*limit of detection*);

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a introdução de amostras de diferentes materiais geológicos de referência em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) empregando nebulizadores pneumático (PN) e ultrassônico (USN), a fim de se comparar o desempenho dos dois nebulizadores em relação à determinação de elementos terras raras, Th, U e Y. As melhores condições para a vazão do gás nebulizador e para a potência de radiofrequência foram investigadas para as soluções padrão e amostras. A vazão do gás nebulizador foi de 1,05 e 1,10 L min⁻¹ para PN e USN, respectivamente. A potência de radiofrequência foi de 1100 W para ambos nebulizadores. Determinações foram feitas usando curvas de calibração com padrões aquosos com 10 µg L⁻¹ de Rh como padrão interno para a nebulização pneumática e sem o uso do padrão interno para a ultrassônica. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram melhores que 0,99 para todos os analitos estudados, empregando ambos nebulizadores. Maior poder de detecção foi obtido com o USN, cujos LODs dos métodos foram entre 0,01 ng L⁻¹ para U e 1,40 ng L⁻¹ para Ce, enquanto com o PN foram entre 0,20 ng L⁻¹ para Lu e Tm e 7,40 ng L⁻¹ para Y. A introdução de amostras na forma de suspensões por vaporização eletrotérmica (ETV) acoplada ao ICP-MS foi aplicada para determinação direta de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb em amostras geológicas. As melhores condições para preparo das amostras, programa de temperatura do forno, vazão do gás nebulizador, potência de radiofrequência e quantidade de NaCl usado como carreador físico foram determinadas. Os limites de detecção para ¹⁶⁴Dy, ¹⁵²Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁶⁹Tm e ¹⁷⁴Yb foram de 200, 30, 20, 10 e 10 pg g⁻¹, respectivamente. A precisão foi melhor que 10%.

Palavras-chave: Elementos Terras Raras; amostras geológicas; ICP-MS.

ABSTRACT

In this work, the introduction of dissolved geological certified reference materials in the plasma through pneumatic (PN) and ultrasonic (USN) nebulizers was studied, in order to compare both nebulizers' performances in connection to the determination of rare earth elements (REE), U, Th and Y in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The best conditions for the nebulizer gas flow rate and the radiofrequency power were investigated for standard and samples solutions. The nebulizer gas flow rate was 1.05 and 1.10 L min⁻¹ for PN and USN, respectively. The RF power was 1100 W for both nebulizers. Determinations and calibration curves were carried out with aqueous standards using 10 µg L⁻¹ of Rh as internal standard for pneumatic nebulizer and without internal standard for ultrasonic nebulizer. The calibration curves correlation coefficients were better than 0.999 for all studied analytes, employing both nebulizations. Better detection power was obtained with the USN, whose LODs were between 0.01 ng L⁻¹, for U, and 1.4 ng L⁻¹ for Ce, while with the PN were between 0.2 ng L⁻¹, for Lu and Tm, and 7.4 ng L⁻¹, for Y. Slurry sample introduction with electrothermal vaporization (ETV) has been applied to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the direct determination of Dy, Sm, Eu, Tm and Yb in geological samples. The best conditions for sample preparation, the furnace temperature program, the nebulizer gas flow rate, the RF power and the amount of NaCl used as carrier were determined. The detection limits for ¹⁶⁴Dy, ¹⁵²Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁶⁹Tm and ¹⁷⁴Yb were of 200, 30, 20, 10 and 10 pg g⁻¹, respectively. The precision was better than 10%.

Key words: Rare earth elements; Geological samples; ICP-MS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ICP-MS.....	1
1.2. Nebulização Pneumática (PN) e Nebulização Ultrassônica (USN).....	4
1.3. Vaporização eletrotérmica (ETV).....	9
1.4. Suspensões.....	11
1.5. Padrão interno.....	15
1.6. Terras raras (ETRs).....	16
2. PROPOSTA DE TRABALHO.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Instrumentação.....	24
3.2. Reagentes e soluções.....	26
3.3. Amostras.....	26
3.4. Preparo das amostras.....	30
3.4.1. Preparo das amostras para determinação de ETRs em amostras geológicas por PN-ICP-MS e USN-ICP-MS.....	30
3.4.2. Preparo das suspensões para determinação de ETRs em amostras geológicas por ETV-ICP-MS.....	33
3.5. Avaliação das condições instrumentais.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1. Determinação de REEs nas amostras geológicas digeridas em microondas com introdução das amostras por nebulização pneumática (PN).....	37
4.1.1. Vazão do gás nebulizador.....	39
4.1.2. Potência da radiofrequência.....	41
4.1.3. Padrão interno para PN-ICP-MS e resultados	43
4.1.4. Limites de detecção e desvios-padrão relativos para PN-ICP-MS.....	50
4.2. Determinação de REEs nas amostras geológicas digerida em microondas com introdução da amostra por nebulização ultrassônica (USN).....	52
4.2.1. Vazão do gás nebulizador.....	52
4.2.2. Potência da radiofrequência.....	55
4.2.3. Padrão interno para USN-ICP-MS e resultados.....	57
4.2.4. Limites de detecção e desvios-padrão relativos para USN-ICP-MS.....	61
4.3. Determinação de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb na suspensão das amostras LKSD-2,	

STSD-2 e SOIL-7 com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS).....	63
4.3.1. Avaliação dos resultados no preparo das suspensões.....	64
4.3.2. Potência da radiofrequência.....	66
4.3.3. Temperaturas de pirólise e vaporização.....	68
4.3.4. Limites de detecção e desvios-padrão relativos para ETV-ICP-MS.....	72
4.3.5. Avaliação da exatidão empregando materiais de referência certificados.....	73
4.3.6 Comparação dos parâmetros de mérito do vaporizador eletrotérmico (ETV) com dois tipos de nebulizadores: pneumático (PN) e ultrassônico (USN).....	75
4.4. Determinação dos ETRs por PN-ICP-MS em amostras reais usando a metodologia proposta.....	78
5. CONCLUSÃO.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
ANEXO DOS TRABALHOS SUBMETIDOS E PUBLICADOS.....	115
APÊNDICE.....	117

1. INTRODUÇÃO

1.1. ICP-MS

Desde o final dos anos 70, pesquisadores vêm desenvolvendo e entendendo as vantagens do uso do plasma como uma fonte de íons para a espectrometria de massa [1,2]. Devido a características favoráveis como a capacidade de análise multielementar, alta sensibilidade e medida da razão isotópica, torna-se vantajoso o uso da Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para a solução de muitos problemas encontrados na análise de traços de elementos químicos em diversos materiais. A Figura 1 apresenta um esquema do espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.

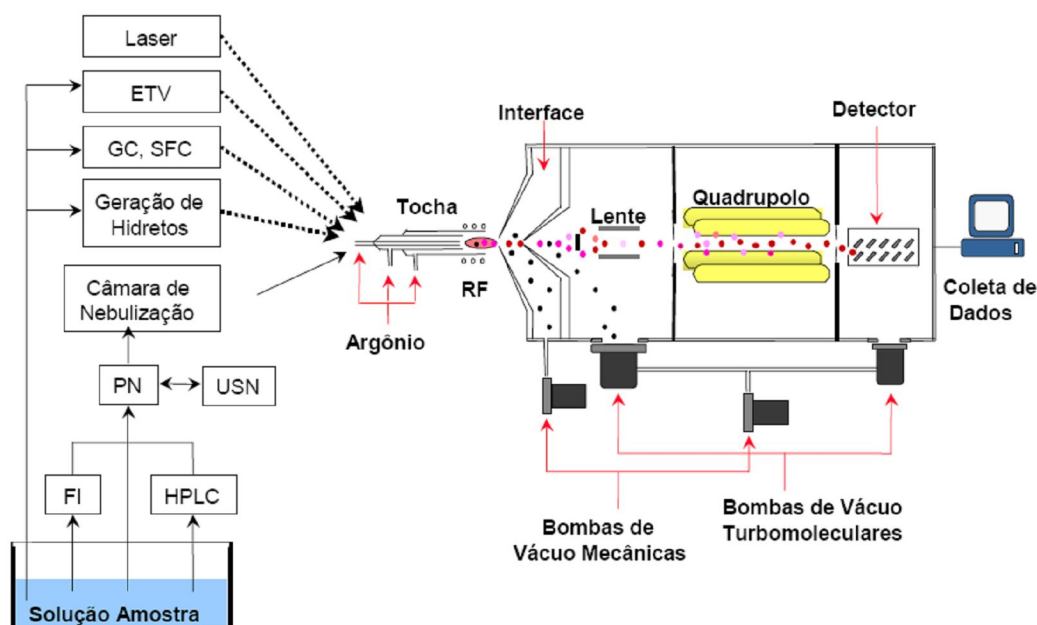


Figura 1. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol. Adaptada de Jarvis *et al.* [3].

Vários sistemas podem ser utilizados para a introdução da amostra no plasma, sendo mais comumente utilizada a nebulização pneumática (PN), embora a eficiência deste dispositivo seja somente de cerca de 1 a 2% [3]. O ICP-MS consiste basicamente de três componentes: (i) um plasma indutivamente acoplado de argônio convencional operando a temperaturas de 6000 a 10000 K, no qual o plasma é mantido por uma bobina de radiofrequência, após iniciação produzida por descarga elétrica de uma bobina de Tesla, (ii) a interface, com um cone amostrador e um cone *skimmer* que fazem a amostragem do plasma para o interior do analisador de massas e (iii) um espectrômetro de massa com analisador quadrupolar.

O processo tem início com a introdução da amostra na região central do plasma à pressão atmosférica, onde ocorre a dissociação de espécies moleculares. Átomos de elementos com primeiro potencial de ionização menores que 12 eV são, então, excitados e ionizados com alta eficiência no plasma. Na interface, uma pequena fração dos íons produzidos no plasma são extraídos e transportados para o quadrupolo. Na região localizada atrás do cone amostrador, que é mantida a uma pressão de aproximadamente 1 torr, observa-se a região da “zona de silêncio”, onde o feixe de íons se expande em velocidade supersônica e é amostrado por um segundo cone de Pt ou Ni denominado *skimmer*. Um *photon-stop* é colocado na região de passagem do fluxo iônico após amostragem pelo cone *skimmer*, com a função de reter os fótons emitidos a partir do plasma, impedindo sua chegada ao detector. Neste segmento do instrumento há uma dispersão considerável dos íons; entretanto, na câmara de alto vácuo, a lente iônica reconverge os íons de carga positiva e focaliza-os para o analisador de massas quadrupolar, onde os íons são separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) pela aplicação às barras do quadrupolo de uma combinação entre potenciais de corrente direta e de radiofrequência que permitem trajetória estável somente de íons de

determinada razão m/z . Os íons pré-separados pelo quadrupolo atingem então um multiplicador de elétrons, que é o detector usualmente empregado em sistemas de ICP-MS. No detector, a colisão de um ou mais íons libera do primeiro dínodo elétrons que serão multiplicados ao longo do detector, numa espécie de “efeito cascata”, e uma corrente elétrica proporcional à concentração de determinado íon é medida [3,4].

Interferências em ICP-MS

Embora a Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado seja uma poderosa técnica na determinação de elementos-traço, um dos seus maiores problemas é sua susceptibilidade a interferências, que são divididas em dois grupos: espectrais e não-espectrais [5].

- Interferências espectrais:

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa nominal do analito, resultando em maiores contagens e um maior sinal para a razão m/z de interesse. Assim essa interferência ocorre quando há uma sobreposição espectral de alguma espécie iônica com o analito, ou seja, qualquer forma iônica que apresente a mesma razão m/z que o analito caracteriza uma interferência espectral. Esse tipo de interferência é devido a sobreposição isobárica, formação de íons poliatômicos, íons de óxidos refratários e íons de carga dupla [5].

As interferências isobáricas e por íons poliatômicos são bem conhecidas, e podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo, pela utilização de equações de correção ou ainda por formas alternativas de introdução da amostra. As interferências devidas a óxidos e íons de dupla carga são normalmente controladas pela otimização das condições operacionais (*daily performance*), tais como potência da

radiofrequência do plasma e vazão do gás nebulizador, que definem a temperatura e a posição de amostragem dos íons no plasma [3, 6].

- Interferências não-espectrais:

Esse tipo de interferência ocorre durante a análise, em alguma etapa do processo, desde a introdução da amostra até a chegada dos analitos no detector, e está, muitas vezes, diretamente relacionada com concomitantes da matriz da amostra. São geralmente divididas em efeitos físicos e supressão (às vezes aumento) de sinal do analito [6].

Essa interferência é caracterizada pela variação do sinal do analito devido a fatores como a influência do transporte da amostra, ionização no plasma e extração dos íons. Estes são diretamente influenciados pela composição e concentração dos concomitantes da amostra [5].

As interferências não espectrais podem ser minimizadas através de uma diluição da amostra, o que nem sempre é satisfatório, uma vez que resulta em diluição também do analito. A escolha de uma técnica de calibração adequada pode minimizar e/ou compensar as interferências não espectrais, mas não as interferências espectrais [3,5].

1.2. Nebulização Pneumática (PN) e Nebulização Ultrassônica (USN)

Os nebulizadores, responsáveis pela conversão da amostra em aerossol, possuem uma variedade de configurações e os tipos empregados variam conforme a natureza da amostra e/ou pelo fato da solução conter sais, ácidos ou solventes orgânicos [7]. Cada tipo de solução pode possuir propriedades diferentes como viscosidade, tensão superficial, densidade e concentração de sólidos dissolvidos, necessitando-se de diferentes tipos de nebulizadores para se obter alta eficiência no transporte da amostra

até o plasma. Essas propriedades físicas influenciam na quantidade de aerossol que é transportada até o plasma e, conseqüentemente, sobre o sinal medido [8].

Os nebulizadores mais empregados são os pneumáticos (PN) [9-11] e em segundo lugar os ultrassônicos (USN) [12- 18].

Nos nebulizadores pneumáticos a solução da amostra é aspirada por um tubo capilar com o auxílio de uma bomba peristáltica. O gás de nebulização em alta velocidade divide o líquido em pequenas gotas, que são então separadas pela câmara de nebulização, a qual permite que somente gotículas com 2 a 10 μm de diâmetro ou cheguem ao plasma. O diâmetro médio das gotículas do aerossol introduzido no plasma é de 2 μm , permitindo uma eficiente vaporização e excitação dos analitos durante o tempo de residência no plasma (3 a 5 milisegundos). Em geral os nebulizadores pneumáticos são fáceis de serem empregados, mas a eficiência no transporte do aerossol até o plasma é baixa (2 a 5%), o que diminui muito a sensibilidade [19].

Os nebulizadores pneumáticos mais utilizados em ICP-MS são o nebulizador concêntrico, o de fluxo cruzado (*cross flow*), o de disco poroso e o de Babington que estão apresentados na Figura 2. Os de fluxo cruzado são menos propensos a entupimento por deposição de sais.

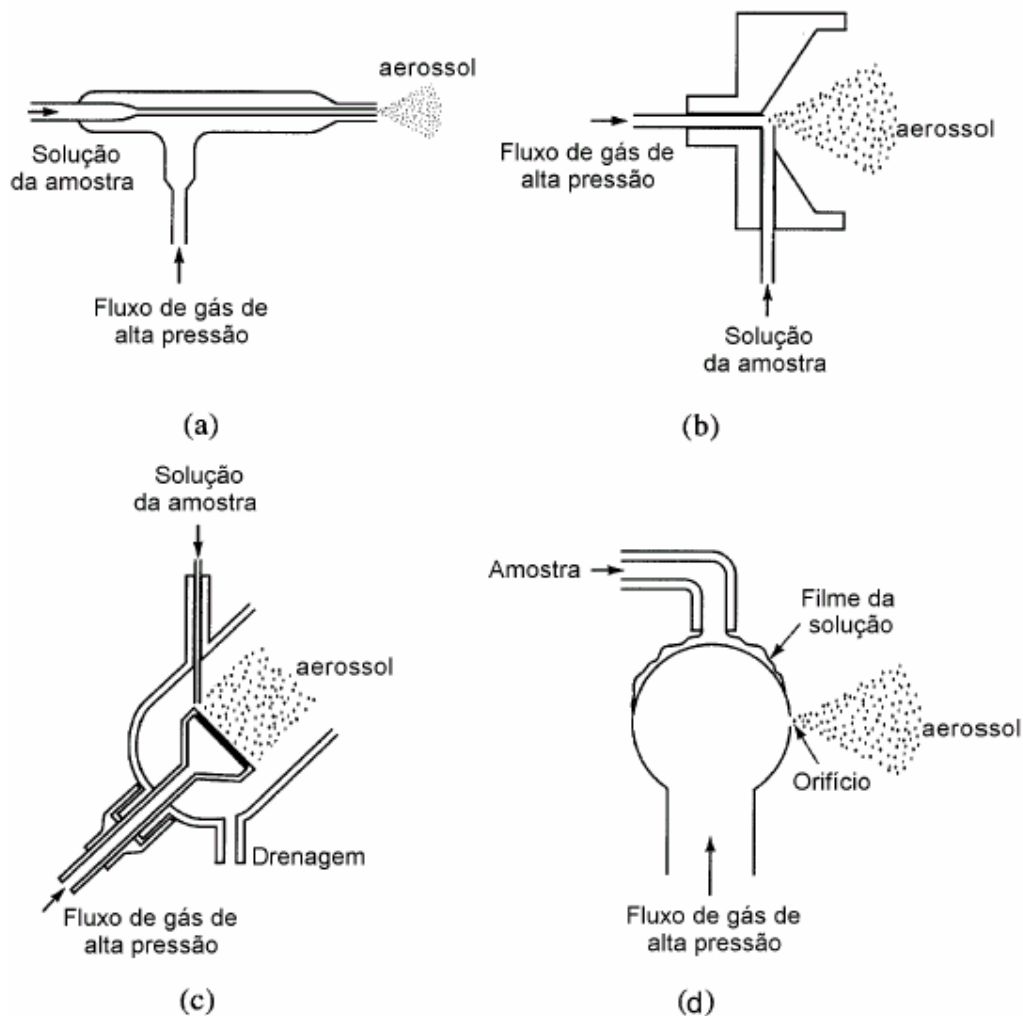


Figura 2. Tipos de nebulizadores pneumáticos: (a) concêntrico, (b) fluxo cruzado, (c) disco poroso e (d) Babington. Adaptada de Boss e Freedon [20].

Em trabalhos de rotina, o nebulizador *cross flow* (fluxo cruzado) é bastante empregado. Este tipo de nebulizador possui dois capilares de um polímero orgânico com uma esfera oca de safira na ponta de cada capilar, os quais se encontram em um ângulo de 90° , onde o tubo vertical é para a amostra líquida e o outro tubo é para o gás de nebulização, como mostra a Figura 2. A amostra líquida é bombeada para encontrar um jato de gás em alta velocidade, que quebra a solução da amostra e a transforma em aerossol. O amplo diâmetro do orifício por onde passa o líquido e a longa distância

entre o capilar da amostra e o gás de nebulização rende ao nebulizador *cross flow* a resistência a depósitos de sais, ou seja, esse nebulizador é menos susceptível a entupimentos em relação a outros nebulizadores pneumáticos, como por exemplo, o nebulizador concêntrico [21].

Outro nebulizador importante que pode ser empregado para a introdução da amostra no plasma é o nebulizador ultrassônico, sendo mostrado um modelo na Figura 3.

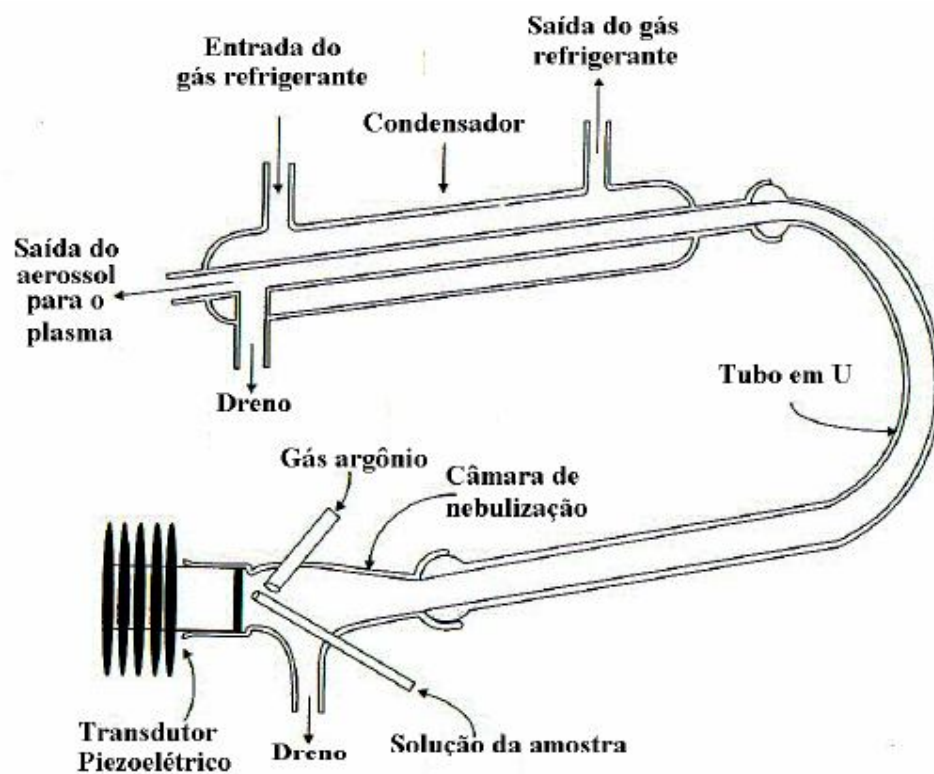


Figura 3. Esquema de um nebulizador ultrassônico com sistema de dessolvatação.

Adaptada de Montaser [14].

Este é recomendado para a análise de amostras com concentrações muito baixas dos analitos, e quando a sensibilidade mediante o emprego dos nebulizadores convencionais não é suficiente [7]. No USN a amostra é bombeada até o nebulizador por uma bomba peristáltica, seguindo até a membrana de um transdutor piezoelétrico,

que vibra na frequência do ultra-som entre 200 kHz e 10 MHz [14]. A agitação dessa membrana quebra o filme líquido da solução em gotas extremamente finas, as quais são lançadas na câmara de nebulização. O aerossol é, então conduzido com o auxílio do gás de nebulização até um tubo em formato de “U” aquecido a cerca de 140 °C, onde ocorre a etapa onde ocorre a etapa de remoção do solvente, chamado de dessolvatação. Após essa etapa, o aerossol é levado até um condensador, o qual possui a função de eliminar mais solvente antes que esse alcance o plasma [8,14,22].

Diversos estudos comparativos entre nebulizadores pneumáticos e ultrassônicos já foram realizados [9,10,16,23,24]. Na geração de aerossol no USN, gotas extremamente pequenas são produzidas e a quantidade de amostra transportada até o plasma é grande em comparação ao PN, melhorando a sensibilidade e o limite de detecção. A eficiência do transporte do analito até o plasma, quando o USN é empregado, é por volta de 20% [25,26], consideravelmente superior a dos nebulizadores convencionais (2 a 5%) [9,25].

A natureza da amostra influencia na formação do aerossol e na sensibilidade, podendo deteriorar a precisão e exatidão quando o USN é utilizado [27]. Efeitos de memória podem ocorrer quando gotas residuais da solução previamente nebulizada permanecem na área da membrana de dessolvatação ou em áreas inativas da superfície do tubo de quartzo [25]. Problemas de entupimento por depósitos de sais e ácidos húmicos podem ocorrer no USN, reduzindo a amplitude da vibração da membrana e diminuindo drasticamente a eficiência de nebulização [8].

Geralmente, a remoção dos interferentes é mais eficiente que os procedimentos de correções para a minimização das interferências em ICP-MS. Os íons poliatômicos mais problemáticos contêm freqüentemente átomos do solvente. Assim sendo, a redução da quantidade de solvente encaminhada ao plasma, diminui a formação de

muitos íons poliatômicos interferentes. O sistema de dessolvatação usado com o nebulizador ultrassônico atenua a formação de íons poliatômicos contendo oxigênio, os quais podem causar interferência espectral [3,14].

1.3. Vaporização Eletrotérmica (ETV)

Uma alternativa bastante simples e interessante que permite a introdução de amostras com alto conteúdo de matéria orgânica ou de sólidos dissolvidos é o acoplamento de um sistema de introdução de amostra no plasma por vaporização eletrotérmica (ETV) [28-30]. O vaporizador eletrotérmico, mostrado na Figura 5, é um forno de grafite adaptado para o uso em ICP-MS, e que, como em ET AAS, permite a prévia volatilização dos componentes da matriz por meio de um apropriado programa de temperatura, antes do transporte dos analitos para o plasma. Dessa forma, minimiza-se a introdução de espécies que possam produzir a formação de depósitos nos componentes do equipamento, principalmente cones e conjunto da lente iônica, e eliminam-se algumas interferências devidas a espécies poliatômicas formadas com constituintes do solvente e da matriz da amostra. O ETV também é uma atraente alternativa quando se deseja analisar amostras difíceis de dissolver, como carvão, solo e sedimento [31-33], pois estas podem ser introduzidas na forma de suspensão, sem maiores problemas, uma vez que a grande parte da matriz da amostra pode ser eliminada com o uso de um adequado programa de temperatura. Com pequenas modificações no equipamento, pode-se inclusive fazer análise direta de sólidos [34]. Outra importante vantagem do ETV é o aumento na sensibilidade, comparada ao nebulizador pneumático, proporcionado pela melhor eficiência de transporte dos analitos para o plasma, permitindo, assim, a introdução de pequenas quantidades de amostra [35,36].

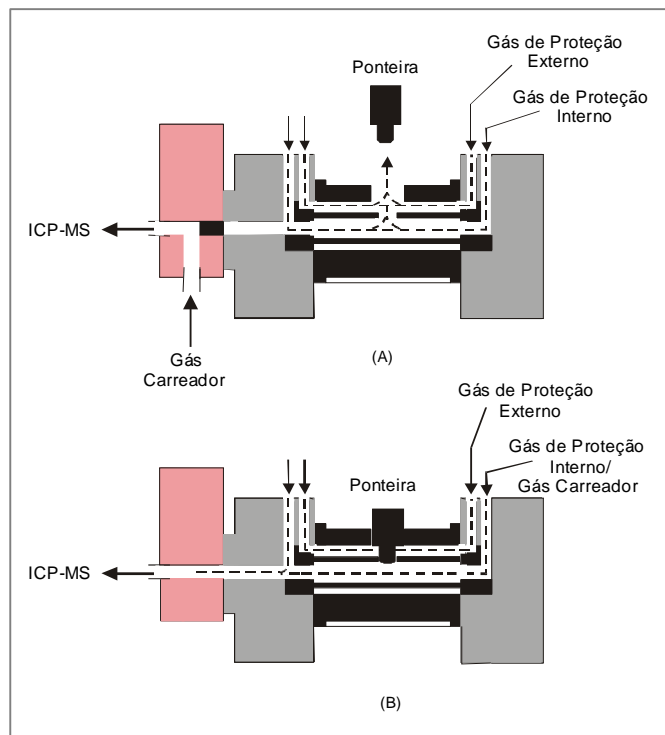


Figura 4: Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização. Adaptada de Vanhaecke *et al.* [35].

Poucos microlitros de amostra (de 10 a 50 μL) são introduzidos no tubo de grafite, através de um pipetador automático ou manualmente com uma micropipeta. A seguir, a amostra é submetida a um programa de temperatura, da mesma forma que em ET AAS, a fim de eliminar solventes, ácidos e componentes voláteis da matriz da amostra, antes da análise propriamente dita. No caso de ETV-ICP-MS, durante as etapas de secagem e pirólise o orifício de introdução da amostra permanece aberto, os fluxos de argônio entram pelas extremidades do tubo, purgando os vapores indesejáveis para fora e o fluxo do gás carreador (argônio) é direcionado diretamente para o ICP, sem passar pelo tubo de grafite, conforme mostra a Figura 4(A). Antes da etapa de vaporização, é incluída uma etapa de resfriamento, que permite que uma ponteira de

grafite fecha o tubo de grafite, sem sofrer variação brusca de temperatura, e o fluxo do gás carreador é invertido automaticamente, por uma válvula, somando-se ao gás do ETV (Figura 4(B)). O tubo é aquecido até a temperatura de vaporização dos analitos, que são, então, transportados para o plasma.

De acordo com Carey *et al.* [36], a principal desvantagem do sistema ETV-ICP-MS é o sinal transiente gerado, que reduz a sensibilidade, limitando o número de elementos determinados simultaneamente em cinco ou seis. No entanto, para amostras concentradas, esse número pode ser aumentado. Outro problema é a pior reprodutibilidade obtida com ETV, quando comparado com o nebulizador pneumático, pois novos processos ocorrem na técnica, como o transporte dos analitos do tubo de grafite para o plasma.

1.4. Suspensões

Bendicho e Loos-Vollebregt [37] concluíram em sua revisão, que a amostragem na forma de suspensão poderia fornecer um desempenho analítico melhor que a amostragem direta de sólidos, por causa da possibilidade de se variar a concentração da suspensão e porque a introdução da amostra na forma de suspensão pode ser automatizada. Stephen *et al.* [38] salientaram que a preparação de uma suspensão, usando material sólido finamente dividido facilita a introdução da amostra no forno de grafite em GF AAS, combinando as vantagens da amostragem sólida e líquida. Além disso, esta técnica permite a inserção de pequenas quantidades de amostra (μg a mg) utilizando os mesmos dispositivos disponíveis para amostras líquidas como os amostradores automáticos, pipetas e atomizadores. A maior vantagem é a possibilidade de calibração utilizando soluções aquosas. A amostragem em suspensão foi empregada primeiramente em 1974, por Brady *et al.* [39] na determinação de Zn e Pb em folhas e

sedimentos marinhos por ET AAS, simplificando extremamente o procedimento de preparação da amostra e evitando as desvantagens dos métodos de dissolução. Entretanto, algumas variáveis devem ser observadas ao se trabalhar com amostras na forma de suspensão, tais como: (i) homogeneidade da amostra; (ii) necessidade de moagem e peneiramento; (iii) preparação da suspensão; (iv) agitação, homogeneização e estabilidade da suspensão; (v) extração do analito das partículas da amostra para a fase líquida da suspensão e (vi) influência do tamanho de partículas na sedimentação da suspensão e na eficiência de atomização [40]. A distribuição não homogênea do analito no material sólido e os erros associados a pesagem e operação de transferência na amostragem direta de sólidos são minimizados na amostragem em suspensão. Uma maneira conveniente de se contornar o problema da homogeneidade é preparar uma suspensão de amostra sólida finamente dividida em meio líquido. A moagem e o peneiramento do material devem ser realizados com extremo cuidado, por causa do fato de que nestas etapas podem ocorrer problemas de contaminação da amostra [41].

A suspensão deve ser estabilizada e/ou homogeneizada imediatamente antes do início das análises de modo a garantir a representatividade da amostra, sendo este, provavelmente, o fator mais crítico na amostragem em suspensão. Agentes estabilizantes, tais como o Triton[®] X-100 [33,42], o glicerol [33,42-44] e outros são comumente usados. A necessidade de empregar os agentes estabilizantes decorre da taxa de sedimentação do material suspenso. Em soluções aquosas, o material sólido sofre uma rápida sedimentação, provavelmente devida a sua natureza hidrofóbica. A taxa de sedimentação depende da viscosidade do meio diluente, do raio das partículas da amostra e das densidades do meio diluente e do material sólido [45]. Majidi e Holcombe [46] salientaram que o intervalo de tempo entre a mistura completa da suspensão e a remoção de uma alíquota para análise pode ser aumentado no caso de se empregar um

meio altamente viscoso, com densidade similar àquela das partículas. Para a homogeneização da amostra, diversos dispositivos vem sendo empregados, tais como os agitadores magnéticos [47,48], mistura por efeito Vortex [49], agitação ultrassônica [50,51,52], borbulhamento de gás [53] ou agitação manual [54,55]. A agitação ultrassônica quando comparada com a agitação magnética e mistura pelo efeito Vórtex, apresenta uma vantagem quando a suspensão é preparada em meio ácido, pois a ação do ultra-som pode aumentar a eficiência de extração do analito de interesse para a fase líquida, melhorando a precisão para as amostras menos homogêneas.

Bendicho e Loos-Vollebregt [56] reportaram um procedimento em que foi alcançada uma efetiva homogeneização da suspensão pela passagem de um fluxo de Ar através de um tubo capilar estreito introduzido dentro da suspensão. Este sistema permite a preparação da amostra diretamente nos copos amostradores, é de fácil manuseio e não requer o uso de agentes estabilizantes ou acessórios especiais para agitação. A homogeneização requer um tempo de borbulhamento de 30s. Entretanto, a efetividade da mistura depende do tamanho de partícula e características da amostra sólida. O tamanho de partícula do material sólido utilizado para preparar uma suspensão pode influenciar a estabilização, sedimentação e eficiência de atomização da suspensão, que, por sua vez, influencia a precisão e a exatidão das medidas. É evidente que partículas menores facilitam a preparação da suspensão da amostra e melhoram a recuperação quantitativa do analito. Erros associados a partículas maiores (diâmetro $\geq 100 \mu\text{m}$) surgem da dificuldade de manter uma distribuição homogênea das partículas maiores em suspensão e da diminuição da eficiência de pipetagem. Por isso, a moagem da amostra original é usualmente requerida para se minimizar os erros, sendo que o intervalo de tamanho de partícula ótimo depende da composição da amostra [37,57]

Holcombe e Majidi [46] caracterizaram os erros associados à amostragem em suspensão, e reportaram que estes podem surgir das incertezas no volume de amostra, no número de partículas presentes no volume de amostra e na variação da massa das partículas individuais. Eles concluíram que estes erros podem ser minimizados, trabalhando-se com partículas pequenas, suspensões mais concentradas e distribuição estreita do tamanho de partícula.

Nas suspensões, a solubilização do analito depende da matriz da amostra e do próprio analito, e também de outros parâmetros como de que forma o analito está ligado a matriz, o tamanho de partícula, a natureza e a concentração do diluente, a eficiência de homogeneização e o tempo de contato da amostra com o diluente. Uma extração parcial do analito a partir das partículas sólidas freqüentemente melhora a precisão, sendo que a eficiência de extração pode ser aumentada pelo uso de meio ácido. O meio ácido mais comumente empregado para o preparo das suspensões é HNO_3 0,2 - 5,0% v/v para matrizes orgânicas e até 20% v/v para materiais geológicos. Entretanto, é comum encontrar na literatura várias misturas de ácidos (HNO_3+HCl ou $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$) para o preparo das suspensões [58]. No caso de matrizes ricas em matéria orgânica, a determinação de alguns elementos pode ser prejudicada. Logo, o preparo da suspensão requer uma digestão em presença de agentes oxidantes fortes, como a água régia. Nos sedimentos, é comum encontrar altas percentagens de sílica ou silicatos e neste caso, o uso do HF na suspensão é indicado para reduzir e/ou eliminar estes silicatos [37,57].

A análise de amostras de sedimento na forma de suspensões foi relatada em diversos trabalhos, tanto por F AAS [59-64], quanto por ET AAS [51,65-68] e por ETV-ICP-MS [69-71].

1.5. Padrão interno

A adição de padrão interno não pode ser considerada um método de calibração, mas, um complemento da calibração externa com soluções aquosas. Tem sido observado que componentes da matriz podem modificar as condições do plasma, e, portanto, podem causar supressão ou aumento dos sinais dos analitos. Usando um padrão interno, pode ser feita uma correção aceitável, permitindo, assim, o uso de padrões aquosos [72]. Nesse método, uma concentração conhecida e igual de um elemento referência, diferente do analito, é adicionada às amostras, padrões e brancos.

Este método permite a correção de flutuações do sinal, devida a parâmetros instrumentais, entre as medidas das soluções, além de minimizar variações sistemáticas do sinal em amostras e soluções de calibração provocadas por efeitos de matriz. O sinal do analito é dividido pelo sinal do padrão interno e esta razão é usada, subsequentemente, como sinal analítico. A escolha do padrão interno é definida pelos seguintes requisitos: i) o elemento não deve estar presente na amostra; ii) deve ter massa próxima a do analito; iii) deve ter energia de ionização próxima a do elemento a ser determinado e iv) não deve sofrer ou causar interferências espectrais [73]. Obviamente, não existe um padrão interno ideal, mas seu uso pode auxiliar na resolução de alguns problemas como tem sido demonstrado em algumas publicações [74-76].

Em ICP-MS, costuma-se usar ródio ou índio como padrão interno, pois estes elementos estão posicionados na região central do espectro de massas, possuem apenas um isótopo dominante ($^{103}\text{Rh} = 100\%$; $^{115}\text{In} = 95,7\%$) e são quase 100% ionizados [3]. Vários outros elementos, como ^{45}Sc , ^{89}Y e ^{209}Bi , ou mesmo soluções multielementares de padrões internos podem ser empregadas em ICP-MS, afim de abranger a faixa do espectro de massas que contém o analito [77]. Por este método, minimiza-se não só

efeitos de matriz, mas também flutuações de sinal. A principal vantagem deste método é proporcionar uma melhora na exatidão e precisão das análises [3].

1.6. Terras Raras (ETRs)

O grupo de 14 elementos (do La ao Lu) na sexta linha da tabela periódica é conhecido como terras raras (ETRs) ou lantanídeos. Suas características físicas e químicas são tão similares que por muitos anos foi difícil separar estes elementos um dos outros e quantificá-los. Diversos métodos foram desenvolvidos para realizar a separação e a determinação precisa de todas as ETRs mesmo quando estes estão presentes em níveis traço [78]. Neste trabalho, além dos lantanídeos, determinações também foram feitas nos actinídeos Th e U e no elemento Y, que possui características semelhantes aos lantanídeos apesar de não pertencerem ao mesmo período da tabela periódica. Como fonte de pesquisa sobre os elementos terras raras um abrangente artigo de revisão foi escrito por Martins e Isolani em 2005 onde as principais aplicações industriais e biológicas dos ETRs são apresentadas [79].

Uma das maiores aplicações das terras raras até os anos 80 era em catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos [80]. Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, as terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas) [81, 82-85].

Na indústria de vidro as terras raras são também muito utilizadas, e o cério é um dos elementos mais empregados. Como todos os vidros, com exceção daqueles de alta

qualidade óptica, contém ferro e este absorve luz dando uma coloração verde intensa ao vidro, então, adiciona-se óxido de cério com a finalidade de oxidar Fe(II) a Fe(III); assim, o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Para neutralizar este tom resultante utiliza-se um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd a coloração azul-violeta e Pr a cor verde [86-88].

Em vidros de alta qualidade óptica, adiciona-se óxido de lantânio de alta pureza. Vidros deste tipo são usados na fabricação de lentes de precisão. Devido ao seu elevado índice de refração, as lentes feitas com este material possuem espessura menor que lentes equivalentes feitas com vidro óptico comum. Os vidros contendo neodímio e praseodímio, de alta pureza, têm aplicação como filtros especiais para calibração de instrumentos ópticos, pois esses íons possuem bandas de absorção estreitas. A mistura de óxido de neodímio e praseodímio é usada na fabricação de óculos de proteção para uso em trabalhos de fusão e soldagem, devido à capacidade destes elementos absorverem a luz amarela do sódio. Óxido de neodímio é incorporado em vidro para telas de TV, com a finalidade de usar sua propriedade de absorver luz perto de 580 nm, no pico de sensibilidade do olho humano, para bloquear a luz amarela incômoda do ambiente, que incide de frente no tubo da TV refletindo de volta [89].

Uma das aplicações das terras raras que vem crescendo bastante nos últimos anos é na produção de ímãs permanentes. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo o último destes o ímã permanente com maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores,

geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, etc [90, 91].

Uma outra aplicação das terras raras de grande importância nos dias atuais é na fabricação de lasers. Os materiais a serem utilizados como laser, para a obtenção de alta potência, devem possuir linhas de emissão (luminescência) estreitas, bandas de absorção intensas e tempos de decaimento do estado metaestável longos para armazenamento de energia. Algumas matrizes sólidas apresentam estas características quando são incorporadas pequenas quantidades de impurezas. As terras raras apresentam naturalmente estas características pois possuem transições intra configuracionais proibidas por dipolo elétrico e, portanto, com tempos de decaimentos longos, além de os elétrons estarem relativamente blindados com relação ao campo cristalino sendo, então, pouco sensíveis ao hospedeiro [92-98].

Em sistemas biológicos os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas [99-112]. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas [100, 110].

Nos sistemas biológicos os íons lantanídeos, todavia, interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, bem como outros íons, tais como Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III), fornecendo informações sobre esses materiais e os processos químicos ocorridos com biomoléculas que contém estes elementos [99, 100, 110].

Embora ETRs estejam presentes em baixas concentrações em muitos minerais (são conhecidos cerca de 190 minerais que contém quantidades significativas ou

essenciais de ETRs), e três minerais são conhecidos como sendo fontes primárias de ETRs, são eles a *bastnaezite* (bastnaezita), *monazite* (monazita) e *xenotime* (xenotima), etc. Aplicações industriais frequentemente requerem a produção de compostos ultrapuros de ETRs (com pureza acima de 99,999 %) provenientes de minérios contendo minerais ricos em ETRs. O controle de qualidade é um fator importante em todos os estágios de manufaturamento de produtos de ETRs, portanto exatidão e precisão são parâmetros importantes na análise destes elementos em uma dada faixa de concentração, onde é vital assegurar a pureza do produto obtido [78].

Em geral, determinações espectrométricas das ETRs em matrizes geológicas apresentam grandes dificuldades pelo fato destes elementos estarem presentes em baixas concentrações em muitas amostras em relação aos limites de detecção instrumentais utilizados e a alta concentração de elementos concomitantes presentes na amostra incluindo elementos majoritários e minoritários e elementos traço, que podem resultar em altos níveis de interferências espectrais na determinação do analito. Para contornar algumas destas limitações, extensos procedimentos de pré-tratamento da amostra têm sido utilizados para separar e pré-concentrar ETRs antes da análise. Métodos como precipitação, extração por solvente, extração por resina e separação da matriz da amostra por troca iônica têm sido usados com sucesso na determinação dos ETRs [78].

A preparação e a dissolução completa da amostra pode ser o maior problema para a análise de ETRs em amostras geológicas. A maioria dos procedimentos emprega o ácido fluorídrico (para decomposição de silicatos refratários) e uma mistura de ácidos oxidantes como nítrico e perclórico (abertura por digestão ácida). A dissolução completa de amostras de rochas é difícil devido à presença de minerais resistentes como granadas, espinélios e zircão. Então a escolha do método de decomposição depende da composição mineralógica da rocha. Fusões alcalinas com metaborato de lítio têm sido

usadas como método para promover a completa dissolução destes minerais refratários. Entretanto, em algumas amostras os níveis de concentração dos ETRs são tão baixos que não permitem uma dissolução/diluição da amostra para realizar suas determinações. Para estas amostras métodos de separação/concentração, análise direta de sólidos (LA-ICP-MS) e de suspensões (ETV-ICP-MS) foram propostos como alternativas aos métodos supracitados [78].

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) possui várias qualidades que fazem com que esta técnica seja bastante apropriada para a análise de ETRs em amostras ambientais, entre elas: o limite de detecção extremamente baixo (tipicamente ng L^{-1}), a alta resolução e precisão, o curto tempo de medida, a capacidade de determinações multielementares quase simultâneas e de razão isotópica [113].

Em determinações das ETRs por outras técnicas, como espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, fluorescência de Raio-X, eliminação de interferências espectrais necessitam de separação deste grupo de elementos da matriz. Em comparação, para ICP-MS, os elementos terras raras apresentam um espectro de massa em uma região com mínimas interferências e alta sensibilidade [113].

Arslan e Paulson [114] determinaram ETRs em carbonatos biogênicos usando um protocolo de extração em fase sólida através da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). A temperatura de vaporização foi de $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e paládio foi usado como carreador. Temperaturas menores que $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultaram em vários problemas de memória devido à incompleta vaporização destes elementos. Limites de detecção obtidos foram menores que $0,09\text{ pg}$.

Shinotsuka e Ebihara [115] usando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado determinaram quantidades traço de tório e urânio em meteoritos. Os resultados obtidos foram comparados com análises radioquímicas por ativação neutrônica (RNAA). Para ambas as técnicas baixos limites de detecção (menores que $2,4 \text{ ng g}^{-1}$ e $36,0 \text{ ng g}^{-1}$ para ICP-MS e RNAA respectivamente) e boa precisão foram alcançados. Sérios efeitos de matriz (efeito espaço-carga) foram causados por alta concentração de ferro, que foram eliminadas por aplicação de um padrão interno para alguns elementos ou uma simples diluição para outros.

Alvarado *et al.* compararam duas formas de solubilização de amostras de tecidos de plantas para a determinação da concentração de cério, samário, európio, térbio, urânio e tório: dissolução por microondas usando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em vasos reacionais fechados e um método convencional. Os resultados obtidos por ICP-MS apresentaram limites de detecção em partes-por-trilhão (ng L^{-1}) [113].

Pedreira *et al.* utilizaram um espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado (ICP-SFMS) acoplado a um cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC) para determinar ETRs em óxidos de neodímio de alta pureza. A separação das ETRs com HPLC ajudou a evitar resultados analíticos errôneos devidos à interferências espectrais. Dezesesseis elementos (escândio, ítrio e 14 lantanídeos) foram determinados seletivamente com um sistema HPLC/ICP-SFMS. Os limites de detecção situaram-se entre $0,5\text{-}10 \text{ ng L}^{-1}$, e boa precisão e exatidão foram obtidas [116].

Kamber e colaboradores analisaram ETRs em amostras de rochas dissolvendo-se 100 mg de amostra que foram digeridos com HF-HNO₃. A mistura resultante foi aquecida e levada à secar e o resíduo foi redissolvido em HNO₃. Entre os métodos pesquisados este foi o que apresentou a melhor relação rapidez/eficiência [117]. Entretanto, Yu *et al.* [118] avaliaram vários métodos de decomposição e concluíram que

a fusão com Na_2O_2 é o melhor para rápida determinação de ETRS em diferentes matérias geológicas. Contudo, para análise de amostras com baixa abundância de ETRs, existe a possibilidade de contaminação pelo Na_2O_2 [118].

Usando o ETV-ICP-MS, a análise de terras raras em amostras geológicas foi relatada em diversos trabalhos [119-123].

2. PROPOSTA DE TRABALHO

O objetivo desse trabalho é propor métodos de determinação de elementos terras raras a nível de traços em amostras de rochas, solos e sedimentos empregando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) usando três técnicas de introdução de amostras no plasma, as nebulizações pneumática e ultrassônica e a vaporização eletrotérmica.

Com os métodos propostos fazer determinações dos ETRs em amostras de rochas provenientes da região centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil e tentar caracterizá-las em função das concentrações encontradas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Todos os experimentos foram realizados em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado ELAN 6000 (Perkin Elmer Sciex, Thornhill, Toronto, Canadá) com introdução da amostra por: nebulização pneumática empregando um nebulizador pneumático do tipo *cross flow* com câmara Scott de nebulização, nebulização ultrassônica através de um nebulizador ultrassônico de fluxo contínuo CETAC U-5000AT⁺ (CETAC Technologies INC., Omaha, USA) acoplado ao plasma através de um tubo de politetrafluoretileno (PTFE), e por vaporização eletrotérmica através de um vaporizador eletrotérmico HGA 600 MS (Perkin Elmer) assistido por um amostrador automático AS-60. Os vapores gerados no vaporizador eletrotérmico foram transportados para o plasma através de um tubo de PTFE de 1 m de comprimento e 6 mm de d.i.. Foram usados no vaporizador tubos de grafite recobertos piroliticamente (Perkin Elmer, N° B050 8371), e para as pesagens das amostras foi utilizada uma balança analítica (METTLER, TOLEDO, AG204). Um moinho de bolas 8000 M Spex CertPrep (Spex, Metuchen, NJ, USA), equipado com frascos e bolas de carbeto de tungstênio foi usado para a moagem das amostras para o preparo das suspensões. Um sistema de digestão de amostras assistido por microondas MLS-1200 MEGA (Milestone, Sorisole, Itália) foi empregado para a decomposição da amostra. Ultrassom (banho) modelo T7 (Thorton, SP, Brasil) foi empregado para ultrassonificação das amostras e do branco. Tubos de politetrafluoretileno (PTFE) de 50 e 15 mL (SARSTEDT) foram empregados nos preparos das suspensões e dos padrões aquosos. O gás argônio utilizado foi fornecido pela White Martins, Brasil, com pureza mínima de 99,996 %. As condições de operação do plasma e os parâmetros de aquisição dos dados

são representados na Tabela 1. Todos os experimentos foram efetuados no laboratório de absorção atômica e ICP-MS do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Tabela 1: Parâmetros instrumentais do ICP-MS.

Potência de radiofrequência (W)	Nebulização Pneumática	1100
	Nebulização Ultra-sônica	1100
	Vaporização Eletrotérmica	1000
Cones da interface – amostrador e skimmer		Pt
Medida do sinal	Nebulização Pneumática	<i>Peak Hopping</i>
	Nebulização Ultrassônica	<i>Peak Hopping</i>
	Vaporização Eletrotérmica	<i>Peak Area</i>
Tempo de Aquisição		50 ms
Tempo Morto		35 ns
Vazão do gás nebulizador (L min ⁻¹)	Nebulização Pneumática	1,05
	Nebulização Ultrassônica	1,10
	Vaporização Eletrotérmica	1,10
Leituras por replicatas		3
Lente iônica modo <i>auto lens</i>		On
Voltagem da lente (V)		8,5
Voltagem do detector (V)	Pulso:	1000
	Analógico:	-1950

3.2. Reagentes e soluções

No preparo de todas as soluções foram utilizados reagentes de grau analítico. Água deionizada foi obtida em um sistema de purificação Milli-Q Plus (Millipore, Bedford, MA, USA) resultando em uma água com 18 MΩ cm. Ácido nítrico 65 % v/v (Carlo Erba, Milan, Itália) e ácido clorídrico 37 % v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram bidestilados em um sistema de quartzo abaixo dos seus pontos de ebulição (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha). Ácido fluorídrico foi bidestilado em um tubo de PTFE abaixo do seu ponto de ebulição (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha). Peróxido de hidrogênio 30 % v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi empregado como agente oxidante no preparo das amostras. Ácido bórico sólido (Fluka, Switzerland) foi empregado para a eliminação do excesso de HF. Solução estoque multielementar (Spex, Metuchen, NJ, USA) contendo Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb e solução estoque monoelementar contendo U (Spex, Metuchen, NJ, USA), ambas de 10 mg L⁻¹, foram utilizadas no preparo das soluções de calibração. Solução de cloreto de sódio de 2,5 g L⁻¹ foi preparada a partir do sal sólido (Merck, Darmstadt, Alemanha) para estudo como carreador físico no transporte das amostras do vaporizador eletrotérmico para o plasma. Solução estoque monoelementar contendo 10 mg L⁻¹ de Rh (Spex, Metuchen, NJ, USA) foi utilizada para estudos com padrão interno. Solução *Daily Performance* contendo cério foi usada para avaliação da razão CeO⁺/Ce⁺.

3.3. Amostras

Neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais de referência: LKSD-2 *Lake Sediment* e STSD-2 *Stream Sediment*, ambos procedentes do *Canadian Certified Reference Materials Project* (CCRMP, Ottawa, Canadá), SOIL-7 *soil sample* e WGB-1

rock sample, ambos procedentes do Organismo Internacional de Energia Atômica (IAEA, Viena, Áustria).

A amostra de sedimento LKSD-2 é uma mistura de lotes dos Rios *Lake* e *Brady* em Ontário, Canadá, a amostra STSD-2 é um sedimento pertencente ao Riacho *Hirok* também em Ontário, Canadá e a SOIL-7 é um solo (camada superficial a uma profundidade de 10 cm) coletado perto de *Ebensee* na Alta Áustria a uma altitude de 1100 metros acima do nível do mar. O material foi passado em peneira de 1 cm, e então aquecido a 450 ° C por 24 horas para destruição da matéria orgânica. Após a incineração, a amostra foi triturada e moída apresentando partículas menores que 71 µm. A amostra de rocha WGB-1 consiste de feldspato, plagioclásio, piroxênio, clorita e calcita do Complexo *Wellgreen*, território *Yukon*, Canadá.

Vinte e uma amostras de materiais mineralógicos de diferentes localidades da região centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil (Tabela 2), foram analisadas seguindo a preparação e métodos propostos para os materiais certificados. Esta região de coleta foi escolhida devido ao grande complexo rochoso e diversificado do ponto de vista mineralógico do grupo Bambuí-MG, mais especificamente da Serra da Saudade-MG [124] e do Conglomerado Samburá, na região de Piumhi e Formiga (Figura 5) [125].

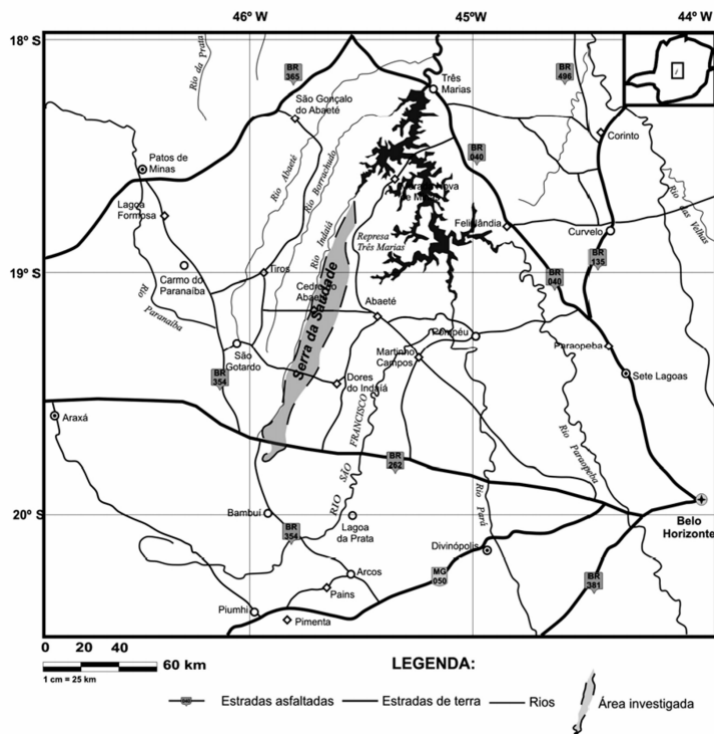


Figura 5: Mapa de localização da Serra da Saudade em Minas Gerais, com as principais vias de acesso. Adaptada de Britto *et al.* [130].

Tabela 2: Amostras de materiais mineralógicos de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil.

Amostra	Nome	Mineralogia geral	Procedência	Coordenadas Geográficas
1	Micaxisto	Micas, quartzo, acessórios	Luanda, Formiga- MG	20°23'27.64''S 45°26'27.29''O
2	Ultramafito	Olivina, piroxênios, acessórios	Bairro Maringá, Formiga- MG	20°26'24.08''S 45°27'03.02''O
3	Anfibolito	Horblenda, quartzo, feldspato, acessórios	Cachoeira do Areão, Formiga- MG	20°24'08.04''S 45°25'00.09''O
4	Migmatito	Horblenda, quartzo, feldspato, acessórios	Cachoeira do Areão, Formiga- MG	20°24'08.04''S 45°25'00.09''O
5	Diabásio	Plagioclásios cálcicos, piroxênios e acessórios	ASADEF, Formiga- MG	20°28'32.09''S 45°26'11.09''O
6	Gnaisse	Feldspatos, micas, máficos, quartzo e acessórios	Acesso Lavras- BR354, Lavras- MG	21°11'49.30''S 45°05'41.30''O

7	Quartzo com caneluras	SiO ₂	Cunhas, Formiga- MG	20°36'03.53''S 45°33'06.06''O
8	Charnockito	Feldspatos, quartzo, mica, hyperstênio e acessórios	Candeias- MG	20°46'04.77''S 45°15'56.66''O
9	Ritmito Clauconítico (grupo Bambuí- Formação Serra da Saudade)	Argila, glauconita (verde), silte	BR 354/BR 262, Córrego D' Anta- MG	19°44'40.40''S 46°02'21.27''O
10	Concreção Ferruginosa	Óxi-hidróxidos de ferro e alumínio	Cunhas, Formiga- MG	20°35'23.08''S 45°32'58.86''O
11	Metadiabásio blastoporfirítico	Plagioclásios cálcicos damouritizados, piroxênios uralitizados, magnetita	Mina Santa, Formiga- MG	20°28'14.92''S 45°25'53.78''
12	Crosta Ferruginosa	Goethita, hematita	Morro das Balas, Formiga- MG	20°23'40.18''S 45°26'51.75''O
13	Concreção Calcária	Calcita e impurezas	Pains- MG	20°21'43.54''S 45°40'13.37''O
14	Barita	BaSO ₄	Córrego do Barro, Formiga- MG	20°21'26.40''S 45°21'20.19''O
15	Argilito formação Serra de Santa Helena, MG	Pelitos	Morro das Balas, Formiga- MG	20°24'42.53''S 45°27'30.29''O
16	Limonita	Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O	Luanda, Formiga- MG	20°22'27.50''S 45°25'17.11''O
17	Calcário (grupo Bambuí- formação Sete Lagoas)	Calcita, dolomita, impurezas	Pains- MG	20°21'43.54''S 45°40'13.37''O
18	Feldspato	(K, Na, Ca) AlSi ₃ O ₈	Lagoa do Fundão, Formiga- MG	20°29'52.66''S 45°25'42.75''O
19	Conglomerado samburá	Clastos diversos e agente cimentante	MG 050, Piunhi- MG	20°24'56.72''S 45°53'47.42''O
20	FFB- Formação ferrífera bandada	Magnetita, martita, hematita, quartzo, silicatos	Serrinha, Formiga- MG	20°32'38.43''S 45°21'52.30''O
21	Tapiocanga (conglomerado pisolítico)	Esferólitos de óxi-hidróxidos de ferro e alumínio e agente cimentante	BR 354/BR 262, Córrego D' Anta- MG	19°44'40.40''S 46°02'21.27''O

3.4. Preparo das amostras

O principal problema relacionado à análise de amostras geológicas (sedimentos, solos e rochas) é atribuído ao preparo da amostra, devido às características refratárias da matriz, composta basicamente, na maioria dos casos, por silicatos. Procedimentos de preparo da amostra neste caso consomem tempo e empregam condições drásticas [126]. Neste trabalho dois procedimentos foram empregados para o preparo das amostras geológicas de rochas, sedimentos e solo: digestão ácida assistida por radiação microondas empregando frascos fechados sob altas temperatura e pressão e preparo de suspensões. Digeridos ácidos totalmente límpidos foram introduzidas no ICP pelas nebulizações pneumática e ultrassônica e as suspensões por vaporização eletrotérmica.

3.4.1. Preparo das amostras para determinação de ETRs em amostras geológicas por PN-ICP-MS e USN-ICP-MS.

As amostras foram digeridas em um forno de microondas com cavidade, usando dois procedimentos como descrito a seguir. Os brancos foram preparados seguindo os mesmos procedimentos aplicados para as amostras.

Os dois procedimentos de digestão das amostras implementados, visaram seguir ou adaptar métodos já descritos pelo fabricante do digestor para decomposição de amostras de rochas e propor uma alternativa para eliminar HF e diminuir o tempo de digestão.

Procedimento 1: Decomposição de 100,0 mg de amostra com 4,0 mL de ácido nítrico 65% v/v, 2,0 mL de ácido fluorídrico 40% m/v e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v. Na decomposição empregou-se o programa de aquecimento descrito na Tabela 2. A solução obtida foi diluída para 50,0 mL e uma adicional diluição de 10 vezes foi

feita. Após resfriamento, a mistura resultante nos frascos de decomposição foi transferida quantitativamente para tubos de PTFE de 50,0 mL e uma adicional diluição de 10 vezes foi feita. Neste procedimento, não foi feita a eliminação do HF em chapa aquecedora sendo sua concentração final nas soluções das amostras de 0,16 % v/v. Este procedimento é descrito pelo fabricante do digestor para digestão de amostras de sedimentos, solos e rochas.

Deve-se enfatizar a necessidade do ácido fluorídrico para a dissolução de materiais que contêm silicatos (Reação 1) [127]:

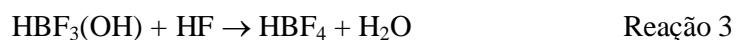


O ácido fluorossilícico pode ser removido na forma de SiF_4 gasoso, promovendo sua dissolução a quente em sistema aberto com ácido sulfúrico, nítrico ou perclórico (Reação 2):



Procedimento 2: As amostras foram preparadas pesando-se uma massa de aproximadamente 100,0 mg da amostra que foram misturados com 4,0 mL de ácido nítrico 65% v/v, 2,0 mL de ácido fluorídrico 40% m/v e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v em vasos de Teflon pressurizados. Os vasos foram fechados e introduzidos no sistema de digestão de amostra assistido por radiação microondas e o programa de aquecimento apresentado na Tabela 3 foi executado. A mistura resultante contendo pequena quantidade de resíduo sólido suspenso foi transferida para copos de PTFE, e então, foram adicionados 1 g de ácido bórico na amostra e no branco para remoção ou mascaramento do íon fluoreto (Reação 3) e assim ressolubilização de

fluorocomplexos através do deslocamento do equilíbrio de solubilidade dos fluoretos insolúveis dos ETRs. Vale lembrar que, com a eliminação do excesso do HF ocorre também a proteção da tocha de quartzo.



Após a adição do ácido bórico, as soluções foram aquecidas a 80 °C por cerca de uma hora para promover a remoção efetiva do excesso de ácido fluorídrico presente. As soluções obtidas foram diluídas para um volume final de 50,0 mL, e uma alíquota de 5,0 mL da amostra e do branco foram novamente diluídos para um volume final de 50,0 mL com a solução final acidificada a 2 % v/v com HNO₃.

Tabela 3: Programa do forno de microondas empregado para a digestão das amostras.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)
1	6	250
2	6	400
3	6	650
4	6	250

Ródio foi adicionado em todas as soluções com uma concentração final de 10 µg L⁻¹ para estudos como padrão interno.

3.4.2. Preparo das suspensões para determinação de ETRs em amostras geológicas por ETV-ICP-MS.

Para a determinação de ETRs nas amostras LKSD-2, STSD-2 e SOIL-7 sob a forma de suspensão, foram estudados três procedimentos para preparo das amostras em diferentes meios ácidos. Antes do início dos estudos para obtenção das melhores condições no preparo das suspensões, primeiramente foi feita a moagem de todas as amostras reais em um moinho de bolas por 20 min e em seguida todos os materiais certificados e as amostras reais foram peneirados através de peneiras de poliéster com malha de 50 μm . Dessa forma, partículas com tamanho $\leq 50 \mu\text{m}$ foram obtidas. Este tamanho de partícula foi usado com base em trabalhos anteriores para preparo de suspensões em diversas amostras [50, 69, 128, 129].

Procedimento 1: As amostras foram preparadas pesando-se uma alíquota de aproximadamente 50,0 mg da amostra que foram misturados com 0,80 mL de ácido nítrico 65% v/v e 0,40 mL de peróxido de hidrogênio em frascos de PTFE. A mistura foi submetida a um banho ultrassônico por 36 min e assim diluída para 14,0 mL.

Procedimento 2: 50,0 mg de amostra com 0,80 mL de ácido nítrico 65% v/v, 0,40 mL de ácido clorídrico 40% m/v e 0,40 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v em frascos PTFE. A mistura foi submetida a um banho ultrassônico por 36 min e assim diluída para 14,0 mL.

Procedimento 3: 50 mg de amostra com 0,8 mL de ácido nítrico 65% m/v, 0,4 mL de ácido fluorídrico 40% m/v e 0,4 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v em

frascos PTFE. A mistura foi submetida a um banho ultrassônico por 36 min e assim diluída para 14 mL.

A intenção em estudar estes três procedimentos foi de observar a importância dos diferentes meios ácidos no preparo das suspensões e principalmente estudar a influência do HF na extração de ETRs em amostras com alto teor de silicatos.

Para melhor visualização dos procedimentos usados no preparo das amostras são apresentados nas Figuras 6 e 7 dois fluxogramas descrevendo a dissolução total das amostras (Figura 6) e o preparo da suspensão (Figura 7).

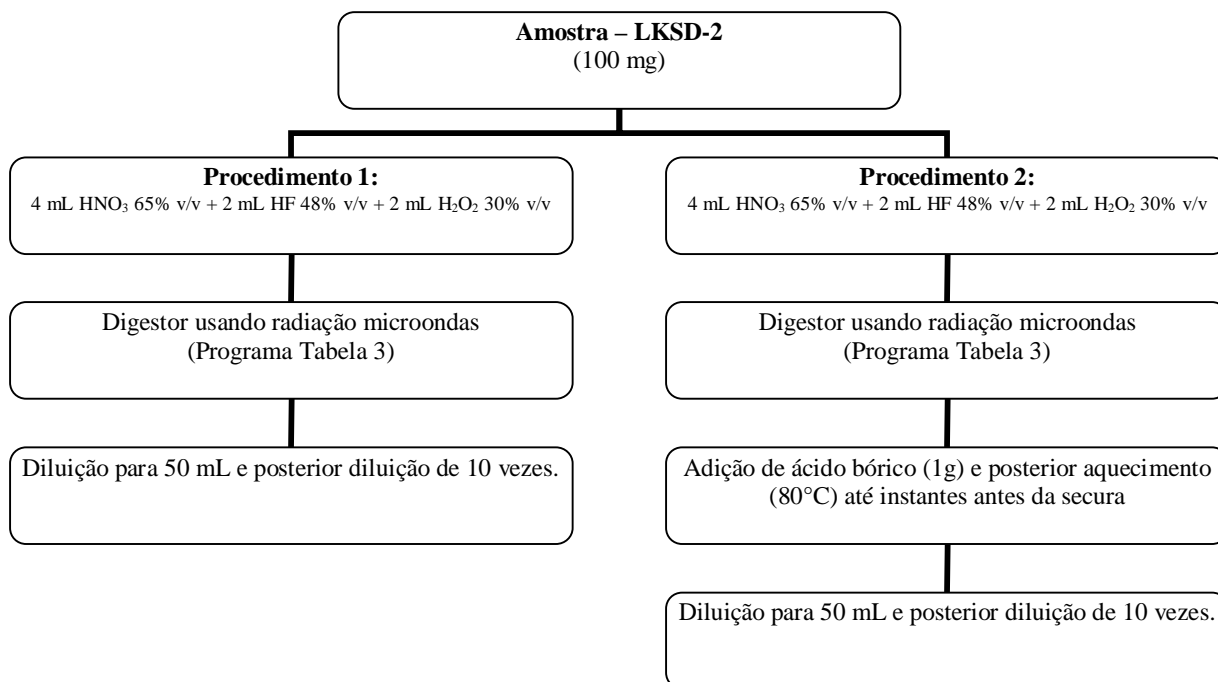


Figura 6: Fluxograma dos procedimentos estudados para decomposição da amostra LKSD-2.

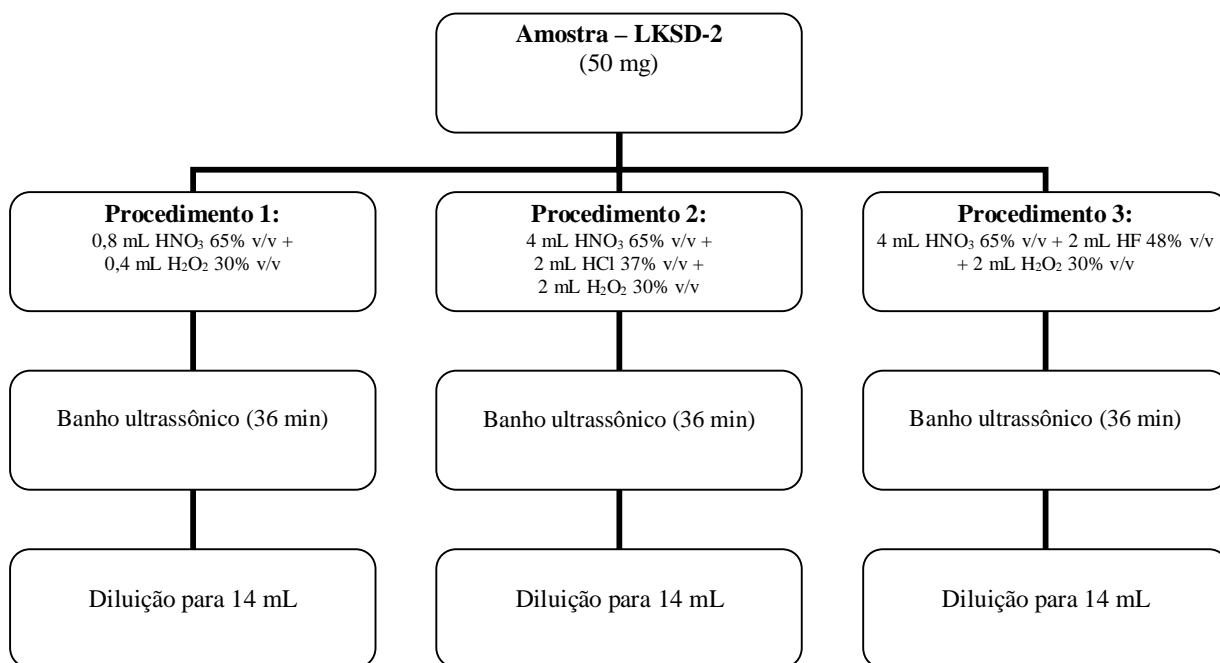


Figura 7: Fluxograma dos procedimentos estudados para preparo das suspensões da amostra LKSD-2.

Nos estudos sobre a melhor forma de preparo das amostras foi usado a amostra LKSD-2 devido a grande disponibilidade dessa amostra em relação aos outros materiais certificados presentes no laboratório.

3.5. Avaliação das condições instrumentais.

Para avaliação das condições instrumentais, foram feitas leituras da solução *Daily Performance* antes de começar os estudos nos nebulizadores pneumático, ultrassônico e no vaporizador eletrotérmico, sendo que os valores de contagens obtidos e a razão CeO^+/Ce^+ situaram-se dentro da faixa especificada pelo fabricante. Para os três métodos de introdução da amostra no ICP-MS aqui estudados (nebulização pneumática, ultrassônica e vaporização eletrotérmica) primeiramente, foi avaliado o branco da curva e então as soluções aquosas de calibração, sendo o mesmo procedimento realizado as

amostras, lendo-se primeiramente o branco da amostra e assim a amostra. Para a introdução de amostra no ICP-MS por nebulizações pneumática e ultrassônica, foram estudados o comportamento de 17 elementos (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y e Yb), sendo todos considerados como ETRs, com exceção do Th, U e Y. Entretanto, para simplificar a forma de dirigir-se a todo esse grupo (incluindo Th, U e Y), todos os 17 elementos serão definidos deste ponto em diante como sendo ETRs. Em todas as amostras foi acrescentado Rh com concentração $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ para uso como padrão interno nas determinações por PN e USN-ICP-MS. Para a introdução da amostra no ICP-MS por vaporização eletrotérmica foram estudados o comportamento de cinco elementos (Dy, Sm, Eu, Tm e Yb), todos eles ETRs.

Para os dois nebulizadores, PN e USN, foram avaliados os seguintes parâmetros: vazão do gás nebulizador e potência de radiofrequência. Para o vaporizador eletrotérmico (ETV) foram estudados: a potência de radiofrequência, as temperaturas de pirólise e vaporização e carreador físico.

Para a validação dos métodos foi obtida a linearidade das curvas de calibração pelos coeficientes de correlação linear e calculados os limites de detecção e os desvios-padrão relativos das medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de ETRs nas amostras geológicas digeridas em microondas com introdução das amostras por nebulização pneumática (PN).

Quanto ao preparo das amostras, melhores resultados foram obtidos quando utilizado o procedimento desenvolvido (procedimento 2). O íon fluoreto é um eficaz ânion complexante, formando fluoretos estáveis e fluorcomplexos com vários elementos. Porém, a formação de cristais de fluoretos de íons metálicos prejudica a recuperação de alguns analitos. Para amostras com elevados teores de Ca(II), Mg(II) e terras raras, pode ocorrer a formação de sais insolúveis de fluoreto desses elementos após o resfriamento do digerido quando a digestão é realizada em meio de ácido fluorídrico [130] ou co-precipitação dos ETRs com CaF₂ e outros fluoretos [131]. Fraústo da Silva e Queimado [132] encontraram os seguintes valores de solubilidade dos fluoretos dos elementos terras raras (mol.L⁻¹) à 25 °C: 1,19 x 10⁻¹⁹ (LaF₃), 5,58 x 10⁻²⁰ (CeF₃), 1,09 x 10⁻¹⁹ (PrF₃), 2,36 x 10⁻¹⁵ (NdF₃), 1,01 x 10⁻¹⁸ (SmF₃), 5,98 x 10⁻¹⁸ (EuF₃), 1,58 x 10⁻¹⁷ (GdF₃), 1,85 x 10⁻¹⁷ (TbF₃), 4,67 x 10⁻¹⁷ (DyF₃), 1,33 x 10⁻¹⁶ (HoF₃), 2,96 x 10⁻¹⁶ (ErF₃), 1,50 x 10⁻¹⁶ (TmF₃), 9,62 x 10⁻¹⁶ (YbF₃), 8,42 x 10⁻¹⁶ (LuF₃). Dessa forma, a complexação dos íons fluoretos remanescentes com ácido bórico formando a espécie BF₄⁻ mostrou-se necessária (pois a concentração dos ETRs na solução superou o limite de solubilidade dos fluoretos desses elementos) e eficiente evitando a posterior formação de precipitados além de adequar a solução obtida com a instrumentação, evitando o ataque do HF à tocha de quartzo e a outros componentes do sistema de introdução de amostras e a interface.

A recuperação não-quantitativa dos analitos para o procedimento proposto pelo fabricante do digestor por microondas (procedimento 1) foi um indicativo da formação

dos precipitados de fluoretos dos ETRs, resultante da decomposição, os quais levaram à obtenção de resultados inexatos quando comparados aos teores certificados da amostra. Os resultados obtidos usando os procedimentos 1 e 2 descritos no capítulo 3 como forma de preparo das amostras para posterior introdução no ICP-MS através das nebulizações pneumática e ultrassônica são apresentados na Figura 8.

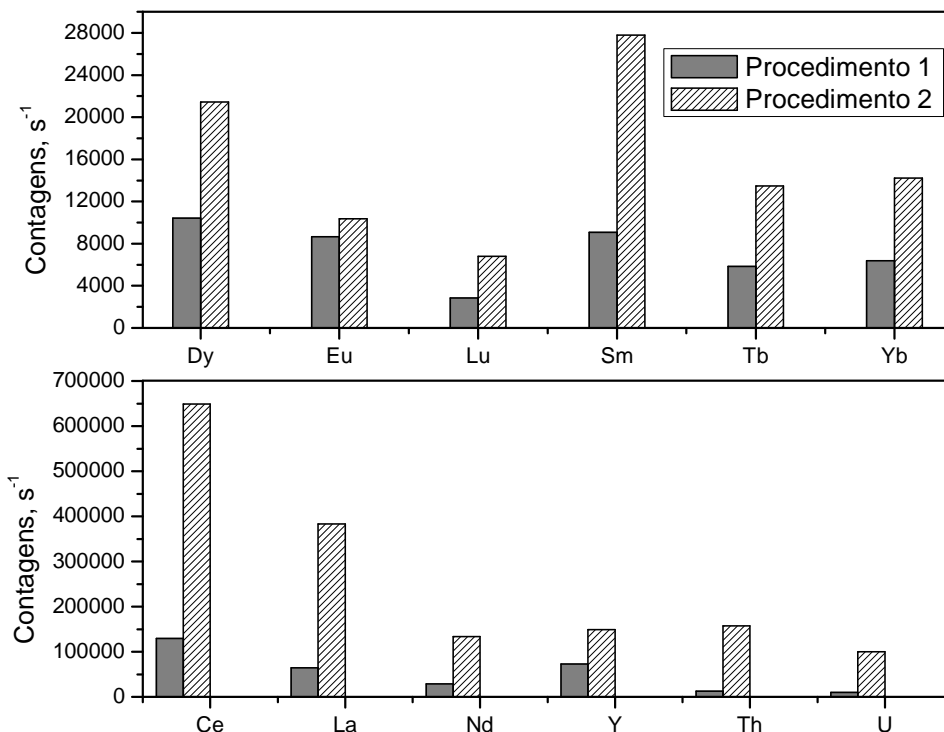


Figura 8: Contagens obtidas para os ETRs usando os dois procedimentos descritos no capítulo 3 para dissolução total das amostras.

Podemos observar pela Figura 8 que os valores de contagens obtidos para o procedimento 1 foram menores que para o procedimento 2, comprovando neste caso, a formação dos fluoretos insolúveis dos ETRs.

Para comprovar a exatidão do procedimento 2, foram analisadas quatro amostras certificadas de rochas, solos e sedimento de cujos valores conhecidos e recuperados

para os analitos avaliados são apresentados nas Tabelas 4 e 7 das páginas 45 e 58, respectivamente.

O procedimento proposto (procedimento 2) envolveu apenas um ciclo de digestão assistido por radiação microondas, evitando, assim, desgaste dos frascos reacionais e excessivo consumo de tempo para o preparo das amostras.

4.1.1. Vazão do gás nebulizador.

Para a determinação dos ETRs com introdução da amostra no plasma por nebulização pneumática, primeiramente foi otimizada a vazão do gás nebulizador entre 0,8 e 1,2 L.min⁻¹ com o objetivo de atingir máxima sensibilidade para os analitos estudados (a otimização da vazão do gás nebulizador na solução aquosa foi feita com maior quantidade de pontos no intervalo supracitado e assim uma otimização menos refinada foi feita para a amostra). A Figura 9 apresenta os resultados obtidos para a otimização do padrão aquoso contendo 10 µg L⁻¹ de cada analito e para a solução da amostra LKSD-2, com base nos seguintes isótopos monitorados: ¹⁴⁰Ce, ¹⁶⁴Dy, ¹⁶⁶Er, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁸Gd, ¹⁶⁵Ho, ¹³⁹La, ¹⁷⁵Lu, ¹⁴²Nd, ¹⁴¹Pr, ¹⁵²Sm, ¹⁵⁹Tb, ²³²Th, ¹⁶⁹Tm, ²³⁸U, ⁸⁹Y e ¹⁷⁴Yb. As contagens normalizadas foram obtidas dividindo-se os valores das contagens de cada analito em diferentes potências de radiofrequência pelo maior valor de contagens obtidas em cada caso, para cada analito.

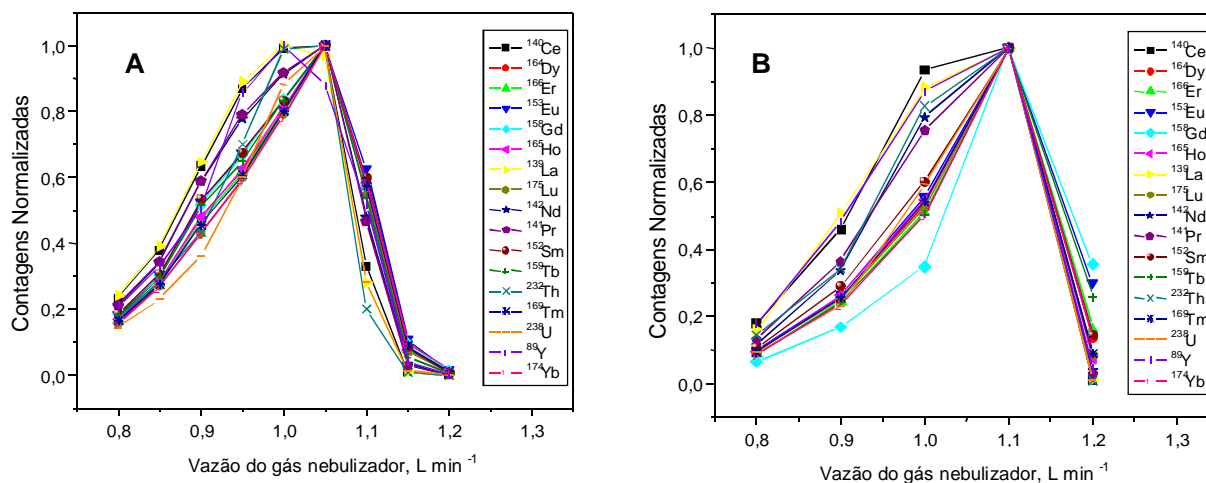


Figura 9: Vazão do gás nebulizador *versus* contagens normalizadas para (A) padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e para (B) amostra LKSD-2 utilizando potência da radiofrequência de 1000 W.

Conforme apresentado na Figura 9, as intensidades dos sinais aumentaram de forma semelhante para todos os isótopos medidos com a elevação da vazão do gás nebulizador até um valor ótimo de 1,05 e 1,10 L min^{-1} , para o padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e para a amostra LKSD-2, respectivamente. Após este valor, as intensidades dos sinais diminuíram de forma uniforme e significativa tanto para a amostra quanto para o padrão aquoso. O decréscimo na intensidade dos sinais dos isótopos medidos em vazões mais elevadas do gás nebulizador pode ser atribuído ao menor tempo de residência dos isótopos na zona de amostragem do plasma (efeito cinético de formação do aerossol). Além disso, vazões mais altas podem deslocar a zona de amostragem para regiões mais frias do plasma, que são mais sujeitas a interferências como, por exemplo, pela formação de óxidos dos analitos, alterando a razão m/z dos mesmos para 16 u.m.a acima de seu valor de m/z inicial (sem a formação do óxido),

diminuindo a intensidade de sinal sobre a m/z inicial. Essa diferença na condição ótima da vazão do gás nebulizador entre padrão aquoso e amostra se deve a interferência de matriz na amostra. Neste caso sugere-se que, elementos facilmente ionizáveis como metais alcalinos e alcalinos-terrosos presentes em concentrações relativamente altas na solução da amostra causam supressão do sinal dos analitos (ETRs) devido a uma possível redução na ionização dos mesmos pelo aumento da densidade eletrônica no plasma. Além disso, como a amostra é mais rica em concomitantes possui inclusive maior viscosidade do que a solução padrão e, conseqüentemente, maior vazão do gás nebulizador é necessária para maior eficiência de introdução da amostra no plasma. Por isso, a solução da amostra apresentou melhores resultados em vazão do gás nebulizador um pouco mais alta, deslocando a zona de amostragem para regiões mais frias do plasma. Entretanto, na vazão de $1,05 \text{ L min}^{-1}$ valores altos de contagem também foram obtidos.

Desta forma, uma vazão ótima do gás nebulizador de $1,05 \text{ L min}^{-1}$ foi adotada como condição de compromisso entre o padrão aquoso e a amostra para realizar a determinação das ETRs, U e Y utilizando introdução da amostra no plasma por nebulização pneumática e calibração com padrões aquosos. O padrão interno ^{103}Rh com relação à vazão do gás nebulizador apresentou comportamento semelhante para todos os ETRs estudados.

4.1.2. Potência da radiofrequência

A potência da radiofrequência foi otimizada para o padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e para a solução da amostra LKSD-2, entre 800 e 1200 W. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos para a otimização da potência de radiofrequência, com base nos seguintes isótopos monitorados: ^{140}Ce , ^{164}Dy , ^{166}Er , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{165}Ho , ^{139}La ,

^{175}Lu , ^{142}Nd , ^{141}Pr , ^{152}Sm , ^{159}Tb , ^{232}Th , ^{169}Tm , ^{238}U , ^{89}Y e ^{174}Yb . Como os resultados obtidos para a solução aquosa não foram semelhantes para todos os isótopos estudados, dividiu-se em duas figuras as intensidades medidas dos analitos em função da potência de radiofrequência (Figura 10, A e B).

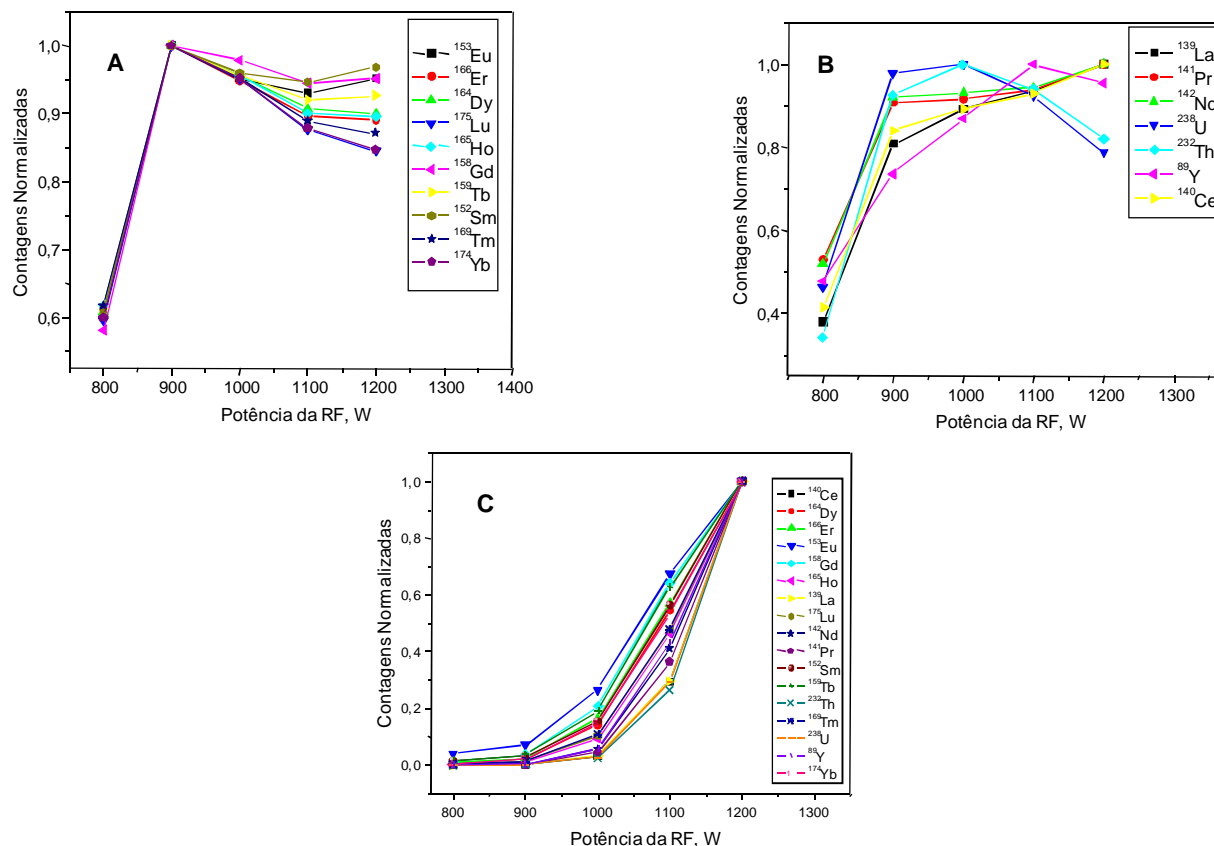


Figura 10: Potência da radiofrequência *versus* contagens normalizadas para padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs (A e B) e para amostra LKSD-2 (C) utilizando uma vazão ótima do gás nebulizador de $1,05 \text{ L min}^{-1}$.

Na solução padrão, a maioria dos analitos aumentou a intensidade dos sinais a um máximo de 900 W (Eu, Er, Dy, Lu, Ho, Gd, Tb, Sm, Tm e Yb) ou a 1000 W (Th e U), enquanto para outros (La, Pr, Nd, Y e Ce), a sensibilidade continuou aumentando mesmo em potências mais altas. Para a solução da amostra, as intensidades dos sinais

dos analitos aumentaram com o aumento da potência de radiofrequência para toda faixa estudada. Este comportamento pode ser explicado devido ao efeito de matriz que torna maior a probabilidade de formação de óxidos e/ou outras espécies moleculares dos analitos sendo necessário maior potência de radiofrequência para dissociação dessas espécies. Do ponto de vista termodinâmico, vale destacar que para os elementos La e Ce, que possuem as maiores energias de ionização, 799 e 795 kJ/mol respectivamente, melhores resultados foram obtidos em valores mais altas da potência de radiofrequência.

Assim, com o objetivo de garantir a máxima ionização dos analitos na amostra, sem perda significativa na sensibilidade dos analitos nas soluções de calibração, uma condição de compromisso de 1100 W para a potência de radiofrequência foi selecionada para a análise. O valor máximo recomendado pelo fabricante é de 1500 W.

4.1.3. Padrão interno para PN-ICP-MS e resultados.

De posse dos valores otimizados da vazão do gás nebulizador, da potência da radiofrequência para o padrão aquoso e para a amostra e da condição de compromisso assumida entre padrão e amostra, a determinação dos ETRs foi realizada utilizando introdução da amostra no plasma por nebulização pneumática e calibração com padrões aquosos com e sem o uso de Rh como padrão interno. Os valores obtidos para os elementos de concentração certificada em diferentes amostras estão apresentados na Figura 11 (Tabela 4).

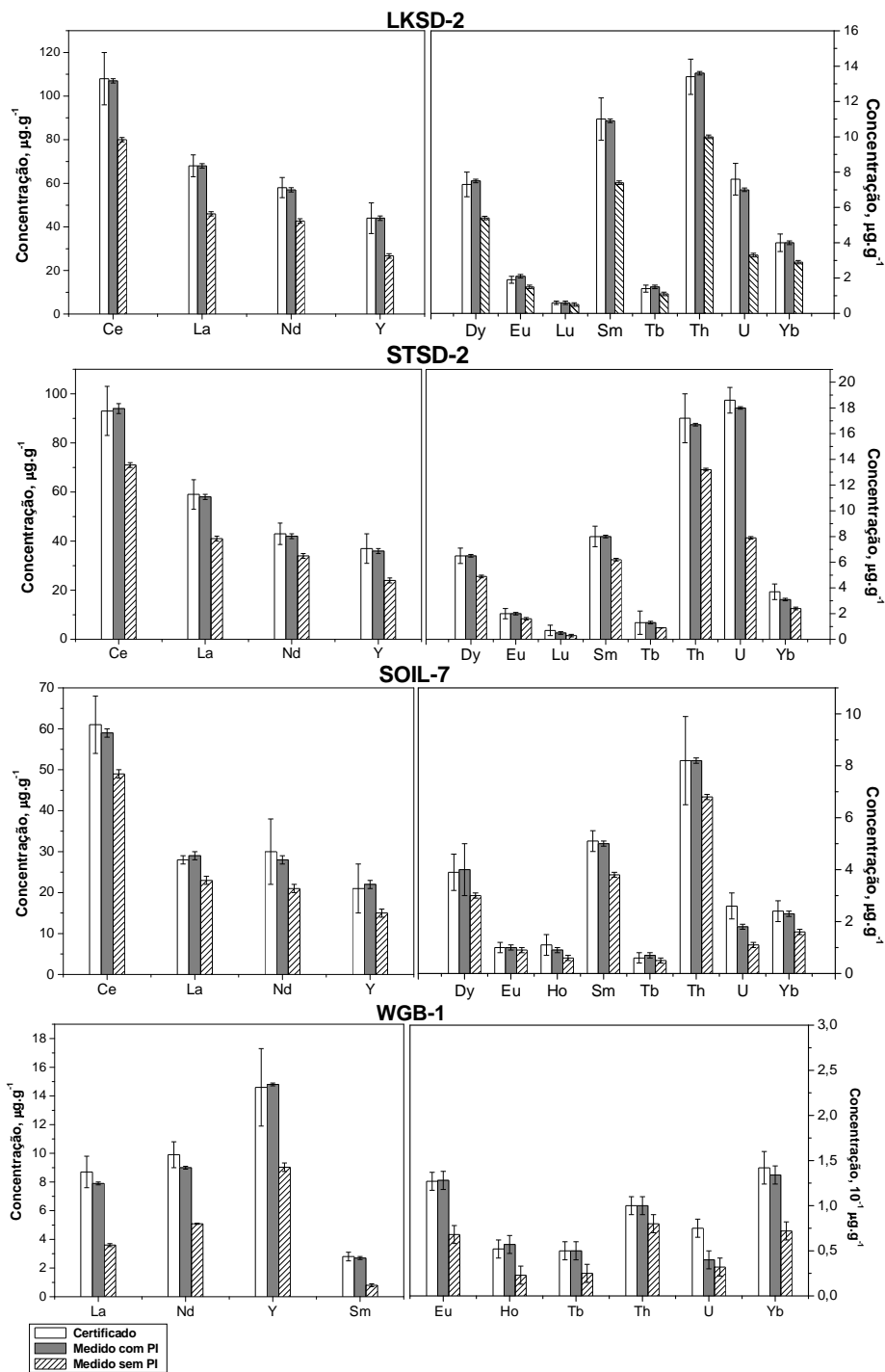


Figura 11: Valores certificados e encontrados com e sem 10 µg L⁻¹ de Rh como padrão interno (PI) (n = 5) para ETRs, U, Th e Y nos materiais certificados LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução das amostras no ICP por nebulização pneumática,

calibração externa com soluções padrão usando 1100 W de potência de radiofrequência e 1.05 L min⁻¹ de vazão do gás nebulizador.

Tabela 4: Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) para ETRs, U, Th e Y em materiais de referência LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução da amostra no ICP por nebulização pneumática, calibração externa com soluções padrão com e sem ^{103}Rh como padrão interno.

Elemento	LKSD-2			STSD-2			SOIL-7			WGB-1		
	Certif.	com PI	sem PI	Certif.	com PI	sem PI	Certif.	com PI	sem PI	Certif.	com PI	sem PI
Ce	108 ± 12	107 ± 1	80 ± 1,0	93 ± 10	94 ± 3	71 ± 1	61 (50–63)	59 ± 1	49 ± 1	–	15,7 ± 0,1	13,8 ± 1
Dy	7,3 ± 0,7	7,5 ± 0,1	5,4 ± 1	6,5 ± 0,6	6,5 ± 0,1	4,9 ± 0,1	3,9 (3,2–5,3)	4,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	–	2,7 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Er	–	4,5 ± 0,1	3,2 ± 0,1	–	3,5 ± 0,1	2,7 ± 0,1	–	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1	–	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Eu	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,0 (0,9–1,3)	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,27 ± 0,06	1,28 ± 0,01	0,68 ± 0,01
Gd	–	10,9 ± 0,1	7,0 ± 0,1	–	8,7 ± 0,1	6,3 ± 0,1	–	5,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1	–	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Ho	–	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1	–	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,1 (0,8–1,5)	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,52 ± 0,07	0,57 ± 0,01	0,23 ± 0,01
La	68 ± 5	68 ± 1	46 ± 1	59 ± 6	58 ± 1	41 ± 1	28 (27–29)	30 ± 1	23 ± 1	8,7 ± 1,1	7,9 ± 0,1	3,6 ± 0,1
Lu	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	–	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	–	0,21 ± 0,01	0,19 ± 0,01
Nd	58,0 ± 4,6	57,0 ± 0,4	42,7 ± 1,0	43,0 ± 4,4	42,0 ± 1,1	34 ± 1	30 (22–34)	24 ± 1	21 ± 1	9,9 ± 0,9	9,0 ± 0,1	5,1 ± 0,1
Pr	–	17,5 ± 0,2	11,5 ± 0,1	–	13 ± 0,1	9 ± 0,1	–	7,1 ± 0,1	5,7 ± 0,1	–	2,2 ± 0,01	1,9 ± 0,01
Sm	11,0 ± 1,1	10,9 ± 0,1	7,4 ± 0,1	8,0 ± 0,8	8,0 ± 0,1	6,2 ± 0,1	5,1 (4,8–5,5)	5,0 ± 0,1	3,8 ± 0,1	2,8 ± 0,3	2,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Tb	1,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,6 (0,5–0,9)	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,25 ± 0,1
Th	13,4 ± 2,0	13,6 ± 0,1	10 ± 1	17,2 ± 1,3	16,7 ± 0,1	13,2 ± 0,1	8,2 (6,5–8,7)	8,8 ± 0,1	6,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Tm	–	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	–	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	–	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	–	0,23 ± 0,01	0,20 ± 0,01
U	7,6 ± 0,8	6,7 ± 0,1	3,3 ± 0,1	18,6 ± 1,0	18,0 ± 0,1	7,9 ± 0,1	2,6 (2,2–3,3)	1,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,75 ± 0,10	0,70 ± 0,10	0,32 ± 0,1
Y	44 ± 7	44 ± 1	27 ± 1	37 ± 6	36 ± 1	24 ± 1	21 (15–17)	22 ± 1	14 ± 1	14,6 ± 2,7	14,8 ± 0,1	9,0 ± 0,1
Yb	4,0 ± 0,5	4,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,7 ± 0,6	3,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,4 (1,9–2,6)	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,42 ± 0,18	1,34 ± 0,02	0,72 ± 0,1

A necessidade do uso de padrões internos para correção de flutuações do plasma e diferentes razões de transporte para amostra e soluções de calibração é bem conhecida [133] e é observada na Figura 9. Uma solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Rh foi empregado para esta avaliação, entretanto elementos com maiores massas e primeira energia de ionização mais próximas dos ETRs como In [134-136] ou Tl [137], podem ser também empregados.

Como esperado, sem o uso de padrão interno e usando PN, os valores de concentração obtidos foram menores que os valores certificados para a maioria dos analitos nas diferentes amostras, provavelmente devido a três fatores: diferenças na nebulização e transporte dos analitos entre amostras e soluções de calibração, mudanças na eficiência da ionização dos analitos no plasma e pelo efeito “espaço-carga” na passagem dos analitos pela interface do instrumento. Todos estes fatores aparecem pela presença de concomitantes da matriz da amostra, que podem contribuir para a supressão de sinal, e neste caso, devido à presença de altas concentrações de metais alcalinos e alcalinos terrosos nas amostras em relação aos ETRs [137] como mostra a Tabela 5. Na determinação de ETRs sem a padronização interna, desvios negativos de concentração em relação a valores certificados de até 30-40% podem ser sistematicamente obtidos em determinações em amostras de rochas. Similar grau de supressão foi obtido por Date e Gray [138], Longerich *et al.* [139], Olivares e Houk [140] e Beauchemin *et al.* [141] que estudaram o efeito de elementos concomitantes na resposta de vários analitos em ICP-MS, pontuando os seguintes possíveis fatores: mudanças na eficiência da ionização dos analitos devido a mudanças da densidade eletrônica e atômica no plasma, mudanças na eficiência da nebulização causada pela mudança na viscosidade da solução e o efeito “espaço-carga” na região de amostragem dos íons (interface). Entretanto, a supressão

observada nos sinais dos ETRs em amostras geológicas pode ser compensada pelo uso da padronização interna.

Tabela 5*: Concentração em % m/m de alguns metais alcalinos e alcalinos terrosos nas amostras certificadas LKSD-2, STSD-2, SOIL-7 e WGB-1 quantificadas por ICP-MS.

Elemento	LKSD-2	STSD-2	SOIL-7	WGB-1
Na	3,8	3,6	0,4	4,3
Ca	2,2	4,0	16,3	15,8
K	5,2	4,2	2,4	1,9
Mg	1,7	3,1	1,1	9,40

* Valores de concentração informados pelos certificados dos materiais de referência.

Podemos observar pela Tabela 5 que as maiores concentrações dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos são encontradas na amostra WGB-1 seguida pelas amostras SOIL-7, STSD-2 e LKSD-2, respectivamente. Este fato justifica uma pior exatidão nas medidas para a amostra WGB-1 sem o uso do padrão interno. Para alguns elementos, é esperado competição entre interferências opostas, isto é, supressão de sinal devido a metais alcalinos e interferência isobárica de óxidos positivos, como $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{153}\text{Eu}^+$ e $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{175}\text{Lu}^+$. Os maiores erros obtidos em todas as amostras foram dos elementos Ce, La, Th e U que podem ser atribuídos à condição de compromisso assumida entre o padrão e a amostra e ao fato do U e Th serem actínídeos com características diferentes dos lantanídeos. Com o uso do padrão interno a exatidão foi boa e possíveis interferências supracitadas foram corrigidas.

Os resultados obtidos para os ETRs, U, Th e Y nas amostras certificadas LKSD-2, STSD-2, SOIL-7 e WGB-1 podem ser melhor visualizados na Tabela 4, que são os resultados da Figura 11.

Segundo os dados da Tabela 4, os resultados obtidos para todos os elementos nas amostras com o uso da padronização interna foram concordantes com os valores

certificados, de acordo com o teste t-Student, considerando um intervalo de confiança de 95% com exceção do urânio na amostra WGB-1 que mesmo com a padronização interna não apresentou bom percentual de recuperação.

Outros métodos têm sido propostos na literatura para a determinação de ETRs em sedimentos, solos e rochas. Jayanty *et al.* [142] usando digestão assistida radiação microondas e uma mistura de $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ desenvolveram um eficiente método para determinação de terras raras em material particulado transportado pelo ar. O uso do ácido bórico foi essencial para obtenção de valores exatos de recuperação dos analitos nas amostras certificadas. Entretanto, um volume muito maior de ácidos foi usado em relação ao método proposto nesta tese considerando uma mesma massa de amostra. Dams e colaboradores [143] usaram $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ para digestão assistida radiação microondas de amostras de solo para determinação dos ETRs. O mesmo programa do digestor foi acionado duas vezes e além dos ácidos supracitados, adicionaram ao meio HClO_4 antes da segunda etapa do programa de digestão para eliminação dos fluoretos insolúveis formados. Zhang *et al.* [144] usando mistura de ácidos e digestão assistida por radiação microondas conseguiram fazer a determinação de ETRs em amostras de solo usando os padrões internos In, Re, Ru ou Bi para compensar a supressão de sinal que causava deslocamentos nos sinais dos analitos. Recentemente, Revillon e colaboradores [145] determinaram ETRs em amostras geológicas por ICP-MS digerindo as amostras de rochas e sedimentos através da fusão alcalina ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$), usando Tm como padrão. Nakamura *et al.* publicaram um detalhado procedimento para determinação de terras raras digerindo amostras de rochas com $\text{HF} + \text{HNO}_3$ e fluoretos insolúveis dos analitos foram solubilizados com HClO_4 [146]. Vale ressaltar que, todos os procedimentos usando HClO_4 são extremamente demorados e perigosos.

Muitos trabalhos descrevem determinações de terras raras em amostras geológicas separando primeiro os ETRs por co-precipitação [147], troca iônica [148-150], extração por solvente [151, 152] ou extração sólida [153, 154] antes das análises. Procedimentos estes que consomem tempo e além de serem demorados, grandes quantidades de amostra e reagentes são requeridos e oferecem grande risco de contaminação e perda dos analitos.

Como vantagens do método proposto nesta etapa do trabalho pode-se destacar a determinação dos ETRs nas amostras geológicas sem o uso de co-precipitação ou separação prévia dos analitos da matriz, a eliminação de fluoretos insolúveis dos ETRs nos digeridos das amostras usando ácido bórico e a eliminação de interferências pelo uso de um padrão interno, neste caso ^{103}Rh .

4.1.4. Limites de detecção e desvios-padrão relativos para PN-ICP-MS.

Os limites de detecção (LOD) foram calculados como sendo três vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco analítico, dividido pela inclinação da curva de calibração. As curvas de calibração foram feitas com soluções contendo entre 5 e 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ^{103}Rh , usado como padrão interno. Essa faixa de concentração usada para a curva de calibração foi escolhida observando a faixa de concentração dos analitos nos materiais certificados. Esta concentração de Rh foi escolhida com base em trabalhos anteriores. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram melhores que 0,99 para todos os analitos estudados. Os LODs foram entre 0,20 e 7,40 ng L^{-1} que corresponde a 1,00 e 37,00 ng g^{-1} . A precisão, expressa como o RSD de cinco medidas da solução da amostra LKSD-2, foi menor que 10%. Os LODs e a precisão expressa como desvios padrão relativos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de mérito (PN-ICP-MS).

Analito	r	LOD^a, ng.g⁻¹	LOD^b, ng.L⁻¹	RSD, %
Ce	0,9992	20,00	4,00	0,30
Dy	0,9999	4,00	0,80	0,50
Er	0,9999	2,00	0,40	1,10
Eu	0,9999	3,00	0,60	0,50
Gd	0,9999	6,00	1,20	0,90
Ho	0,9995	3,00	0,60	0,60
La	0,9987	8,00	1,60	0,40
Lu	0,9995	1,00	0,20	0,50
Nd	0,9998	30,00	6,00	0,30
Pr	0,9991	5,00	1,00	0,50
Sm	1,0000	8,00	1,60	0,90
Tb	0,9994	12,00	2,40	1,30
Th	0,9999	5,00	1,00	0,90
Tm	0,9993	1,00	0,20	2,10
U	0,9999	4,00	0,80	0,20
Y	0,9948	37,00	7,40	0,30
Yb	1,0000	4,00	0,80	0,40

^a Na amostra sólida,

^b Na solução da amostra

4.2. Determinação de ETRs nas amostras geológicas digeridas em microondas com introdução da amostra por nebulização ultrassônica (USN).

Para a determinação de ETRs nas amostras LKSD-2, STSD-2, SOIL-7 e WGB-1 digeridas em microondas com introdução da amostra por nebulização ultrassônica, usando a amostra LKSD-2, as temperaturas de vaporização e condensação do solvente foram variadas de 120 a 140 °C para vaporização e de -3 a -8 °C para condensação. Os valores ótimos obtidos e assumidos para a determinação dos ETRs foram de -3 e 130 °C para condensação e vaporização, respectivamente. Em temperatura de vaporização de 130 °C foi possível vaporizar todo o solvente (água) e algumas espécies moleculares de ácidos sem necessidade do uso de condições extremas de temperatura o que foi observado através da formação de uma névoa densa da amostra. Em temperatura de condensação de -3 °C considerável quantidade da névoa da amostra foi condensada e um aerossol fino e seco foi formado antes da entrada no plasma. No dreno foi observada a retirada de grande quantidade de solvente e possivelmente alguns outros concomitantes da amostra. Vale ressaltar que, na temperatura de -3 °C a remoção da água pode ser menos efetiva que nas condições extrema de -8 °C o que pode ser uma vantagem, uma vez que o vapor da mesma aumenta a densidade eletrônica no plasma e mantém constante as condições de excitação do mesmo [8, 14]. De acordo com as condições especificadas pelo fabricante, uma vazão ótima de 2,4 mL min⁻¹ foi utilizada para as otimizações dos parâmetros instrumentais para análise de soluções padrão e digeridos de amostra.

4.2.1. Vazão do gás nebulizador.

Para a determinação dos ETRs com introdução da amostra no plasma por nebulização ultrassônica, primeiramente foi otimizada a vazão do gás nebulizador.

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos para esta otimização para o padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e para a amostra LKSD-2, com base nos seguintes isótopos monitorados: ^{140}Ce , ^{164}Dy , ^{166}Er , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{165}Ho , ^{139}La , ^{175}Lu , ^{142}Nd , ^{141}Pr , ^{152}Sm , ^{159}Tb , ^{232}Th , ^{169}Tm , ^{238}U , ^{89}Y e ^{174}Yb .

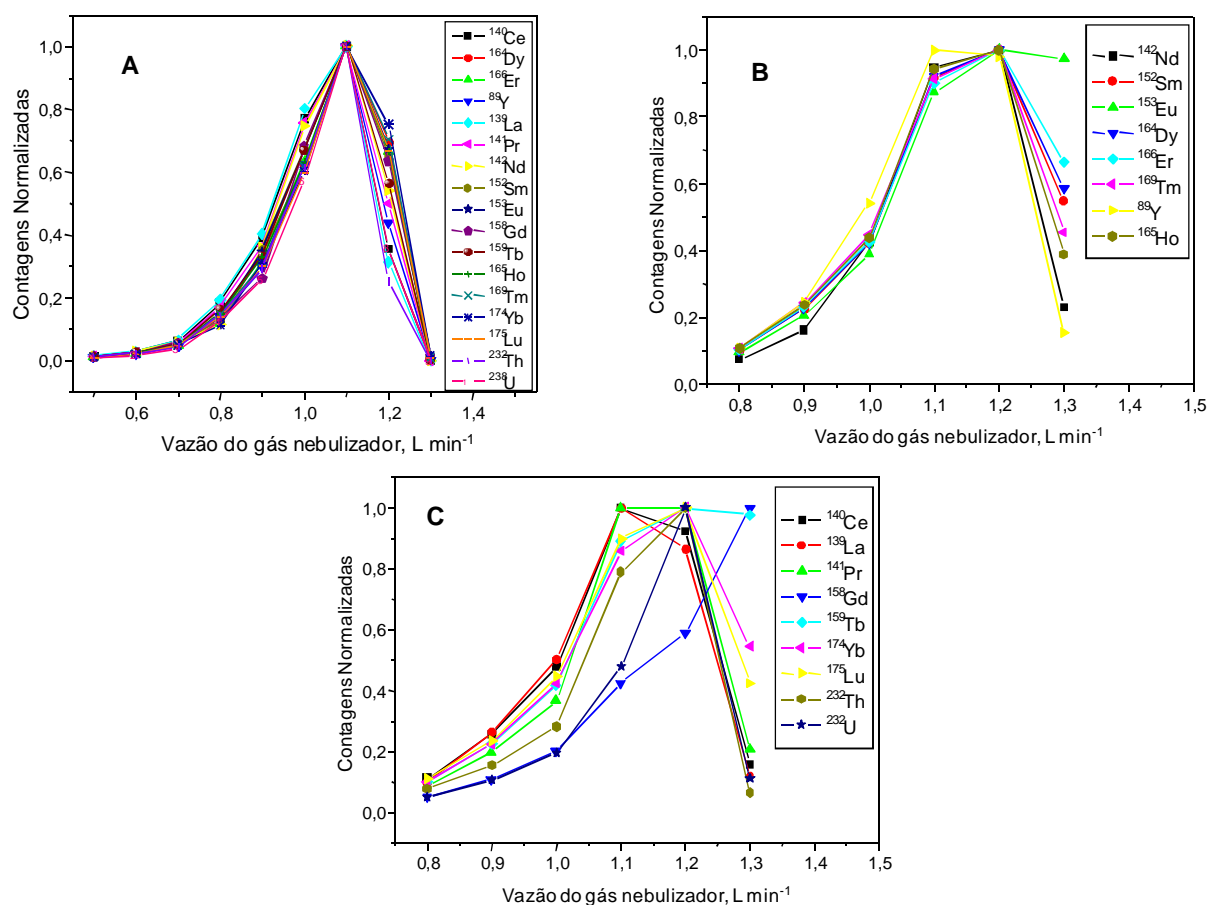


Figura 12: Vazão do gás nebulizador *versus* contagens normalizadas para padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs (A) e para amostra LKSD-2 (B e C) utilizando potência da radiofrequência de 1200 W.

Conforme apresentado na Figura 12A, as intensidades dos sinais aumentaram de forma semelhante para todos os isótopos medidos com a elevação da vazão do gás nebulizador até um valor ótimo de $1,10 \text{ L min}^{-1}$ para o padrão aquoso contendo

10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs. Após este valor, as intensidades diminuíram de forma semelhante e significativa para o padrão aquoso.

De acordo com a Figura 12B, as intensidades dos sinais aumentaram de forma semelhante para todos os isótopos medidos com a elevação da vazão do gás nebulizador até um valor ótimo de 1,20 L min^{-1} para a amostra LKSD-2. Após este valor, as intensidades diminuíram de forma semelhante e significativa para todos os isótopos na amostra em questão, exceto para o ^{153}Eu . Este isótopo manteve sua intensidade de sinal praticamente inalterada em relação ao aumento da vazão do gás nebulizador de 1,2 para 1,3 L min^{-1} . Este comportamento pode ser atribuído à interferência devida à formação do íon poliatômico $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal do ^{153}Eu , tendo em vista a alta concentração ($780 \mu\text{g g}^{-1}$, concentração informada) em que o bário está presente na amostra estudada. O mesmo não ocorre no padrão aquoso, pois este não contém o elemento bário. A justificativa do decréscimo na intensidade dos sinais dos isótopos medidos em vazões mais elevadas do gás nebulizador é a mesma já apresentada acima para o padrão aquoso de ETRs.

Conforme apresentado na Figura 12C, para a amostra LKSD-2 as intensidades dos sinais aumentaram de forma semelhante para todos os isótopos medidos com a elevação da vazão do gás nebulizador até um valor ótimo de 1,20 L min^{-1} , exceto para os isótopos ^{140}Ce , ^{139}La , ^{158}Gd e ^{159}Tb . Após este valor, as intensidades diminuíram de forma semelhante e significativa para todos os isótopos presentes na amostra em questão, exceto para ^{158}Gd e ^{159}Tb . O aumento na intensidade do sinal para estes isótopos em vazões mais altas do gás nebulizador pode ser explicado pela interferência causada pelos íons poliatômicos $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ e $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal do isótopo ^{158}Gd e do íon $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ sobre o isótopo ^{159}Tb . A formação destes óxidos é favorecida pelas altas vazões de gás nebulizador. A interferência causada pelo poliatômico $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$

sobre o sinal do ^{158}Gd precisa ser considerada devido ao fato do ^{142}Ce possuir uma abundância natural relativamente alta, de 11%. A formação do óxido NdO^+ pode ser confirmada pela diminuição observada para a intensidade de sinal para o isótopo ^{142}Nd , conseqüência da formação do óxido citado. A justificativa do decréscimo na intensidade dos sinais dos isótopos medidos em vazões mais elevadas do gás nebulizador é a mesma já apresentada acima para o padrão aquoso de ETRs.

Desta forma, uma vazão ótima do gás nebulizador de $1,10 \text{ L min}^{-1}$ foi adotada como condição de compromisso entre o padrão aquoso e a amostra para realizar a determinação das ETRs, utilizando introdução da amostra no plasma por nebulização ultrassônica e calibração com padrões aquosos.

Espera-se o mesmo comportamento supracitado para qualquer tipo de amostra geológica principalmente àquelas compostas basicamente por silicatos e óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos.

4.2.2. Potência da radiofrequência.

A potência da radiofrequência foi otimizada para o padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e para a amostra LKSD-2. A Figura 13 apresenta os resultados obtidos para esta otimização, com base nos seguintes isótopos monitorados: ^{140}Ce , ^{164}Dy , ^{166}Er , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{165}Ho , ^{139}La , ^{175}Lu , ^{142}Nd , ^{141}Pr , ^{152}Sm , ^{159}Tb , ^{232}Th , ^{169}Tm , ^{238}U , ^{89}Y e ^{174}Yb .

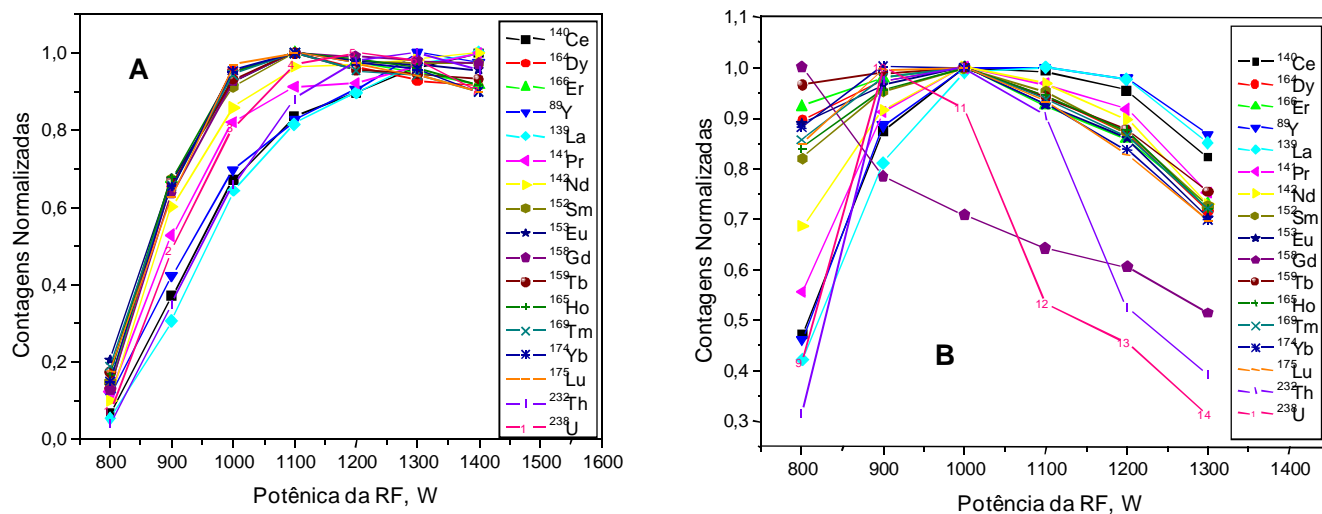


Figura 13: Potência da radiofrequência *versus* contagens normalizadas para padrão aquoso contendo 10 µg L⁻¹ de ETRs (A) e para amostra LKSD-2 (B) utilizando uma vazão ótima do gás nebulizador de 1,10 L min⁻¹.

Conforme apresentado na Figura 13A, as intensidades dos sinais aumentaram de forma semelhante para todos os isótopos medidos com a elevação da potência de radiofrequência até um valor ótimo de 1300 W. Após este valor, as intensidades de contagens permaneceram sem grandes alterações para todos os isótopos. Em relação à Figura 13B, pode-se visualizar um aumento nas intensidades dos isótopos medidos em relação à elevação da potência da radiofrequência até o valor de 1000 W, exceto para os isótopos ¹⁵⁸Gd e ²³⁸U, que possuem um valor ótimo de intensidade de sinal em 800 e 900 W, respectivamente. Acima do valor de potência da radiofrequência de 1000 W, ocorreu uma diminuição nas intensidades medidas para todos os isótopos apresentados na Figura 13B. Para ¹⁵⁸Gd podemos concluir que em potências de radiofrequência mais altas a sobreposição isobárica devido à formação do íon ¹⁴²Nd¹⁶O⁺ é eliminada.

Estes aumentos nas intensidades dos sinais dos isótopos medidos com a elevação da potência de radiofrequência, tanto para o padrão aquoso quanto para a amostra, podem ser atribuídos à produção de um plasma mais energético em potências de radiofrequências mais altas, favorecendo a formação dos íons em uma maior extensão, não permitindo também a formação de possíveis espécies poliatômicas destes isótopos como óxidos por exemplo, ou produzindo uma maior dissociação/eliminação destas espécies. Desta forma, uma potência de radiofrequência ótima de 1100 W foi adotada como condição de compromisso entre padrão aquoso e amostra para a determinação das ETRs.

4.2.3. Padrão interno para USN-ICP-MS e resultados.

De posse dos valores otimizados da vazão do gás nebulizador e da potência da radiofrequência para o padrão aquoso e para a amostra, e da condição de compromisso assumida entre padrão e amostra, a determinação dos ETRs foi realizada utilizando introdução da amostra no plasma por nebulização ultrassônica e calibração com padrões aquosos com e sem o uso de Rh como padrão interno. Os valores obtidos para os elementos de concentração certificada em diferentes amostras estão apresentados na Figura 14.

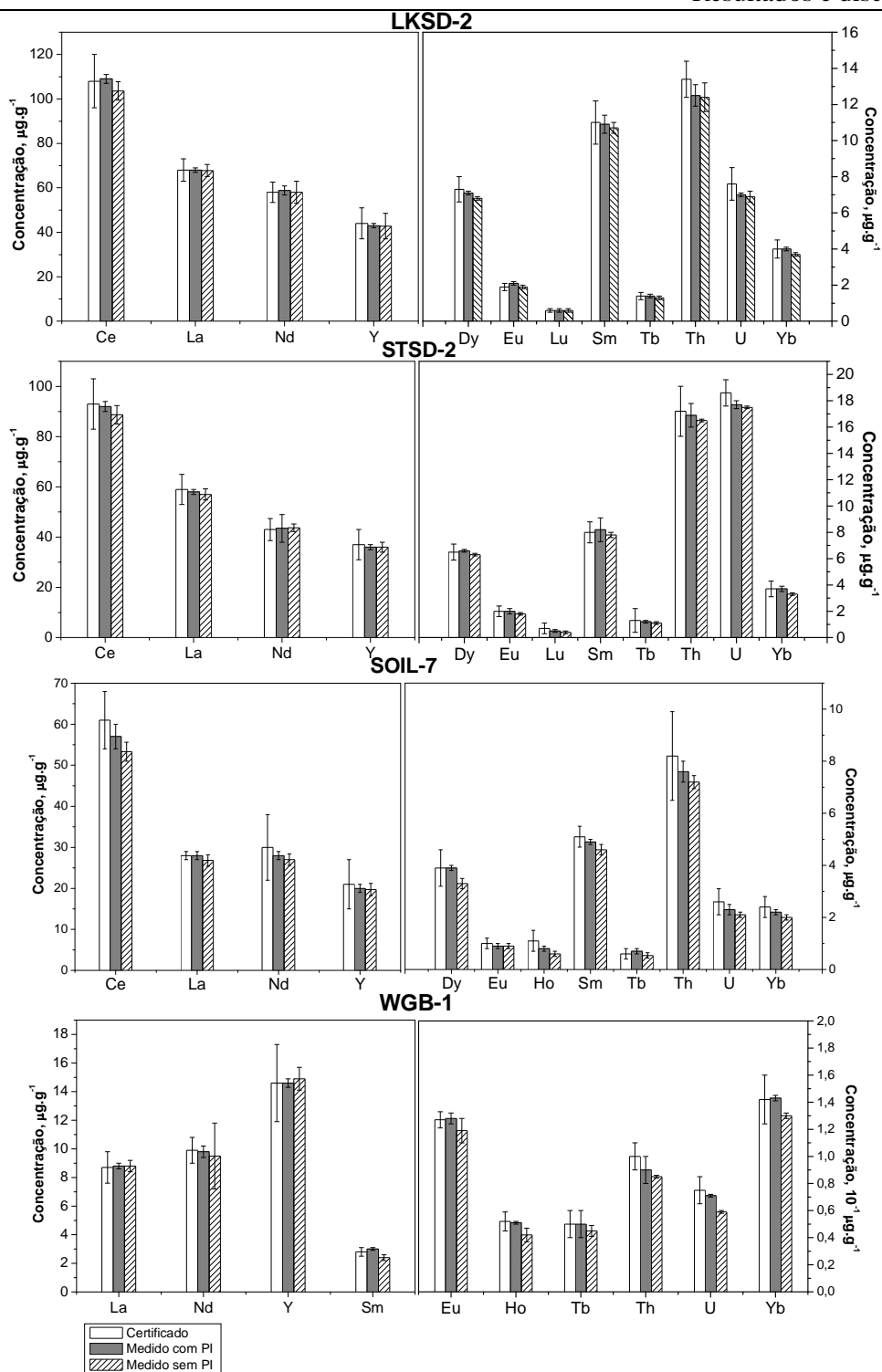


Figura 14: Valores certificados e encontrados com e sem $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Rh como padrão interno (PI) ($n = 5$) para ETRs, U, Th e Y nos materiais certificados LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução das amostras no ICP por nebulização ultrassônica, calibração externa com soluções padrão.

Tabela 7: Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) para ETRs, U, Th e Y em materiais de referência LKSD-2, SOIL-7, STSD-2 e WGB-1 com introdução da amostra no ICP por nebulização ultrassônica, calibração externa com soluções padrão com e sem ^{103}Rh como padrão interno.

Elemento	LKSD-2			STSD-2			SOIL-7			WGB-1		
	Certif.	com PI	sem PI	Certif.	com PI	sem PI	Certif.	com PI	sem PI	Certif.	com PI	sem PI
Ce	108 ± 12	109 ± 2	104 ± 4	93 ± 10	92 ± 2	89 ± 3,7	61 (50–63)	57 ± 2	54 ± 3	–	15,7 ± 0,1	14,3 ± 0,8
Dy	7,3 ± 0,7	7,1 ± 0,1	6,8 ± 0,1	6,5 ± 0,6	6,6 ± 0,1	6,3 ± 0,1	3,9 (3,2–5,3)	3,9 ± 0,1	3,3 ± 0,2	–	2,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1
Er	–	4,9 ± 0,1	4,8 ± 0,1	–	3,3 ± 0,1	3,1 ± 0,1	–	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,2	–	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Eu	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,0 (0,9–1,3)	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,27 ± 0,06	1,28 ± 0,04	1,19 ± 0,09
Gd	–	10,2 ± 0,2	9,9 ± 0,4	–	8,0 ± 0,4	7,6 ± 0,4	–	4,5 ± 0,2	3,9 ± 0,3	–	3,1 ± 0,02	3,3 ± 0,04
Ho	–	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	–	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,1 (0,8–1,5)	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,52 ± 0,07	0,51 ± 0,01	0,42 ± 0,05
La	68,0 ± 5,0	68,0 ± 1	67,8 ± 2,7	59 ± 6	58 ± 1	57 ± 2	28 (27–29)	28 ± 1	27 ± 2	8,7 ± 1,1	8,8 ± 0,2	8,8 ± 0,4
Lu	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	–	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	–	0,21 ± 0,01	0,2 ± 0,01
Nd	58,0 ± 4,6	58,8 ± 2,0	58,0 ± 5,0	43,0 ± 4,4	43,5 ± 5,5	43,7 ± 1,5	30 (22–34)	28 ± 1	27 ± 1	9,9 ± 0,9	9,8 ± 0,4	9,5 ± 2,3
Pr	–	17,0 ± 0,1	15,5 ± 0,2	–	11,0 ± 0,2	10,9 ± 0,6	–	6,0 ± 0,1	5,6 ± 0,4	–	2,2 ± 0,01	2,2 ± 0,01
Sm	11,0 ± 1,1	10,9 ± 0,3	10,7 ± 0,5	8,0 ± 0,8	8,2 ± 0,9	7,8 ± 0,2	5,1 (4,8–5,5)	5,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	2,8 ± 0,3	3,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2
Tb	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,6 (0,5–0,9)	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,50 ± 0,10	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Th	13,4 ± 2,0	12,5 ± 0,6	12,4 ± 0,8	17,2 ± 1,3	16,9 ± 0,9	16,5 ± 0,1	8,2 (6,5–8,7)	7,6 ± 0,4	7,2 ± 0,25	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Tm	–	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	–	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	–	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	–	0,23 ± 0,01	0,20 ± 0,01
U	7,6 ± 0,8	7,0 ± 0,1	6,9 ± 0,3	18,6 ± 1,0	17,7 ± 0,3	17,5 ± 0,1	2,6 (2,2–3,3)	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,75 ± 0,10	0,70 ± 0,10	0,51 ± 0,01
Y	44,0 ± 7,0	43,0 ± 1,0	42,8 ± 5,7	37 ± 6	36 ± 1	36 ± 2	21 (15–17)	20 ± 1	20 ± 1,5	14,6 ± 2,7	14,6 ± 0,3	14,9 ± 0,8
Yb	4,0 ± 0,5	4 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,7 ± 0,6	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,1	2,4 (1,9–2,6)	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,42 ± 0,18	1,43 ± 0,02	1,30 ± 0,02

Usando o USN, as concentrações obtidas foram concordantes com os valores certificados, exceto para U e Th na amostra WGB-1, mesmo sem o uso do padrão interno, visto que o nebulizador ultrassônico promove maior eficiência na nebulização das amostras e o sistema de dessolvatação elimina o solvente e outros componentes da amostra, reduzindo interferências [49]. Com a eliminação do solvente, mesmo permanecendo as interferências que causam supressão de sinal por efeito espaço-carga e redução da ionização dos analitos, através dos elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, foi observado que a produção de um aerossol mais seco e a maior eficiência deste nebulizador com uma possível diminuição da razão MO^+/M^+ foram suficientes para o aumento do sinal dos ETRs em proporções que contornam estas interferências. Podemos observar pela Figura 14 que, em geral, com o uso do padrão interno os resultados apresentaram melhor precisão. Isto se deve principalmente pela correção das flutuações no transporte da amostra para o plasma pelo padrão interno. Longo tempo de análise e pior precisão foram observados para esse nebulizador com relação ao pneumático, provavelmente devido ao pequeno efeito de memória às vezes apresentado pelos analitos das amostras.

Os resultados obtidos para os ETRs, U, Th e Y nas amostras certificadas LKSD-2, STSD-2, SOIL-7 e WGB-1 podem ser melhor visualizados na Tabela 7, que são os resultados representados na Figura 14.

Segundo os dados da Tabela 7, como já foi dito, as recuperações foram concordantes com os valores certificados, de acordo o teste *t-Student* com 95% de nível de confiança para todos os analitos estudados sem o uso do padrão interno, exceto para o elemento urânio e tório na amostra WGB-1 que apresentaram baixos percentuais de recuperação mesmo na presença do padrão interno. Estes elementos pertencem à família dos actinídeos com características diferentes dos lantanídeos, como a primeira energia

de ionização por exemplo e padrões internos diferentes do ródio como Tórbio e Rênio foram usados [155, 156]. Este fato explica o comportamento diferente dos elementos U e Th frente aos demais analitos estudados. O urânio também não foi recuperado satisfatoriamente na amostra LKSD-2 sem o uso de Rh como padrão interno. Sem o uso do padrão interno de forma geral as recuperações foram piores para os elementos Dy na amostra SOIL-7 e para os elementos Eu, Ho, Tb e Yb na amostra WGB-1. As recuperações obtidas com o uso do padrão interno para a maioria dos elementos, foram melhores que sem o uso do PI.

Krachler *et al.* usaram USN-ICP-MS para quantificação de ETRs em amostras de plantas e observaram significativa eliminação de interferência espectrais e não-espectrais com o uso do nebulizador ultrassônico [157]. Halics *et al.* determinaram ETRs por USN-ICP-MS em amostras de água observando um aumento de sensibilidade com o uso desse nebulizador. Entretanto, pequenas depressões de sinais de acordo com o total de sólidos dissolvidos nas amostras ocorreram e melhores resultados foram alcançados com o uso de padrão interno, neste caso Re [158]. Gunda e colaboradores analisaram Rh, Pd e Pt em matrizes contendo sílica digeridas com $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ por USN-ICP-MS e obtiveram ótimos resultados sem o uso da padronização interna [159].

4.2.4. Limites de detecção e desvios-padrão relativos para USN-ICP-MS.

Os limites de detecção (LOD) foram calculados como sendo três vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco analítico, dividido pela inclinação da curva de calibração. As curvas de calibração foram feitas com soluções contendo entre 5 e 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ^{103}Rh , usado como padrão interno. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram melhores que 0,99 para todos os analitos estudados. Os LODs foram entre 0,01 e 1,35 ng L^{-1} que correspondem a 0,07 e 6,75 ng

g^{-1} . A precisão, expressa como o RSD de 5 medidas de concentração para cada analito na amostra LKSD-2, foi menor que 10%. Os LODs e a precisão expressa como desvios padrão relativos são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de mérito (USN-ICP-MS).

Analito	r	LOD^a, ng.g⁻¹	LOD^b, ng.L⁻¹	RSD, %
Ce	0,9999	6,75	1,35	1,80
Dy	0,9999	0,36	0,07	0,90
Er	0,9999	0,17	0,03	2,80
Eu	0,9999	0,16	0,03	5,10
Gd	0,9999	1,13	0,23	4,00
Ho	0,9999	0,12	0,02	2,50
La	0,9999	0,22	0,05	1,40
Lu	0,9996	0,08	0,02	4,40
Nd	0,9997	3,11	0,62	3,00
Pr	0,9999	0,38	0,08	1,50
Sm	0,9999	0,40	0,08	3,80
Tb	0,9999	0,14	0,03	3,10
Th	0,9993	0,25	0,05	5,30
Tm	0,9999	0,11	0,02	2,10
U	0,9988	0,07	0,01	3,80
Y	0,9995	0,10	0,02	2,70
Yb	1,0000	0,36	0,07	2,40

^a Na amostra sólida, ^b Na solução da amostra.

4.3. Determinação de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb na suspensão das amostras LKSD-2, STSD-2 e SOIL-7 com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS).

O principal problema relatado para a determinação de ETRs por ETV-ICP-MS é o efeito de memória produzido por formação de carbetos [56-59]. Outro problema relatado para o ETV é o número limitado de analitos que podem ser simultaneamente determinados com sensibilidade e exatidão. Isto acontece devido ao sinal transiente gerado que requer mais tempo para ser processado. Assim, normalmente os analitos são separados em grupos de não mais que seis elementos para serem estudados juntos para o emprego de condições operacionais de compromisso.

Dessa forma, primeiro os ETRs foram separados em grupos, de acordo com o comportamento no vaporizador eletrotérmico, por medidas de seus sinais em solução aquosa de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Sem o uso de modificador e aplicando condições de operação do instrumento (temperaturas de pirólise e vaporização) a partir de uma rápida otimização, um grupo de analitos que não mostraram efeito de memória foi selecionado. Os isótopos que apresentaram sinais que retornaram a linha base foram: ^{164}Dy , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{169}Tm e ^{174}Yb . As formas dos picos são mostradas na Figura 15.

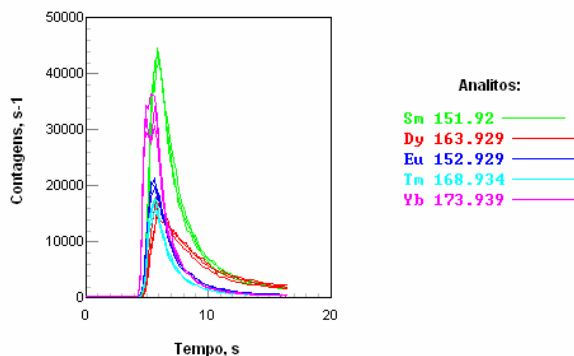


Figura 15: Perfil de sinais transientes na suspensão da amostra LKSD-2 obtidos para os isótopos ^{164}Dy , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{169}Tm e ^{174}Yb .

4.3.1. Avaliação dos resultados no preparo das suspensões.

A Figura 16 apresenta os diferentes meios ácidos em que foram preparadas as suspensões do sedimento LKSD-2. As respostas foram obtidas em função dos isótopos ^{164}Dy , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{169}Tm e ^{174}Yb .

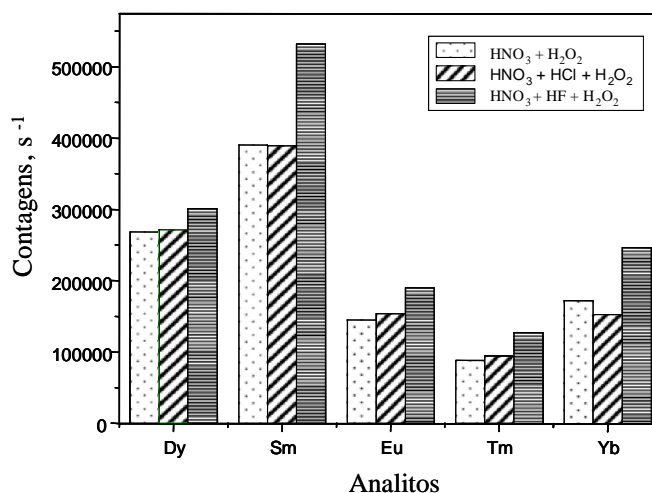


Figura 16: Comparação dos diferentes meios ácidos empregados no preparo da amostra LKSD-2 sob a forma de suspensão.

Melhores resultados foram obtidos quando utilizado o Procedimento 3. O íon fluoreto é um efetivo ânion complexante que forma fluoretos estáveis e fluorcomplexos com vários elementos e ao reagir com a matriz da amostra que possui alto teor de sílica promove extração dos ETRs. Mesmo havendo formação de fluoretos precipitados, estes são mais voláteis comparando à forma com que os ETRs estavam ligados na matriz da amostra original sem o uso do ácido fluorídrico, fato que explica a maior sensibilidade com o uso de HF na preparação das suspensões para leitura no ETV-ICP-MS. Vale a pena ressaltar que o próprio tubo de grafite do vaporizador eletrotérmico atua também como se fosse um sistema de digestão *in situ* da amostra. Além disso, com HF não foi observado efeito de memória para os ETRs em temperaturas maiores que 2600 °C. A

inserção do HF diretamente no vaporizador eletrotérmico não provocou problemas pois a temperatura usada na pirólise (1000 °C) foi suficiente para eliminar o excesso desse ácido antes do transporte da amostra para o plasma. E mais, tem sido publicado em estudos com GF AAS que amostras com alto conteúdo de sílica causam sérios efeitos nos sinais dos analitos. Bendicho e de Loos-Vollebregt [160] analisando suspensões de rochas observaram uma rápida deterioração do tubo de grafite e uma diminuição na absorvância dos sinais após 50 queimas. Eams e Matousek [161] e Mueller-Vogt e Wendl [162] atribuíram à rápida deterioração do tubo de grafite à presença da sílica que atacava o grafite. Bendicho e de Loos-Vollebregt [163] em outro trabalho reportaram que esse efeito de deterioração do grafite pela sílica pode ser minimizado pelo uso de HF, e assim a deterioração do tubo de grafite pode ser reduzida e o tempo de vida do tubo estendido. Para ETV-ICP-MS, quantidades em microgramas de materiais contendo silicatos vaporizados diretamente para o plasma irão proporcionar significativa supressão de sinal do analito. Por esta razão, matrizes com silicatos precisam ser eliminadas antes da etapa de vaporização. McIntyre *et al.* [164] usaram NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ e HF como reagentes fluoretantes para remoção de SiO_2 . O uso de NH_4F e $\text{NH}_4\text{F}+\text{HF}$ foi ineficiente para remoção da sílica. Entretanto, HF foi eficiente para a remoção de grande quantidade de sílica e foi possível a direta determinação de Ra em materiais de referência de rochas silicatadas.

Os isótopos que apresentaram sinais que retornaram a linha base para a solução aquosa continuaram com o mesmo comportamento na suspensão da amostra preparada com o procedimento 3.

O fluxo do gás interno foi variado de 0,1 a 0,3 L min^{-1} e otimizado em função do aumento nas intensidades dos sinais para os isótopos estudados. O valor ótimo para este fluxo de gás foi de 0,3 L min^{-1} , fluxo que colocou maior quantidade do vapor da

amostra no plasma. A vazão do gás nebulizador foi otimizada usando o nebulizador pneumático e um valor ótimo de $1,10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ foi obtido e aplicado nas medidas com o vaporizador eletrotérmico.

4.3.2. Potência da radiofrequência.

A potência da radiofrequência foi otimizada para o padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e para a suspensão da amostra LKSD-2. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos para esta otimização, com base nos seguintes isótopos monitorados:

^{164}Dy , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{169}Tm e ^{174}Yb .

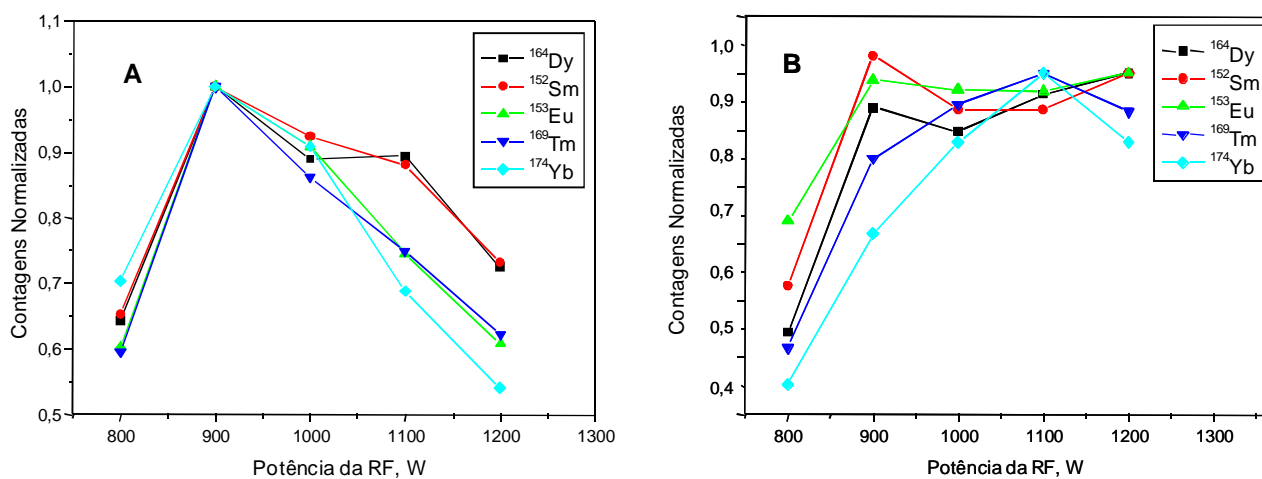


Figura 17: Potência de radiofrequência para (A) padrão aquoso contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ETRs e (B) para amostra LKSD-2 utilizando uma vazão ótima do gás nebulizador de $1,10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Conforme apresentado na Figura 17A, as intensidades dos sinais aumentaram de forma semelhante para todos os isótopos medidos com a elevação da potência de radiofrequência até um valor ótimo de 900 W. Após este valor, as intensidades de contagens diminuíram para todos os isótopos. Em relação à Figura 17B, pode-se

visualizar um aumento nas intensidades para o ^{169}Tm e para o ^{174}Yb medidos em relação à elevação da potência da radiofrequência até o valor de 1100 W. Para o isótopo ^{152}Sm , o valor ótimo de intensidade de sinal ocorreu em 900 W, enquanto que para o ^{164}Dy e para o ^{153}Eu o sinal aumentou até 1200 W. Para a suspensão da amostra, intensidades de sinais maiores que para o padrão aquoso foram obtidas em potências de radiofrequência mais altas possivelmente devido à formação de óxidos e até mesmo fluoretos dos ETRs. Desta forma, uma potência de radiofrequência ótima de 1000 W foi adotada como condição de compromisso entre padrão aquoso e amostra para a determinação dos ETRs. Efeito de matriz foi observado na suspensão da amostra em relação ao padrão aquoso, pois em potência de radiofrequência de 900 W baixas contagens foram obtidas para a amostra em relação ao padrão aquoso. Entretanto, de acordo com dados originais de contagens não normalizadas que aqui não estão apresentados, os valores de contagens para a suspensão foram muito maiores que para o padrão aquoso fato este explicado pela maior quantidade de amostra que chega ao plasma pelo efeito carreador de resíduos da suspensão da amostra. A confirmação do efeito de matriz nas amostras em relação ao padrão aquoso pode ser observado na potência de radiofrequência de 1200 W onde há a necessidade de um plasma mais energético, para a amostra, para obtenção de maior eficiência na ionização dos ETRs diminuindo o sinal da razão MO^+/M^+ .

4.3.3. Temperaturas de pirólise e vaporização.

As otimizações para as temperaturas de pirólise e vaporização feitas em solução aquosa e na suspensão da amostra LKSD-2 são mostradas na Figura 18.

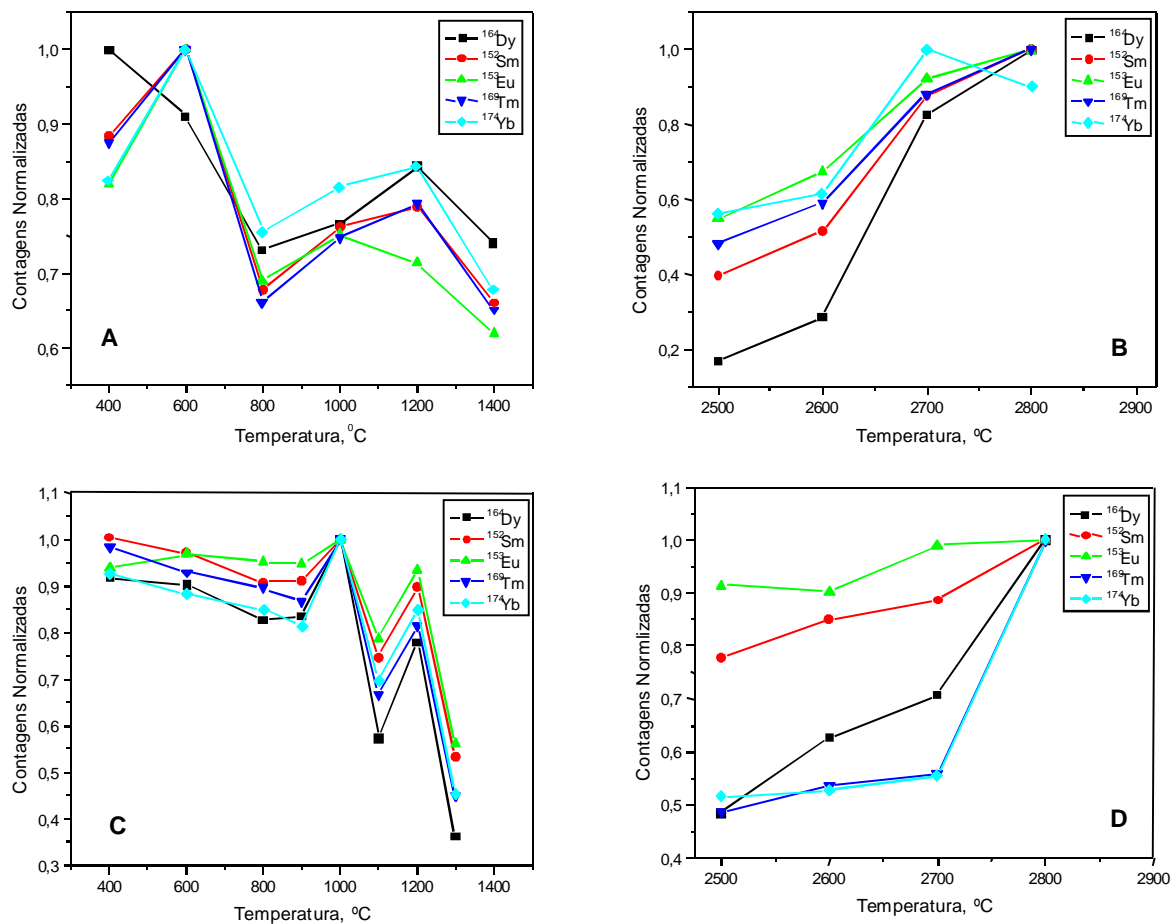


Figura 18: Curvas de pirólise e vaporização para Dy, Sm, Eu, Tm e Yb, obtidas pela introdução de 20 μL da amostra LKSD-2 na forma de suspensão ou do padrão aquoso de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ no vaporizador eletrotérmico. Curvas A e B: pirólise e vaporização, respectivamente, para padrão aquoso. Curvas C e D: pirólise a vaporização, respectivamente, para a suspensão. Para as curvas de pirólise foi utilizada uma temperatura de vaporização de 2800 °C, e para as curvas de vaporização, uma temperatura de pirólise de 1000 °C.

Podemos observar pela Figura 18A, que na solução aquosa houve uma queda acentuada dos sinais de contagens dos analitos na temperatura de 800 °C e um posterior aumento das contagens em 1200 °C. A partir deste ponto (1200 °C) foi observado novamente um abaixamento contínuo das contagens. Provavelmente alguns compostos mais voláteis da matriz foram eliminados abaixo de 800 °C e novos interferentes foram formados acima desta temperatura havendo a necessidade de uma temperatura de pirólise de 1200 °C para eliminação destes concomitantes. Na suspensão, não foi observado o mesmo comportamento na etapa de pirólise em relação à solução aquosa, devido ao significativo efeito carreador dos componentes da amostra.

As melhores temperaturas de pirólise e vaporização foram de 600 °C e 2800 °C para a solução aquosa, e 1000 °C e 2800 °C para a suspensão. Foi escolhida a temperatura de pirólise de 1000 °C, pois a partir desta temperatura possíveis silicatos presentes nas amostras são removidos com eficiência [163]. Como citado no parágrafo anterior, curva de pirólise termicamente mais estável foi obtida para a suspensão devido ao efeito carreador da matriz da amostra que não é completamente eliminada durante a etapa de pirólise. Este fato foi confirmado pela obtenção de resultados acima dos certificados quando foi testada a calibração aquosa sem o uso de carreador físico para os padrões aquosos. Por esta razão, três diferentes carreadores foram testados para contornar o problema nas diferenças no transporte dos ETRs para o plasma entre padrões aquosos e suspensão.

Carreador 1: solução aquosa de NaCl

Carreador 2: água do mar certificada (testada em outro trabalho [165])

Carreador 3: solução de nitrato de paládio

Melhores resultados foram obtidos quando utilizado o **Carreador 1**. Com NaCl, similar comportamento foi observado para os analitos na solução de calibração e na suspensão. Na suspensão a massa de amostra introduzida no tubo de grafite foi de 71 μg . A massa de NaCl introduzida no tubo de grafite foi otimizada e um valor ótimo de 50 μg foi obtido (Figura 19).

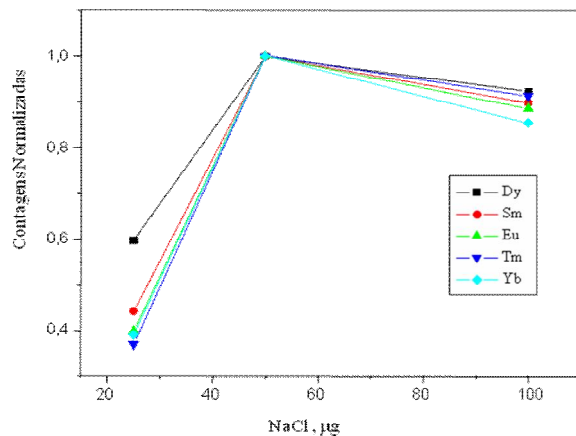


Figura 19: Contagens normalizadas versus massa de NaCl usado como carreador para o padrão aquoso de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Aumentando a massa total de material presente no tubo de grafite durante a vaporização, espera-se diminuir perdas do analito durante o transporte para o plasma e aumentar a eficiência no transporte [166] supondo que os analitos e carreador são vaporizados juntos [167]. Baseado nisto, espera-se do NaCl ser um bom carreador para analitos de baixa volatilidade pela relativa estabilidade térmica dos íons sódio. Assim, foi observado um efeito de carreamento similar para todos os elementos investigados no estudo com massas crescentes de NaCl. Entretanto, para massas de NaCl maiores que 50 μg , supressão de sinal devido ao sódio torna-se mais pronunciada e as intensidades dos sinais diminuam para todos os analitos quase na mesma extensão. Íons cloretos

não afetam as intensidades dos sinais porque são removidos em temperaturas relativamente baixas [168].

Após a otimização da massa de NaCl como carreador físico, a vazão do gás nebulizador e a potência de radiofrequência foram novamente otimizadas, e as melhores condições de compromisso foram, respectivamente, 1,10 L min⁻¹ e 1000 W, a temperatura de pirólise de 1000 °C e 2800 °C para a temperatura de vaporização. Assim foi testada a calibração aquosa com o uso de NaCl (50 µg) como carreador físico e resultados satisfatórios foram obtidos (seção 4.3.5.). O programa de temperatura para a determinação de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb em suspensões de sedimentos e rochas por ETV-ICP-MS é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico usado para a determinação de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb em sedimentos e solos por ETV-ICP-MS para as amostras na forma de suspensão. Volume pipetado: 20 µL.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Limpeza	2850	1	10	0,30
Resfriamento	20	1	10	0,30
Secagem	90	10	10	0,30
Secagem	120	10	10	0,30
Pirólise	1000	5	20	0,30
Resfriamento	20	5	10	0,30
Vaporização*	2800	1	20	0,30
Resfriamento	20	5	10	0,30

*Etapa de transporte para o ICP-MS

Nenhum modificador foi empregado, visto que estes elementos possuem características refratárias com possível formação de carbetos com o tubo de grafite, fato este observado pela alta temperatura de vaporização necessária de 2800 °C.

4.3.4. Limites de detecção e desvios-padrão relativos para ETV-ICP-MS.

Os limites de detecção (LODs) foram calculados com três vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. As curvas de calibração foram feitas com soluções contendo entre 5 e 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito. Os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram melhores que 0,99 para todos os analitos estudados. Os LODs foram entre 0,01 e 0,20 ng g^{-1} . A precisão foi expressa como o RSD de cinco medidas de concentrações para cada analito na suspensão da amostra LKSD-2. A precisão foi melhor que 10 %. Os parâmetros de mérito são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de mérito para a determinação dos ETRs nas suspensões por ETV-ICP-MS.

Analyte	r	LOD, ng g^{-1}	RSD, %
^{164}Dy	0,9975	0,20	9,95
^{152}Sm	0,9996	0,03	5,00
^{153}Eu	0,9999	0,02	7,50
^{169}Tm	0,9986	0,01	5,00
^{174}Yb	0,9993	0,01	8,12

4.3.5. Avaliação da exatidão empregando materiais de referência certificados.

Três materiais de referência, LKSD-2, STSD-2 e SOIL-7 preparados como descrito foram analisados pelo método proposto, empregando ETV-ICP-MS (a amostra WBG-1 neste caso não foi analisada por falta de material). Os resultados são mostrados na Tabela 11. Recuperações foram concordantes, aplicando-se o teste *t-Student* no nível de 95% de confiança para todos os analitos em todas as amostras.

Tabela 11: Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) para Dy, Sm, Eu, Tm e Yb nos materiais de referência LKSD-2, STSD-2 e SOIL-7 com introdução das amostras na forma de suspensões usando ETV-ICP-MS e calibração externa com soluções padrão e NaCl como carreador.

LKSD-2		
Analito	Obtido, $\mu\text{g g}^{-1}$	Certif., $\mu\text{g g}^{-1}$
Dy	$8,0 \pm 0,6$	$7,3 \pm 0,7$
Sm	$10,0 \pm 0,6$	$11,0 \pm 1,2$
Eu	$1,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$
Tm	$0,6 \pm 0,1$	-
Yb	$4,1 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$
STSD-2		
	Obtido, $\mu\text{g g}^{-1}$	Certif., $\mu\text{g g}^{-1}$
Dy	$6,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,6$
Sm	$7,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,8$
Eu	$2,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,4$
Tm	$0,4 \pm 0,1$	-
Yb	$3,7 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,6$
SOIL-7		
	Obtido, $\mu\text{g g}^{-1}$	Certif., $\mu\text{g g}^{-1}$
Dy	$4,2 \pm 0,2$	$3,9 (3,2-5,3)$
Sm	$5,1 \pm 0,5$	$5,1 (4,8-5,5)$
Eu	$1,1 \pm 0,1$	$1,0 (0,9-1,3)$
Tm	$0,3 \pm 0,1$	-
Yb	$2,3 \pm 0,9$	$2,4 (1,9-2,6)$

A determinação de ETRs por ETV-ICP-MS foi descrita anteriormente por outros autores. Um método usando politetrafluoretileno como agente fluoretante foi desenvolvido para determinação direta de ETRs usando amostragem em suspensão de

carvão e material particulado da atmosfera. Foi encontrado que os valores determinados para Y, La, Pr, e Nd usando calibração externa foram iguais a valores obtidos pela nebulização pneumática. Entretanto, para os analitos Ce e Sm valores de concentração menores que para PN-ICP-MS foram obtidos [169]. Outro método foi descrito por Grégoire *et al.* para a análise de Y, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Th e U no mineral zircão (mineral contendo silicatos). As amostras foram dissolvidas em digestor por radiação microondas em vasos fechados contendo HNO₃ e HF. As soluções de zircão foram analisadas usando calibração externa com a adição da água do mar NASS-3 como agente carreador [165].

4.3.6 Comparação dos parâmetros de mérito do vaporizador eletrotérmico (ETV) com dois tipos de nebulizadores: pneumático (PN) e ultrassônico (USN).

Os LODs e os desvios padrões relativos para PN, USN e ETV são mostrados na Tabela 12. Foi observado pela Tabela 12 que o ETV mostrou uma sensibilidade de até 400 vezes maior que o PN e 36 vezes maior que o USN. Quanto à precisão, o ETV apresentou piores resultados que o PN e o USN possivelmente devido a perdas durante o transporte dos analitos para o plasma ou ao pequeno efeito de memória observado após vários ciclos do programa de temperatura.

Tabela 12: Comparação dos parâmetros de mérito do vaporizador eletrotérmico (ETV) com dois nebulizadores: pneumático (PN) e ultrassônico (USN) para a determinação de Dy, Sm, Eu, Tm e Yb em amostras de rochas, sedimentos e solo.

Analito	Neste trabalho						Literatura	
	Digestão com HF + HNO ₃ + H ₂ O ₂ <u>PN-ICP-MS</u>		Digestão com HF + HNO ₃ + H ₂ O ₂ <u>USN-ICP-MS</u>		Supensão com HF + HNO ₃ + H ₂ O ₂ <u>ETV-ICP-MS</u>		Fusão com Na ₂ O ₂ + co- precipitação inorgânica <u>PN-ICP-MS</u> [153]	Digestão com HF + HClO ₄ <u>PN-ICP-MS</u> [176]
	LOD, ng.g ⁻¹	RSD, %	LOD, ng.g ⁻¹	RSD, %	LOD, ng.g ⁻¹	RSD, %	LOD, ng.g ⁻¹	LOD, ng.g ⁻¹
¹⁶⁴ Dy	4,00	0,50	0,36	2,40	0,02	9,95	0,44	1,00
¹⁵² Sm	8,00	0,90	0,40	2,80	0,03	5,00	0,84	1,50
¹⁵³ Eu	3,00	0,50	0,16	6,00	0,02	7,50	0,19	0,40
¹⁶⁹ Tm	1,00	2,10	0,11	3,50	0,01	5,00	0,02	0,20
¹⁷⁴ Yb	4,00	0,40	0,36	7,00	0,01	8,12	0,23	0,40

A melhor sensibilidade obtida com a vaporização eletrotérmica em relação aos nebulizadores se deve principalmente a maior eficiência de introdução da amostra no plasma que é maior ou igual a 80 % e ao uso da amostragem em suspensão que diminui consideravelmente a diluição da amostra. Com relação à frequência analítica, apesar do ETV e do USN apresentarem limites de detecção menores, com o uso dessas técnicas de introdução da amostra no plasma uma demanda maior de tempo é necessária e um possível efeito de memória pode ser observado à medida que as análises vão sendo processadas. Para a aplicação pretendida, o PN é suficiente em relação à sensibilidade e possui alta rapidez nas medidas, o que o torna extremamente atrativo para a determinação dos ETRs em amostras de sedimento, solo e rochas.

Os limites de detecção obtidos por Sun e Sun [146] que são mostrados na Tabela 12 foram menores que os LODs obtidos no método proposto neste trabalho para PN-ICP-MS. Isto foi possível devido a co-precipitação dos ETRs para separação destes elementos da matriz e assim uma significativa diminuição do fator de diluição foi requerida para preparação das amostras antes das análises. Entretanto, este foi um procedimento demorado. Em relação aos limites de detecção obtidos pelo método descrito na literatura por Pin e Joannon [170] como mostra a Tabela 12, estes foram menores que pelo método proposto neste trabalho por PN-ICP-MS possivelmente devido a contaminações do branco das amostras provenientes do H_2O_2 que causa flutuações nas medidas [142]. Entretanto, eles usaram $HClO_4$ para eliminação de fluoretos insolúveis, que é mais tóxico e perigoso que o ácido bórico usado no procedimento proposto nesta tese. Comparando os dois exemplos citados na literatura usando o nebulizador pneumático com o vaporizador eletrotérmico e o nebulizador ultrassônico usados neste trabalho, estes últimos apresentaram melhor sensibilidade,

ficando demonstrado a maior eficiência do USN e do ETV na introdução das amostras no plasma em relação ao PN independente da forma de preparo das amostras.

4.4. Determinação dos ETRs por PN-ICP-MS em amostras reais usando a metodologia proposta.

Vinte e uma amostras de materiais mineralógicos brasileiras da região centro-oeste do estado de Minas Gerais foram analisadas seguindo a metodologia proposta para o nebulizador pneumático considerando ser este o método mais simples e principalmente mais rápido de ser executado apesar de ambos nebulizadores e o vaporizador eletrotérmico apresentaram sensibilidade adequada que permitisse a determinação precisa e exata das amostras. As faixas de concentrações obtidas estão apresentadas na Tabela 13 e as concentrações para todas as amostras na Tabela 14. Foi observado que as faixas de concentrações obtidas para os analitos nas amostras reais foram da mesma ordem de magnitude de outras rochas de diferentes partes do Brasil, analisadas por Nardy *et al.*, empregando ICP-OES [171], exceto a amostra 21.

Os analitos Pr, Sm, Dy, Eu, Tb, Ho, Gd, Er, Tm, Yb e Lu formaram um grupo de elementos que apresentaram os valores mais baixos de concentração ($< 22,4 \mu\text{g g}^{-1}$) e outro grupo, Y, La, Ce, Nd, Th e U com valores mais altos ($> 52,67 \mu\text{g g}^{-1}$).

.

Tabela 13: Faixa de concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) para ETR, Th, U e Y em 21 amostras de diferentes materiais mineralógicos (n=3) obtidas por PN-ICP-MS.

Analito	Faixa de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Menor Valor	Maior Valor
Y	2,80	69,60
La	0,90	142,50
Ce	1,60	1966,60
Pr	0,20	21,00
Nd	0,60	98,20
Sm	0,90	13,90
Eu	0,40	6,00
Gd	0,10	22,40
Tb	0,02	2,10
Dy	0,10	12,50
Ho	0,03	2,50
Er	0,08	7,10
Tm	0,01	1,00
Yb	0,20	6,60
Lu	0,01	1,07
Th	0,20	97,40
U	0,50	52,67

Analisando os dados originais de concentrações dos ETRs (Tabela 14) foi possível encontrar algumas semelhanças quanto à composição desses elementos nos diversos materiais mineralógicos analisados, apesar da composição mineralógica desses materiais diferir consideravelmente. A formação de dois grupos de amostras, um com maiores e outro com menores concentrações dos ETRs como supracitado pode ser explicado devido a diferentes regiões de coleta para as amostras dos dois grupos. Um grupo foi coletado na região do Conglomerado Samburá e outro na Serra da Saudade.

Estes resultados propõem uma reflexão sobre a importância da região de coleta das amostras em relação as diferenças em sua composição mineralógica.

A amostra 21 (Tapiocanga) do município de Córrego D'Anta-MG, apresentou comportamento diferenciado em relação as demais amostras, apresentando níveis altíssimos dos ETRs principalmente de Ce, $1,97 \text{ mg g}^{-1}$, La, Nd e Th de 142,50, 98,17 e $97,40 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Estudos mais aprofundados da concentração de ETRs, U, Th e Y nessa região mostram-se atrativos. Informações adicionais sobre a amostra de Tapiocanga são apresentadas no Apêndice 1.

A Tabela 15 mostra os desvios-padrão obtidos para os dados da Tabela 14. Os ETRs nas amostras de diferentes materiais mineralógicos de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais apresentaram desvios na faixa de 0,001 para Tm a $5,345 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para Ce.

Tabela 14: Valores de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos usando PN-ICP-MS para ETRs em amostras de diferentes materiais mineralógicos de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil.

Amostras	Elementos																
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U
1	8,728	4,383	8,908	0,646	2,311	1,165	0,610	0,765	0,158	1,128	0,262	1,553	0,144	1,072	0,167	19,011	3,207
2	18,373	6,719	8,809	1,178	5,526	2,908	1,402	2,083	0,335	2,100	0,433	1,234	0,169	1,028	0,158	2,318	0,923
3	56,763	32,959	74,646	7,808	33,463	9,994	3,695	9,075	1,446	9,119	1,824	5,334	0,755	4,828	0,744	5,706	9,118
4	46,251	70,623	128,999	12,078	41,102	7,464	1,246	7,443	1,065	6,579	1,268	3,586	0,500	3,023	0,422	46,143	11,778
5	35,561	35,673	72,594	8,840	37,745	9,113	3,521	8,084	1,126	6,082	1,113	3,069	0,396	2,439	0,364	5,206	4,135
6	35,954	48,793	87,795	9,898	37,487	7,646	1,644	7,049	1,112	6,605	1,300	3,700	0,499	2,933	0,423	18,138	15,860
7	2,802	7,151	7,560	1,061	4,010	1,092	0,443	0,718	0,102	0,536	0,100	0,291	0,039	0,244	0,037	1,003	4,300
8	69,539	46,303	91,791	12,105	56,033	13,868	5,989	13,168	2,101	12,540	2,483	7,140	1,009	6,587	1,074	1,880	2,185
9	31,781	47,788	88,126	10,612	40,451	7,978	1,759	6,978	0,982	5,465	1,076	3,288	0,491	3,243	0,511	19,857	9,956
10	4,352	2,819	5,880	0,498	2,021	1,072	0,518	0,594	0,090	0,493	0,092	0,254	0,034	0,210	0,030	1,519	52,671
11	36,408	40,154	68,731	7,742	31,896	6,721	2,385	6,833	0,949	5,187	1,007	2,865	0,382	2,336	0,348	6,024	3,092
12	13,061	17,281	143,993	3,249	12,564	2,636	0,617	3,272	0,383	2,096	0,398	1,160	0,159	0,977	0,138	13,522	8,411
13	1,415	0,880	1,560	0,152	0,602	1,907	1,315	0,139	0,023	0,130	0,027	0,080	0,011	0,066	0,010	0,214	0,495
14	19,406	3,554	5,684	0,683	2,767	5,264	3,180	1,468	0,308	1,994	0,409	1,140	0,149	0,859	0,114	1,405	1,846
15	25,233	67,939	190,086	14,862	55,931	9,437	1,916	7,494	0,926	4,876	0,920	2,828	0,425	2,948	0,447	19,333	14,957
16	13,474	4,121	10,186	1,106	4,723	1,379	0,384	1,570	0,289	1,844	0,364	1,040	0,145	0,927	0,135	2,960	24,880
17	5,206	6,608	21,731	1,163	4,628	1,352	0,567	0,925	0,117	0,611	0,114	0,329	0,044	0,268	0,039	1,712	5,726
18	1,527	3,422	6,644	0,540	2,487	0,939	0,636	0,416	0,057	0,288	0,055	0,154	0,020	0,122	0,019	2,148	1,623
19	25,959	30,432	58,765	6,939	27,579	5,862	1,396	5,475	0,812	4,979	0,909	2,658	0,378	2,389	0,358	11,169	6,143
20	11,176	8,859	14,126	1,693	6,753	1,881	0,813	1,490	0,212	1,184	0,242	0,718	0,097	0,600	0,092	1,075	1,250
21	17,905	142,485	1.966,604	20,972	98,173	13,385	3,602	22,372	1,483	6,073	0,890	2,427	0,315	2,043	0,263	97,389	16,958

Tabela 15: Desvios-padrão obtidos para os dados da Tabela 14 (ETRs nas amostras de diferentes materiais mineralógicos de diferentes localidades do centro-oeste do estado de Minas Gerais, Brasil).

Amostras	Elementos																
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U
1	0,958	1,292	1,048	0,104	0,354	0,175	0,095	0,068	0,013	0,131	0,034	0,287	0,015	0,193	0,025	1,774	0,270
2	1,225	0,970	1,043	0,131	0,509	0,096	0,041	0,139	0,016	0,068	0,016	0,044	0,009	0,062	0,006	1,161	0,239
3	1,131	1,497	5,539	0,469	1,836	0,276	0,121	0,438	0,051	0,212	0,059	0,170	0,023	0,130	0,018	0,494	0,658
4	0,204	5,791	23,468	0,986	3,944	0,901	0,262	1,260	0,213	0,763	0,154	0,416	0,055	0,324	0,050	6,004	2,030
5	0,526	0,703	0,186	0,096	0,899	0,071	0,083	0,186	0,020	0,164	0,029	0,082	0,013	0,055	0,008	0,178	0,376
6	2,425	6,422	11,802	1,489	6,019	2,008	0,289	2,027	0,327	1,858	0,355	0,959	0,118	0,653	0,084	4,021	1,331
7	0,207	0,114	0,290	0,035	0,186	0,030	0,015	0,024	0,006	0,031	0,009	0,021	0,003	0,016	0,003	0,143	0,160
8	2,170	10,914	17,551	2,070	6,830	0,814	0,508	0,666	0,111	0,629	0,131	0,374	0,059	0,320	0,064	0,304	0,319
9	1,760	2,677	3,259	0,245	1,641	0,352	0,087	0,244	0,030	0,110	0,023	0,074	0,013	0,050	0,016	0,302	0,174
10	0,235	0,216	0,920	0,043	0,178	0,087	0,041	0,027	0,003	0,022	0,005	0,010	0,002	0,012	0,002	0,038	3,413
11	3,555	3,025	5,345	0,617	2,648	0,559	0,143	0,523	0,078	0,475	0,087	0,295	0,041	0,245	0,039	0,352	0,160
12	0,134	0,246	15,478	0,029	0,412	0,028	0,005	0,172	0,004	0,010	0,003	0,007	0,001	0,011	0,002	0,210	0,176
13	0,190	0,112	0,196	0,017	0,091	0,346	0,252	0,014	0,003	0,017	0,004	0,008	0,002	0,009	0,002	0,077	0,053
14	1,718	0,423	1,030	0,112	0,459	0,775	0,573	0,180	0,034	0,201	0,039	0,108	0,012	0,082	0,011	0,129	0,195
15	1,240	0,004	2,029	0,086	1,842	0,311	0,069	0,299	0,031	0,155	0,029	0,106	0,017	0,136	0,020	0,587	0,484
16	0,710	0,388	0,786	0,087	0,380	0,068	0,024	0,085	0,012	0,072	0,013	0,034	0,005	0,048	0,008	0,082	1,200
17	0,515	1,041	3,379	0,195	0,699	0,138	0,047	0,132	0,014	0,064	0,011	0,031	0,004	0,018	0,003	0,210	0,357
18	0,346	0,391	1,860	0,062	0,812	0,165	0,147	0,152	0,020	0,082	0,015	0,040	0,005	0,034	0,005	1,344	0,325
19	0,721	3,065	5,924	0,714	2,530	0,392	0,063	0,801	0,039	0,664	0,031	0,070	0,007	0,064	0,009	1,542	0,548
20	0,392	0,247	0,477	0,036	0,197	0,075	0,042	0,038	0,009	0,045	0,009	0,020	0,002	0,021	0,004	0,102	0,167
21	0,936	2,045	198,183	0,553	14,297	0,369	0,085	1,462	0,056	0,241	0,022	0,063	0,013	0,099	0,013	8,924	0,658

Com a análise das amostras de diferentes localidades da região centro-oeste foi possível demonstrar a eficiência analítica da Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS, com introdução das amostras usando a nebulização pneumática. As análises apresentaram boa precisão e os limites de detecção foram suficientes para as medidas das concentrações dos ETRs para todas as amostras, em uma ampla faixa de concentração, como podemos observar pela Tabela 14.

5. CONCLUSÃO

O emprego de nebulizadores, tanto PN quanto USN podem ser usados para determinação de REEs em amostras de rochas por ICP-MS após digestão ácida com HF pois observa-se completa decomposição da matriz silicatada. O uso do ácido bórico após a digestão das amostras foi necessário evitando a formação de fluoretos insolúveis dos REEs. A otimização de parâmetros instrumentais possibilitou a calibração usando padrões aquosos com ródio como padrão interno no caso do PN e sem ródio no USN. Melhor capacidade de detecção foi obtida usando USN, com LODs de 3 (Ce) a 370 (Y) vezes menores que o PN. Entretanto, longo tempo de análise e pior precisão foram observados com o USN. O PN apresentou bom desempenho, mas o uso de PI foi essencial para este nebulizador. Contudo, a sensibilidade foi suficiente para análise das amostras reais, levando-se em consideração que este nebulizador é parte integrante do equipamento de ICP-MS, enquanto que o USN deve ser adquirido como acessório e tem custo mais elevado, quando comparado ao PN.

A aplicação de amostragem em suspensão para a determinação de REEs em amostras geológicas por ETV-ICP-MS apresentou várias vantagens, como: (1) eliminação de pré-tratamento da amostra; (2) pequeno volume de amostra foi requerido; (3) operação simples e rápida; (4) redução de possíveis contaminações da amostra; (5) calibração com NaCl como carreador físico sem ajuste de matriz e (6) eliminação do efeito de memória com HF. Assim, este tornou-se um efetivo método para a direta determinação de traços de alguns REE em amostras ambientais. Uma desvantagem apresentada pelo uso do ETV foi a retenção da maioria dos analitos no tubo de grafite o que possibilitou o desenvolvimento de método para apenas 5 dos 17 analitos propostos inicialmente.

Foi possível identificar dois grupos de amostras de diferentes materiais mineralógicos com composição maior e menor dos REEs, Th, U e Y apresentando uma possível tendência do solo brasileiro quanto ao teor destes elementos: os analitos Pr, Sm, Dy, Eu, Tb, Ho, Gd, Er, Tm, Yb e Lu formando um grupo de elementos que apresentaram os valores mais baixos de concentração ($< 22,40 \mu\text{g g}^{-1}$) e outro grupo, Y, La, Ce, Nd, Th e U com valores mais altos ($> 52,67 \mu\text{g g}^{-1}$).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. E., Taylor, J. R. Garbarino, Analytical Applications of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Colorado: U. S. Geological Survey 3215 Marine Street Boulder, Colorado 80303, U.S.A., (1992) 651.
- [2] A. Taylor, Clinical and Biological Materials, Foods and Beverages. *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 717.
- [3] K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 1^a ed. London: Black & Son Ltd. **1992**.
- [4] I.B. Brenner, H.E. Taylor, A critical review of inductively coupled plasma mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry and hydrology. Part 1. Analytical Performance, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23** (1992) 355.
- [5] E. H. Evans, J. J. Giglio, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review, *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 1.
- [6] Software Guide – Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer.
- [7] F. Cienfuegos, D. Vaitsman, Análise instrumental, Interciência, Rio de Janeiro, **2000**.

- [8] J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry, A Practical Guide*, Willey-VCH: Weinheim, **2003**.
- [9] K. E. La Freniere, G. W. Rice, V.A. Fassel, Flow injection analysis with inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: critical comparison of conventional pneumatic, ultrasonic and direct injection nebulization, *Spectrochim. Acta Part B* **40** (1985) 1495.
- [10] K. W. Olson, W. J. Haas, V.A. Fassel, Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **49** (1977) 632.
- [11] J.A. Neto, J. B. Silva, R. R. Neto, A. J. Curtius, I. Souza, Emprego de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares. *Quím. Nova* **21** (1998) 405.
- [12] R. G. Wuilloud, J. C. Wuilloud, R. A. Olsina, L. D. Martinez, Speciation and preconcentration of vanadium(V) and vanadium(IV) in water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry and ultrasonic nebulization, *Analyst* **126** (2001) 715.
- [13] M. F. Giné, *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES*, CENA Piracicaba, SP, **1998**.

- [14] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, Nova York, **1998**.
- [15] S. S. Berman, J. W. MacLaren, S. N. Willie, Simultaneous determination of five trace metals in sea water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization, *Anal. Chem.* **52** (1980) 488.
- [16] K. V. Deboeufs, R. Losno, J. L. Colin, Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment, *Anal. Bioanal. Chem.* **375** (2003) 567.
- [17] E. Vassileva, M. Hoenig, Determination of arsenic in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization: a complex problem, *Spectrochim. Acta Part B* **56** (2001) 223.
- [18] S. Cerutti, J. A. Salonia, S. L. Ferreira, R. A. Olsina, L. D. Martinez, Factorial design for multivariate optimization of an on-line preconcentration system for platinum determination by ultrasonic nebulization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* **63** (2004) 1077.
- [19] J. C. Ivaldi, J. F. Tyson, Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **50** (1995) 1207.

- [20] C. Boss, K. Fredeen, Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer, USA, **1997**.
- [21] B. Sharp, Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 939.
- [22] B. Caughlin, M. Blades, Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density, *Spectrochim. Acta Part B* **42** (1987) 353.
- [23] E. M. Poussel, J. M. Mermet, Influence of the generator frequency and the plasma gas inlet area on torch design in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **41** (1986) 49.
- [24] T. M. Castellano, N. P. Vela, J. A. Caruso, Evaluation of an ultrasonic nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 807.
- [25] V. A. Fassel, B. R. Bear, Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical inductively coupled plasma-atomic spectroscopy: an update *Spectrochim. Acta Part B* **41** (1986) 1089.
- [26] L. Marjanovic, R. McCrindle, B. Botha, H. Potgieter, Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 983.

- [27] P. Masson, D. Orignac, A. Vives, T. Prunet, Matrix effects during trace elements analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and ultrasonic nebulizer, *Analusis* **27** (1999) 813.
- [28] M. P. Escobar, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Determination of metalloorganic species in lubricating oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **320** (1996) 11.
- [29] R. E. Sturgeon, J. W. Lam, The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 785.
- [30] R. D. Ediger, S. A. Beres. The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **47** (1992) 907.
- [31] S. M. Maia, D. Pozebon, A. J. Curtius, Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 330.
- [32] S. M. Maia, J. B. B. da Silva, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 1081.

- [33] A. F. da Silva, L. F. Dias, T. D. Saint'Pierre, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous standards, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 344.
- [34] A. M. Esteban, B. Slowikowski, Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination in solid samples. *Crit. Rev. in Anal. Chemistry* **33** (2003) 43.
- [35] M. Aramendía, M. Resano, F. Vanhaecke, Electrothermal vaporization–inductively coupled plasma-mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples A critical review, *Anal. Chim. Acta* **648** (2009) 23.
- [36] J. M. Carey, F. A. Byrde, J. A. Caruso, Alternate methods of sample introduction for plasma mass spectrometry, *J. Chromat. Sci.* **31** (1993) 330.
- [37] C. Bendicho, M. T. C. de Loss-Vollebregt, Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* **6** (1991) 353.
- [38] S. C. Stephen, D. Littlejohn, J. M. Ottaway, Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst* **110** (1985) 1147.

- [39] D. V. Brady, J. L. Montalvo, G. Glowacki, A. Pisciotta, Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **70** (1974) 448.
- [40] J. W. McLaren, D. Beauchemin, S. S. Berman, Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments, *Anal. Chem.* **59** (1987) 610.
- [41] C. E. C. Magalhães, M. A. Z. Arruda, Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, *Quim. Nova* **21** (1998) 1.
- [42] L. Ebdon, M. Foulkes, K. O'Hanlon, Optimized simultaneous multielement analysis of environmental slurry samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a segmented array charge coupled device detector, *Anal. Chim. Acta* **311** (1995) 123.
- [43] P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer programs, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12** (1997) 301.
- [44] M. Hoeing, P. Vanhoeyweghen, Alternative to solid sampling for trace metal determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry: direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium, *Anal. Chem.* **58** (1986) 2614.

- [45] C. Bendicho, M. T. C. de Loss-Vollebregt, Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* **6** (1991) 353.
- [46] V. Majidi, J. A. Holcombe, Error analysis for sampling of slurries sedimentation errors, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 753.
- [47] S. R. Segade, J. F. Tyson, Determination of methylmercury and inorganic mercury in water samples by slurry sampling cold vapor atomic absorption spectrometry in a flow injection system after preconcentration on silica C18 modified, *Talanta* **71** (2007) 1696.
- [48] R. A. Bugallo, S. R. Segade, E. F. Gómez, Comparison of slurry sampling and microwave-assisted digestion for calcium, magnesium, iron, copper and zinc determination in fish tissue samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* **72** (2007) 60.
- [49] J. N. Silveira, P. C. P. Lara, M. B. Dias, C. C. Nascentes, C. Demicheli, J. B. B. da Silva, A simple and fast method for manganese determination in antihypertensive drugs by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Letters* **40** (2007) 1736.
- [50] S. M. Macedo, R. M. de Jesusa, K. S. Garcia, V. H., A. F. de S. Queiroz, S. L.C. Ferreira, Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate

fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design, *Talanta* **80** (2009) 974.

[51] A. S. Lopes, M. A. Z. Arruda, Determination of tin and lead in sediment slurries by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta* **164** (2009) 445.

[52] R. G. O. Araujo, N. Oleszczuk, R. T. Rampazzo, P. A. Costa, M. M. Silva, M. G. R. Vale, B. Welz, S. L. C. Ferreira, Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* **77** (2008) 400.

[53] A. F. Silva, B. Welz, M. T. C. de Loos-Vollebregt, Evaluation of pyrolysis curves for volatile elements in aqueous standards and carbon-containing matrices in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **63** (2008) 755.

[54] M. A. Vieira, A. S. Ribeiro, A. J. Curtius, Slurry sampling of sediments and coals for the determination of Sn by HG-GF AAS with retention in the graphite tube treated with Th or W as permanent modifiers, *Anal. Bioanal. Chem.* **380** (2004) 570.

[55] M. M. Silva, M. G. R. Vale, E. B. Caramão, Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal, *Talanta* **50** (1999) 1035.

- [56] C. Bendicho, M. T. C. de Loos-Vollebregt, The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GFAAS using slurry sample introduction, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 679.
- [57] M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada, Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta* **56** (2002) 1.
- [58] M. Bujdoš, J. Kubová, V. Streško, Problems of selenium fractionation in soils rich in organic matter, *Anal. Chim. Acta* **408** (2000) 103.
- [59] C. Sola-Larrañaga, I. Navarro-Blasco, Optimization of a slurry dispersion method for minerals and trace elements analysis in infant formulae by ICP OES and FAAS, *Food Chemistry* **115** (2009) 1048.
- [60] E. G. P. da Silva, V. Hatjea, W. N. L. dos Santos, L. M. Costa, A. R. A. Nogueira, Sérgio L. C. Ferreira, Fast method for the determination of copper, manganese and iron in seafood samples, *Journal of Food Composition and Analysis* **21** (2008) 259.
- [61] H. S. Ferreira, W. N. L. dos Santos, R. P. Fiuza, J. A. Nóbrega, S. L. C. Ferreira, Determination of zinc and copper in human hair by slurry sampling employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry, *Microchem. Journal* **87** (2007) 128.

- [62] F. D. Alves, W. F. Jardim, S. Cadore, M. A. Z. Arruda, P. Smichowski, J. Moreno, Use of slurry sampling in the determination of Cu and Zn in antarctic limpets and Ni in river sediment by flame atomic absorption spectrometry, *Quim. Nova* **24** (2001) 756.
- [63] F. L. Alves, S. Cadore, W. F. Jardim, M. A. Z. Arruda, River sediment analysis by slurry sampling F AAS: determination of copper, zinc and lead, *J. Braz. Chem. Soc.* **12** (2001) 799.
- [64] E. R. Pereira, H. Berndt, M. A. Z. Arruda, Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 1308.
- [65] I. López-García, R. E. Rivas, M. Hernández-Córdo, Use of sodium tungstate as a permanent chemical modifier for slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of indium in soils, *Anal. Bioanal. Chem.* **391** (2008) 1469.
- [66] L. A. Pereira, S. S. O. Borges, M. C. Castro, W. Borges Neto, C. C. Windmoller, J. B. B. da Silva, Determination of manganese and nickel in slurry sampling by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Canad. J. of Chem.*, **86** (2008) 312.

- [67] D. P. Torres, M. A. Vieira, A. S. Ribeiro, A. J. Curtius, Slurry sampling for arsenic determination in Sediments by hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Society*, **18** (2007) 728.
- [68] M. C. Barciela-Alonso, R. Varela-Vilela, E. Pena-Vasquez, A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera, Antimony determination in marine sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *At. Spectrosc.*, **28** (2007) 102.
- [69] Y. Tseng, C. Liu, S. Jiang, Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of As and Se in soil and sludge, *Anal. Chim. Acta* **588** (2007) 173.
- [70] S. M. Maia, M. G. R. Vale, B. Welz, A. J. Curtius, Feasibility of isotope dilution calibration for the determination of thallium in sediment using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **56** (2001) 1263.
- [71] C. J. Park, K. H. Cho, J. K. Suh, M. S. Han, Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric interference using mass bias equations, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 567.
- [72] A. Martín-Esteban, B. Slowikowski, Eletrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS): a valuable tool for direct

multielement determination in soil samples, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **33** (2003) 43.

[73] C. Vandecasteele, C. B. Block, Modern methods for trace element determination, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 1993.

[74] F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic in standard reference materials of plant origin, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 81.

[75] S. Boonen, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, Direct determination of Se and As in solid certified reference materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 271.

[76] C. C. Chery, H. Chassaigne, L. Verbeeck, R. Cornelis, F. Vanhaecke, L. Moens, Detection and quantification of selenium in proteins by means of gel electrophoresis and electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 576.

[77] C. J. Lord, Determination of trace metals in crude-oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction, *Anal. Chem.* **63** (1991) 1594.

- [78] V. Balaram, Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials, *Trends in Anal. Chem.*, **9** (1996) 475.
- [79] T. S. Martins, P. C. Isolani, Terras raras: Aplicações industriais e biológicas, *Quim. Nova* **28** (2005) 111.
- [80] L. Niinistö, Industrial applications of the rare earths, an overview, *Inorg. Chim. Acta* **140** (1987) 339.
- [81] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, The utilization of ceria in industrial catalysis, *Catal. Today* **50** (1999) 353.
- [82] P. Maestro, D. Huguenin, Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century, *J. Alloys Compd.* **225** (1995) 520.
- [83] S. Wisniewski, J. Belkouch, L. Monceaux, A new bicomponent catalyst for NO_x reduction in oxygen-rich atmosphere, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. IIC, Chim./Chem.* **3** (2000) 443.
- [84] G. L. Baugis, H. F. Brito, W. Oliveira, F. R. Castro, E. Falabella S-A, The luminescent behavior of the steamed EuY zeolite incorporated with vanadium and rare earth passivators, *Microporous Mesoporous Mater.* **49** (2001) 179.
- [85] R. S. Puche, P. Caro, Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial, Editorial Complutense: Madrid, **1998**.

- [86] G. Vicentini, L. B. Zinner, L. R. F. Carvalho, Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras, São Paulo, **1980**.
- [87] P. Maestro, Rare earths and color: Properties and industrial applications, *J. Less-Common Met.* **111** (1985) 43.
- [88] F. Smektala, I. Melscoest, G. Fonteneau, J. Lucas, New fluoro–arsenate glasses rare earth rich, *J. Non-Cryst. Solids* **239** (1998) 156.
- [89] A. Abrão, Química e Tecnologia das Terras-Raras, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, **1994**.
- [90] J. M. D. Coey, Permanent magnet applications, *J. Magn. Magn. Mater.* **248** (2002) 441.
- [91] V. Zezulka, P. Straka, P. Mucha, A magnetic filter with permanent magnets on the basis of rare earths, *J. Magn. Magn. Mater.* **268** (2004) 219.
- [92] R. Reisfeld, Industrial applications of rare earths in fiber optics, luminescent solar concentrators and lasers, *Inorg. Chim. Acta* **140** (1987) 345.
- [93] R. Reisfeld, Future technological applications of rare-earth-doped materials, *J. Less-Common Met.* **93** (1983) 243.

- [94] K. Kuriki, Y. K. Y. Okamoto, Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2347.
- [95] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Liu, Optical transition properties of Er³⁺ ions in YAl₃(BO₃)₄ crystal, *Chem. Phys. Lett.* **365** (2002) 279.
- [96] M. Kwasny, Z. Mierczyz, R. Stepien, K. Jedrzejewski, Nd³⁺, Er³⁺ and Pr³⁺ doped fluoride glasses for laser applications, *J. Alloys Compd.* **300** (2000) 341.
- [97] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, C. Zhang, B. Teng, J. Li, Growth and optical properties of ErCa₄O(BO₃)₃ crystals, *J. Cryst. Growth* **234** (2002) 699.
- [98] A. J. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, *Prog. Quantum Electronics* **26** (2002) 225.
- [99] M. Elbanowski, B. Makowska, The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems, *J. Photochem. Photobiol. A* **99** (1996) 85.
- [100] J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice, Elsevier: New York, **1989**.
- [101] H. G. Brittain, F. S. Richardson, R. B. Martin, Terbium(III) emission as a probe of calcium(II) binding sites in proteins, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8255.

- [102] P. H. Brown, A. H. Rathjen, R. D. Graham, D. E. Tribe, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Science B.V.: New York, **1990**.
- [103] C. Galaup, J. Azéma, P. Tisnès, C. Picard, P. Ramos, O. Juanes, E. Brunet, J. C. Rodríguez-Ubis, Luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes of two macrobicyclic ligands derived from a Tetralactam ring and a chromophoric Antenna, *Helv. Chim. Acta* **85** (2002) 1613.
- [104] N. J. Wilmott, J. N. Miller, J. F. Tyson, Potential use of a terbium-transferrin complex as a label in an immunoassay for gentamicin, *Analyst* **109** (1984) 343.
- [105] I. Hemmilä, Fluoroimmunoassays and immunofluorometric assays, *Clin. Chem.* **31** (1985) 359.
- [106] I. Hemmilä, Luminescent lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods, *J. Alloys Compd.* **225** (1995) 480.
- [107] F. S. Richardson, Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems, *Chem. Rev.* **82** (1982) 541.
- [108] H. Tsukube, S. Shinoda, H. Tamiaki, Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* **226** (2002) 227.

- [109] A. Oser, G. Valet, Nonradioactive assay of DNA hybridization by DNA-template-mediated formation of a ternary TbIII complex in Pure liquid phase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **29** (1990) 1167.
- [110] V. W-W. Yam, K. K-W. Lo, Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools, *Coord. Chem. Rev.* **184** (1998) 157.
- [111] P. R. Selvin, Principles and biophysical applications of lanthanide-based probes, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **31** (2002) 275.
- [112] J. Peuralahti, K. Puukka, H. Hakala, V-M. Mikkala, O. Mulari, Synthesis of nonluminescent lanthanide(III) chelates tethered to an aminoxy group and their applicability to biomolecule derivatization, *Bioconjugate Chem.* **13** (2002) 876.
- [113] J. S. Alvarado, T.J. Neal, L.L. Smith, M.D. Erickson, Microwave dissolution of plant tissue and the subsequent determination of trace lanthanide and actinide elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **322** (1996) 11.
- [114] Z. Arslan, A. J. Paulson, Solid phase extraction for analysis of biogenic carbonates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS): an investigation of rare earth element signatures in otolith microchemistry, *Anal. Chim. Acta*, **476** (2003) 1.

- [115] K. Shinotsuka, M. Ebihara, Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass spectrometry – a comparative study with radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta*, **338** (1997) 237.
- [116] W.R. Pedreira, J.E.S. Sarkis, C.A. da Silva Queiroz, C. Rodrigues, I.A. Tomiyoshi, A. Abrão, Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques, *Solid State Chem.* **171** (2003) 3.
- [117] M. G. Lawrence, A. Greiga, K. D. Collersona, B. S. Kambera, Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS, *Applied Geochemistry* **21** (2006) 839.
- [118] Z. Yu, P. Robinson, P. McGoldrick, An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS, *J. Geostand. Geoanal.* **25** (2001) 199.
- [119] G. Xiang, Z. Jiang, M. He, B. Hu, Direct determination of trace rare earth elements in ancient porcelain samples with slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **60** (2005) 1342.

- [120] Y. Hang, Y. Quin, Z. Jiang, B. Hu, Direct analysis of trace rare earth elements by fluorination assisted ETV-ICP-AES with slurry sampling through nano-sized TiO₂ separation/preconcentration, *Anal. Sciences* **18** (2002) 843.
- [121] C. M. Xiong, B. Hu, Z. C. Jiang, Synergic solvent extraction of rare earth elements using mixed ligand complexes of hexafluoroacetylacetone and tri-n-butylphosphate and their determination in environmental waters by low temperature ETV-ICP-MS, *At. Spectrosc.* **29** (2008) 6.
- [122] J. Yin, B. Hu, M. He, Z. C. Jiang, Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5, *Anal. Chim. Acta* **594** (2007) 61.
- [123] M. Aramendia, M. Resano, F. Vanhaecke, Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples A critical review, *Anal. Chim. Acta* **648** (2009) 23.
- [124] O. N. B. Lima, A. Uhlein, W. de Britto, Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra da Saudade e geologia do depósito fosfático de Cedro do Abaeté, Minas Gerais, *Revista Brasileira de Geociências* **37** (2007) 204.

- [125] P. T. A. Castro, M. A. Dardenne, O conglomerado Samburá (Grupo Bambuí, Neoproterozóico) e rochas sedimentares associadas no flanco leste da Serra da Pimenta, SW de Minas Gerais: um sistema de Fan-delta, *Geonomos* 3 (2002) 35.
- [126] S. Joannon, P. Telouk, C. Pin, Determination of U and Th at ultra-trace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a geysers-type ultrasonic nebulizer: application to geological samples, *Spectrochim. Acta Part B* **52** (1997) 1783.
- [127] E. C. Vieira, M. Y. Kamogawa, S. G. Lemos, J. A. Nóbrega, A. R. A. Nogueira, Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis, *R. Bras. Ci. Solo* **29** (2005) 547.
- [128] B. Ambrozini, V. R. A. Filho, S. R. Oliveira, L. V. S. Sacramento, J. A. G. Neto, Evaluation of modifiers for determination of V in parsley by GF AAS, *Food Chem.* **116** (2009) 1024.
- [129] Y. Zhang, Z. Jiang, M. He, B. Hu, Determination of trace rare earth elements in coal fly ash and atmospheric particulates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling, *Environ. Pollution* **148** (2007) 459.

- [130] F. J. Langmuir, K. Fringstad, An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of the composition of silicate rocks in 38-40 % hydrofluoric acid, *Anal. Chim. Acta* **35** (1966) 131.
- [131] F. Panholzer, Special technique for digestion of inorganic materials, Modern techniques digestion, Vienna, **1995**.
- [132] J. J. R. Fraústo da Silva, M. M. Queimado, Solubility products of lanthanide fluorides, *Rev. Port. Quim.* **15** (1973) 29.
- [133] W. Doherty, An internal standardization procedure for the determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **44** (1989) 263.
- [134] J. L. de Boer, W. Verweij, T. van der Velde-Koerts, W. Mennes, Levels of rare earth elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study, *Wat. Res.* **30** (1996) 190.
- [135] X. Zhang, Y. Yi, Y. Liu, X. Li, J. Liu, Y. Jiang, Y. Su, Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **555** (2006) 57.
- [136] X. Zhang, J. Liu, Y. Yi, Y. Liu, X. Li, Y. Su, P. Lin, Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma

mass spectrometry after extraction chromatographic separation, *Inter. J. of Mass Spectrom.* **260** (2007) 57.

[137] S. Zhang, S. Murachi, T. Imasaka, M. Watanabe, Determination of rare earth impurities in ultrapure europium oxide by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **314** (1995) 193.

[138] A. R. Date, A. L. Gray, Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **40** (1985) 115.

[139] H. P. Longerich, B. J. Fryer, D. F. Strong, C. J. Kantipuly, Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Spectrochim. Acta Part B* **42** (1987) 75.

[140] J. A. Olivares, R. S. Houk, Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **58** (1986) 20.

[141] D. Beauchemin, J. W. McLaren, S. S. Berman, Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **42** (1987) 467.

[142] P. Kulkarni, S. Chellam, J. B. Flanagan, R.K.M. Jayanty, Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate

matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material, *Anal. Chim. Acta* **599** (2007) 170.

[143] J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 544.

[144] S. Zhang, X. Q. Shan, X. Yan, H. Zhang, The determination of rare earth elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Atomic spectroscopy* **18** (1997) 140.

[145] G. Bayon, J. A. Barrat, J. Etoubleau, M. Benoit, C. Bollinger, S. Revillon, Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion, *Geostand. and Geoanal. Research* **33** (2009) 51.

[146] T. Yokoyama, A. Makishima, E. Nakamura, Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion, *Chem. Geol.* **157** (1999) 175.

[147] Y. Sun, M. Sun, Determination of ultra-trace rare earth elements in ultramafic and sulfide samples by quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **24** (2009) 232.

[148] H. Takata, K. Tagami, T. Aono, S. Uchida, Determination of trace levels of yttrium and rare earth elements in estuarine and coastal waters by inductively

coupled plasma mass spectrometry following preconcentration with Nobias-Chelate Resin, *At. Spectr.* **30** (2009) 10.

[149] J. Rajendran, G. Balasubramanian, P. K. Thampi, Determination of rare earth elements in Indian coastal monazite by ICP-AES and ICP-MS analysis and their geochemical significance, *Current Science* **94** (2008) 1296.

[150] R. G. Fernandez, J. I. G. Alonso, J. Ignacio, Separation of rare earth elements by anion-exchange chromatography using ethylenediaminetetraacetic acid as mobile phase, *J. of Chromatography A* **1180** (2008) 59.

[151] M. H. Mallah, F. Shemirani, M.G. Maragheh, Ionic liquids for simultaneous preconcentration of some lanthanoids using dispersive liquid-liquid microextraction technique in uranium dioxide powder, *Environ. Science and Technology* **43** (2009) 1947.

[152] A. K. Malik, D. Pozebonc, V. L. Dressler, M. Zoriy, J. S. Becker, Methodologies for the determination of low concentrations of lanthanides in biological samples by ICP-MS, *At. Spectr.* **28** (2007) 123.

[153] Y. Zhu, T. Umemura, H. Haraguchi, K. Inagaki, K. Chiba, Determination of REEs in seawater by ICP-MS after on-line preconcentration using a syringe-driven chelating column, *Talanta* **78** (2009) 891.

- [154] S. Chen, C. Liu, D. Lu, L. Zhu, Determination of trace rare earth elements by ICP-MS after on-line column preconcentration and separation with single-wall carbon nanotubes, *At. Spectr.* **30** (2009) 20.
- [155] T. F. Kraemer, M. W. Doughten, T. D. Bullen, Use of ICP/MS with ultrasonic nebulizer for routine determination of uranium activity ratios in natural water, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 4899.
- [156] I. Tresl, G. Wannemacker, C. R. Quetel, I. Petrov, F. Vanhaecke, L. Moens, P. D. P. Taylor, Validated measurements of the uranium isotopic signature in human urine samples using magnetic sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 581.
- [157] M. Krachler, C. Mohl, H. Emons, W. Shotyka, Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 844.
- [158] L. Halicz, I. Segal, O. Yoffe, Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1579.
- [159] G. Kollensperger, S. Hann, G. Stingeder, Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: Capabilities and limitations of ICP-SFMS, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 1553.

- [160] C. Bendicho, M. T. C. de Loos-Vollebregt, The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GFAAS using slurry sample introduction, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 679.
- [161] J. C. Eames, J. P. Matousek, Determination of silver in silicate rocks by furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* **52** (1980) 1248.
- [162] G. Mueller-Vogt, W. Wendl, Reaction kinetics in the determination of silicon by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* **53** (1981) 651.
- [163] C. Bendicho, M. T. C. de Loos-Vollebregt, Metal extraction by hydrofluoric acid from slurries of glass materials in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 695.
- [164] R. St. C. McIntyre, D. C. Grégoire, C. L. Chakrabarti, The direct determination of radium in geological materials by slurry sampling electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectroscopy* **13** (1998) 18.
- [165] D. C. Grégoire, K. M. Ansdellb, D. M. Goltzc, C. L. Chakrabartic, Trace analysis of single zircons for rare-earth elements, U and Th by electrothermal vaporisation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Chem. Geology* **25** (1995) 91.

- [166] R. D. Ediger, S. A. Beres, The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **47** (1992) 907.
- [167] D. C. Grégoire, R. E. Sturgeon, Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **54** (1999) 773.
- [168] D. Pozebon, V. L. Dressler, A. J. Curtius, Study of interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS, *At. Spectrosc.* **19** (1998) 80.
- [169] Y. Zhang , Z. Jiang, M. He, B. Hu, Determination of trace rare earth elements in coal fly ash and atmospheric particulates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling, *Environ. pollution* **148** (2007) 459.
- [170] C. Pin, S. Joannon, Low-level analysis of lanthanides in eleven silicate rock reference materials by ICP-MS after group separation using cation-exchange chromatography *Geostand. Newslett.: J. Geostand. Geoanal.* **21** (1997) 21.
- [171] A. J. R. Nardy, F. B. Machado, M. A. F. Oliveira, As rochas vulcânicas mesozóicas da bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímicas estratigráficas. *Revista Brasileira de Geociências* **38** (2008) 178.

[172] M. L. Costa, Lateritos e lateritização. Anais do 36º Congresso Brasileiro de Geologia, Natal, RN, 1990.

[173] Plano diretor de recursos hídricos da Bacia do Rio Paranaíba, Relatório Parcial nº 14, Ministério do Meio Ambiente, 2000.

[174] J. Botelho, Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico. 5ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1979**.

ANEXO DOS TRABALHOS PUBLICADOS**Artigos:**

1. Frederico G. Pinto, Fabio G. Lepri, Luciano Tormen, Flávia Regina de Amorim, Tatiana D. Saint'Pierre, José B. B. da Silva, Letícia M. Costa, Adilson J. Curtius, **Determinação de terras raras, Th, U e Y em amostras geológicas por ICP-MS: comparação entre as nebulizações pneumática e ultra-sônica e posterior classificação de amostras de rochas por meio de HCA e PCA.** Revista Analytica. Aceito para publicação (no prelo).

2. Frederico G. Pinto, Fabio G. Lepri, Tatiana D. Saint'Pierre, José B. B. da Silva, Letícia M. Costa, Adilson J. Curtius, **Direct determination of Dy, Sm, Eu, Tm and Yb in geological samples by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry.** Analytical Letters. Aceito para publicação (no prelo).

Anais de Congressos:

1. PINTO, F. G.; LEPRI, F. G.; VIEIRA, M. A.; SAINT'PIERRE, T. D.; WELZ, B.; SILVA, J. B. B.; CURTIUS, A. J. **Determinação de terras raras, Th, U e Y em amostras ambientais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.** In: 28^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de resumos, 2005.

2. PINTO, F. G.; LEPRI, F. G.; SAINT'PIERRE, T. D.; FONTANA, J. B.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; SILVA, J. B. B. **Determinação de Dy, Eu, Sm, Tm E Yb em sedimentos por ETV-ICP-MS utilizando amostragem em suspensão e calibração**

externa com padrões aquosos. In: 13^o ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niterói, RJ. CD de resumos, 2005.

3. PINTO, F. G.; LEPRI, F.G.; SAINT'PIERRE, T. D.; SILVA, J. B. B.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J.. **Determination of rare earth elements in sediment by ultrasonic nebulisation ICP-MS.** In: CSI XXXIV - 34th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Antwerp, Bélgica. Book of Abstracts (apresentação oral), 2005.

4. LEPRI, F. G.; SAINT'PIERRE, T. D.; PINTO, F. G.; SILVA, J. B. B.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. **Rh como padrão interno para a determinação de REEs em amostras geológicas por ICP-MS com introdução da amostra por nebulização pneumática ou ultra-sônica.** In: II Congresso Iberoamericano y IV Congresso Argentino de Química Analítica, Buenos Aires. Libro de resúmenes, 2007.

APÊNDICE**Canga laterítica brechóide - conglomerática (Tapiocanga).**

A rocha conhecida popularmente como canga laterítica brechóide-conglomerática (Tapiocanga) ocorre em diversos locais inseridos no Grupo Bambuí. Esta rocha é formada por precipitação química de óxi-hidróxidos de ferro, alumínio, manganês e outros, através de lixiviação progressiva de rocha/solo, contendo teores variados de sílica. Como toda rocha laterítica, é formada por processos secundários às expensas de outras rochas. Sua composição química pode ser muito variável, embora normalmente predomine o ferro e o alumínio. No caso desta canga, as rochas-matrizes são de origem predominantemente marinha. O processo de laterização se dá à temperatura ambiente, sendo as rochas resultantes, formações superficiais [172]. A região de ocorrência das cangas na região centro-oeste de Minas Gerais pode ser visualizada na Figura 20. Sua distribuição é enorme.



Figura 20: Imagem obtida através do google evidencia parte da área onde ocorrem as cangas.

Nos flancos da BR 354 com a BR 262, no município de Córrego D'Anta, estas rochas afloram abundantemente e exibem sua coloração verde que é facilmente notada à distância. Do trevo da BR 262 sentido Patos de Minas, a erosão no relevo acidentado exumou diversos trechos de verdete (Figuras 21 e 22).

Com relação aos REEs, altas concentrações desses elementos em outras rochas foram encontradas anteriormente próxima a esta região (Bacia do Rio Paranaíba-MG) associando a presença desses elementos às rochas de origem lateríticas [173]. A laterização nada mais é do que a concentração crescente de certos compostos químicos em perfis definidos do solo quer por solubilização, deposição coloidal ou qualquer processo químico análogo. São íons, colóides, enfim, compostos solúveis de ferro, manganês, alumínio, fósforo, sílica, entre outros. Este enriquecimento pode-se dar pelo deslocamento e posterior concentração de sais, óxidos e hidróxidos em certos perfis ou simplesmente por concentração residual de material insolúvel [174].

Como se vê, o processo de laterização é uma combinação extremamente complexa de reações diversas no solo e que altera profundamente a composição química original do solo, seja por remoção de bases por lixiviação, seja por concentração de íons em certos perfis.



Figura 21: Extratos rochosos da Formação Serra da Saudade em corte na BR 354 próximo à BR 262, município de Córrego D'Anta - MG. Na base a seta aponta os ritmitos glauconíticos (Tapiocanga).

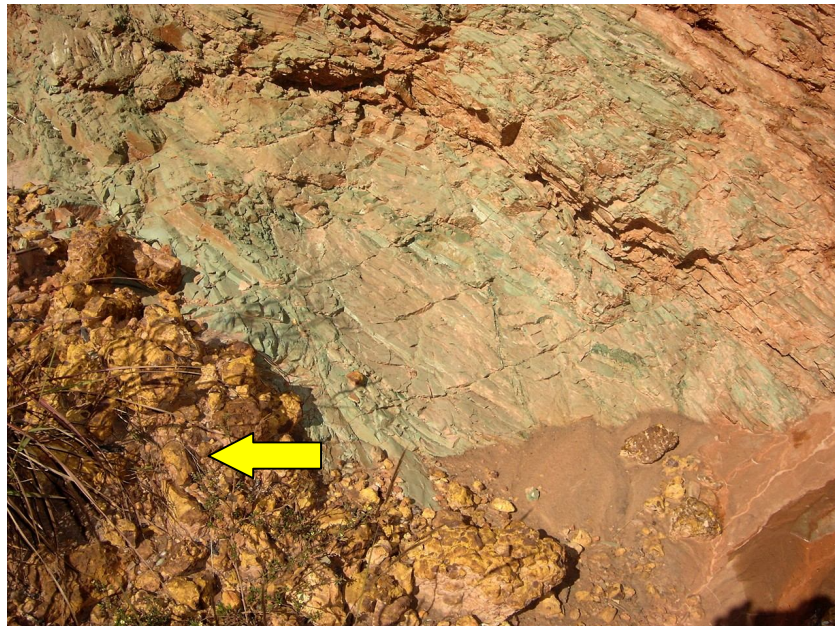


Figura 22: Tapiocanga (rocha amarela, seta à esquerda)- Afloramento situado à margem direita da BR 354, Município de Córrego D'Anta – MG, próximo ao trevo com a BR 262.