

**Universidade Federal de Minas Gerais**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

**Aline Kelly Guimarães-Silva**

**DESEMPENHO ANALÍTICO DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA  
COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO  
NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS  
EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS**

**Belo Horizonte**

**2012**

UFMG-ICEx/DQ 902<sup>a</sup>

T 396<sup>a</sup>

**ALINE KELLY GUIMARÃES-SILVA**

**DESEMPENHO ANALÍTICO DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA  
COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO  
NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS  
EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte  
2012

G963d  
2012  
T

Guimarães-Silva, Aline Kelly

Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas./ Aline Kelly de Guimarães e Silva. 2012. xx, 135f. : il.

Orientadora: Clésia Cristina Nascentes

Co-Orientadora; Letícia Malta Costa

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

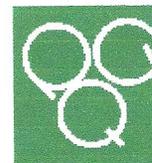
Bibliografia: f. 122-135.

1.Química Analítica - Teses 2.Elementos terras raras - Teses 3.ICP OES - Teses 4.Amostras geológicas - Teses I.Nascentes, Clésia Cristina, Orientadora 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 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Desempenho Analítico da Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado na Determinação de Elementos Terras Raras em Amostras Geológicas"**

**Aline Kelly de Guimarães e Silva**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profª. Clésia Cristina Nascentes - Orientadora  
UFMG

Profª. Leticia Malta Costa - Co-Orientadora  
UFMG

Prof. Joaquim de Araújo Nóbrega  
UFSCar

Prof. Julio César José da Silva  
UFJF

Profª. Cláudia Carvalhinho Windmüller  
UFMG

Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira  
UFMG

Belo Horizonte, 19 de abril de 2012.

*Dedicado **aos meus pais**,  
Ana Maria e Manoel Carlos (sempre presente),  
por todo o exemplo de persistência e determinação,  
essencial para conclusão deste trabalho;  
**aos meus irmãos**, preciosidades da minha vida,  
o carinho e amizade que são tão importantes pra mim;  
e **ao meu esposo**, José Cláudio,  
pela presença constante em cada momento  
desde o início desta caminhada,  
por ser a cada dia minha alegria e meu amor.  
Foi com vocês e por vocês,  
pelo exemplo, carinho e força me guiei,  
e com amor de vocês me sustentei.*

## AGRADECIMENTOS

Nossas vidas são construídas em função de nossos sonhos e objetivos. E já dizia Oscar Wilde que *é importante ter sonhos grandes o suficiente para não perdê-los de vista quando os perseguimos*. Aqui está o fruto de um sonho sonhado e planejado, e não foi fácil chegar até aqui, muitas coisas aconteceram, mostrando que a vida tem seus caminhos que parecem ser próprios e é preciso se adaptar e se recriar ao longo desta caminhada. É preciso ter fé que nos sustente, família que nos ame, amigos que nos alegrem, sonhos que nos inspirem, exemplos que nos guiem, mistérios que nos instiguem, e equilíbrio para balancear, harmonia, enfim... posso dizer que de tudo ficaram lições de força, coragem e perseverança. E todos que estiveram ao meu lado nestes últimos anos foram essenciais para que eu pudesse chegar até o final de mais uma etapa. De cada um recebi algo precioso, ao seu modo e a sua maneira, como amor, presença constante, amizade, companheirismo, dedicação, apoio, “puxão de orelha”, críticas, exemplos, atenção, carinho e muito mais. Ficam aqui os meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram presente e compartilharam comigo esta caminhada!

Agradeço a DEUS - força de toda a minha vida e que me acompanha em cada passo. A minha família sempre presente, em todas as alegrias, dificuldades e questionamentos. Aos meus pais – Ana Maria e Manoel Carlos e meus irmãos – Daiane e Alysson que são verdadeiros fundamentos de tudo que sou e busco. Ao meu esposo, José Cláudio, agradeço o apoio constante, toda a paciência principalmente neste último ano, obrigada por ser o amor, a alegria e paixão da minha vida.

Às professoras Clésia Nascentes e Letícia Costa agradeço a orientação, a oportunidade que me foi dada, toda a atenção e compreensão nos momentos em que precisei.

Aos professores Jorge de Lena e Roberta Fróes por toda colaboração, atenção e disponibilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química – UFMG e ao Grupo de Espectrometria Atômica e Preparo de Amostras (GEAPA) pela acolhida e oportunidade.

Ao Laboratório de Geoquímica (LGqA), na pessoa do Prof. Hermínio Nalini, pelo acesso e disponibilidade de toda a infraestrutura, viabilizando os experimentos deste trabalho em suas dependências.

A todos os amigos que contribuíram ao longo desta jornada, em especial aos amigos da UFOP: Adriana Trópia, Louise Mendes, Celso Torres, Leonardo Brandão, Júlio Cesar, Fernanda Costa, Ana Alckmin, Patrícia Roeser, Emiliana Fonseca, Laura Xavier e Cirilo Pereira. Aos bolsistas do LFRX/DEGEO por todo apoio Izabela Camisassa, Raianny Ramos, Mariana Madeira, Ricardo Mabub, Larissa Araújo e Mayara Carvalho. Aos amigos Érica Pacheco e Gilberto Siqueira que mesmo a distância me auxiliaram na revisão de alguns textos, Karla Vieira pela amizade e companheirismo, Flávia Perdigão por todo apoio e carinho. Aos amigos Janice e Ronilson e meus tios – Geraldo e Daisy, que me receberam em suas casas quando cheguei a Belo Horizonte para iniciar este trabalho. Aos colegas Frank Andrade, Patrícia Resende, Silvéria Neves, Leonel Teixeira, Renato Andrade, Daniela Schiavo, Lilian Trevizan por cada dúvida solucionada.

À Universidade Federal de Ouro Preto, ao Programa de Capacitação – CGP/UFOP e Prof. Issamu Endo – chefe do Departamento de Geologia por todo apoio, e incentivo à qualificação e conclusão deste trabalho.

Às secretárias da Pós-Graduação DQ/UFMG Kátia, Lilian e Paulete pela atenção e disponibilidade.

Às agências de fomento CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

A todos o meu sincero agradecimento, por toda paciência nos dias em que estava mais agitada e não muito compreensível, pela ajuda quando tinha mais trabalho do que tempo disponível para realizá-los, pelas conversas amigas, por toda a colaboração. Obrigada e que Deus retribua em dobro tudo o que fizeram por mim!

*De tudo ficaram três coisas:  
A certeza de que estamos começando,  
A certeza de que é preciso continuar e  
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar  
Fazer da interrupção um caminho novo,  
Fazer da queda um passo de dança,  
Do medo uma escola,  
Do sonho uma ponte,  
Da procura um encontro,  
E assim terá valido a pena existir!*

*Fernando Sabino  
do livro "Encontro Marcado"*

---

*These elements perplex us in our rearches [sic], baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us – mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities.*

Sir William Crookes (February 16, 1887)

---

SPEEDING, F. H. Prologue. In: KARL A. GSCHNEIDNER, JR.; LEROY, E. (Ed.).  
*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*: Elsevier, 1978. v.1.

## RESUMO

A determinação de elementos terras raras (REEs) é de extrema importância em estudos geológicos e ambientais, sendo estes elementos indicadores sensíveis de processos que ocorrem no meio ambiente, processos de formação das rochas, demonstrando uma assinatura geoquímica distinta governada por suas características químicas similares, principalmente, carga e raio iônico. Várias técnicas analíticas podem ser aplicadas para determinação de REEs, no entanto, para análise de rotina algumas delas apresentam custo elevado ou procedimentos de preparo das amostras bastante morosos. A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) é uma técnica multielementar, versátil, com boa frequência analítica, reprodutibilidade e limites de detecção favoráveis. Tradicionalmente, estes elementos são determinados após procedimentos de separação e pré-concentração, tornando a análise dispendiosa e demorada. Este trabalho teve por objetivo avaliar a determinação de REEs em amostras geológicas por ICP OES, sem os procedimentos de separação e concentração, considerando a avaliação das condições operacionais adequadas a este tipo de matriz e a investigação das interferências presentes. Pontuando-se que se trata da determinação de elementos traço, em uma matriz bastante complexa, rica em Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K, onde vários destes constituintes podem causar efeitos interferentes críticos.

A otimização das condições operacionais para determinação de REEs (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb), aplicando planejamento Doehlert e avaliação univariada, teve como critério de avaliação a robustez (Mg II / Mg I) e a sensibilidade dos REEs com o valor de SBR (razão sinal analítico pelo sinal de fundo). As condições operacionais pré-selecionadas foram comparadas a partir dos valores de Mg II / Mg I, SBR, limite de detecção (LOD), concentração equivalente de *background* (BEC) e desvio padrão relativo de medidas da solução de branco ( $RSD_{\%,bco}$ ), indicando que a aplicação de uma potência mais baixa, poderia favorecer o sinal analítico com a radiação de fundo mais baixa e desvio padrão relativo também inferior. A otimização das condições operacionais ainda não foi suficiente para superar alguns efeitos interferentes, sendo identificadas tanto interferência espectral como não-espectral. Entre os constituintes majoritários das amostras geológicas, os principais interferentes identificados foram Al, Fe, Ti, Mn e Ca. Houve uma diferença no comportamento dos REEs em presença de  $HNO_3$  e HCl e, em geral, o efeito do  $HNO_3$  no sinal de emissão dos REEs foi mais crítico. De fato, os efeitos dos ácidos são mais severos em concentrações ácidas elevadas (> 10 %).

Com as informações obtidas propõe-se a estratégia de calibração com correção de interferência interelementar (IEC, do inglês *interelement correction*). Uma curva analítica multielementar contendo analitos e os principais interferentes (Al, Fe, Ti, Mn e Ca) foi preparada, no mesmo meio ácido dos digeridos das amostras. O desempenho analítico do procedimento proposto foi avaliado a partir da linearidade da curva analítica, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão. Foram selecionadas duas linhas analíticas para cada REEs estudado e foram analisados 8 materiais de referência certificados (CRMs), considerando diferentes materiais geológicos entre rochas, solos e sedimentos. O procedimento apresentou bons resultados, linearidade adequada, precisão e exatidão adequadas. Um conjunto de amostras de sedimento foi utilizado para demonstrar a aplicação geoquímica dos resultados de REEs obtidos pelo método proposto.

## ABSTRACT

The determination of rare earth elements (REEs) is extremely important to geological and environmental studies, these elements are indicators of environmental processes and rocks formation, showing a distinct geochemical signature governed by their similar chemical properties, especially charge and ionic radius. Several analytical techniques can be applied for determination of REEs, however, some of them are expensive or require laborious sample preparation procedures for routine analysis. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) is a multielement technique, flexible, with high sample throughput, good reproducibility and relatively low detection limits. Traditionally, these elements are determined after separation and preconcentration procedures, and the analysis becomes costly and time consuming. This work aimed to evaluate the determination of REEs in geological samples by ICP OES, without the separation and preconcentration procedures. For that, the evaluation of operating conditions suitable for this type of matrix and investigation of interferences were considered. It is important to point out that it is about the determination of trace elements in a very complex matrix, rich in Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na and K, where several of these constituents can cause critical interferences.

The operating conditions of ICP OES were optimized aiming for the best condition for REEs determination (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) based on robustness (Mg II / Mg I) and sensitivity (signal to background ratio – SBR value). Doehlert design and univariate experiments were applied for the optimization of the instrumental parameters. Sets of operating conditions pre-selected were compared based on the values of Mg II / Mg I, SBR, limit of detection (LOD), background equivalent concentration (BEC) and relative standard deviation of the blank solution ( $RSD_{\%,\text{blk}}$ ). Analytical data indicated that the application of lower RF power applied could improve the analytical signal with lower background radiation and also lower  $RSD_{\%,\text{blk}}$ . The optimization of the operating conditions was not enough to overcome some of the interference effects, which refer to spectral and non-spectral interferences. Among the major constituents of geological samples, the main interferents were Al, Fe, Ti, Mn and Ca. There was a different behavior of the REEs in the presence of  $\text{HNO}_3$  and HCl, and the  $\text{HNO}_3$  effect on the emission signal of the REEs was more critical. In fact, the interfering effects were more severe in high acid concentration (> 10 %).

The information obtained led to the proposal of a calibration strategy with the application of the interelement correction (IEC). A multielement analytical curve was prepared containing analytes and interfering elements (Al, Fe, Ti, Mn and Ca) in the same acid conditions used for the samples digested. The analytical performance of the proposed procedure was evaluated by the linearity of the calibration curve, limits of detection and quantification, precision and accuracy. Two analytical lines were selected for each REEs studied and eight certified reference materials were applied, considering different geological materials including rocks, soils and sediments. The procedure showed good results, linearity, precision and accuracy acceptable. A set of sediment samples was used to demonstrate the application of the developed procedure for the determination of REEs in geological samples.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre (USGS, 2002).....	3
<b>Figura 1.2</b> – Série de reação de Bowen e composição generalizada de alguns tipos de magmas (TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2003).....	5
<b>Figura 1.3</b> – Gráfico do raio iônico versus carga iônica para elementos traço de interesse geológico (modificado de Rollinson (1993). Um potencial iônico de 2 subdivide os elementos incompatíveis em elementos de baixo potencial iônico (Low Field Strength – LFS) também conhecidos Large Ion Lithophile (LIL) e elementos de alto potencial iônico (High Field Strength – HFS)(VANDER AUWERA <i>et al.</i> , 1998) .....	7
<b>Figura 1.4</b> – Diagrama de fracionamento de elementos terras raras normalizados pelo condrito para ortopiroxênio, plagioclásio e apatita (VANDER AUWERA <i>et al.</i> , 1998) .....	7
<b>Figura 1.5</b> – Fluxograma da rota geral do tratamento de uma amostra geológica da amostragem a análise instrumental. ....	12
<b>Figura 1.6</b> – (a) Resina de troca iônica; (b) Resina catiônica AG50W-X2 (Fonte: <a href="http://www.dartmouth.edu/~chemlab/chem3-5/ionx1/overview/procedure.html">http://www.dartmouth.edu/~chemlab/chem3-5/ionx1/overview/procedure.html</a> ); (c) Montagem de colunas de troca iônica para análise de elementos terras raras em um laboratório de geoquímica (Fonte: Laboratório de Geoquímica de Terras Raras – Universidade de Aveiro. <a href="http://www2.geo.ua.pt/Laboratorio">http://www2.geo.ua.pt/Laboratorio</a> ). (d) Esquema de separação e pré-concentração em única coluna (modificado de Anna Bauer em <a href="http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php">http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php</a> ) .....	16
<b>Figura 1.7</b> – Série de eventos que levam a transformação da amostra em átomos e íons, adaptado de Balaram (1996).....	17
<b>Figura 1.8</b> – Tocha em configuração axial e radial, retirado de Boss e Fredeen (1997) .....	18
<b>Figura 2.1</b> – Frascos tipo Savillex® de PFA, capacidade de 30 mL com tampa de rosca.....	24
<b>Figura 2.2</b> – Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (Spectro, Cirox CCD, com configuração radial), no Laboratório de Geoquímica (LGqA-DEGEO-UFOP), e esquema geral do equipamento .....	26
<b>Figura 2.3</b> – Rota geral adotada para execução do trabalho, com identificação dos capítulos onde se encontram as respectivas discussões dos resultados.....	28
<b>Figura 3.1</b> – Rota de trabalho adotada no procedimento de otimização das condições operacionais do ICP OES .....	31
<b>Figura 3.2</b> – Espectros de solução de referência de elementos terras raras (1 mg L <sup>-1</sup> ) - imagens obtidas no Software Smart Analyzer (Spectro), no modo de varredura .....	35
<b>Figura 3.3</b> - Avaliação da robustez para as condições operacionais estudadas .....	37
<b>Figura 3.4</b> – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da potência do gerador de RF, fixando 0,9 L min <sup>-1</sup> de vazão de gás, 0 mm de altura, 2 mL min <sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos.....	40
<b>Figura 3.5</b> – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da vazão do gás de nebulização fixando potência de 1250 W, 0 mm de altura, 2 mL min <sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos.....	41

<b>Figura 3.6</b> – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da vazão do gás de nebulização, fixando potência de 1350 W, 0 mm de altura, 2 mL min <sup>-1</sup> vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos .....	42
<b>Figura 3.7</b> – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da altura de observação do plasma, fixando potência em 1350 W, 0,90 L min <sup>-1</sup> de vazão do gás de nebulização, 2 mL min <sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos .....	43
<b>Figura 3.8</b> – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da vazão da amostra, fixando potência em 1350 W, 0,90 L min <sup>-1</sup> de vazão do gás de nebulização, 0 mm de altura de observação e 28 s o tempo de medição .....	44
<b>Figura 3.9</b> – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da estratégia de medição (tempo), fixando a potência em 1350 W, 0,90 L min <sup>-1</sup> vazão do gás de nebulização, 0 mm de altura de observação e 2 mL min <sup>-1</sup> vazão de introdução da amostra .....	45
<b>Figura 3.10</b> – Avaliação do sinal analítico do lantânio (408 nm) e magnésio (280 nm) em função da variação da potência do gerador de RF aplicada, utilizando vazão do gás de nebulização de 0,90 L min <sup>-1</sup> , vazão de amostra de 2 mL min <sup>-1</sup> e altura de observação de 0 mm .....	46
<b>Figura 3.11</b> – Avaliação do sinal analítico de lantânio (408 nm) e magnésio (280 nm) em função da variação da vazão do gás de nebulização associada a potência de RF de 1250 W, vazão de amostra de 2 mL min <sup>-1</sup> e altura de observação de 0 mm. ....	47
<b>Figura 3.12</b> – Representação esquemática das regiões do plasma (esquerda) e variação da temperatura (em K, direita). A região interna do plasma é o canal central por onde a amostra é conduzida apresentando: zona de emissão atômica (1), zona de emissão iônica (2), zona de recombinação atômica ou auto-absorção (3); e o cone externo ou região externa (4), é onde ocorre o acoplamento com a fonte de radiofrequência.....	48
<b>Figura 3.13</b> – Avaliação do sinal analítico de lantânio (408 nm) e magnésio (280 nm) em função da variação da altura de observação, com potência aplicada de 1250 W, vazão do gás de nebulização de 0,90 L min <sup>-1</sup> e vazão de amostra de 2 mL min <sup>-1</sup> .....	48
<b>Figura 3.14</b> – Diagrama de Pareto dos efeitos estimados e gráfico dos valores previstos vs. valores observados, com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando as variáveis: altura de observação, potência aplicada, vazão do gás de nebulização e vazão de introdução da amostra, e como resposta a robustez expressa pelo valor de Mg II / Mg I .....	50
<b>Figura 3.15</b> – Superfície de resposta obtida com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando o efeito da potência aplicada e vazão do gás de nebulização sobre a robustez (razão Mg II / Mg I). ....	51
<b>Figura 3.16</b> – Diagrama de Pareto dos efeitos estimados com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando as variáveis: altura de observação, potência aplicada, vazão do gás de nebulização e vazão de introdução da amostra, e como resposta o valor de SBR para La e Yb .....	52
<b>Figura 3.17</b> – Superfícies de resposta para SBR de La (408 nm) e Yb (328 nm), obtidas com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando potência aplicada e vazão do gás de nebulização, e como resposta o valor de SBR para os analitos .....	52

<b>Figura 3.18</b> – Superfícies de resposta e diagramas de Pareto para La (408 nm) e Yb (328 nm), obtidos com base no Planejamento Doehlert de 2 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando potência aplicada e vazão do gás de nebulização, e como resposta o valor de SBR para os analitos .....	53
<b>Figura 3.19</b> – Espectro de La 408,672 nm para solução de branco (bco), solução de referência contendo 1 mg L <sup>-1</sup> de La (ref), e um pool de digeridos de amostras geológicas (geo1) na condição de 1350 W e 0,90 L min <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 3.20</b> – Espectro de La 408,672 nm para solução de branco (bco), solução de referência contendo 1 mg L <sup>-1</sup> de La (ref), e um pool de digeridos de amostras geológicas (geo1) na condição de 1250 W e 0,90 L min <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 3.21</b> – Espectro de La 408,672 nm para solução de branco (bco), solução de referência contendo 1 mg L <sup>-1</sup> de La (ref), e um pool de digeridos de amostras geológicas (geo1) na condição de 1100 W e 0,90 L min <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 3.22</b> – Avaliação gráfica da recuperação em Boxplot das principais linhas analíticas considerando todas as condições operacionais .....	60
<b>Figura 4.1</b> – Espécies formadas nos processos de excitação e ionização que ocorrem no plasma após introdução da amostra, modificado de Li e colaboradores (1988) .....	65
<b>Figura 4.2</b> – Exemplos de interferências espectrais: (a) sobreposição total do sinal de Yb (222,446 nm) com Fe e aumento do sinal com aumento da concentração de Fe. (b) elevação do sinal de fundo para linha de Tb (350,917 nm) com aumento da concentração de K, que aumenta a densidade eletrônica do plasma (MAZZUCOTELLI <i>et al.</i> , 1992) .....	66
<b>Figura 4.3</b> – Exemplos de interferências espectrais: (a) sobreposição parcial de linhas e (b) sobreposição tipo <i>wing</i> .....	66
<b>Figura 4.4</b> – Visão geral dos efeitos de matriz causados por concomitantes em cada etapa do sistema de introdução de amostras e parâmetros utilizados para diagnóstico (TODOLÍ <i>et al.</i> , 2002) .....	67
<b>Figura 4.5</b> – Perfil da linha de Dy (353,170 nm) 500 µg L <sup>-1</sup> em presença de Na em diferentes proporções, mostrando a diminuição do sinal (MAZZUCOTELLI <i>et al.</i> , 1992). .....	68
<b>Figura 4.6</b> – Efeito da interferência aditiva e multiplicativa em função da inclinação da curva analítica (NÖLTE, 2003). .....	68
<b>Figura 4.7</b> – Esquema de trabalho adotado no estudo de interferência .....	69
<b>Figura 4.8</b> – Estudo de interferência interelementar, considerando como interferentes Al, Fe, Ti, Ca, Na e K.....	71
<b>Figura 4.9</b> – Estudo do efeito matriz (Al, Fe, Ti, Mn, Ca, Na e K) em diferentes proporções .....	72
<b>Figura 4.10</b> – Estudo do efeito dos ácidos HCl e HNO <sub>3</sub> , variando a concentração do ácido de 0 a 50 % (v v <sup>-1</sup> ) ..	72
<b>Figura 4.11</b> – Intensidade relativa dos REEs em função da concentração dos interferentes estudados, mostrando o comportamento geral para a grande maioria das linhas avaliadas. ....	74
<b>Figura 4.12</b> – Intensidade relativa dos REEs em função da concentração dos interferentes estudados, mostrando os casos mais críticos de interferência observados .....	75

<b>Figura 4.13</b> – Variação da razão Mg II / Mg I em função do aumento da concentração de concomitante, mostrando a média ± desvio padrão do valor de Mg II / Mg I para cada conjunto de dados.....	76
<b>Figura 4.14</b> – Propriedades físico-químicas dos elementos concomitantes estudados (Al, Fe, Ti, Ca, Na e K) ...	80
<b>Figura 4.15</b> – Efeito simultâneo dos constituintes da matriz no sinal de emissão dos REEs: (a) principais linhas de REEs; linhas de (b) La, (c) Nd; (d) Eu; (e) Gd; (f) Dy; (g) Er; (h) Yb. ....	81
<b>Figura 4.16</b> – Efeito do ácido clorídrico e ácido nítrico no sinal de emissão dos REEs (1 mg L <sup>-1</sup> ).....	82
<b>Figura 5.1</b> – Equação geral da calibração para ICP OES e definição de nomenclaturas que serão adotadas.....	85
<b>Figura 5.2</b> – Tipos de emissão de background em espectrometria de emissão atômica: (a) plano, (b) inclinado, (c) curvo, e (d) estruturado (FONTE: TWYMAN, 2005).....	88
<b>Figura 5.3</b> – Esquema geral do procedimento proposto .....	97
<b>Figura 5.4</b> – Avaliação da taxa de recuperação para linhas de emissão de REEs em diferentes materiais de referência certificado .....	107
<b>Figura 5.5</b> – Mapa de localização dos pontos de amostragem na sub-bacia do rio da Ponte (FONTE: GUIMARÃES-SILVA, 2007), apenas não são considerados os pontos 1 e 8, pois não foram coletadas amostras de sedimento nestes locais e o perfil de posição de sedimento foi amostrado próximo à região do ponto de amostragem 18.....	110
<b>Figura 5.6</b> – Represa de Tabuão e pontos onde foram amostrados os sedimentos de fundo (FONTE: GUIMARÃES, 2005), onde se considera neste trabalho a análise das amostras S03, S04 e S05, identificadas como amostras RT com a respectiva numeração .....	111
<b>Figura 5.7</b> – Concentração logarítmica de REEs em amostras de sedimentos fluviais superficiais (a), em um perfil de deposição de sedimento em ambiente fluvial (b), e em sedimentos da Represa Tabuão (c).....	113
<b>Figura 5.8</b> – Concentração de REEs normalizada pela composição padrão NASC em amostras de sedimentos fluviais superficiais (a), em um perfil de deposição de sedimento em ambiente fluvial (b), e em sedimentos da Represa Tabuão (c).....	114
<b>Figura 5.9</b> – Mapa geológico da sub-bacia do rio da Ponte (FONTE: GUIMARÃES-SILVA, 2007).....	116
<b>Figura 5.10</b> – Padrão de distribuição dos REEs para as amostras de sedimentos superficiais, identificando por cores as semelhanças entre as amostras .....	117
<b>Figura 5.11</b> – Padrão de distribuição dos REEs para as amostras de sedimentos superficiais, identificando por cores as semelhanças entre as amostras .....	118
<b>Figura 5.12</b> – Comparação do perfil de distribuição de REEs obtidos para diferentes amostras.....	118

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> – Elementos Terras Raras, número atômico e configuração eletrônica (CORNELL, 1993) .....	2
<b>Tabela 1.2</b> – Aplicações de ICP OES para determinação de REEs .....	10
<b>Tabela 2.1</b> – Materiais de Referência Certificados (CRM), tipo de material, órgão certificador.....	23
<b>Tabela 2.2</b> – Características e parâmetros operacionais do ICP OES Spectro, Cirois CCD com configuração radial.....	25
<b>Tabela 2.3</b> – Solução teste de simulação para avaliação de linhas espectrais.....	26
<b>Tabela 2.4</b> – Linhas analíticas de elementos terras raras selecionadas para estudo.....	27
<b>Tabela 3.1</b> – Condição operacional em rotina para análise de amostras geológicas por IPC OES (Spectro, modelo Cirois CCD) no LGqA/DEGEO/UFOP e faixa estudada na otimização univariada .....	32
<b>Tabela 3.2</b> – Planejamentos Doehlert para otimização das condições operacionais do ICP OES radial .....	33
<b>Tabela 3.3</b> – Elementos Terras Raras em estudo, respectivos comprimentos de onda ( $\lambda$ , nm) e principais interferentes entre os elementos maiores presentes em amostras geológicas .....	34
<b>Tabela 3.4</b> – Descrição estatística básica dos valores de Mg II / Mg I em função das variáveis estudadas .....	36
<b>Tabela 3.5</b> – Identificação das condições não robustas avaliadas com a razão Mg II / Mg I .....	37
<b>Tabela 3.6</b> – Principais relações observadas entre variação do parâmetro operacional e seu efeito na SBR.....	38
<b>Tabela 3.7</b> – Descrição estatística sucinta dos valores de SBR em função das variáveis estudadas .....	39
<b>Tabela 3.8</b> – Descrição do Planejamento Doehlert realizado: matriz de planejamento, variáveis, níveis e estudados .....	49
<b>Tabela 3.9</b> – Descrição do segundo Planejamento Doehlert realizado: matriz de planejamento, variáveis e níveis estudados .....	50
<b>Tabela 3.10</b> – Identificação das condições operacionais selecionadas para estudo .....	56
<b>Tabela 3.11</b> – Intensidade de emissão das linhas de Mg e razão Mg II / Mg I para avaliação da robustez nas condições operacionais selecionadas, para ICP OES com configuração radial (Spectro, Cirois CCD) .....	57
<b>Tabela 3.12</b> – Limites de detecção para Ni 231,604 nm em ácido nítrico 0,14 mol L <sup>-1</sup> em um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente, Spectro Cirois CCD com configuração radial .....	58
<b>Tabela 3.13</b> – Limites de detecção para REEs em um ICP OES, Spectro Cirois CCD com configuração radial...59	59
<b>Tabela 3.14</b> – Limites de detecção para Ba, Mg, Ni e Zn em um ICP OES, Spectro Cirois CCD com configuração radial .....	59
<b>Tabela 3.15</b> – Avaliação da recuperação para solução de referência e CRMs em diferentes condições operacionais.....	61
<b>Tabela 4.1</b> – Parâmetros operacionais do ICP OES para realização dos experimentos do estudo de interferências .....	70
<b>Tabela 4.2</b> – Composição da solução multielementar da matriz (SSM).....	71
<b>Tabela 4.3</b> – Propriedades dos elementos concomitantes estudados: potencial de ionização (IP), faixa de energia de excitação das linhas persistentes, energia de ligação do óxido ( $E_{o-x}$ ) e massa atômica..	73

<b>Tabela 4.4</b> – Interferências espectrais.....	76
<b>Tabela 5.1</b> – Parâmetros de méritos aplicados neste trabalho e referências adotadas.....	92
<b>Tabela 5.2</b> – Soluções analíticas de calibração para Elementos Terras Raras (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb), preparada em meio de ácido nítrico 5 % (v v <sup>-1</sup> ), onde Ri representa cada uma das soluções de referência µg L <sup>-1</sup> .....	93
<b>Tabela 5.3</b> – Soluções analíticas de calibração para Elementos Terras Raras (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb) em presença de alguns concomitantes (Al, Fe, Ti, Mn, Ca), preparada em meio de ácido clorídrico 2 mol L <sup>-1</sup> , onde Ri representa cada uma das soluções de referência em µg L <sup>-1</sup> .....	93
<b>Tabela 5.4</b> – Parâmetros operacionais do ICP OES para realização dos experimentos de quantificação. ....	94
<b>Tabela 5.5</b> – Composição das soluções ICS(A) e ICS(B) para avaliação da correção de interferência interelementar, ambas acidificadas com HCl 2 mol L <sup>-1</sup> .....	96
<b>Tabela 5.6</b> – Valores de intensidade de emissão, valor de BEC e razão Mg II / Mg I obtidos para solução de BEC durante a inicialização do ICP OES, Spectro Ciros, CCD com visão radial (média ± desvio padrão, n = 10), e a média dos três dias.....	98
<b>Tabela 5.7</b> – Avaliação estatística da precisão dos parâmetros de controle para inicialização do ICP OES com base no Teste F, apresentando os valores de F calculado.....	99
<b>Tabela 5.8</b> – Percentuais de recuperação obtidos para as soluções teste de referência e CRMs avaliados no estudo preliminar de exatidão para condição operacional otimizada de melhor SBR com potência aplicada de 1250 W.....	100
<b>Tabela 5.9</b> – Inclinação e coeficiente de correlação, posição de correção de sinal de fundo e coeficientes de correção IEC determinados em calibração por IEC para os REEs estudados .....	102
<b>Tabela 5.10</b> – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) do método – em solução <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> ) e na amostra <sup>b</sup> (mg kg <sup>-1</sup> ), e valores de LD e LQ obtidos em trabalho recente de Ardini et al. (2010) .....	103
<b>Tabela 5.11</b> – Resultado obtido para as soluções teste de verificação da correção de interferência – ICS ( <i>interference check solution</i> ), em função da média e desvio padrão (n=5), RSD% e % TR .....	104
<b>Tabela 5.12</b> – Valor médio dos resultados obtidos para materiais de referência certificados (em mg kg <sup>-1</sup> ) pela metodologia proposta, e comparação com os valores certificados ou recomendados, resultados apresentados como média ± desvio padrão (para os valores obtidos n = 3).....	105
<b>Tabela 5.13</b> – Taxa de recuperação obtida na quantificação dos materiais de referência certificados... ..	106
<b>Tabela 5.14</b> – Precisão para diferentes amostras geológicas: concentração média (mg kg <sup>-1</sup> ), desvio padrão – SD (mg kg <sup>-1</sup> ) e desvio padrão relativo – RSD%, (n = 5). .....	109
<b>Tabela 5.15</b> – Concentração de La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb em amostras de sedimentos da sub-bacia do Rio da Ponte, Ouro Preto – MG (em mg kg <sup>-1</sup> ).....	112

## ABREVIATURAS

- AAS – Espectrometria de Absorção Atômica
- BEC – Concentração equivalente de background, do inglês *Background Equivalent Concentration*
- cps – contagens por segundo
- CRM – Material de Referência Certificado
- EIEs – elementos facilmente ionizáveis, do inglês *easily ionized elements*
- EMs – Elementos Maiores
- eV – elétron volt
- ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente
- ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
- IEC – correção de interferência interelementar, do inglês *interelementar correction*
- INAA – Análise Instrumental por Ativação Neutrônica
- IP – potencial de ionização, do inglês *Ionization Potential*
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LD – limite de detecção
- LQ – limite de quantificação
- LTE – Equilíbrio Termodinâmico Local, do inglês *Local Thermodynamic Equilibrium*
- NIR – infravermelho próximo, do inglês *Near Infrared*
- NIST – *National Institute of Standards and Technology*
- PFA – Perfluoroalcoxiacano
- PGE – Elementos do Grupo da Platina, do inglês *Platinum Group Elements*
- PN-ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente, com nebulizador pneumático
- $Rec_{\%}$  – Taxa de Recuperação
- REE – Elementos Terras Raras do inglês, *Rare Earths Elements*
- RF – radiofrequência
- RSD – desvio padrão relativo
- SBR – Razão do sinal analítico pelo sinal de fundo, do inglês *signal to background ratio*
- SD – desvio padrão
- RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxidos de elementos terras raras
- UV – ultravioleta
- VIS – visível
- XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

# SUMÁRIO

---

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
1.2. ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	2
1.2.1. <i>Definição, Terminologia e Ocorrências</i> .....	2
1.3. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	4
1.4. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	8
1.4.1. <i>Técnicas Analíticas</i> .....	8
1.4.2. <i>Preparo de Amostras Aplicado aos Materiais Geológicos</i> .....	12
1.5. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	16
1.6. TRATAMENTO DOS DADOS .....	18
1.7. RELEVÂNCIA DO TRABALHO E OBJETIVOS .....	20

## **CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS**

2.1. MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES .....	22
2.2. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS (CRMs) .....	22
2.2.1. <i>Preparo das Amostras – Digestão Total em Meio Ácido (HCl : HNO<sub>3</sub> : HF)</i> .....	23
2.3. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA .....	25
2.3.1. <i>Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado</i> .....	25
2.3.2. <i>Espectrometria de Fluorescência de Raios X</i> .....	27
2.3.3. <i>Máquina de Fusão</i> .....	27
2.3.4. <i>Balança Analítica, Estufa e Chapa Aquecedora</i> .....	27
2.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – ROTA GERAL DE TRABALHO .....	27

## **CAPÍTULO 3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

3.1. DESEMPENHO ANALÍTICO DO ICP-OES - OTIMIZAÇÃO .....	29
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	30
3.2.1. <i>Seleção dos Comprimentos de Onda</i> .....	32
3.2.2. <i>Otimização Univariada</i> .....	32
3.2.3. <i>Otimização Multivariada</i> .....	32
3.2.4. <i>Parâmetros de Mérito para Avaliação das Condições Operacionais</i> .....	33
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
3.3.1. <i>Seleção dos Comprimentos de Onda</i> .....	34
3.3.2. <i>Otimização Univariada</i> .....	36

3.3.3. Otimização Multivariada .....	49
3.3.4. Identificação das Condições Operacionais .....	54
3.3.5. Condição Robusta versus Condição de Melhor SBR – Implicações do Uso.....	56
3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	62

#### **CAPÍTULO 4. ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS**

4.1. INTERFERÊNCIAS NAS ANÁLISES POR ICP OES .....	64
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	69
4.2.1. Interferência Interelementar .....	70
4.2.2. Efeito Matriz .....	71
4.2.3. Efeitos dos Ácidos .....	72
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
4.3.1. Interferência Interelementar .....	72
4.3.2. Efeito da Matriz.....	80
4.3.3. Efeitos dos Ácidos .....	82
4.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	83

#### **CAPÍTULO 5. DETERMINAÇÃO DE REEs**

5.1. CALIBRAÇÃO EM ICP OES .....	85
5.1.1. Correção do Sinal de Fundo .....	87
5.1.2. Correção de Interferência Interelementar (IEC – Interelement Correction).....	88
5.1.3. Proposta do Procedimento Quantitativo e Parâmetros de Mérito).....	92
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	92
5.2.1. Procedimento de Calibração – Convencional e IEC.....	92
5.2.2. Linearidade, Faixa de Trabalho, Limite de Detecção e Limite de Quantificação .....	95
5.2.3. Precisão e Exatidão – Análise de Soluções Teste e CRMs .....	95
5.2.4. Aplicação – Análise de Amostras de Sedimentos Fluviais .....	96
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	97
5.3.1. Parâmetros de Controle de Estabilidade do Plasma.....	97
5.3.2. Estratégia de Calibração.....	99
5.3.3. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) .....	103
5.3.4. Exatidão e Precisão.....	104
5.3.5. Quantificação de Amostras de Sedimentos Exatidão Fluviais - Aplicação.....	110
5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	119

<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>120</b>
------------------------------------	------------

<b>CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO 8. GLOSSÁRIO .....</b>	<b>136</b>
<b>CAPÍTULO 9. ANEXOS</b>	
ANEXO A – Materiais de Referência Certificados (CRMs).....	140
ANEXO B – Amostras Teste .....	142
ANEXO C – Linhas Analíticas e Energias.....	143
ANEXO D – Composição Química de Amostras Geológicas .....	145
ANEXO E – ICP OES (Spectro, Ciroc CCD): Condição Operacional, Solução de BEC, Figuras de Mérito .....	146
ANEXO F – Avaliação Preliminar de Interferência.....	151
ANEXO G – Aplicação Geoquímica – Determinação de REEs: Área de Estudo .....	154
ANEXO H – Artigo Aceito para Publicação .....	156

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os avanços da química analítica instrumental permitiram uma melhoria substancial na obtenção de informações importantes em diferentes áreas do conhecimento, dentre elas a geoquímica analítica e ambiental. A geoquímica de elementos traço fornece informações a respeito de processos geológicos e ambientais, como por exemplo, processos sedimentares e ígneos, contaminações e transporte de contaminantes, entre outros.

A obtenção de dados geoquímicos evoluiu ao longo dos últimos anos, tornando-se cada vez mais abrangente, com dados de elementos maiores e uma variedade de elementos traço. Até a década de 50, todas as análises de rotina estavam baseadas nos métodos clássicos por via úmida, separações químicas, determinações volumétricas e gravimétricas. A aplicação de técnicas instrumentais iniciou sua expansão na década de 60 com a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), a Fluorescência de Raios X (XRF) e a Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons (INAA). As análises por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) nos anos 70 e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) nos anos 80, tornaram-se posteriormente as principais técnicas empregadas nos laboratórios de geoquímica e ambiental. (VENDEMIATO, 2001; DUTRA, 2002; TATRO e AMARASIRIWARDENA, 2008)

Tendo em vista a necessidade de execução de um grande número de análises por dia a um custo acessível, rotina comum dos laboratórios de geoquímica, a introdução das técnicas instrumentais permitiu maior rapidez e praticidade. Aos poucos as técnicas instrumentais foram suplantando os métodos clássicos e há uma nova área de estudos a ser explorada na geoquímica analítica, buscando-se aperfeiçoamento das técnicas e qualidade dos dados obtidos para amostras geológicas.

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado é atualmente uma das técnicas mais comuns nos laboratórios de geoquímica, principalmente por sua versatilidade, pois é uma técnica multielementar e com aplicação em ampla faixa de concentração. As análises em nível de traços ainda exigem esforço do analista em busca da otimização das condições operacionais para obtenção de bons resultados. Este trabalho abordará o desempenho analítico do ICP OES para determinação de elementos terras raras em amostras geológicas, avaliando suas condições operacionais e o comportamento destes elementos.

## 1.2. ELEMENTOS TERRAS RARAS

### 1.2.1. Definição, Terminologia e Ocorrências

Os elementos terras raras (REEs, do inglês *rare earth elements*) ou simplesmente terras raras, de acordo com a IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (CONNELLY *et al.*, 2005), compreendem os elementos da série dos lantanídeos, (La a Lu – com número atômico entre  $Z = 57$  a  $Z = 71$ ). Além dos elementos desta série, escândio (Sc,  $Z = 21$ ) e ítrio (Y,  $Z = 39$ ) frequentemente são incluídos em algumas classificações por apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes aos demais. Entre si os REEs apresentam uma subdivisão que os classificam como elementos terras raras leves e pesados, sendo o Eu a divisão entre as duas classificações com comportamento intermediário entre os dois grupos (ABRÃO, 1994; HENDERSON, 1994a). A Tabela 1.1 apresenta algumas propriedades dos REEs.

**Tabela 1.1** – Elementos Terras Raras, número atômico e configuração eletrônica (CORNELL, 1993).

Divisão e Comentários	Número Atômico	Elemento	Massa Atômica	Símbolo	Valência	Distribuição Eletrônica
Terras Raras Leves Z = 57 - 62	57	Lantânio	138,9	La	3	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	58	Cério	140,1	Ce	3,4	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	59	Praseodímio	149,9	Pr	3	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	60	Neodímio	144,3	Nd	3	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	61	Promécio	146,9	Pm	3	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
	62	Samário	150,4	Sm	3	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Intermediário	63	Európio	152,0	Eu	2,3	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Terras Raras Pesados Z = 64 - 71	64	Gadolínio	157,3	Gd	3	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	65	Térbio	158,9	Tb	3	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
	66	Disprósio	162,5	Dy	3	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
	67	Hólmio	164,9	Ho	3	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
	68	Érbio	167,3	Er	3	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
	69	Túlio	168,9	Tm	3	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
	70	Ítérbio	173,0	Yb	3	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
	71	Lutécio	175,0	Lu	3	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Menor Similaridade	21	Escândio	44,96	Sc	3	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Similar ao Hólmio	39	Ítrio	88,91	Y	3	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>

No início da descoberta desses elementos, o termo “terras raras” foi adotado devido ao aspecto terroso de seus óxidos e por terem sido considerados raros. Terroso ou mesmo terra é um termo obsoleto, originário no francês “*terre*” que foi bastante utilizado no início do século XIX, em função da aparência terrosa de alguns óxidos básicos que eram insolúveis em água, e tornou-se uma designação genérica para a maioria dos óxidos. No que se refere à abundância, por apresentarem propriedades similares, terem sido conhecidos apenas em

minerais oriundos da Escandinávia e apresentarem difícil separação, foram considerados "raros", daí resultando a denominação "terras raras" (SPEDDING, 1978; GSCHNEIDNER JR. e LEROY, 1988). Os REEs mais abundantes apresentam concentrações crustais similares a alguns metais importantes para o setor industrial, como: cromo, níquel, cobre, zinco, molibdênio, estanho ou chumbo (Figura 1.1). Mesmo os menos abundantes, como Tm e Lu, são 200 vezes mais comuns do que o ouro, o que demonstra que estes elementos não são tão raros como foram designados. Sabe-se hoje que é um termo impróprio, apesar de amplamente difundido, e sua persistência ao longo dos tempos reflete mais a falta de conhecimento sobre estes elementos ou mesmo o uso comum do termo ao longo do tempo, do que a verdadeira raridade. (CORNELL, 1993; USGS, 2002; HOLDEN e COPLEN, 2004)

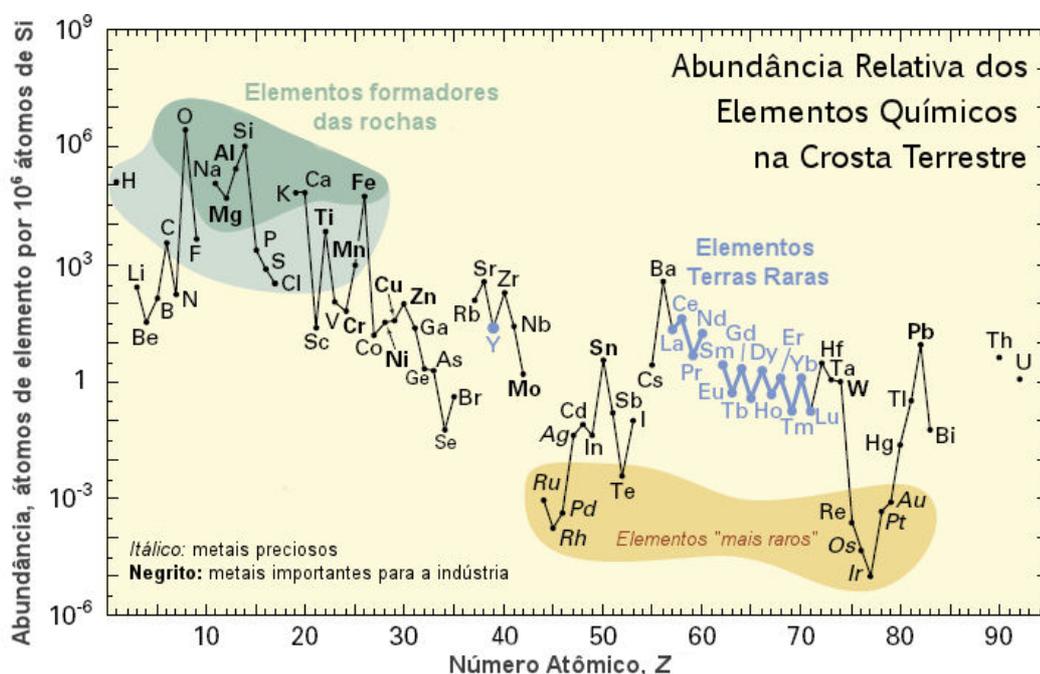


Figura 1.1 – Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre (USGS, 2002).

As propriedades químicas e físicas desses elementos são semelhantes, e isto é uma consequência de suas configurações eletrônicas, onde ocorre preenchimento gradativo do sub-nível  $4f$ . O comportamento químico de um elemento depende de sua valência e quando ocorrem mudanças eletrônicas apenas na camada interna, de um elemento para outro, não há diferença nas propriedades químicas. (HOLDEN e COPLEN, 2004) Assim, todos os elementos terras raras assemelham-se bastante ao lantânio. Daí o termo lantanóides ou lantanídeos, sugerido pela IUPAC, que se refere a todos os elementos com características e propriedades semelhantes ao lantânio.

Dentre as propriedades desses elementos destacam-se a forma iônica mais estável – o íon trivalente ( $3+$ ), e observa-se uma diminuição gradual do raio iônico com o aumento do número atômico, denominada de contração lantanídica. (VIEIRA e LINS, 1997; MARTINS e ISOLANI, 2005) Os metais são brilhantes e branco-prateados, e escurecem facilmente quando expostos ao ar. Reagem prontamente com a maioria dos

ametais em temperaturas elevadas. Eles são relativamente leves, a dureza aumenta com o número atômico e apresentam altos pontos de fusão e ebulição. (ABRÃO, 1994)

São encontrados naturalmente como constituintes das rochas e fazem parte da constituição química de vários minerais, com exceção do promécio (Pr) que não ocorre naturalmente. Basicamente, há três formas distintas de ocorrência dos REEs na natureza: (i) como elementos traço em minerais comuns das rochas; (ii) substituindo outros elementos, sem chegarem a ser constituintes essenciais; (iii) como elementos representativos ou essenciais em cerca de 200 minerais – considerando aqueles que chegam a apresentar valores de no mínimo, 5 % de RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e podendo atingir 100 %, como na cerianita. (LOUREIRO *et al.*, 1989; HENDERSON, 1996; KANAZAWA e KAMITANI, 2006)

Os principais minerais de terras raras que apresentam interesse econômico com várias aplicações industriais são: monazita (fosfato), bastnaesita (fluorocarbonato) e xenotímio (fosfato). (VIEIRA e LINS, 1997; SERRA, 2011) Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2011), os REEs são amplamente utilizados na obtenção de produtos de alta tecnologia, com aplicações no setor metalúrgico, cerâmicas, vidros, iluminação, eletrônica, química, fabricação de supermagnetos, dispositivos nucleares, indústria automotiva, entre outras. Estes elementos não são raros, mas as jazidas desses elementos no planeta são em pequeno número. No Brasil, destacam-se as ocorrências de REEs em areias monazíticas e depósitos de REEs em carbonatitos, como em Catalão (GO), Araxá (MG), Mato Preto (PR), e outros. As reservas brasileiras representam menos de 1 % do total mundial. A China apresenta as maiores reservas mundiais e investiu no processo de extração e separação, tornando-se o principal fornecedor de REEs. Recentemente, os REEs receberam destaque no setor econômico devido as restrições de mercado estabelecidas pela China com criação de cotas de exportação, o que aumentou os preços internacionais dos terras raras. Sendo o maior exportador mundial, responsável por cerca de 90 % do consumo do mercado global de REEs, há uma necessidade atual de se buscar novos locais de exploração e retomar as produções de REEs que foram paralisadas com o crescente desenvolvimento da produção chinesa. (DNPM, 2011; SERRA, 2011; FRANÇA, 2012)

### 1.3. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS

Há um interesse particular na geoquímica dos REEs associado aos estudos de Ciências da Terra, por causa do comportamento peculiar desses elementos, sendo indicadores sensíveis de processos magmáticos de formação das rochas, apresentando uma assinatura geoquímica distinta governada, principalmente, pela carga e raio iônico. A contração sistemática do raio iônico dos REEs em função do número atômico, com o efeito de blindagem das camadas externas e preenchimento gradual da camada interna 4f, apresenta um papel importante no comportamento geoquímico desses elementos. O principal estado de oxidação dos REEs é o íon trivalente o que garante uma coerência de comportamento entre eles. Por outro lado, cério e európio apresentam estados de oxidação distintos (IV e II, respectivamente), fato que permite a ocorrência de certas anomalias que podem refletir as reações redox sofridas pelo material geológico. As anomalias de Ce e Eu juntamente com o

comportamento coerente dos demais elementos são amplamente utilizados como ferramentas de estudo dos processos geoquímicos de gênese e evolução da crosta terrestre. Também são possíveis os estudos de proveniência dos solos e sedimentos, já que estes são originados a partir do intemperismo das rochas. Neste caso, as anomalias de Ce e Eu podem refletir as reações redox durante processos de pedogênese e diagênese. (CORNELL, 1993; BALARAM, 1996; LAVEUF e CORNU, 2009)

Todo este processo está associado ao resfriamento e cristalização de material fundido conhecido como magma, que é simplesmente rocha fundida. Há diferentes tipos de magmas sendo a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) o principal constituinte da maioria, e a classificação dos mesmos pode ser feita a partir da variação significativa na concentração de  $\text{SiO}_2$  para distingui-los como: ultrabásico, básico, intermediário e ácido, com variação percentual de  $\text{SiO}_2$  crescente neste sentido. (WICANDER e MONROE, 2009) O resfriamento e cristalização de cada um desses magmas levarão à formação de diferentes tipos de rochas. No início do século XX, N. L. Bowen estabeleceu um modelo evolutivo do magma, baseado no fato de que a cristalização dos minerais não ocorre simultaneamente, mas obedece a uma sequência previsível, chamada série de reações de Bowen, mostrado na Figura 1.2 (TEIXEIRA *et al.*, 2003). Os elementos químicos apresentam fracionamentos distintos entre as diferentes fases minerais neste processo, em função de suas características físico-químicas.

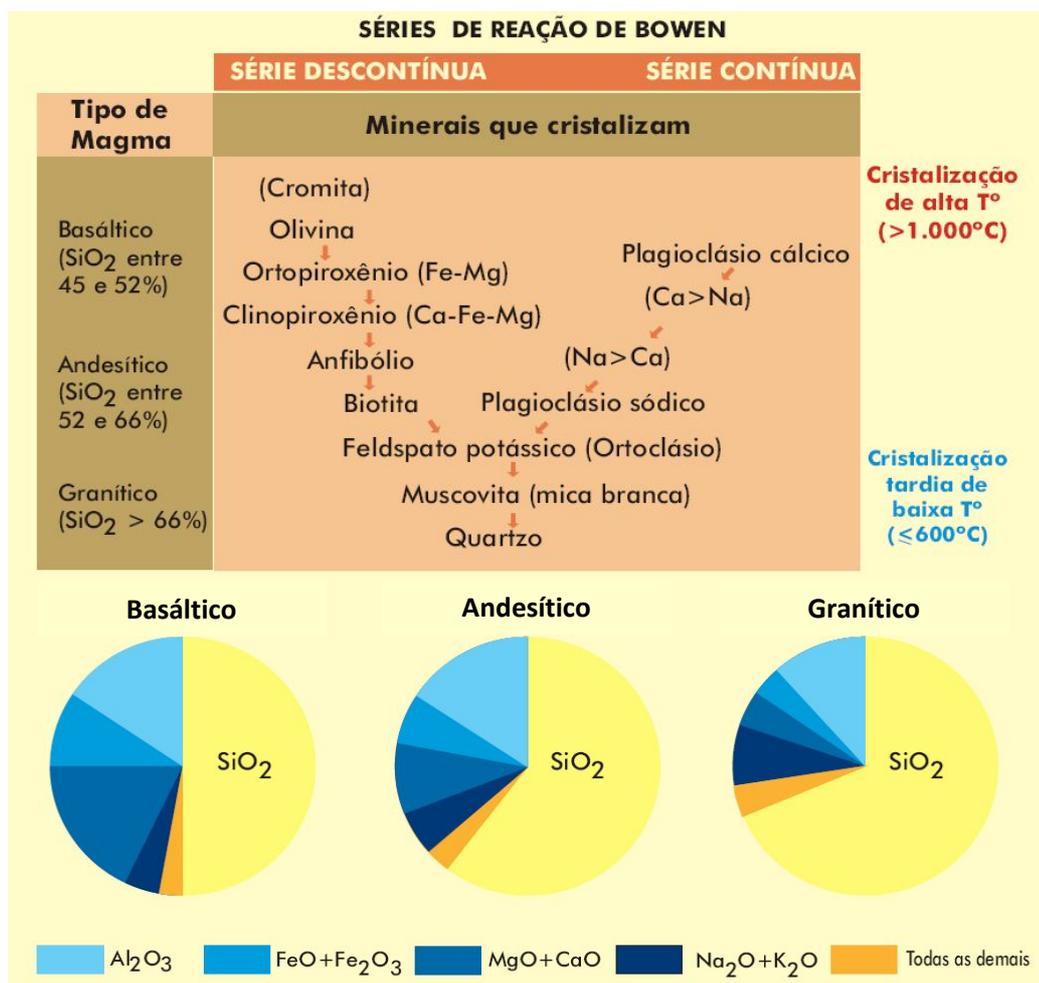


Figura 1.2 – Série de reação de Bowen e composição generalizada de alguns tipos de magmas (TEIXEIRA *et al.*, 2003).

Quando ocorre variação da temperatura, ao atingir um determinado limite com uma temperatura ideal, um dado mineral começa a se cristalizar. Uma vez formado um mineral, ele pode reagir com o magma remanescente, para formar o próximo mineral da sequência. Durante a cristalização, os elementos incompatíveis – elementos de maior raio iônico ou maior carga – tendem a permanecer no material fundido residual ou magma residual rico em Si, Na e K, por exemplo, e empobrecido em Fe, Mg e Ca. Todo este processo é bem mais complexo do que foi descrito, mas basicamente, todas as rochas da crosta, tanto continental como oceânica, passaram por ele pelo menos uma vez. E é o fracionamento dos elementos durante a cristalização – associação de elementos em função de carga e raio iônico – uma das ferramentas utilizadas para definir o que se chama de assinatura geoquímica de uma amostra geológica, e que permitirá um estudo de petrogênese (origem das rochas) e classificação do material geológico. (TEIXEIRA *et al.*, 2003; WICANDER e MONROE, 2009)

Como se pode observar, a carga e o raio iônico têm um papel importante, e os elementos podem ser agrupados segundo estas características em diferentes grupos, como mostra a Figura 1.3. Os elementos são divididos então em dois grupos – compatíveis e incompatíveis. Elementos compatíveis tendem a participar das primeiras etapas nos processos de cristalização e formação das espécies minerais, em função da menor carga e menor raio iônico. Já os elementos incompatíveis tendem a se enriquecer no magma residual durante este processo de fracionamento dos elementos.

As características químicas peculiares dos REEs, como já foi citado – mesmo estado de oxidação trivalente para a maioria deles (com exceção do Ce e Eu), associado ao fenômeno da contração do raio iônico (contração lantanídica) – induzem a uma assinatura geoquímica específica dos terras raras, comumente conhecido entre os geólogos como “padrão de terras raras”. Durante todo o processo de cristalização descrito, estes elementos apresentam um fracionamento específico para cada tipo de amostra. Os elementos terras raras leves e pesados apresentam diferenciação do raio iônico, o que levará em função das condições geológicas (composição magmática, temperatura, forma de resfriamento, condições redox, etc.), a um padrão de terras raras específico, onde diferenças sutis em sua distribuição permitem considerações petrogenéticas importantes. (ROLLINSON, 1993; TRUEMAN, 2005)

A avaliação geoquímica clássica a partir de um perfil de distribuição da concentração de REEs foi proposta por Coryell e colaboradores (FORMOSO *et al.*, 1989; ROLLINSON, 1993), que propuseram o uso de diagramas de fracionamento. O gráfico apresenta na abscissa os REEs em ordem crescente de número atômico e na ordenada logarítmica a razão da concentração de cada elemento pela concentração de uma amostra de referência (Figura 1.4), normalmente utilizando-se o condrito que é um meteorito rochoso primitivo não-fracionado que mantém a composição original do magma. Vários valores de referência podem ser utilizados para normalização e devem se aproximar ao máximo das amostras estudadas. Um dos motivos dessas normalizações é a variação natural na abundância entre REEs de número atômico ímpar e par, sendo que os elementos de número atômico par são sistematicamente mais abundantes, como pode ser observado na Figura 1.1.

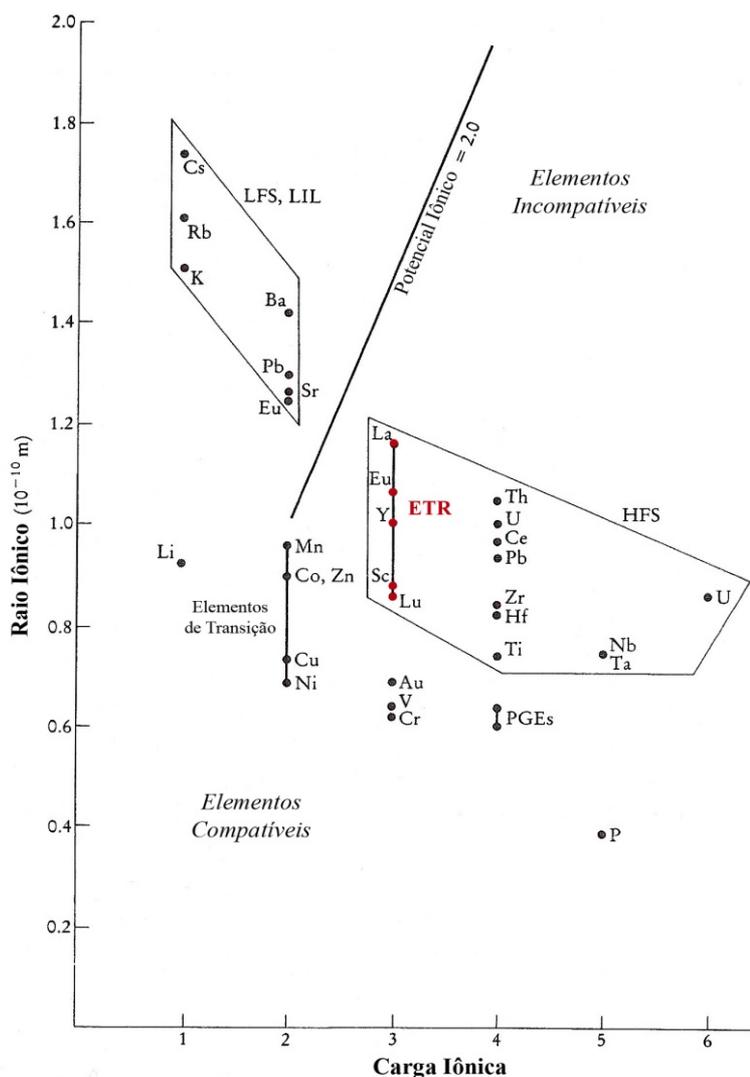


Figura 1.3 – Gráfico do raio iônico versus carga iônica para elementos traço de interesse geológico, adaptado de Rollinson (1993). Um potencial iônico de 2 subdivide os elementos incompatíveis em elementos de baixo potencial iônico (*Low Field Strength* - LFS) também conhecidos *Large Ion Lithophile* (LIL) e elementos de alto potencial iônico (*High Field Strength* - HFS).

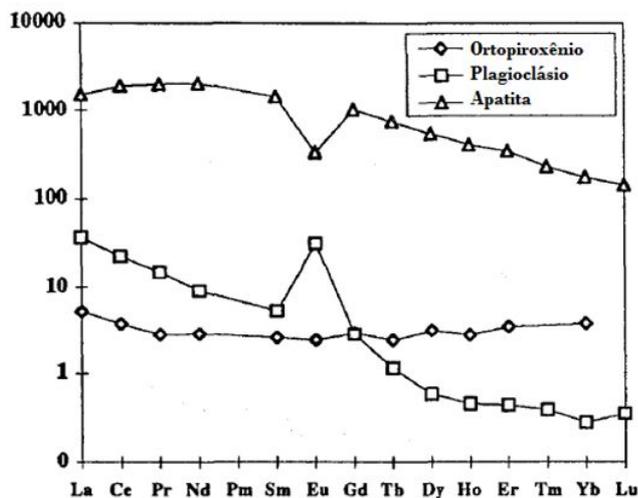


Figura 1.4 – Diagrama de fracionamento de elementos terras raras normalizados pelo condrito para ortopiroxênio, plagioclásio e apatita (VANDER AUWERA *et al.*, 1998).

Além do perfil de distribuição da concentração, algumas razões entre REEs leves e pesados também são comumente aplicadas nos estudos geoquímicos. Estas razões são apresentadas graficamente entre pares específicos, como por exemplo:  $(La/Yb)_N \times (Ce_N \text{ ou } Yb_N)$ ,  $(La/Sm)_N \times Sm_N$ ,  $(La/Sm)_N \times Eu/Eu_N$ ,  $(Ce/Eu)_N \times (Eu/Sm)_N$ , entre outras, onde o índice N, por convenção refere-se a concentração normalizada já citada. A interpretação dos dados é utilizada na identificação ou diferenciação de amostras geológicas. (ROLLINSON, 1993)

Estudos recentes têm demonstrado a aplicação dos REEs e seus óxidos como marcadores na avaliação dos processos de erosão. Os REEs apresentam uma boa aplicabilidade como marcadores, pois apresentam uma boa capacidade de ligação, baixa mobilidade e baixa concentração de *background* na matriz, ou seja, concentração basal. Além disso, é possível utilizar marcadores múltiplos, pois os REEs apresentam propriedades similares e uma assinatura geoquímica distinta. Outra vantagem é que diferentes técnicas analíticas apresentam uma sensibilidade adequada para determinação desses elementos. (ZHANG *et al.*, 2001b; LIU *et al.*, 2004; KIMOTO *et al.*, 2006)

Em função da distribuição dos REEs nas amostras geológicas e de suas características, a quantificação desses elementos em rochas, solos e sedimentos é de grande importância e interesse nos estudos petrogenéticos, metalogenéticos, pedogenéticos, na prospecção mineral e no entendimento da evolução crustal, além de aplicações em estudos ambientais. (OLIVEIRA e BOAVENTURA, 1998) Grande parte dos estudos ambientais deve-se à aplicação desses elementos na indústria e na agricultura. No caso da agricultura, devido à crescente produtividade agrícola, fertilizantes contendo REEs são amplamente utilizados atualmente, principalmente na China. Esse fato pode se apresentar como um problema ambiental crítico, e vários estudos têm considerado a distribuição e acumulação desses elementos no ambiente (LU *et al.*, 2003; AYDIN *et al.*, 2010), principalmente nas amostras de solos (XINDE *et al.*, 2000) e também nas plantas (ICHIHASHI *et al.*, 1992; LIANG *et al.*, 2008).

## 1.4. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS

### 1.4.1. Técnicas Analíticas

Os métodos instrumentais tradicionalmente utilizados para determinação de REEs são Análise Instrumental por Ativação Neutrônica (INAA), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF), Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

A INAA (BUCHTELA e KOLMER, 1978; KIN *et al.*, 1999) e a ICP-MS (BALARAM *et al.*, 1996; BAYON *et al.*, 2009) são duas técnicas sofisticadas e sensíveis que apresentam boa precisão e exatidão, no entanto, essas técnicas apresentam custo elevado, limitando o uso em análises de rotina, comumente necessárias para análise de materiais geológicos. A AAS (SZAPLONCZAY, 1972; SEN GUPTA, 1976) e a XRF (ROELANDTS, 1981; DE VITO *et al.*, 2000) apresentam sensibilidade muitas vezes insuficiente para a determinação de todos os REEs em materiais geológicos e no caso da AAS ainda se trata de uma técnica monoelementar. A técnica ICP OES é

utilizada por apresentar baixos limites de detecção, custo acessível e por ser uma técnica multielementar. Entretanto, para matrizes complexas essa técnica pode apresentar sérias interferências espectrais, e em alguns casos requer etapas adicionais de pré-tratamento das amostras (EDGE e AHRENS, 1962; OLIVEIRA e BOAVENTURA, 1998; NAVARRO *et al.*, 2002).

A principal dificuldade na determinação dos REEs em amostras geológicas deve-se a baixa concentração desses elementos comparada às concentrações elevadas dos elementos majoritários – elementos da matriz ou concomitantes. (ZACHMANN, 1988; SHARIATI *et al.*, 2009) Para isso, os procedimentos analíticos tradicionalmente utilizados nos laboratórios de geoquímica adotam etapas de separação e pré-concentração (CROCK e LICHTER, 1982; ROELANDTS e MICHEL, 1986; OLIVEIRA e BOAVENTURA, 1998; RAO e KALA, 2004), o que torna o procedimento moroso, exigindo bastante dedicação e conhecimento do analista, além de custo elevado.

Observa-se hoje uma evolução crescente no uso do ICP-MS, devido às vantagens da técnica para determinação de traços. No entanto, principalmente no hemisfério sul, ICP OES ainda é a técnica mais comumente encontrada e acessível nos laboratórios de geoquímica atualmente e se adapta bem aos trabalhos de rotina desses laboratórios. De modo geral, os REEs apresentam boa sensibilidade em ICP OES e trabalhos na literatura demonstram a aplicação desta técnica, como mostra a Tabela 1.3 com a descrição de alguns desses trabalhos, citando também trabalhos clássicos como Walsh e colaboradores (1981) e Crock e Litche (1982) da década de 80. Para alguns tipos de amostras, a determinação de REEs por ICP OES pode ser realizada com a solubilização da amostra e análise instrumental direta sem etapas de separação, opção pouco explorada como é possível observar. A grande justificativa da separação e pré-concentração é a otimização dos limites de detecção e eliminação das interferências, no entanto observa-se que alguns trabalhos também adotam a correção de interferência mesmo após etapas de separação. Isto ocorre por causa de constituintes da matriz que permanecem em solução, principalmente Fe, Zr e Ba (CROCK e LICHTER, 1982). Nestes trabalhos, os estudos de otimização das condições instrumentais são pouco descritos, há uma preocupação maior com os procedimentos de preparo das amostras, e muitas vezes os artigos estão voltados para discussão dos dados quantitativos após modificações dos procedimentos de preparo. As discussões das otimizações ou pelo menos identificação do procedimento de otimização realizado, mesmo sem apresentação sistemática dos dados são encontradas em (NAKAMURA *et al.*, 1990; RUCANDIO, 1992; BENTLIN e POZEBON, 2010).

Tabela 1.2 – Aplicações de ICP OES para determinação de REEs.

Amostras	Preparo	Condições operacionais	Calibração	Observações	Referência
Rochas	Digestão ácida Fusão do material residual Separação e pré-concentração	ICP OES – Radial 1 kW (50 MHz); 1,2 L min <sup>-1</sup>	Calibração convencional	Análise de CRMs	(WALSH <i>et al.</i> , 1981)
Rochas, solos e carvão	Digestão ácida ou fusão Separação e pré-concentração	ICP OES – Radial 1,15 kW ; 0,45 L min <sup>-1</sup>	Padrão Interno (Cd) Correção de interferência	Análise de CRMs	(CROCK e LICHTER, 1982)
Sedimentos	Digestão ácida Fusão do material residual Separação e pré-concentração	ICP OES – Radial 1 kW (50 MHz); 1,2 L min <sup>-1</sup>	Calibração convencional	Análise de CRMs de origem sedimentar	(JARVIS e JARVIS, 1985)
Rochas	Digestão ácida	ICP OES Potência não informada (40 MHz); 0,55 L min <sup>-1</sup>	Calibração com CRMs	Análise de CRMs Elementos de maior abundância - bons resultados; Os demais - resultados menos exatos, mas ainda considerados aceitáveis pelos autores.	(RATHI <i>et al.</i> , 1991)
Minérios	Fusão Separação - Precipitação	ICP OES – Radial Otimização das condições instrumentais – Simplex Resposta : SBR 0,85 kW (40 MHz); 0,35 L min <sup>-1</sup>	Padrão Interno (Ba) Correção de interferência	Análise de soluções sintéticas e CRMs	(RUCANDIO, 1992)
Rochas	Fusão Separação e Pré-concentração	ICP OES – Radial 1 kW (50 MHz) ; 1 L min <sup>-1</sup>	Calibração convencional Correção de interferência	Análise de CRMs	(WATKINS e NOLAN, 1992)
Rochas	Digestão ácida Fusão do material residual Separação e pré-concentração	ICP OES – Radial 1,2 kW ; 2,4 bar (pressão do nebulizador)	Calibração convencional	Análise de CRMs	(OLIVEIRA e BOAVENTURA, 1998)
Rochas	Digestão ácida Fusão do material residual Separação – eliminação de Fe	ICP OES – Radial 1 kW (40MHz) ; 0,7 L min <sup>-1</sup>	Calibração convencional	Análise de CRMs	(LARA <i>et al.</i> , 2000)

**Tabela 1.2** – Aplicações de ICP OES para determinação de ETRs. (continuação)

<b>Amostras</b>	<b>Preparo</b>	<b>Condições operacionais</b>	<b>Calibração</b>	<b>Observações</b>	<b>Referência</b>
Rochas Graníticas	Fusão Separação e Pré-concentração	ICP OES – Radial 0,65 kW ; 0,8 L min <sup>-1</sup>	Calibração convencional Correção de interferência	Análise de CRMs e amostras de rochas graníticas	(NAVARRO <i>et al.</i> , 2002)
Solos e Sedimentos	Digestão ácida Separação e Pré-concentração	ICP OES – X 1,2 kW (27 MHz); 1 L min <sup>-1</sup>	2 procedimentos: Calibração convencional Calibração com CRMs	Análise de CRMs	(DJINGOVA e IVANOVA, 2002)
Rochas Graníticas / Apatita	Dissolução parcial Separação e pré-concentração	ICP OES – Radial 1 kW (40 MHz) ; 1 L min <sup>-1</sup>	Calibração convencional	Análise de granitos e apatitas, naturais e artificiais	(GÁSQUEZ <i>et al.</i> , 2005)
Sedimentos, Cinza de carvão e Água fluvial	Amostras sólidas -Digestão ácida com fusão do resíduo Águas - Análise direta	ICP OES – Radial e Axial	Calibração convencional	Análise de CRMs e amostras de água fluvial	(BENTLIN e POZEBON, 2010)
Sedimentos e solos	Digestão ácida	ICP OES – Axial 1,2 kW (40 Mhz); 0,8 L min <sup>-1</sup>	Padrão Interno (Lu)	* Análise de CRMs e amostras de sedimentos marinhos * Comparação: ICP OES e ICP-MS	(ARDINI <i>et al.</i> , 2010)

### 1.4.2. Preparo de Amostras Aplicado aos Materiais Geológicos

As técnicas analíticas citadas para determinação dos elementos terras raras, com exceção da Fluorescência de Raios X, INAA e aplicação do sistema de ablação por laser, não permitem a análise direta da amostra sólida. Procedimentos de preparo das amostras devem ser executados antes das medidas instrumentais, como por exemplo: extração, digestão, separação, pré-concentração, entre outros. Serão abordados a seguir alguns procedimentos adotados no preparo de amostras geológicas para determinação dos REEs – aspectos gerais sobre decomposição de amostras e uma breve descrição do procedimento tradicional adotando separação e pré-concentração.

O esquema apresentado na Figura 1.5 mostra a rota geral do procedimento de análise de um material geológico, desde a amostragem até a análise instrumental. As amostras coletadas nos trabalhos de campo são transportadas até o laboratório, devidamente acondicionadas para preservação de sua integridade físico-química. No laboratório essas amostras são secas a 40 °C para evitar perdas de elementos voláteis, britadas e pulverizadas, conforme a necessidade, em alguns casos apenas a moagem é necessária (normalmente, para amostras inconsolidadas – solos e sedimentos). A partir do tratamento físico e obtenção da amostra pulverizada, inicia-se o preparo químico da amostra, onde a grande maioria dos procedimentos realizados considera a amostra seca a 105 °C, por pelo menos 2 h (no caso de determinação de elementos voláteis esta etapa do procedimento não é realizada). A amostra seca é pesada para execução dos procedimentos de digestão e/ou extração e o digerido/extrato encaminhado para a determinação instrumental dos analitos.

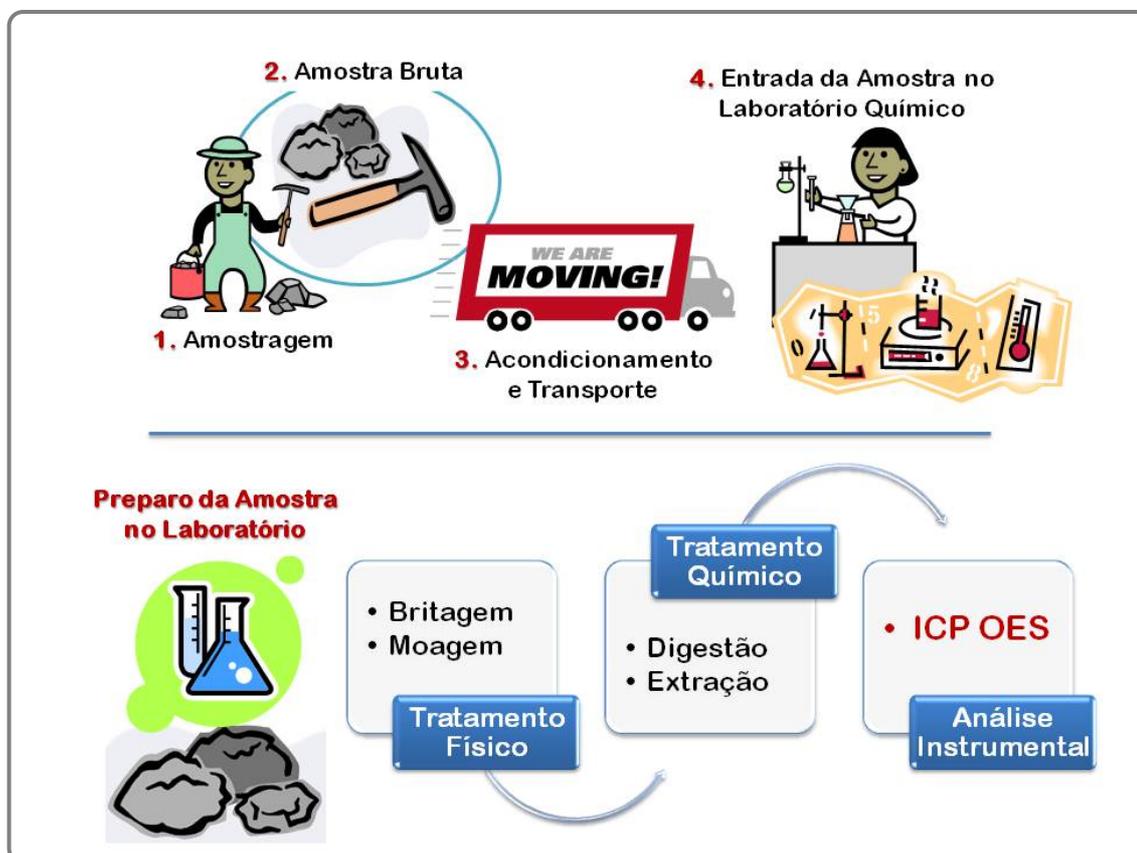


Figura 1.5 – Fluxograma da rota geral do tratamento de uma amostra geológica da amostragem a análise instrumental.

## **Decomposição dos Materiais Geológicos**

A decomposição da amostra é a primeira etapa após os procedimentos de preparo físico (britagem / moagem) em uma análise geoquímica. O objetivo desta etapa é converter a amostra sólida em uma forma adequada para análise, e a maioria das técnicas espectroanalíticas requer que a amostra esteja na forma de solução. Pode-se trabalhar basicamente com dois tipos de procedimentos: (i) a decomposição completa ou dissolução total da amostra e (ii) a extração de frações geoquímicas específicas. A decomposição total da amostra é necessária quando se deseja obter a concentração total de um dado elemento, o que pode não ser essencial ou mesmo desejado em determinados tipos de estudos ambientais que buscam, por exemplo, avaliações de fases biodisponíveis ou frações geoquímicas mais lábeis. A escolha do procedimento a ser adotado deve ser feita com bastante cautela, pois esta deve considerar diversos fatores, como: objetivo do trabalho, características químicas e mineralógicas das amostras, elementos a serem determinados, frequência analítica necessária, precisão e exatidão adequadas, tempo disponível para análise, instrumentação e facilidades laboratoriais disponíveis. (POTTS, 1987; CHAO e SANZOLONE, 1992; NAVARRO *et al.*, 2008)

Os procedimentos convencionais de digestão de amostras geológicas amplamente adotados envolvem (i) digestão ácida – considerando tanto sistemas aberto quanto fechado e/ou (ii) fusão alcalina. Os procedimentos de digestão assistida por radiação micro-ondas têm sido aplicados em diversos estudos proporcionando automatização da rotina e rapidez no preparo. (NAVARRO *et al.*, 2008) Chao e Sazolone (1992) e Totland e colaboradores (1992) discutiram métodos de decomposição total de amostras geológicas, tipos de ácidos e fundentes aplicados, fatores para escolha do procedimento adequado e cuidados necessários, vantagens e desvantagens de cada procedimento. Com relação às extrações parciais existe uma grande variedade de procedimentos reportados na literatura, em livros e artigos, baseados em diferentes extratores, com características distintas que buscam a extração de frações geoquímicas específicas. (MALO, 1977; URE, 1996; RAURET, 1998; GLEYZES *et al.*, 2002; QUEVAUVILLER, 2002; SAHUQUILLO *et al.*, 2003)

Estudos relacionados à REEs frequentemente tratam da quantificação da concentração total desses elementos nas amostras geológicas, já que esses elementos são considerados indicadores de processos geológicos, permitindo a interpretação de processos de formação e alteração dos materiais geológicos (HENDERSON, 1994b). Os REEs se concentram principalmente nos minerais pesados e minerais fosfatados. Os minerais pesados são reconhecidos como carreadores de REEs, especialmente frações minerais contendo -Zr e -Ti, como anatásio, ilmenita, esfeno, rutilo e zircão, e entre os principais minerais fosfatados têm-se alanita, monazita e apatita. (LAVEUF e CORNU, 2009) Esses minerais pesados representam fases mineralógicas quimicamente resistentes, minerais refratários, e para se alcançar a dissolução total deste material é preciso utilizar procedimentos de digestão agressivos, aplicando-se ácido fluorídrico e, em alguns casos, até mesmo o ácido perclórico, ou ainda os procedimentos de fusão alcalina. É importante que a digestão completa seja alcançada, pois qualquer resíduo insolúvel pode reter quantidades indeterminadas de REEs. (CHAO e SANZOLONE, 1992)

Para alcançar a dissolução completa das amostras, que é essencial para determinação quantitativa dos REEs, diferentes procedimentos estão descritos na literatura. Walsh e colaboradores (1981) propuseram a digestão ácida com  $\text{HClO}_4$  : HF submetida a evaporação até *secura*, onde o resíduo foi dissolvido em HCl (25 %,  $\text{v v}^{-1}$ ). Após filtração, o resíduo foi submetido à fusão com NaOH, e novamente dissolvido em HCl (25 %,  $\text{v v}^{-1}$ ). O filtrado e a solução fundida foram combinados para aplicação em etapas de análises subsequentes. Djingova e Ivanova (2002) e Rathi e colaboradores (1991) aplicaram também a digestão ácida com  $\text{HClO}_4$  : HF, porém em repetidas etapas para completa dissolução da matriz silicatada, sem empregar a fusão. Madinabeitia e colaboradores (2008) aplicaram a fusão com metaborato de lítio ( $\text{LiBO}_2$ ) e o material fundido foi dissolvido em  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com algumas gotas de HF. Brenner e colaboradores (1984) adotaram a fusão com bifluoreto de potássio ( $\text{KHF}_2$ ) e o material fundido foi lixiviado com HF (10 %) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %). Este material foi filtrado e o resíduo digerido com  $\text{HClO}_4$  :  $\text{HNO}_3$  até completa evaporação, seguido de dissolução final em HCl 7,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Ardini e colaboradores (2010) recentemente aplicaram a digestão assistida por radiação micro-ondas com HCl :  $\text{HNO}_3$  : HF, e os resultados obtidos nesta digestão foram comparados com o procedimento convencional de digestão multi-ácida, em frascos PFA Saville<sup>®</sup>, empregando  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HClO}_4$  : HF, submetido a evaporação até *secura* e 3 etapas subsequentes de digestão com  $\text{HNO}_3$  também evaporado até *secura* e solubilização do resíduo final. Como se pode perceber nos trabalhos relatados acima, normalmente os procedimentos apresentam etapas morosas, que exigem cuidados e conhecimento adequado por parte do analista em busca da digestão completa da amostra.

Este trabalho abordará a avaliação da concentração total dos REEs, mas é importante reconhecer que estudos de extração de REEs também são aplicados às amostras geológicas em avaliações ambientais. Principalmente, devido ao uso de fertilizantes contendo REEs na agricultura, onde se tem questionado as implicações ambientais envolvidas (LU *et al.*, 2003). Pouca informação se tem a respeito dos possíveis efeitos deletérios dos REEs e as consequências de sua aplicação em solos usados para agricultura e, frequentemente, é neste contexto que alguns estudos são realizados para entender a distribuição e acumulação dos REEs no meio ambiente. (ICHIHASHI *et al.*, 1992; ZHANG *et al.*, 2001a; LU *et al.*, 2003; TYLER, 2004; WEN *et al.*, 2006; FANG *et al.*, 2007)

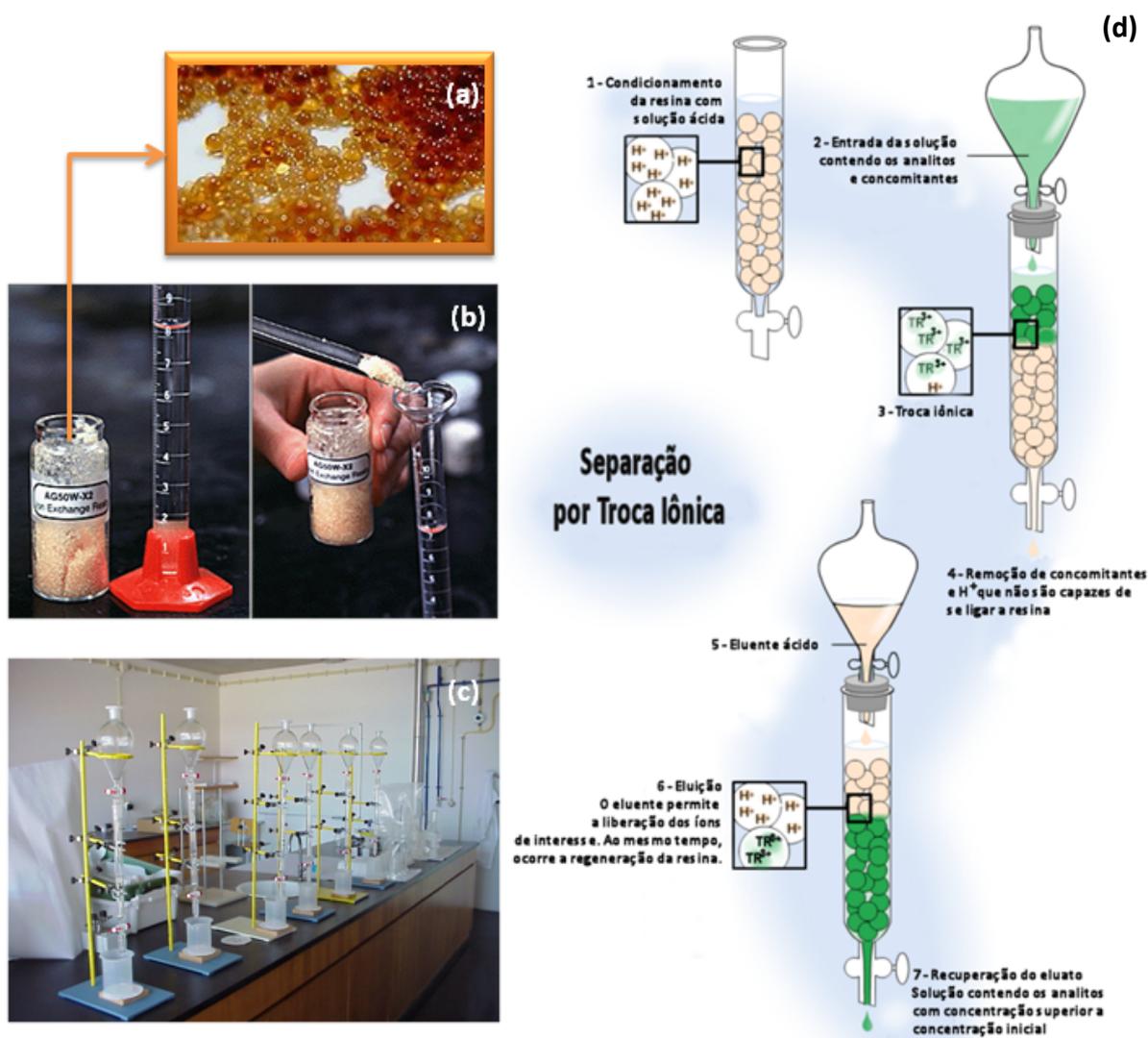
### ***Procedimento Tradicional – Separação em Colunas de Troca Iônica***

Em função da abundância relativamente baixa dos REEs, da complexidade inerente aos materiais geológicos e dos altos limites de detecção instrumental de algumas técnicas, após a digestão completa da amostra, uma das opções para quantificação dos REEs é a aplicação de etapas de separação e pre-concentração. Os procedimentos de separação de REEs foram introduzidos em 1947 e vários trabalhos foram publicados nas décadas seguintes. (VERMA e SANTOYO, 2007) Buchmeiser (2001) apresentou uma revisão dos últimos desenvolvimentos para os procedimentos de separação, concentração e quantificação de REEs, citando métodos clássicos e enfatizando a aplicação de técnicas modernas como troca iônica por HPLC (do

inglês, *High Performance Liquid Chromatography*) e eletroferese capilar. No processo de separação, os REEs devem ser isolados da matriz e é crucial preservar os analitos quantitativamente durante todo processo. Separações eficientes utilizando resinas de troca iônica fornecem soluções em concentrações apropriadas para introdução por nebulização pneumática no plasma. São aplicadas resinas catiônicas – como Bio-Rad® AG 50W-X8, Dowex 50 W 12, Chelex 100 – que permitem a separação dos REEs de outros íons metálicos divalentes e as resinas aniônicas são pouco utilizadas. (BUCHMEISER, 2001)

Vários procedimentos de separação em coluna de troca iônica estão descritos na literatura e diferem entre si em relação à quantidade de resina, tipo e concentração de ácido por massa de amostra tratada (ZACHMANN, 1988) e tipo de aplicação das colunas. Existem aplicações de duas colunas com resinas diferentes, usando resina catiônica seguida de separação em resina aniônica, ambas equilibradas em meio ácido (CROCK e LICHTER, 1982), ou mesmo em apenas uma resina catiônica (STRELOW e JACKSON, 1974), além da aplicação de micro-colunas (LARA *et al.*, 2000; BOAVENTURA *et al.*, 2003).

A Figura 1.6 mostra o esquema de um processo de separação e pré-concentração e também uma das resinas comumente aplicada. Basicamente, o procedimento envolve as seguintes etapas: as amostras completamente digeridas em meio ácido, são submetidas à separação nas colunas de troca iônica. A coluna é preparada com a resina e condicionada pela passagem de uma solução ácida, seguida de lavagem com água desionizada. A coluna é carregada com a amostra e durante a eluição os REEs e muitos outros cátions polivalentes são retidos na coluna, enquanto os ânions e os metais alcalinos são eluídos. Uma lavagem subsequente com ácido diluído ( $\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{HNO}_3 \text{ } 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) é aplicada para eluir os metais alcalinos terrosos e muitos dos elementos de transição. Uma segunda eluição com um ácido mais concentrado pode ser aplicada para remover os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  (como  $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$ ). Ao final, uma eluição com  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{HNO}_3 \text{ } 6 - 8 \text{ mol L}^{-1}$  permite a obtenção do eluato concentrado em REEs, que será encaminhado para determinação instrumental dos analitos. (NASH e JENSEN, 2001) A Figura 1.6(c) mostra uma montagem de colunas para separação de REEs em um laboratório de geoquímica.

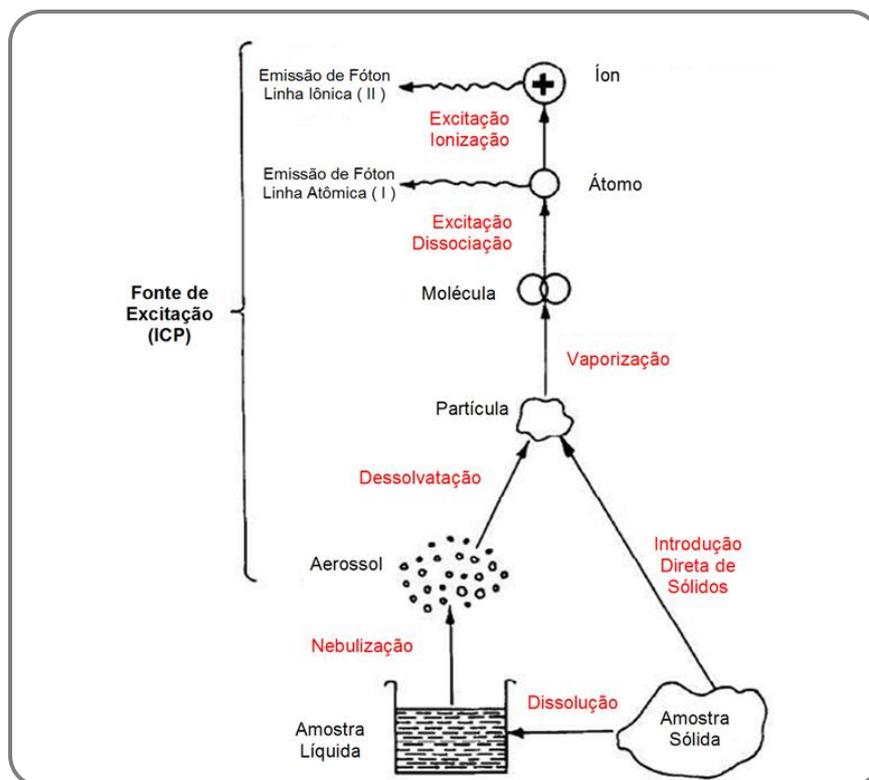


**Figura 1.6** – (a) Resina de troca iônica; (b) Resina catiônica AG50W-X2 (Fonte: <http://www.dartmouth.edu/~chemlab/chem3-5/ionx1/overview/procedure.html>); (c) Montagem de colunas de troca iônica para análise de elementos terras raras em um laboratório de geoquímica (Fonte: Laboratório de Geoquímica de Terras Raras – Universidade de Aveiro, <http://www2.geo.ua.pt/Laboratorio>). (d) Esquema de separação e pré-concentração em única coluna (modificado de Anna Bauer em <http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php>).

## 1.5. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acochado (ICP OES) é uma técnica que gera informações analíticas a partir do espectro eletromagnético nas regiões do UV, visível e IR próximo. O espectro se origina a partir de transições eletrônicas que ocorrem na camada externa de átomos e íons excitados. Para formação do plasma, empregado na conversão das espécies de interesse em átomos e íons excitados, é utilizada uma fonte de alta frequência. Comercialmente, estão disponíveis equipamentos com fontes de radiofrequência (RF) de 27 ou 40 MHz. O plasma é um gás parcialmente ionizado com elevada temperatura, atingindo 8000 – 10000 K e elevada densidade iônica. Possui energia suficiente para promover a excitação e ionização da maioria dos elementos, além de promover a dissociação de compostos com elevada energia de

dissociação. O argônio é o gás mais empregado para formação do plasma, pois além de possuir uma melhor relação custo-benefício, possui um elevado potencial de ionização (15,68 eV) e também uma elevada densidade eletrônica ( $2 - 6 \times 10^{15} \text{ e}^- \text{ cm}^3$ ), favorecendo a diminuição da ocorrência de interferências de ionização. (NÖLTE, 2003; TATRO e AMARASIRIWARDENA, 2008) A Figura 1.7 mostra um esquema geral dos processos de excitação e emissão de radiação que ocorrem no plasma.

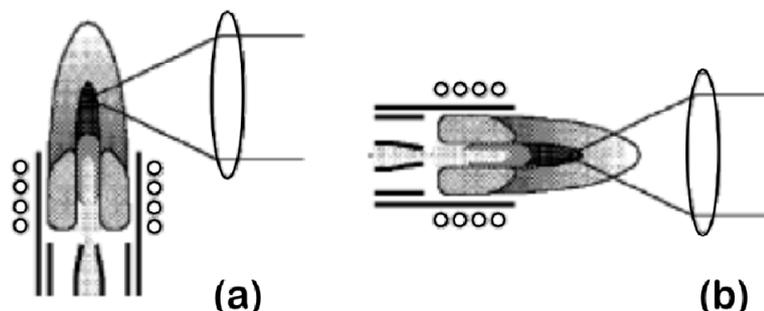


**Figura 1.7** – Série de eventos que levam a transformação da amostra em átomos e íons, adaptado de Balaram (1996).

A técnica ICP OES é amplamente difundida devido às suas características como análise multielementar, ampla faixa linear, baixos limites de detecção, estabilidade em longo prazo, alta sensibilidade e precisão. A faixa linear de trabalho em ICP OES pode chegar entre 4 – 6 ordens de grandeza. Dependendo do elemento e da linha de emissão escolhida, podem-se determinar concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  até  $\text{g L}^{-1}$ . A boa estabilidade do equipamento permite que se trabalhe por horas com variações inferiores a 1 %. É um equipamento versátil e com elevada frequência analítica. (TATRO e AMARASIRIWARDENA, 2008)

Atualmente, os equipamentos comercialmente disponíveis apresentam-se em duas configurações: radial e axial (Figura 1.8). Na configuração radial, a tocha está posicionada perpendicularmente ao sistema óptico e, na visão axial, a tocha está frontalmente posicionada ao sistema óptico. A posição axial oferece maior sensibilidade do que a visão radial, porém é mais susceptível às interferências, especialmente com relação às interferências causadas pelo efeito da matriz. Alguns autores realizaram estudos comparativos entre equipamentos com as duas configurações (SILVA *et al.*, 2002; VÄISÄNEN e ILLANDER, 2006) e sugeriram que a

visão axial apresenta melhor sensibilidade e limite de detecção, porém é mais afetada pela radiação de fundo de elementos facilmente ionizáveis, como os alcalinos.



**Figura 1.8** – Tocha com configuração radial (a) e axial (b), retirado de Boss e Fredeen (1997).

A nebulização da solução da amostra é uma etapa fundamental na análise por ICP OES. A solução introduzida em um ICP é transformada em um aerossol no nebulizador e apenas uma pequena fração do aerossol é encaminhada até o plasma. Na introdução de soluções por nebulização pneumática alguns fatores devem ser criticamente avaliados, dentre eles as propriedades físicas das soluções (viscosidade, tensão superficial, densidade e volatilidade), pois alguns solventes podem causar resfriamento e variações na capacidade de ionização do plasma. Mudanças na viscosidade e tensão superficial podem afetar a aspiração e nebulização da solução, enquanto que, densidade e volatilidade afetam o transporte do aerossol pela câmara de nebulização, diminuindo a eficiência de formação do aerossol. (SILVA *et al.*, 2002; LINGE, 2005; TODOLÍ e MERMET, 2006) Para solucionar estes problemas novos sistemas de nebulização foram desenvolvidos como nebulizadores ultrassônico e injeção direta de alta eficiência, que são mais estáveis, eficientes e sensíveis, e geralmente fornecem melhores limites de detecção.

Toda a radiação emitida pelos átomos e íons formados no plasma a partir da amostra introduzida é separada pelo sistema óptico do espectrômetro. O espectro é obtido e os comprimentos de onda são medidos por um ou mais detectores. Desde a década de 70 quando surgiu o primeiro equipamento comercial, várias pesquisas foram realizadas para aprimorar a instrumentação, desenvolver novos nebulizadores, câmaras de nebulização, detectores, além de melhorar cada vez mais o potencial analítico desta técnica. (TREVIZAN, 2007) Um dos parâmetros instrumentais que evoluiu bastante na última década foi o desenvolvimento em sistema de detecção, com novos detectores de estado sólido que são semicondutores fotossensíveis. Eles simplificam e aceleram a transição de dados da espectroscopia qualitativa para espectrometria quantitativa. (NÖLTE, 2003; TATRO e AMARASIRIWARDENA, 2008)

## 1.6 TRATAMENTO DOS DADOS

Os métodos espectrométricos multielementares geram dados simultaneamente, fornecendo concentrações medidas de vários elementos em diferentes linhas de emissão. Nesses sistemas, a conversão da

resposta instrumental em um dado químico de interesse, requer muitas vezes a utilização de técnicas estatísticas, álgebra matricial e/ou análise numérica. O grande desenvolvimento dos recursos computacionais nos últimos tempos, proporcionando enorme rapidez na obtenção de dados e também na quantidade de dados disponíveis para tratamento, impulsionou também o uso e desenvolvimento de técnicas estatísticas uni- e multivariadas capazes de transformar o enorme volume de dados em informações mais acessíveis, auxiliando o desenvolvimento científico. (BRUNS e FAIGLE, 1985; BARROS NETO *et al.*, 2006)

A aplicação de métodos estatísticos e matemáticos em estudos químicos denomina-se quimiometria. Os principais objetivos dessas aplicações são: (i) definir ou selecionar condições ótimas de medidas experimentais em busca de melhor qualidade de dados analíticos e (ii) facilitar a interpretação de dados químicos obtendo o máximo de informações. (BRUNS e FAIGLE, 1985; MILLER e MILLER, 1993) Os trabalhos em quimiometria podem ser agrupados em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada. (BARROS NETO *et al.*, 2006)

Este trabalho utiliza ferramenta quimiométrica (planejamento experimental) e estatística descritiva básica para auxiliar na seleção e definição de variáveis instrumentais do ICP OES e também para auxiliar na interpretação dos dados obtidos. A estatística descritiva básica, com avaliações de média, desvio padrão, coeficiente de variação, amplitude (mínimo e máximo), teste de normalidade dos dados e representações gráficas (quando possível), permite a obtenção de uma visão geral na primeira avaliação dados.

O planejamento experimental tem auxiliado bastante o desenvolvimento e otimização de métodos em Química Analítica, pois os procedimentos experimentais frequentemente apresentam diversas variáveis que podem ser modificadas em busca de melhores resultados. Uma das opções de otimização seria estudar uma variável por vez, fixando-se as demais, fazendo assim um estudo univariado, e executando tantos experimentos quanto fossem necessários para testar todas as variáveis desejadas em diferentes níveis, até esgotar as opções de interesse. O advento dos planejamentos experimentais permitiu a realização de estudos mais rápidos, com um menor número de experimentos, avaliando o efeito de cada uma das variáveis e também a interação entre elas, onde todas as variáveis são testadas ao mesmo tempo, extraindo do sistema uma informação mais concisa, fundamentada em avaliações estatísticas. (ERIKSSON *et al.*, 2000; BARROS NETO *et al.*, 2003) Os planejamentos estão divididos basicamente em: planejamento fatorial (completo ou fracionário) e análise de superfície de resposta. (CALADO e MONTGOMERY, 2003; BARROS NETO *et al.*, 2006)

O desenvolvimento de um método espectrométrico em ICP OES e avaliação do seu desempenho analítico envolvem a identificação, seleção e otimização das variáveis instrumentais. Neste contexto, a aplicação de planejamento experimental é comum. (GROTTI *et al.*, 2000; TREVIZAN *et al.*, 2005; FERREIRA *et al.*, 2007) Inicialmente, é possível realizar um planejamento de triagem para verificar as variáveis mais significativas e influentes no sistema e, posteriormente, um planejamento de otimização, com avaliação de superfície de resposta, pode ser utilizado para determinar a melhor condição das variáveis selecionadas, em busca do melhor desempenho do equipamento.

Os planejamentos fatoriais, completo ou fracionário, são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de duas ou mais variáveis na resposta de um processo, podendo prever a interação entre os fatores. (CALADO e MONTGOMERY, 2003) Quando se tem diversas variáveis a serem estudadas, o planejamento fatorial completo apresenta um número grande de experimentos. Por isso, o planejamento fracionário pode ser mais conveniente. Durante a etapa de triagem das variáveis do procedimento analítico é necessário identificar as variáveis mais significativas, importantes por demonstrarem influência expressiva nas respostas de interesse. A identificação destas variáveis, reduzindo o número de variáveis a serem otimizadas posteriormente, pode ser feita com um planejamento fracionário, como Plackett-Burman, que é um modelo de primeira ordem e um planejamento saturado onde existem  $n$  experimentos e  $n-1$  fatores.

Modelos mais sofisticados, de segunda ordem, como Planejamento de Composto de Central e Planejamento Doehlert, podem ser usados com o objetivo de identificar sistematicamente o efeito de cada variável sobre as respostas, assim como as interações entre as variáveis, permitindo a construção de superfície de resposta para avaliação da condição ótima de trabalho. O planejamento Doehlert distingue-se dos mais tradicionais para o ajuste da superfície de resposta por varrer o espaço experimental de forma mais econômica, e também por admitir diferentes níveis entre os fatores estudados. Cada variável é estudada em diferentes níveis, uma característica importante quando se tem o interesse que alguns fatores sejam estudados em quantidades maiores ou menores de níveis, com mais ou menos profundidade. (FERREIRA *et al.*, 2004; BARROS NETO *et al.*, 2006) As otimizações de procedimentos analíticos por técnicas multivariadas são rápidas, econômicas e mais efetivas, a partir da avaliação simultânea de todas as variáveis, ao contrário das otimizações univariadas tradicionalmente aplicadas.

## 1.6. RELEVÂNCIA DO TRABALHO E OBJETIVOS

Tendo em vista o crescente interesse pelos elementos terras raras nas últimas décadas, devido às suas propriedades ímpares, e também suas inúmeras aplicações industriais, biológicas (MARTINS e ISOLANI, 2005), geológicas e ambientais (MELLO *et al.*, 1994; LAVEUF e CORNU, 2009), torna-se necessário o desenvolvimento de métodos que sejam capazes de determinar a concentração dos REEs com precisão e exatidão apropriadas (BALARAM, 1996; GU *et al.*, 1997). No caso das amostras geológicas considera-se ainda a implantação de métodos simples, rápidos e de baixo custo para utilização em análises de rotina. Os métodos tradicionalmente descritos na literatura empregam etapas de decomposição da amostra e etapas de separação e pré-concentração, as quais são morosas e podem causar problemas de perda e contaminação das amostras, afetando a exatidão e a precisão dos resultados. Outra dificuldade na quantificação de REEs por ICP OES em matrizes geológicas são as severas interferências que podem ocorrer em função da complexidade dessas matrizes. Assim, este trabalho busca contribuir com as áreas de geoquímica e química analítica, tratando da quantificação dos elementos terras raras e ampliando as informações analíticas quanto a determinação destes elementos.

Diante dessas considerações pode-se descrever como objetivos geral e específicos deste estudo:

▪ **Objetivo Geral**

Otimização e avaliação de um método para determinação de REEs em matrizes geológicas por ICP OES, sem etapas de separação e/ou pré-concentração e que seja de fácil implementação em análises de rotina.

▪ **Objetivos Específicos**

- ↳ Otimizar as condições operacionais de um ICP OES com configuração radial para a determinação de elementos terras raras, com base na robustez do equipamento e melhor razão do sinal analítico pelo sinal de fundo (SBR) dos analitos.
- ↳ Avaliar as condições operacionais propostas em função de alguns parâmetros de desempenho como: limite de detecção (LD), concentração equivalente de sinal de fundo (BEC), SBR, desvio padrão relativo (RSD%) e exatidão.
- ↳ Realizar um estudo sobre as interferências e os efeitos de matriz que ocorrem na determinação dos REEs em amostras geológicas por ICP OES.
- ↳ Avaliar o uso da correção de interferência interelementar (IEC) para contornar os problemas de interferência existentes na determinação dos REEs em amostras geológicas por ICP OES.
- ↳ Avaliar o desempenho analítico do ICP OES para quantificação de REEs em amostras geológicas, a partir de parâmetros de mérito como: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão.
- ↳ Demonstrar a aplicação do procedimento proposto em amostras ambientais, considerando um conjunto de amostras de sedimentos.

# CAPÍTULO 2

## MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 2.1. MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os materiais, vidrarias e recipientes de amostras utilizados ao longo do trabalho foram previamente descontaminados em solução de ácido nítrico 10 % ( $v v^{-1}$ ), permanecendo em banho ácido por 24 h, e lavados posteriormente com água desionizada em abundância. Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água desionizada em sistema de purificação Milli-Q (Millipore – Bedford, MA, EUA) com resistividade 18,2 M $\Omega$  cm. As soluções de referência da curva analítica, assim como os digeridos das amostras, foram armazenados em frascos de polietileno transparente. A digestão total foi realizada em frascos de PFA (Saville<sup>®</sup> – Minnesota, EUA).

Lista-se a seguir os reagentes, soluções e gás utilizados:

- ⊙ Ácido nítrico (65 %;  $v v^{-1}$ ) e ácido clorídrico (37%;  $v v^{-1}$ ) – Merck (Darmstadt, Alemanha): preparo de soluções e preparo de amostras. Ácido fluorídrico (48 %;  $v v^{-1}$ ) – Merck (Darmstadt, Alemanha): preparo de amostras.
- ⊙ Mistura fundente de tetraborato de lítio e metaborato de lítio (1:1), anidro, pré-fundido – Claisse (Quebec, Canadá) e brometo de lítio – Vetec (Rio de Janeiro, Brasil): fusão de amostras para quantificação dos elementos maiores.
- ⊙ Óxidos de Al e Fe – Riedel-de Hæn (Seelze, Alemanha); Carbonato de Ca e Cloretos de Na e K (Merck – Darmstadt, Alemanha): preparo de solução 10000 mg L<sup>-1</sup>.
- ⊙ Ampola Titrisol Al, Fe, Ti, Mn e Ca – Merck (Darmstadt, Alemanha): preparo de solução 10000 mg L<sup>-1</sup>.
- ⊙ Solução estoque individual de Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ba, Zn, Ni com concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> (J.T.Baker – Phillipsburg, NJ, EUA)
- ⊙ Solução estoque individual de La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb com concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> (VHG Labs – Manchester, NH, EUA)
- ⊙ Gás Argônio com grau de pureza 99,999 % – White Martins (João Monlevade, MG, Brasil).

### 2.2. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS (CRMs)

Amostras geológicas (rochas, solos e sedimentos), soluções teste de referência, soluções de simulação com os elementos de interesse e os principais constituintes dessas matrizes, e também materiais de referência certificados (CRMs) foram utilizados nos ensaios desse trabalho (Anexos A e B).

As amostras geológicas de rochas, solos e sedimentos utilizadas ao longo do trabalho, foram coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero para pesquisas de pós-graduação desenvolvidas no Departamento de

Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO/EM/UFOP). Estas amostras foram selecionadas com base em sua composição química, previamente determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF). Um conjunto de amostras de sedimento fluvial foi utilizado para demonstração da aplicação geoquímica dos resultados de REEs obtidos pelo método proposto. As amostras foram previamente submetidas ao pré-tratamento físico de britagem e moagem. Foram empregadas amostras devidamente pulverizadas em moinho de discos com panela de tungstênio (Pulverisette – Fritsch, Alemanha), mantendo a granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$  (200 mesh) adequada para o preparo de amostras geológicas (ENZWEILER e DUARTE, 2007).

Os materiais de referência certificados incluem rocha, solo e sedimento: granito AC-E, basalto BE-N, mica-xisto SDC-1, sedimentos GBW 07309 e GBW 07311, e solos GBW 07403 e GBW 07406. A Tabela 2.1 mostra as especificações dos CRMs aplicados na avaliação dos procedimentos propostos, com seus respectivos códigos. A composição química dos CRMs encontra-se no Anexo A, contendo concentração dos analitos e dos principais constituintes presentes nessas matrizes.

**Tabela 2.1** – Materiais de Referência Certificados (CRMs), tipo de material, órgão certificador.

CRM	Tipo de Material		Órgão Certificador
AC-E	Rocha	Granito	CRPG-CNRS / França
BE-N	Rocha	Basalto	CRPG-CNRS / França
SDC-1	Rocha	Mica-xisto	USGS / Estados Unidos
W2-a	Rocha	Diabásio	USGS / Estados Unidos
GBW 07309	Sedimento	Sedimento de corrente	NRC-CRM / China
GBW 07311	Sedimento	Sedimento de corrente	NRC-CRM / China
GBW 07403	Solo	Solo amarelo-marrom	NRC-CRM / China
GBW 07406	Solo	Solo amarelo-vermelho	NRC-CRM / China

**Nota:** CRPG-CNRS: *Centre de recherches pétrographiques et géochimiques – Centre National de La Recherche Scientifique*

USGS: *United States Geological Survey*

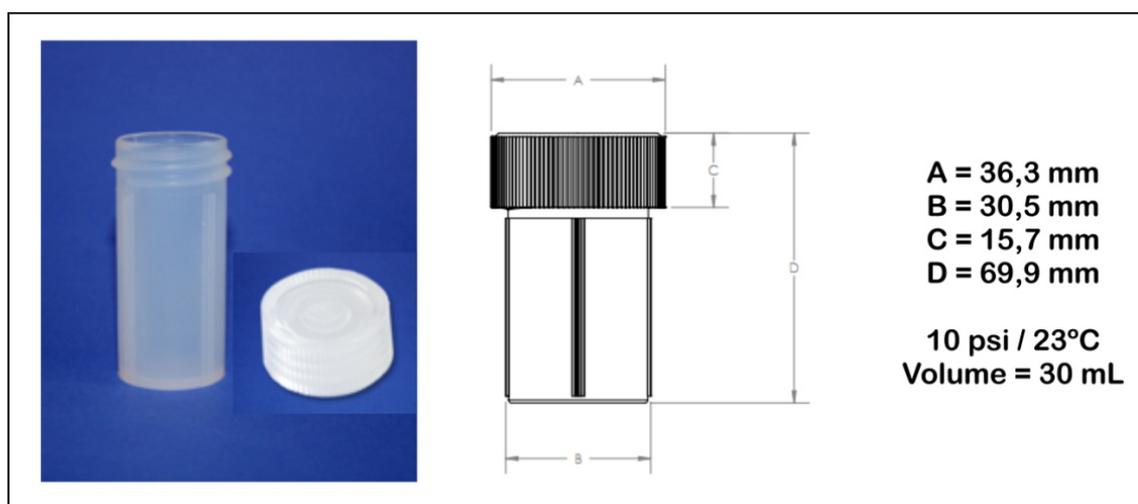
NRC-CRM: *National Research Centre – Certified Reference Material*

### 2.2.1. Preparo das Amostras – Digestão Total em Meio Ácido (HCl : HNO<sub>3</sub> : HF)

Foi adotado um procedimento de digestão multi-ácida convencional em chapa aquecedora, com duas variações principais: (i) a digestão foi realizada em frascos de PFA Savillex® (Figura 2.1), que não se classificam como bombas de digestão, mas permitem trabalhar com certa pressão durante aquecimento em sistema fechado, garantindo eficiência adequada na digestão de minerais mais resistentes, e (ii) a diluição final dos digeridos foi efetuada no próprio frasco de digestão e o fator de diluição foi estabelecido por pesagem, (MOUTTE, 2007) tornando essa digestão um procedimento em frasco único, evitando contaminações e melhorando a capacidade para detecção de elementos traço (FLORES *et al.*, 2001; TREVIZAN *et al.*, 2003).

O procedimento adotado, baseado no protocolo de digestão proposto por Moutte (2007), é um procedimento longo, mas tem demonstrado boa capacidade para alcançar a digestão total para uma grande variedade de amostras (entre rochas, solos e sedimentos de diferentes composições) nos trabalhos de rotina do Laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP). O procedimento segue as seguintes etapas (POP-LGQA, 2003):

1. Pesagem de cerca de 300 mg de amostra seca e previamente pulverizada no frasco de digestão Savillex®.
2. Adição de 3,0 mL de ácido clorídrico 10 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 mL de ácido nítrico 10 mol L<sup>-1</sup>, seguido de aquecimento em sistema aberto a 110 °C, até próximo à secura;
3. Adição de 3,0 mL de ácido fluorídrico concentrado e aquecimento em sistema aberto a 140 °C, até próximo à secura;
4. Adição de 3,0 mL de ácido fluorídrico concentrado e aquecimento em sistema fechado a 140 °C, por 48 h;
5. Resfriamento dos frascos de digestão para abertura e aquecimento em sistema aberto a 140 °C, até secagem. Para auxiliar na eliminação do ácido fluorídrico residual, procede-se duas vezes a adição de 3,0 mL de ácido nítrico 10 mol L<sup>-1</sup> com aquecimento em sistema aberto a 110 °C, até secagem. Em seguida, a adição de 3,0 mL de ácido clorídrico 10 mol L<sup>-1</sup> com aquecimento em sistema aberto a 110 °C, até secagem;
6. Para finalizar, adição de 25,0 mL de ácido clorídrico 2 mol L<sup>-1</sup>, aquecimento em sistema fechado por 2 h a 110 °C para solubilização final dos sais residuais. Após resfriamento, os frascos são pesados, e utiliza-se a massa de amostra pesada inicialmente e a massa total final descontada a massa do frasco vazio para calcular o fator de diluição do procedimento.



**Figura 2.1** – Frascos tipo Savillex® de PFA, com tampa de rosca e capacidade de 30 mL.

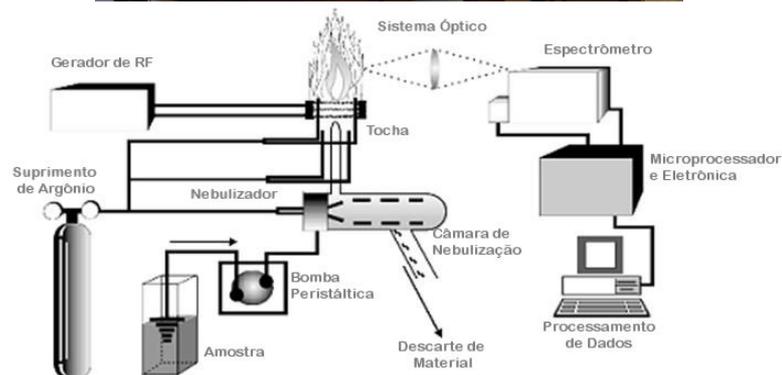
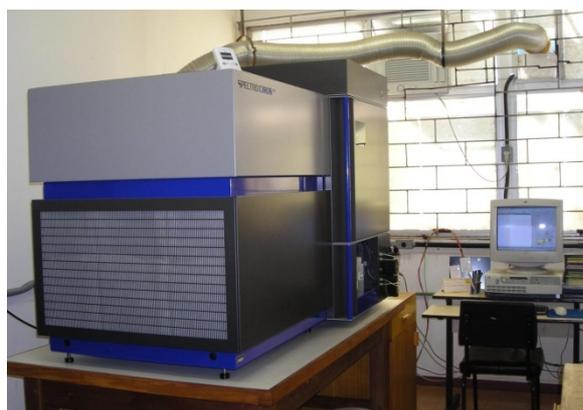
## 2.3. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

### 2.3.1. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, configuração radial da Spectro modelo Ciroc CCD, equipado com gerador de radiofrequência de 27 MHz e com sistema óptico em montagem *Paschen-Runge* (Spectro - Kleeve, Alemanha). A Figura 2.2 mostra o equipamento utilizado, que se encontra no Laboratório de Geoquímica – LGqA (Departamento de Geologia, UFOP). As principais características e parâmetros operacionais estão descritos na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** - Características e parâmetros operacionais do ICP OES Spectro, Ciroc CCD com configuração radial.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>CONDIÇÕES OPERACIONAIS</b>
Gerador de radiofrequência	27,12 MHz, tipo <i>Free Running</i>
Detector	CCD - 2040 pixels em 22 arranjos lineares
Diâmetro interno do tubo central da tocha	1,8 mm
<b>SISTEMA ÓPTICO</b>	
Policromador	Montagem <i>Paschen-Runge</i>
Densidade da grade de difração	2924 linhas/mm de 160 a 460 nm e 2400 linhas/mm na faixa de 588 a 766 nm
Faixa de comprimento de onda	160 – 770 nm
Distância focal	500 mm
<b>SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS</b>	
Câmara de nebulização	Duplo passo – tipo Scott
Nebulizador	Fluxo cruzado
<b>PARÂMETROS OPERACIONAIS EM ROTINA</b>	
Potência aplicada	1350 W
Vazão do gás do plasma	12,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,90 L min <sup>-1</sup>
Vazão de bombeamento da amostra	2 mL min <sup>-1</sup>
Altura de observação	Horizontal = 0 mm ; Vertical = – 0,5 mm
Tempo de integração do sinal	28 s



**Figura 2.2** – Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (Spectro, Cirox CCD, com configuração radial), no Laboratório de Geoquímica (LGqA-DEGEO-UFOP), e esquema geral do equipamento.

### ***Analitos e Seleção dos Comprimentos de Onda ( $\lambda$ )***

Os elementos terras raras selecionados para estudo foram: La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb. A seleção dos comprimentos de onda foi feita a partir de dados da literatura e também da investigação espectral com soluções de referência dos REEs (individuais e multielementares) contendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada analito. Foi preparada também uma solução de simulação (Tabela 2.3) contendo os analitos e em presença dos principais constituintes em amostras geológicas (Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K). A investigação espectral permite a identificação das linhas analíticas e avaliação prévia dos principais interferentes espectrais. A sensibilidade e mínima interferência espectral são os principais fatores que direcionam a seleção das linhas analíticas. Foram selecionadas de 4 a 6 linhas de cada REE para estudo, que são apresentadas na Tabela 2.4. Maiores informações sobre as linhas citadas, energias de excitação e ionização, intensidade relativas encontram-se no Anexo C.

**Tabela 2.3** – Solução teste de simulação para avaliação de linhas espectrais.

<b>Analitos</b>	<b>Concentração, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>	<b>Concomitantes</b>	<b>Concentração, <math>\text{mg L}^{-1}</math></b>
<b>La</b>	1	<b>Al</b>	1000
<b>Nd</b>	0,5	<b>Fe</b>	600
<b>Eu</b>	0,05	<b>Ti</b>	70
<b>Gd</b>	0,1	<b>Si</b>	250
<b>Dy</b>	0,1	<b>Mn</b>	25
<b>Er</b>	0,05	<b>Mg</b>	100
<b>Yb</b>	0,05	<b>Ca</b>	250
		<b>Na</b>	160
		<b>K</b>	400

**Tabela 2.4** – Linhas analíticas de elementos terras raras selecionadas para estudo.

REEs	La	Nd	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
Comprimentos de onda (nm)	333,749	401,225	372,494	335,047	340,780	323,058	222,446
	379,478	406,109	390,710	335,862	353,170	326,478	275,048
	408,672	417,732	393,048	336,223	353,602	349,910	289,138
	412,323	430,358	412,970	342,247	394,468	369,265	297,056
	419,655		420,505		400,045	390,631	328,937
							369,419

### 2.3.2. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X

A determinação dos constituintes maiores nas amostras foi feita em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X PW2404 – MagiX (Philips, PANalytical – Almelo, Holanda) equipado com tubo de Rh a 2,4 kW e amostrador automático PW2540. Foi feita a leitura dos discos de vidros preparados a partir da fusão de 1 g de amostra com 6 g de mistura fundente tetraborato de lítio e metaborato de lítio (1:1, m:m), e adicionando 0,090 g de brometo de lítio, em cadinhos de Pt/Au (95/5 %).

### 2.3.3. Máquina de Fusão

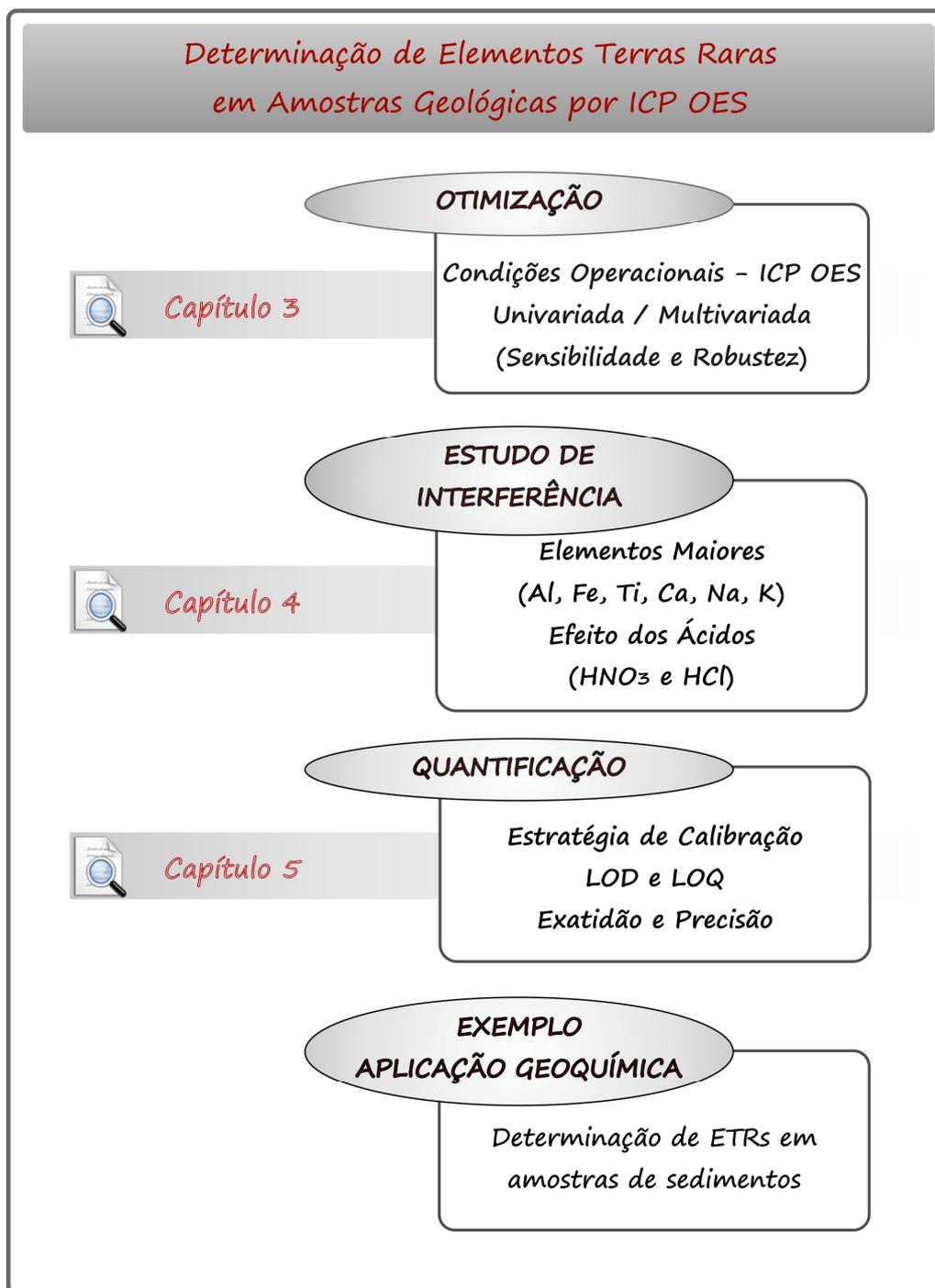
Uma máquina de fusão automática modelo Fluxy (*Corporation Scientifique Claisse*, Quebec, Canadá) foi utilizada no preparo das amostras por fusão, utilizando cadinhos de Pt/Au (Dairix, São Paulo-SP). A fusão foi executada com uma modificação do Programa de fusão # 3 da Claisse (CLAISSE, 1997), com as etapas de 1 a 4 aumentadas para: etapas 1 e 2 (1 min cada), etapa 3 (3 min), etapa 4 (2 min). O tempo de fusão foi de aproximadamente 10 min, acrescentando mais 7 min de resfriamento do material fundido para formação do disco de vidro.

### 2.3.4. Balança Analítica, Estufa e Chapa Aquecedora

Todas as amostras e CRMs foram secos em estufa QM317M32 (QUIMIS – Diadema-SP, Brasil) a 105 °C antes do preparo. As amostras foram pesadas em balança analítica AG245 (Mettler Toledo – São Bernardo do Campo-SP, Brasil) e o preparo das amostras foi realizado em chapa aquecedora Q313F22 (QUIMIS – Diadema-SP, Brasil).

## 2.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – Rota Geral de Trabalho

Este trabalho está dividido em quatro etapas, sendo elas: (1) otimização das condições operacionais do ICP OES – Capítulo 3; (2) estudo de interferência dos principais concomitantes em matrizes geológicas – Capítulo 4; (3) quantificação dos REEs e avaliação do desempenho analítico do ICP OES – Capítulo 5; (4) aplicação do procedimento proposto em amostras de sedimento – Capítulo 5. Cada capítulo abordará os tópicos citados com uma breve introdução, detalhamento dos procedimentos experimentais adotados em cada etapa e discussão dos resultados obtidos, conforme mostra a Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Rota geral adotada para execução do trabalho, com identificação dos capítulos onde se encontram as respectivas discussões dos resultados.

# CAPÍTULO 3

## OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Otimização do sinal de emissão de REEs com base na robustez e sensibilidade

---

### 3.1. DESEMPENHO ANALÍTICO DO ICP OES – OTIMIZAÇÃO

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado é uma técnica com características que favorecem a análise de amostras geológicas, podendo enunciar: característica multielementar, boa precisão e exatidão, limites de detecção relativamente baixos, ampla faixa linear de trabalho e garante boa frequência analítica no processamento de amostras. No entanto, similar a outras técnicas analíticas, ICP OES também apresenta desvios randômicos e sistemáticos do valor verdadeiro que podem resultar de interferências, flutuações aleatórias do sinal, ajuste inadequado do equipamento ou mesmo um erro do analista. (NÖLTE, 2003) É importante conhecer todas as etapas do procedimento analítico e parâmetros instrumentais disponíveis para ajuste. Os parâmetros mais importantes e frequentemente selecionados para otimização em uma análise por ICP OES são: linhas analíticas, condições de excitação do plasma (principalmente potência e vazão de nebulização), tempos de medida e número de replicatas, técnicas de processamento do sinal (correção de sinal de fundo), tipo de nebulização, avaliação e correção de interferências.

A otimização de uma técnica analítica busca o melhor ajuste instrumental que solucione os problemas analíticos, produzindo um sinal limpo e sem interferências. Entre os parâmetros de desempenho frequentemente adotados em uma otimização pode-se citar: limites de detecção, sensibilidade (BEC ou SBR), precisão, estabilidade em longo prazo, redução das interferências, robustez e tempo de análise. Enquanto para uma tarefa analítica a sensibilidade é imprescindível, para outra, aumentar a frequência analítica é fundamental. Ou seja, não existe uma resposta padrão que se deva buscar, os problemas analíticos devem ser cuidadosamente avaliados e as variáveis mais influentes no procedimento devem ser selecionadas para otimização. (NÖLTE, 2003)

Otimizar o desempenho analítico do ICP OES para minimizar interferências espectrais e ter um ganho em sensibilidade exige uma seleção de linhas de emissão cuidadosa. (VELITCHKOVA *et al.*, 2007) Esta deve ser a primeira etapa do trabalho e o espectro deve ser investigado com atenção, avaliando-se a presença de interferências, adjacências do pico, sinal de fundo, correções necessárias, etc. A escolha da linha analítica é influenciada também por características do espectrômetro em uso, particularmente pela resolução e faixa de comprimento de onda possível de ser resolvida pelo sistema óptico.

A determinação de REEs em amostras geológicas apresenta dificuldades do ponto de vista analítico devido a baixa concentração desses analitos e também a composição comumente encontrada nessas amostras, constituídas por altas concentrações de Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K. (BALARAM, 1996; SHARIATI *et al.*,

2009) Os concomitantes presentes nessas amostras podem causar efeitos de matriz significativos e em muitos casos são adotados procedimentos de separação e pré-concentração para contornar esses problemas. Por isso, é importante que se tenha um procedimento analítico robusto e que demonstre um desempenho analítico apropriado ao tipo de amostra que será analisado.

Em qualquer procedimento busca-se uma medida com alta sensibilidade, precisão e exatidão, baixos limites de detecção e, além disso, robustez. (GALLEY *et al.*, 1995) No caso da determinação de REEs em matrizes geológicas, onde se têm elementos traço em uma matriz complexa, torna-se necessário uma boa sensibilidade analítica e uma condição robusta de trabalho. A seleção da melhor condição operacional depende da definição de parâmetros mensuráveis como resposta, e este se torna o critério de escolha da melhor condição ou melhor desempenho analítico. Assim, como respostas do procedimento de otimização deste trabalho adotou-se a robustez e a sensibilidade.

A robustez do plasma é um fator importante e frequentemente considerado nas otimizações visando a análise por ICP OES. Mermet (1991) define como robustez do plasma a capacidade do sistema suportar variações nas concentrações de constituintes maiores, de ácido e outros constituintes sem variação significativa nas intensidades dos analitos. Em condições robustas de operação os parâmetros do plasma como temperatura e densidade eletrônica não são modificados. Uma forma simples de avaliação da robustez do plasma é a medida dos sinais de intensidade de emissão de Mg I (285 nm) e Mg II (280 nm), onde o resultado é expresso em intensidade de linha iônica em relação a linha atômica (Mg II / Mg I), e espera-se encontrar valores superiores a 8 para condições robustas. (MERMET, 1991; DENNAUD *et al.*, 2001)

A sensibilidade pode ser avaliada em função da razão do sinal analítico pelo sinal de fundo (*SBR*), pois este pode ser correlacionado ao limite de detecção. (SADLER *et al.*, 1996; CHAUSSEAU *et al.*, 2000) A *SBR* é calculada a partir das intensidades da solução de referência e da solução de branco analítico, de acordo com a Equação 3.1.

$$SBR = \frac{I_{sr} - I_{bco}}{I_{bco}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

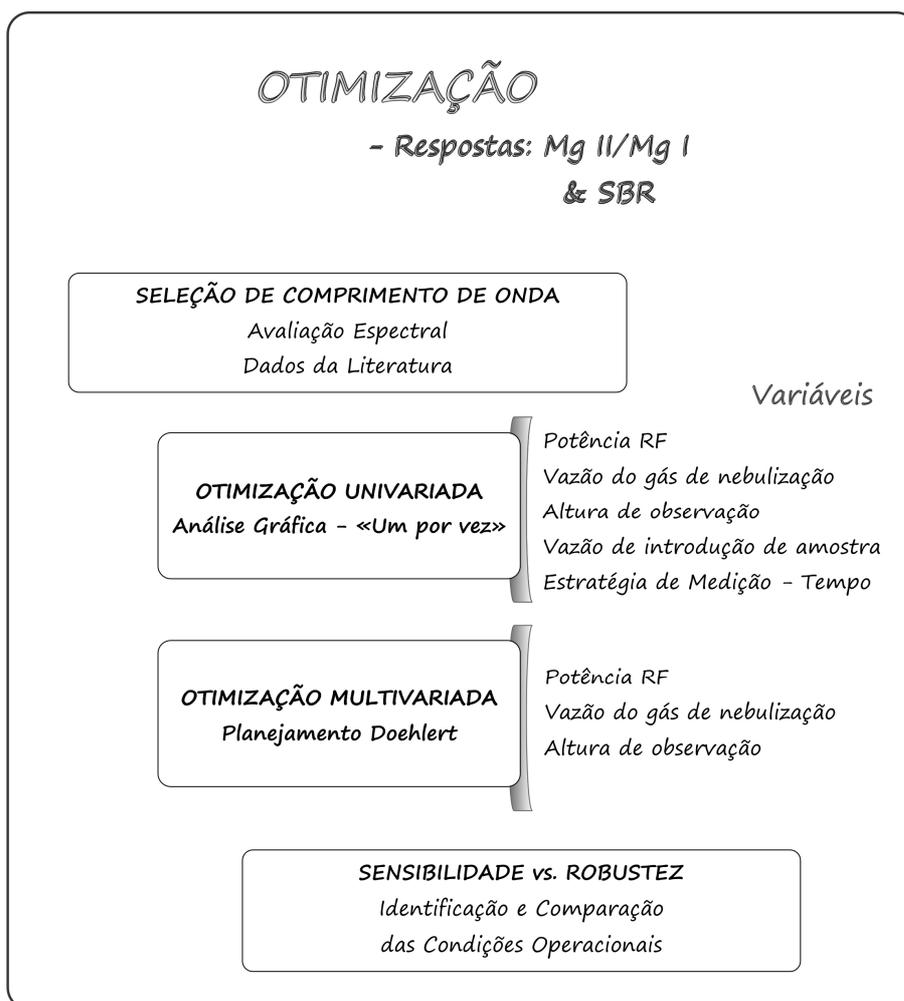
Onde:  $I_{sr}$  e  $I_{bco}$  são as intensidades de emissão da solução de referência e do branco analítico, respectivamente.

Neste trabalho, em cada condição operacional estabelecida para avaliação, foram analisadas as soluções de referência contendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada REE em estudo e a solução de branco contendo ácido nítrico  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As condições operacionais fornecidas pelos fabricantes, em muitos casos, são adequadas para obtenção de resultados satisfatórios. No entanto, a avaliação dos principais parâmetros instrumentais pode melhorar significativamente os resultados obtidos. Neste trabalho, a otimização teve como compromisso a

obtenção de melhores sensibilidades e condições mais robustas. Estas duas condições nem sempre são coincidentes, e melhor sensibilidade pode implicar em redução da robustez. (NÖLTE, 2003) No caso do ICP OES os parâmetros que podem alterar a intensidade do sinal de emissão e mesmo as condições de excitação do plasma são: potência do gerador de radiofrequência, vazão do gás de nebulização, vazão do gás auxiliar, vazão do gás do plasma, vazão da amostra, altura de observação do plasma (no caso de ICP com configuração radial) e tempo de integração do sinal. Dentre os parâmetros citados, apenas não foram avaliados: vazão do gás auxiliar e do gás do plasma, por serem variáveis menos significativas, sendo considerados os valores sugeridos pelo fabricante (Spectro, Alemanha). Um estudo sistemático univariado foi realizado para identificação das variáveis mais significativas, por acreditar que esta avaliação seria mais adequada para identificar o comportamento do equipamento em uma etapa inicial, já que nenhuma avaliação havia sido feita até então para o espectrômetro empregado. Em seguida, uma otimização multivariada foi realizada com as variáveis mais significativas para confirmar os resultados obtidos no estudo univariado e avaliação da interação das variáveis. Em ambos os estudos, foi utilizada uma solução de referência contendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada REE e  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de Mg em meio ácido ( $\text{HNO}_3$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ), e a solução de branco analítico contendo apenas ácido nítrico.



**Figura 3.1** – Rota de trabalho adotada no procedimento de otimização das condições operacionais do ICP OES.

### 3.2.1. Seleção dos Comprimentos de Onda

O primeiro passo neste processo de otimização é a seleção dos comprimentos de onda. Uma etapa importante que deve ser cuidadosamente avaliada a partir das medidas espectrais e investigação de dados da literatura. As medidas espectrais foram realizadas com soluções individuais e multielementares dos REEs contendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada elemento, avaliadas no modo de varredura, identificando os perfis de cada linha analítica e suas intensidades. Foram investigados também espectros de elementos terras raras na presença de elementos maiores (Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K – ver Tabela 2.3, Capítulo 2).

### 3.2.2. Otimização Univariada

No estudo univariado das condições operacionais, cada uma das variáveis foi estudada individualmente e avaliada graficamente. Foi estabelecida a faixa de estudo, onde cada variável de interesse foi alterada em intervalos periódicos entre o valor mínimo e máximo, mantendo-se fixas as demais variáveis. A variação das respostas de Mg II / Mg I e SBR em função da alteração da variável de interesse foi avaliada graficamente para seleção da melhor condição operacional, buscando-se valores máximos de cada uma delas.

A condição operacional de rotina, citada na Tabela 2.2 (Capítulo 2), foi considerada como ponto de partida para variação dos parâmetros operacionais apresentada na Tabela 3.1. A partir desta condição, cada um dos parâmetros foi alterado sequencialmente (“um por vez”) até a variação de todos.

**Tabela 3.1** – Condição operacional em rotina para análise de amostras geológicas por ICP OES (Spectro, Cirox CCD) no LGqA/DEGEO/UFOP e faixa estudada na otimização univariada.

Parâmetro Operacional	Condição Operacional	
	Em Rotina	Faixa em Estudo
Potência do gerador de RF	1350 W	1250 a 1450 W
Vazão do gás de nebulização	$0,90 \text{ L min}^{-1}$	$0,60 \text{ a } 0,90 \text{ L min}^{-1}$
Altura de observação	- 0,5 mm	-1 a 4 mm
Vazão de introdução da amostra	$2 \text{ mL min}^{-1}$	$1 \text{ a } 3 \text{ mL min}^{-1}$
Estratégia de Medição – Tempo	Manual (28 s)	24 a 45 s

### 3.2.3. Otimização Multivariada

A otimização multivariada foi realizada com as variáveis: potência, vazão do gás de nebulização, vazão da amostra e altura de observação. Como ferramenta, foi empregado o planejamento Doehlert para 4 variáveis, que consistia em 25 experimentos, sendo cada variável avaliada em níveis específicos e 4 replicatas do ponto central. Os resultados obtidos neste primeiro planejamento levaram a execução de outro planejamento Doehlert, desta vez considerando apenas a potência e a vazão do gás de nebulização, em um conjunto de 10 experimentos. A Tabela 3.2 apresenta informações gerais dos planejamentos realizados. Novamente, como respostas de avaliação foram utilizados os valores de SBR e razão Mg II / Mg I, buscando sensibilidade e robustez.

**Tabela 3.2** – Planejamentos Doehlert empregados para otimização das condições operacionais do ICP OES radial.

<b>Doehlert 1 – Número de Experimentos: 25</b>		<b>Resposta : Mg II / Mg I e SBR</b>				
<b>Variável</b>		<b>Níveis</b>	<b>(–)</b>	<b>PC</b>	<b>(+)</b>	<b>Unidade</b>
<b>1</b>	Altura de observação (Alt.)	5	-1	1,5	4	mm
<b>2</b>	Potência aplicada (Pot.)	7	1100	1250	1400	W
<b>3</b>	Vazão do gás de nebulização (Vz.gas)	7	0,6	0,9	1,2	L min <sup>-1</sup>
<b>4</b>	Vazão da amostra (Vz.am)	3	1	2	3	mL min <sup>-1</sup>
<b>Doehlert 2 – Número de Experimentos: 10</b>		<b>Resposta : SBR</b>				
<b>Variável</b>		<b>Níveis</b>	<b>(–)</b>	<b>PC</b>	<b>(+)</b>	<b>Unidade</b>
<b>1</b>	Potência aplicada (Pot.)	5	850	1100	1350	W
<b>2</b>	Vazão do gás de nebulização (Vz.gas)	3	0,6	0,9	1,2	L min <sup>-1</sup>

**Nota:** (–) menor e (+) maior ponto do planejamento e (PC) ponto central.

### 3.2.4. Parâmetros de Mérito para Avaliação das Condições Operacionais

As condições operacionais selecionadas após a otimização foram avaliadas segundo os parâmetros de mérito: limite de detecção, concentração equivalente do sinal de fundo – BEC (do inglês *background equivalent concentration*), valor de SBR e desvio padrão relativo da intensidade da radiação de fundo. O conceito de BEC é capaz de mostrar, principalmente para meios mais complexos, qualquer mudança nas condições operacionais, pois ambos os valores de intensidade e concentração são considerados no cálculo. (THOMSEN *et al.*, 2000)

O cálculo do limite de detecção (LD) foi feito adotando-se o conceito da concentração equivalente do sinal de fundo, que se refere à concentração do analito que produz um sinal líquido equivalente à intensidade de emissão do fundo para a linha medida. O cálculo é definido pelas equações 3.2 e 3.3. (THOMSEN *et al.*, 2000; THOMSEN *et al.*, 2003)

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$LD = \frac{3 \times BEC \times RSD_{bco}}{100} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde: **BEC** é a concentração equivalente do sinal de fundo,  $C_{sr}$  é a concentração da solução de referência adotada; **SBR** definido na Equação 3.1 é a razão do sinal analítico pelo sinal de fundo; **LD** é o limite de detecção;  $RSD_{bco}$  é o desvio padrão relativo para 10 medidas da solução de branco analítico.

Em uma avaliação quantitativa preliminar foi realizada análise de soluções de referência e alguns materiais de referência certificados (CRMs) que foram avaliados em relação à taxa de recuperação ( $Rec_{\%}$ ) definida de acordo com a Equação 3.4.

$$Rec_{\%} = \left( X_{obt} / X_{cert} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde:  $X_{obt}$  é o valor obtido pelo laboratório e  $X_{cert}$  é o valor certificado considerado como verdadeiro. Este valor determina o grau de aproximação entre a concentração obtida em laboratório e a concentração reconhecida como verdadeira. Consideram-se valores aceitáveis entre 80 e 120 % (EPA, 2007).

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1. Seleção dos Comprimentos de Onda

Inicialmente procedeu-se a seleção de 4-6 linhas espectrais mais proeminentes de cada elemento, que foram avaliadas em grande parte dos estudos posteriores. Foram identificadas as principais interferências espectrais devido à sobreposição de linhas adjacentes. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 3.3 e a Figura 3.2 exemplifica algumas das linhas analíticas avaliadas. Informações mais detalhadas a respeito de linhas e interferentes podem ser encontradas em Vickery (1961) e Huang e colaboradores (2000). O ANEXO C apresenta as energias e intensidades relativas das linhas de REEs estudadas. Os REEs apresentam espectros ricos, porém com poucas linhas satisfatórias para uso analítico, pois a grande maioria não apresenta boa sensibilidade, além de muitas interferências, inclusive entre os próprios REEs. As linhas analíticas identificadas em negrito na Tabela 3.3 representam as linhas mais relevantes observadas na avaliação espectral inicial.

**Tabela 3.3** – Elementos Terras Raras em estudo, respectivos comprimentos de onda ( $\lambda$ , nm) e principais interferentes entre os elementos maiores presentes em amostras geológicas, em negrito as linhas mais relevantes.

REEs	La	Nd	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
<b>Comprimentos de onda</b>	333,749	401,225	372,494	335,047	340,780	323,058	222,446
	379,478	<b>406,109</b>	390,710	335,862	<b>353,170</b>	326,478	275,048
	<b>408,672</b>	417,732	393,048	336,223	353,602	<b>349,910</b>	289,138
	412,323	430,358	412,970	<b>342,247</b>	394,468	369,265	297,056
	419,655		<b>420,505</b>		400,045	390,631	<b>328,937</b>
							369,419
<b>Interferência Espectral</b>	La <sub>379</sub> x Fe	Nd <sub>401</sub> x Ti	Eu <sub>372</sub> x Ti	Gd <sub>336</sub> x Ca	Dy <sub>340</sub> x Fe	Er <sub>323</sub> x Mn	Yb <sub>369</sub> x Fe
	La <sub>333</sub> x Ti		Eu <sub>393</sub> x Fe		Dy <sub>353,1</sub> x Mn	Er <sub>326</sub> x Mn	Yb <sub>289</sub> x Mn
					Dy <sub>394</sub> x Al		
					Dy <sub>353,6</sub> x Ti		

Após a identificação das linhas analíticas, foi feita uma avaliação dos principais interferentes espectrais a partir da análise espectral de soluções de referência dos REEs, individuais e multielementares. As informações obtidas nesta etapa, associadas a um estudo preliminar de interferências (Anexo F), foram utilizadas para definição do estudo de interferências que será apresentado no Capítulo 4. Por ora é importante ressaltar que muitos trabalhos discutem a interferência mútua entre os REEs (NAKAMURA *et al.*, 1990; HUANG *et al.*, 2000), que ocorre principalmente em matrizes que apresentam basicamente estes elementos em sua composição, como minérios, óxidos e concentrados. Mas este não é o caso de amostras geológicas como rochas, solos e sedimentos. Estas amostras apresentam matrizes complexas e os principais concomitantes apresentam uma ampla faixa de concentração (ver Anexo D). Normalmente, essas amostras apresentam altas concentrações de

Al, Ca e Mg, que podem causar elevação do sinal de fundo em várias regiões do espectro, altas concentrações de Fe e em menor extensão o Ti, que podem provocar sérias interferências de sobreposição na determinação de elementos traço. (MAZZUCOTELLI *et al.*, 1992) Vários autores relataram também a interferência dos elementos facilmente ionizáveis, principalmente Na e K (ROMERO *et al.*, 1997; BRENNER *et al.*, 1998; TODOLÍ *et al.*, 2002) e também outras interferências comuns em amostras geológicas devido a Fe, Al e Ti (MAZZUCOTELLI *et al.*, 1992; DASKALOVA e BOEVSKI, 1999; TODOLÍ *et al.*, 2002). O estudo preliminar de interferência confirmou a influência desses concomitantes (Al, Fe, Ti, Mn, Ca e K) no sinal de emissão dos REEs.

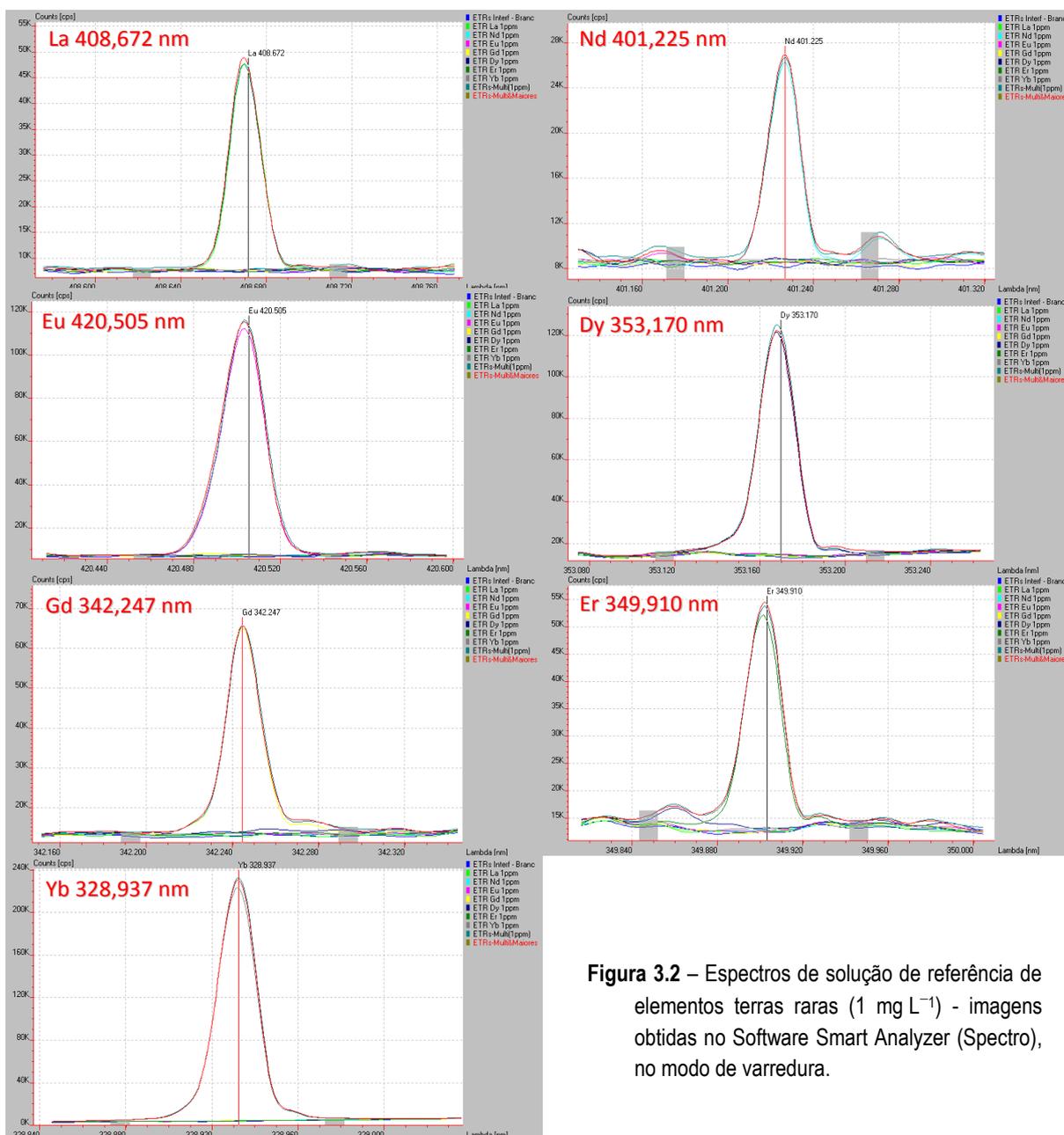


Figura 3.2 – Espectros de solução de referência de elementos terras raras (1 mg L<sup>-1</sup>) - imagens obtidas no Software Smart Analyzer (Spectro), no modo de varredura.

### 3.3.2. Otimização Univariada

O estudo univariado dos parâmetros operacionais mais influentes em um ICP OES pode ser lento e exigir inúmeras medidas, no entanto permite a avaliação do comportamento individual de cada uma das variáveis. Trabalha-se com a alteração de uma variável por vez, fixando-se todas as demais e os resultados podem ser avaliados graficamente, como apresentado nas figuras a seguir. Como foi dito, o estudo foi elaborado com base na condição operacional em rotina empregada no Laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP), para análise de amostras geológicas (Tabela 2.2, Capítulo 2), e as demais condições foram estabelecidas a partir desta.

Na avaliação da robustez em procedimento univariado pôde-se observar que as variáveis com maior influência são potência do gerador de RF e vazão do gás de nebulização, seguida da altura de observação. As demais variáveis não apresentaram variações significativas na robustez do plasma. Pode-se avaliar a influência de cada parâmetro operacional, considerando a dispersão dos resultados obtidos, sendo que quanto maior o desvio padrão, maior a influência da variável. A Tabela 3.4 apresenta uma descrição simplificada dos resultados obtidos a partir das alterações da condição operacional: valores de mínimo, máximo, média e desvio padrão da razão Mg II / Mg I. Os resultados são apresentados graficamente pelos valores de Mg II / Mg I *versus* a variação de cada parâmetro na Figura 3.3.

**Tabela 3.4** – Descrição estatística básica dos valores de Mg II / Mg I em função das variáveis estudadas.

Variável de Controle	Valores de Mg II / Mg I			
	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Potência RF	6,64	11,61	9,13	1,95
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	6,81	8,86	8,22	0,80
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	9,31	10,80	10,56	0,67
Altura de Observação	9,14	9,67	9,43	0,19
Vazão de introdução de amostra	9,28	9,41	9,34	0,06
Estratégia de Medição – Tempo	9,31	9,38	9,35	0,07

**Nota:** (a) Vazão do gás de nebulização combinada com potência do gerador de RF de 1250 W;  
(b) Vazão do gás de nebulização combinada com potência do gerador de RF de 1350 W.

As condições robustas são definidas por valores de Mg II / Mg I superiores a 8,0 que implicam em condições que não sofrem alterações significativas em função da matriz e seus concomitantes, como por exemplo, concentrações elevadas de elementos alcalinos ou variações na concentração do ácido. (IVALDI e TYSON, 1995) Na maior parte dos experimentos realizados, obtiveram-se condições robustas podendo-se identificar casos específicos de condições não-robustas quando se utilizou potência do gerador de RF inferior a 1300 W com vazão do gás de nebulização de 0,90 L min<sup>-1</sup> ou vazão superior a 0,80 L min<sup>-1</sup> combinada com potência de 1250 W, como descrito na Tabela 3.5. A condição robusta para ICP OES se define quando se aplica alta potência de RF e baixa vazão do gás de nebulização (MERMET, 1991; DENNAUD *et al.*, 2001), como se pode observar na Figura 3.3.

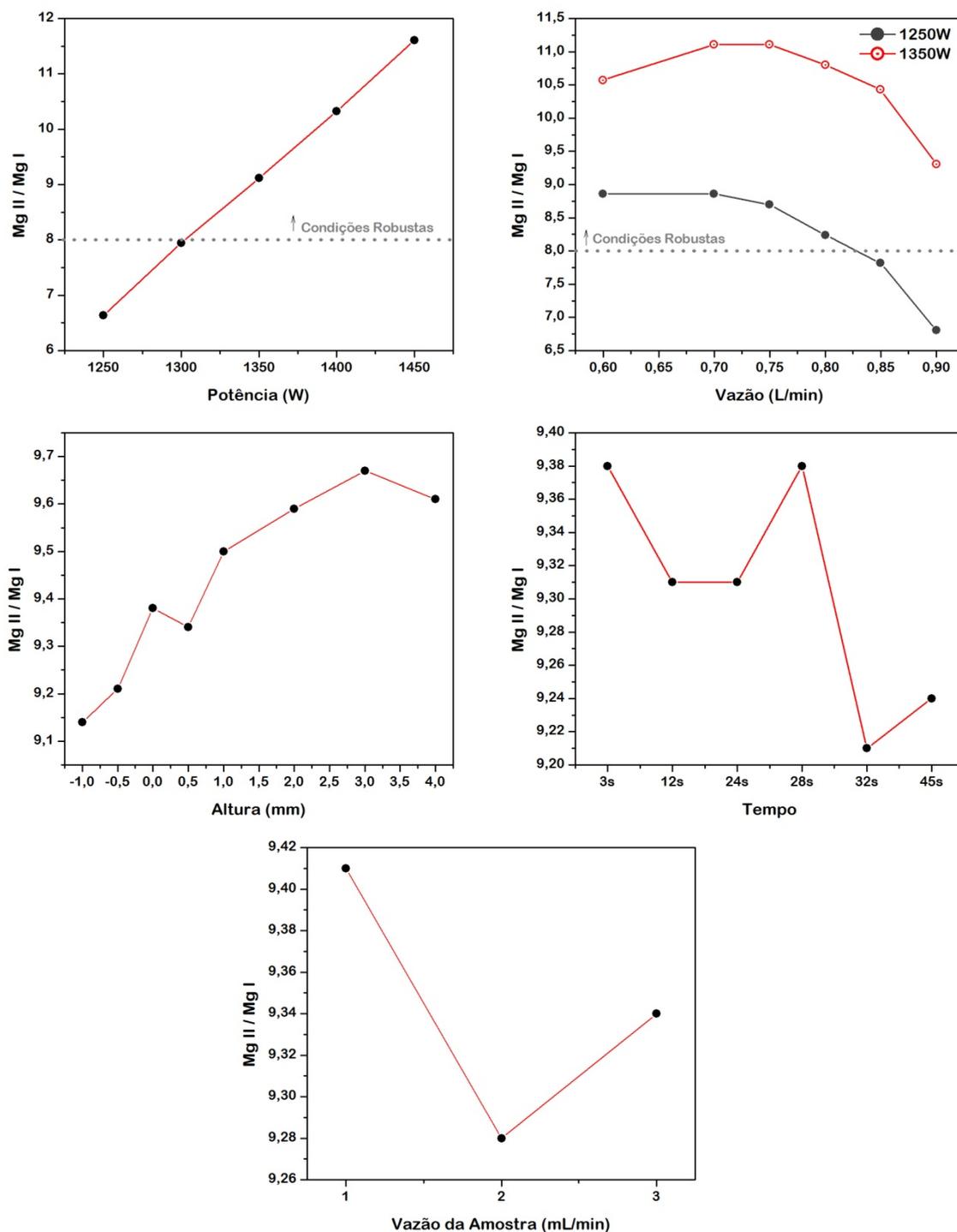


Figura 3.3 - Avaliação da robustez para as condições operacionais estudadas

Tabela 3.5 – Identificação das condições não robustas (Spectro, Ciros CCD) avaliadas com base na razão Mg II / Mg I.

Condição Não-robusta	Potência (W)	Vazão do gás de nebulização ( $L\ min^{-1}$ )	Altura de observação (mm)	Tempo (s)
1	< 1300	0,90	-0,5	28 (Manual)
2	1250	> 0,80	-0,5	28 (Manual)

Devido à complexidade espectral dos REEs, com baixa sensibilidade e presença de interferentes, busca-se uma condição operacional que favoreça também a razão sinal analítico pelo sinal de fundo (SBR). Desta forma, para todas as condições operacionais selecionadas foram determinados os valores de SBR das linhas analíticas de REEs. A razão SBR é utilizada no cálculo de BEC e LD, então se espera que a otimização em função deste parâmetro conduza a melhor sensibilidade para os REEs.

Pelos resultados obtidos verifica-se que as variações observadas para as linhas com melhor SBR de La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb, se repetem para as demais linhas de cada elemento, mantendo o mesmo padrão de distribuição para todas as linhas estudadas. As principais relações observadas entre a variação do parâmetro operacional e seu efeito sobre a SBR estão descritas na Tabela 3.6. Há um aumento na intensidade do sinal com o aumento da vazão do gás de nebulização, aumento da potência e elevação da altura de observação do plasma. No entanto, para esses dois últimos parâmetros, ocorre também aumento significativo do sinal de fundo, o que causa uma diminuição significativa do valor de SBR. O tempo apresentou uma variação aleatória não significativa, assim como a vazão de introdução da amostra.

**Tabela 3.6** – Principais relações observadas entre variação do parâmetro operacional e seu efeito na SBR.

<b>Parâmetro Operacional</b>	<b>Efeito Diagnosticado</b>
Aumento da potência ( ↑ )	<i>Diminui SBR ( ↓ )</i>
Aumento da vazão ( ↑ )	<i>Aumenta SBR ( ↑ )</i>
Aumento da altura ( ↑ )	<i>Diminui SBR ( ↓ )</i>
Aumento da Vazão da Amostra ( ↑ )	<i>Melhor SBR com velocidade 2 mL min<sup>-1</sup></i>
Aumento do tempo ( ↑ )	<i>Padrão Aleatório</i>

As linhas com maiores valores de SBR, em geral, coincidem com as linhas mais relevantes avaliadas anteriormente nos estudos espectrais, com exceção de Nd, Eu e Er, onde as linhas identificadas na seleção espectral correspondem ao segundo maior SBR. A Tabela 3.7 apresenta uma descrição estatística dos resultados para as linhas com melhores SBR em função das variações dos parâmetros operacionais (valores de SBR mínimo, máximo, média e desvio padrão), e identifica também a melhor linha avaliada a partir dos espectros.

Novamente, observa-se a maior influência da potência e da vazão do gás de nebulização, seguida da altura de observação e com menor influência a vazão de introdução da amostra e o tempo, como esperado. A variação para as linhas com melhores SBR é apresentada graficamente nas Figuras 3.4 – 3.9. Cada figura mostra também a variação da SBR de uma linha iônica de Mg (280 nm), para efeito de comparação, já que este é um dos elementos teste em estudos por ICP OES. Os parâmetros mais significativos são discutidos em seguida.

Tabela 3.7 – Descrição estatística sucinta dos valores de SBR em função das variáveis estudadas.

<i>LANTÂNIO</i>		<b>Melhor SBR – La 408 nm (Seleção Espectral – La 408 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	4,72	15,27	8,90	4,17	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	2,26	15,26	7,86	4,78	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	1,57	7,72	4,18	2,30	
Altura de Observação	4,81	8,95	7,23	1,55	
Vazão de introdução de amostra	6,80	8,18	7,59	0,71	
Estratégia de Medição	7,92	8,31	8,18	0,15	
<i>NEODÍMIO</i>		<b>Melhor SBR – Nd 401 (Seleção Espectral – Nd 406 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	1,50	5,16	2,95	1,47	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	0,72	5,12	2,52	1,62	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	0,55	2,49	1,33	0,74	
Altura de Observação	1,56	2,83	2,34	0,48	
Vazão de introdução de amostra	2,19	2,68	2,46	0,25	
Estratégia de Medição	2,65	2,72	2,69	0,03	
<i>EURÓPIO</i>		<b>Melhor SBR – Eu 412 nm (Seleção Espectral – Eu 420 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	13,84	47,20	27,19	13,19	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	6,83	46,57	23,86	14,83	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	4,27	23,97	12,37	7,31	
Altura de Observação	14,88	27,49	22,18	4,65	
Vazão de introdução de amostra	20,79	25,04	23,38	2,27	
Estratégia de Medição	24,42	25,78	25,32	0,47	
<i>GADOLÍNIO</i>		<b>Melhor SBR – Gd 342 nm (Seleção Espectral – Gd 342 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	3,62	9,82	6,28	2,45	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	1,88	10,21	5,66	3,09	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	1,35	5,68	3,26	1,62	
Altura de Observação	3,53	6,30	5,22	1,06	
Vazão de introdução de amostra	5,05	6,04	5,63	0,52	
Estratégia de Medição	5,93	6,03	5,99	0,05	
<i>DISPRÓSIO</i>		<b>Melhor SBR – Dy 353,1 nm (Seleção Espectral – Dy 353,1 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	5,29	20,45	11,14	6,04	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	2,73	20,80	10,01	6,64	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	1,74	9,37	4,85	2,86	
Altura de Observação	6,48	10,44	8,79	1,50	
Vazão de introdução de amostra	8,17	9,68	9,06	0,79	
Estratégia de Medição	9,62	9,94	9,81	0,13	
<i>ÉRBIO</i>		<b>Melhor SBR – Er 369 nm (Seleção Espectral – Er 349 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	3,55	12,70	7,09	3,61	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	1,70	12,53	6,15	3,99	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	1,15	5,94	3,12	1,80	
Altura de Observação	3,77	6,91	5,60	1,16	
Vazão de introdução de amostra	5,34	6,37	5,97	0,55	
Estratégia de Medição	6,14	6,46	6,37	0,12	
<i>ITÉRBIO</i>		<b>Melhor SBR – Yb 328 nm (Seleção Espectral – Yb 328 nm)</b>			
Variável de Controle	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
Potência RF	43,42	114,01	74,26	28,70	
Vazão do gás de nebulização <sup>(a)</sup>	22,35	121,54	67,42	37,78	
Vazão do gás de nebulização <sup>(b)</sup>	14,56	69,89	37,37	20,64	
Altura de Observação	45,19	76,95	64,44	12,14	
Vazão de introdução de amostra	61,79	72,25	68,10	5,56	
Estratégia de Medição	70,95	75,51	73,14	1,68	

Nota: (a) Vazão do gás de nebulização combinada com potência do gerador de RF de 1250 W;  
 (b) Vazão do gás de nebulização combinada com potência do gerador de RF de 1350 W.

Avaliação da Potência  
Condições Operacionais ICP OES

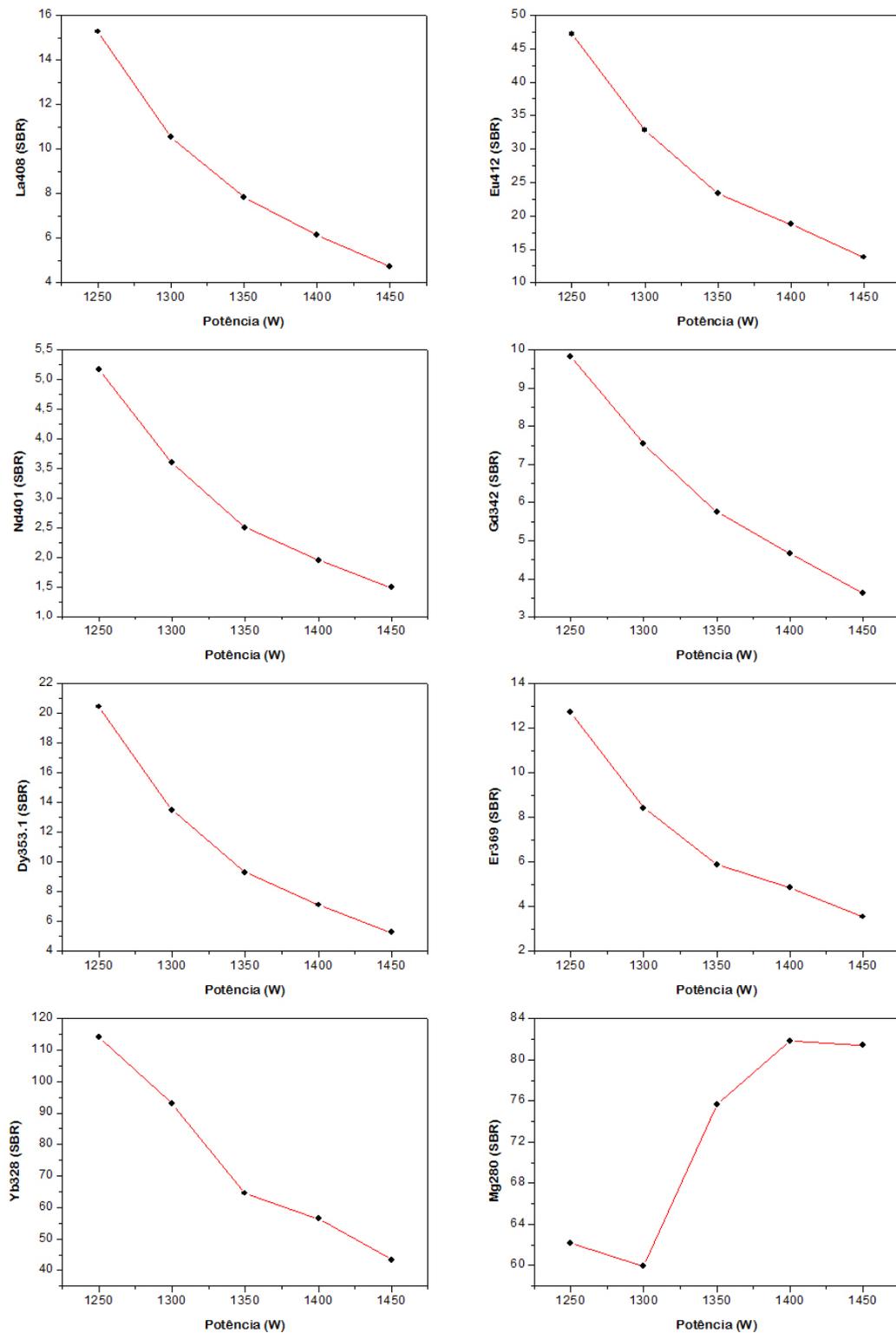


Figura 3.4 – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da potência do gerador de RF, fixando 0,90 L min<sup>-1</sup> de vazão de gás de nebulização; 0 mm de altura de observação; 2 mL min<sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos.

## Avaliação da Vazão do Gás de Nebulização - Potência : 1250W

## Condições Operacionais ICP OES

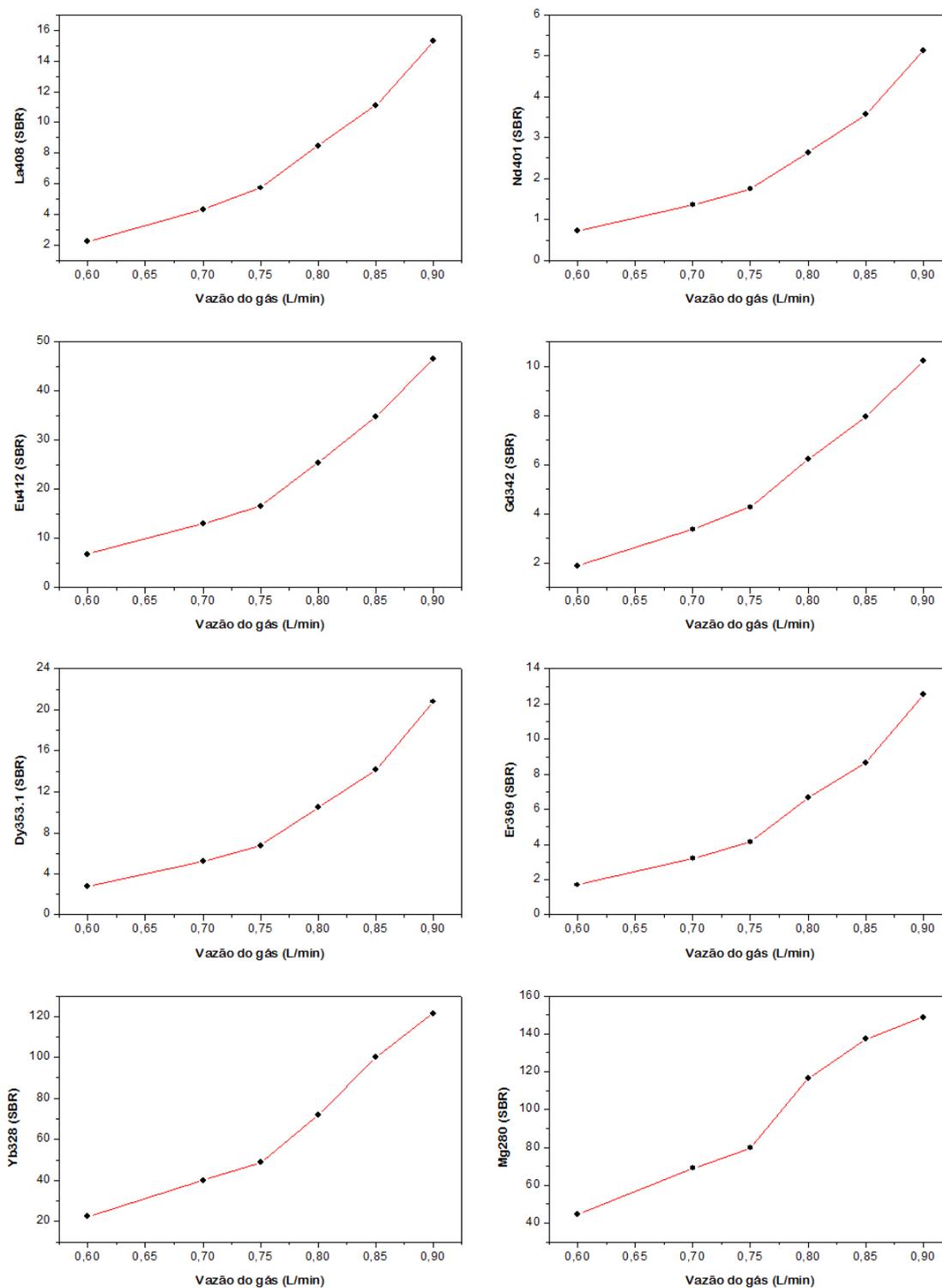


Figura 3.5 – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da vazão do gás de nebulização fixando potência de 1250 W; 0 mm de altura de observação; 2 mL min<sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos.

Avaliação da Vazão do Gás de Nebulização - Potência : 1350W  
 Condições Operacionais ICP OES

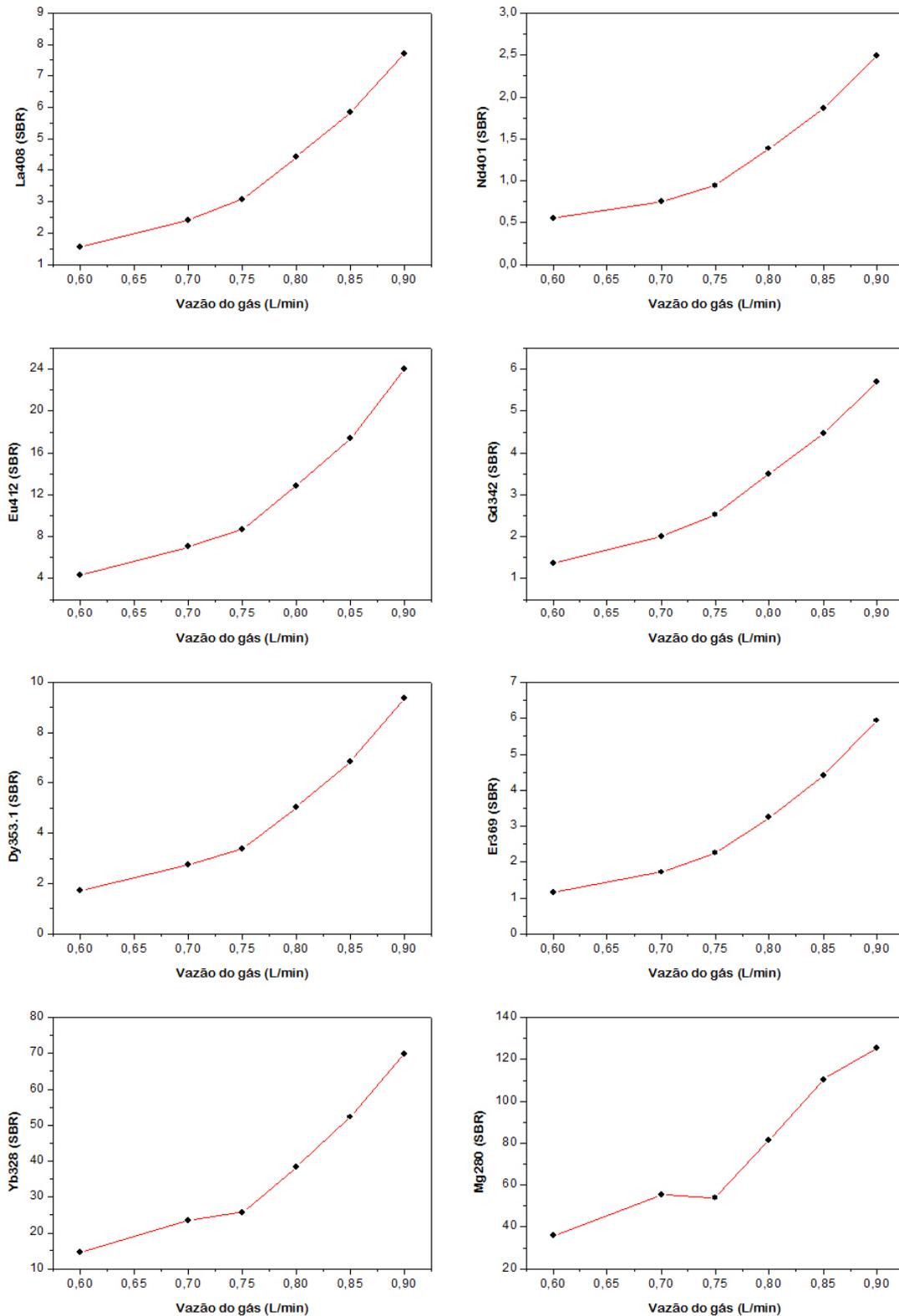


Figura 3.6 – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da vazão do gás de nebulização, fixando potência de 1350 W; 0 mm de altura; 2 mL min<sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos.

Avaliação da Altura de Observação  
Condições Operacionais ICP OES

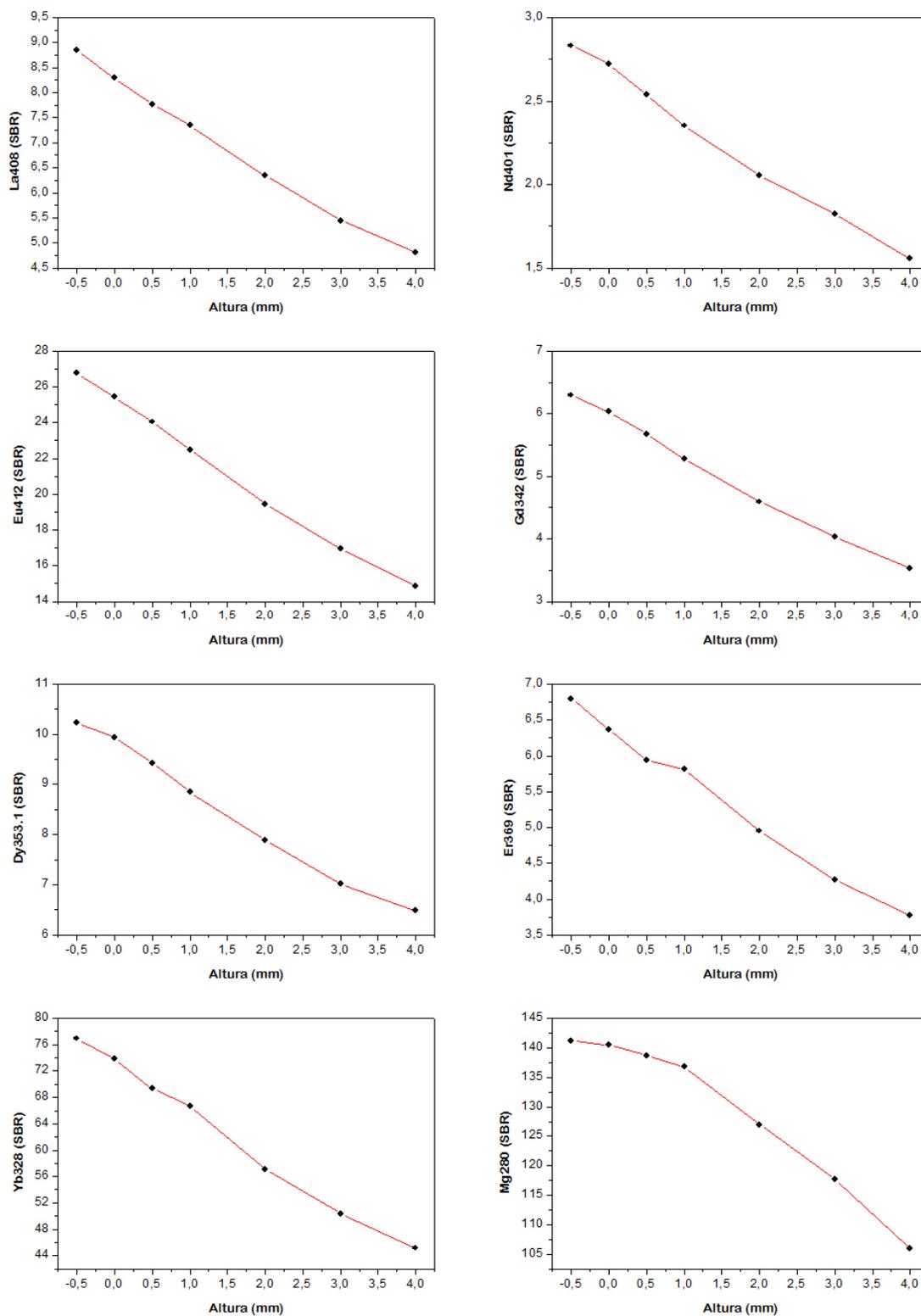


Figura 3.7 – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da altura de observação do plasma, fixando potência em 1350 W; 0,90 L min<sup>-1</sup> de vazão do gás de nebulização; 2 mL min<sup>-1</sup> de vazão de amostra e tempo de medição de 28 segundos.

Avaliação da Vazão de Amostra  
Condições Operacionais ICP OES

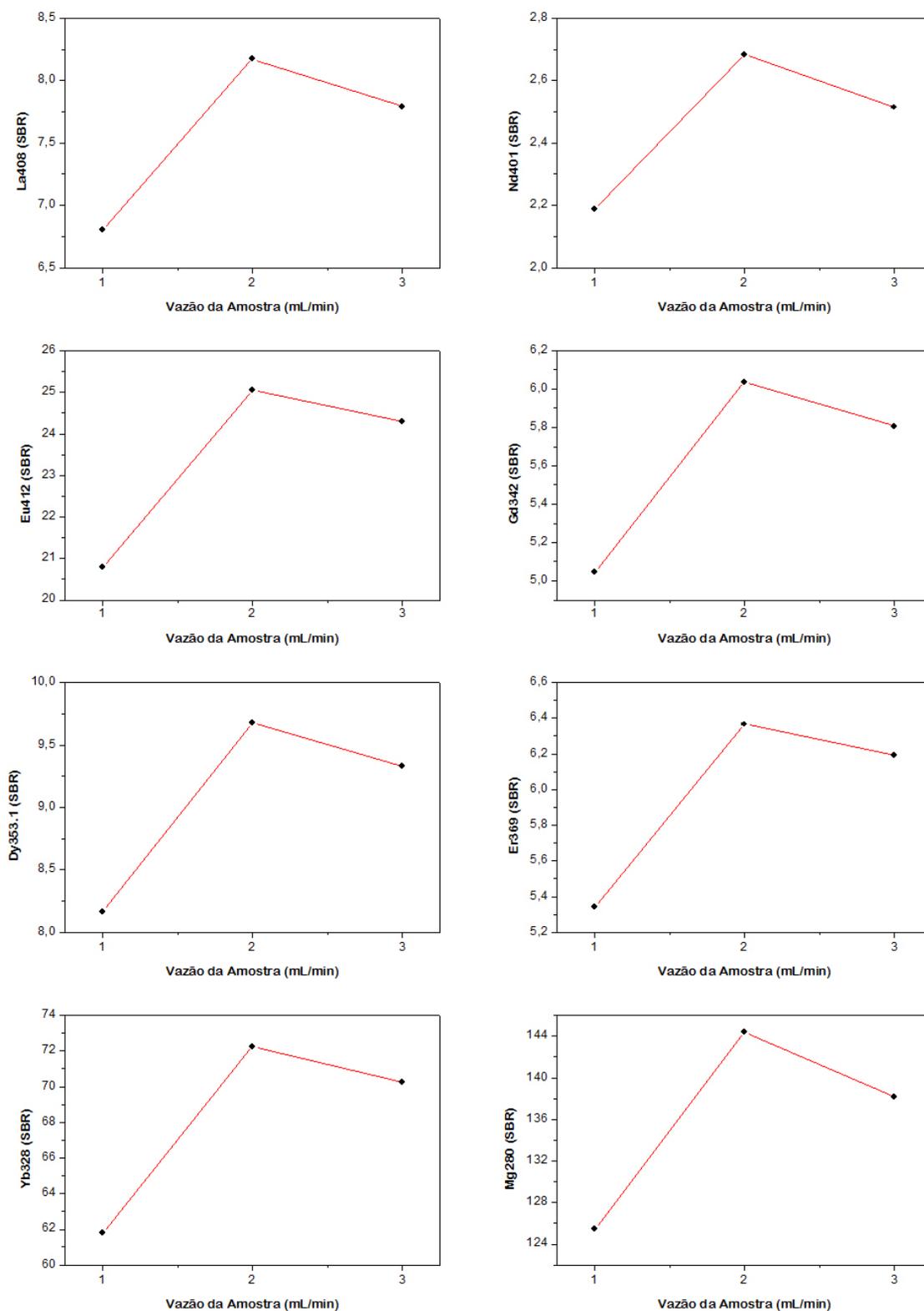


Figura 3.8 – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da vazão da amostra, fixando potência em 1350 W;  $0,90 \text{ L min}^{-1}$  de vazão do gás de nebulização; 0 mm de altura de observação; e tempo de medição de 28 s.

Avaliação do Tempo  
Condições Operacionais ICP OES

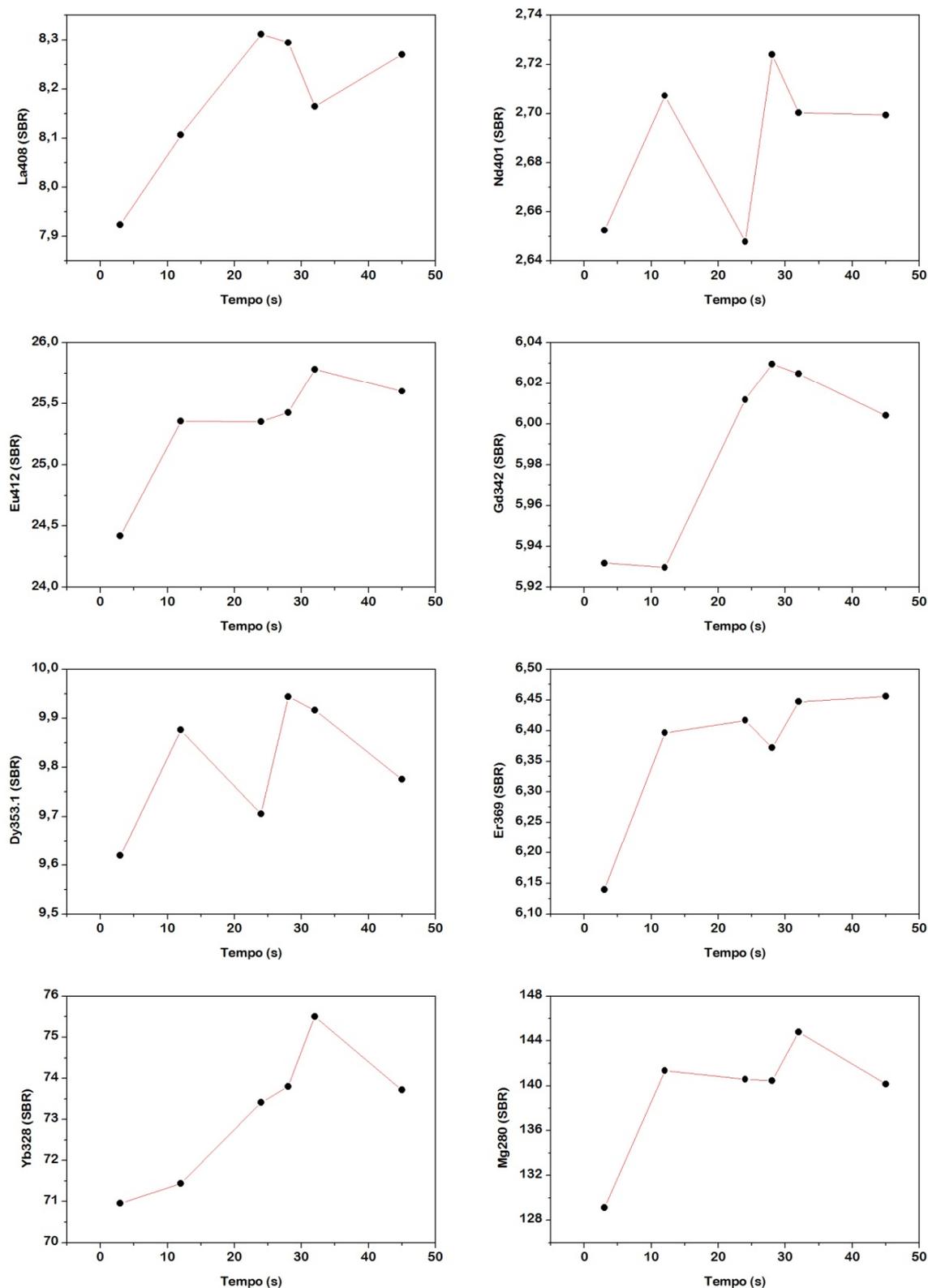
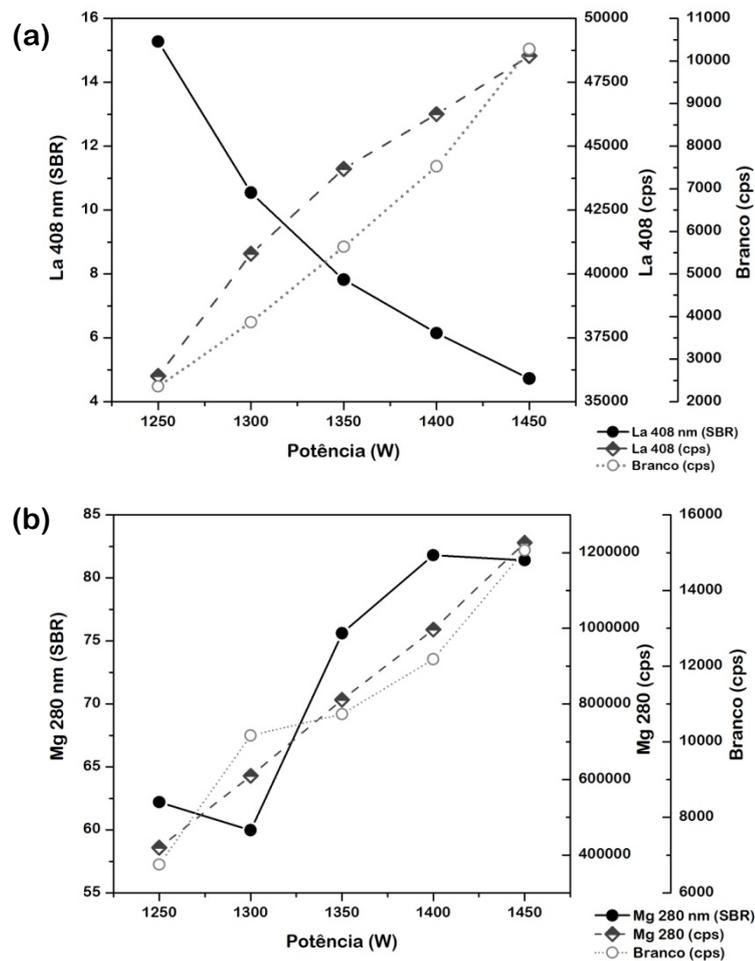


Figura 3.9 – Comportamento da SBR para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Mg em função da variação da estratégia de medição (tempo), fixando a potência em 1350 W; 0,90 L min<sup>-1</sup> vazão do gás de nebulização; 0 mm de altura de observação e 2 mL min<sup>-1</sup> vazão de introdução da amostra.

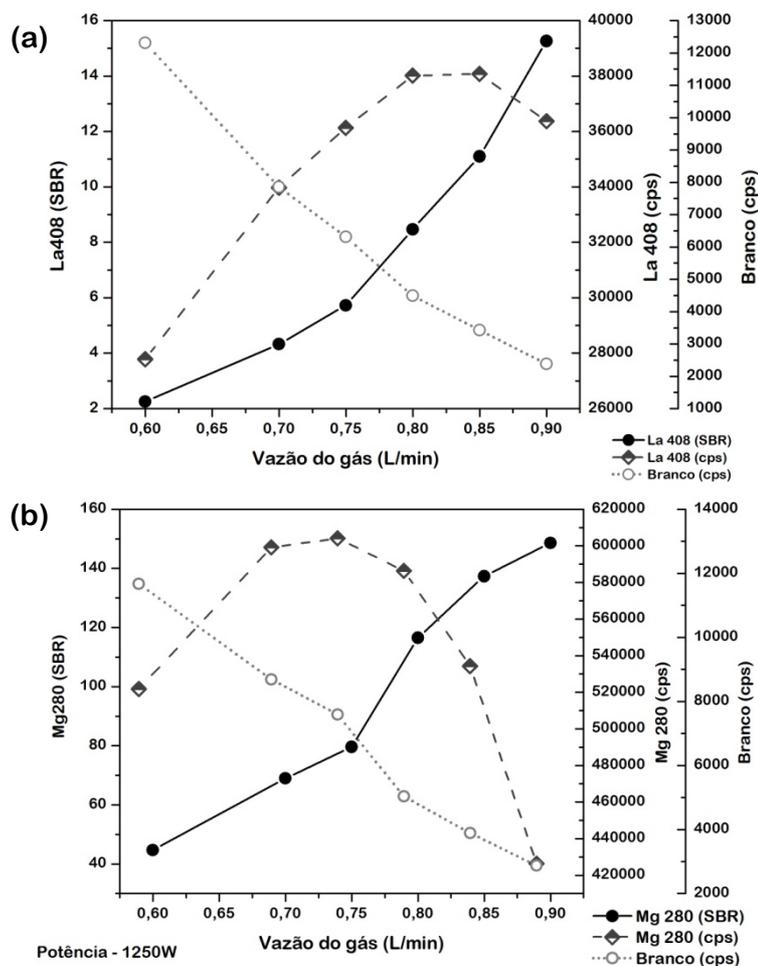
Comparando o comportamento dos REEs com Mg II (280 nm), em cada variável operacional, observou-se algumas peculiaridades. Quando se considera a variação da potência aplicada, o aumento da potência para REEs é acompanhado por uma diminuição de SBR (Figura 3.10a) e para magnésio um aumento de SBR (Figura 3.10b). O aumento da potência aumenta a eficiência das condições de excitação, conseqüentemente aumenta a intensidade do sinal analítico e também há um aumento da radiação de fundo devido ao aumento da temperatura do plasma. No entanto, para os REEs o aumento na intensidade do fundo é maior, e isto causa uma diminuição no valor de SBR. O mesmo não ocorre com o magnésio (Figura 3.10b), onde se observa um aumento da SBR com o aumento da potência, pois o aumento do sinal de fundo não é tão expressivo.



**Figura 3.10** – Avaliação do sinal analítico do lantânio (408 nm) e magnésio (280 nm) em função da variação da potência do gerador de RF aplicada, utilizando vazão do gás de nebulização de  $0,90 \text{ L min}^{-1}$ , vazão de amostra de  $2 \text{ mL min}^{-1}$  e altura de observação de  $0 \text{ mm}$ .

A vazão do gás de nebulização tem um papel crucial, pois influencia o tempo de residência e a quantidade de aerossol no plasma. (ROMERO *et al.*, 1997) Neste caso, o aumento da vazão do gás de nebulização é acompanhado por um aumento da SBR, já que uma maior quantidade de amostra chega até o plasma. Tem-se um aumento da intensidade do analito e um decréscimo significativo na intensidade do branco (Figura 3.11). O mesmo comportamento é observado para a linha iônica do magnésio. No entanto, o aumento da

vazão aumenta a quantidade de aerossol introduzido no plasma e o tamanho médio da gota produzida, e assim, um tempo maior de dessolvatação pode ser necessário. Se o tempo de integração do sinal permanece fixo com a variação da vazão, as condições não serão adequadas para eficiência de todo o processo e, conseqüentemente, uma quantidade maior de aerossol resfriará o plasma afetando as condições de excitação e também pode contribuir para diminuição da intensidade da linha analítica (OLESIK e BATES, 1995). A intensidade da solução de branco, equivale à variação da radiação de fundo, e esta é dependente da temperatura do plasma e com o resfriamento, há uma queda na intensidade do fundo.



**Figura 3.11** – Avaliação do sinal analítico de lantânio (408 nm) e magnésio (280 nm) em função da variação da vazão do gás de nebulização associada à potência de RF de 1250 W, vazão de amostra de 2 mL min<sup>-1</sup> e altura de observação de 0 mm.

Em um ICP OES com configuração radial, a alteração da altura da tocha busca a melhor posição de observação da zona analítica do plasma (Figura 3.12). O aumento da altura de observação do plasma é acompanhado de uma diminuição da SBR. Tem-se um aumento da intensidade do analito que é acompanhado também de um aumento da radiação de fundo, em função do aumento da temperatura ao longo do plasma. O mesmo comportamento é observado para a linha iônica de magnésio e para ambas – REEs e Mg II – observa-se a redução da SBR, devido ao aumento expressivo do branco (Figura 3.13).

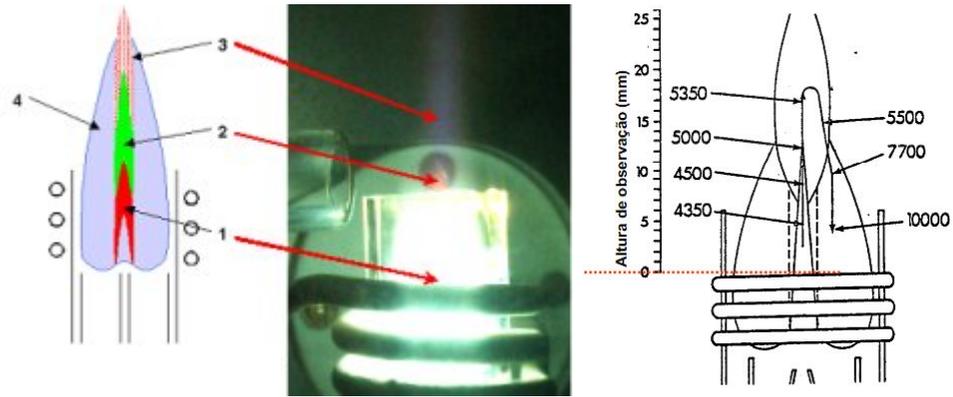


Figura 3.12 – Representação esquemática das regiões do plasma (esquerda) e variação da temperatura em K (direita). A região interna do plasma é o canal central por onde a amostra é conduzida apresentando: zona de emissão atômica (1), zona de emissão iônica (2), zona de recombinação atômica ou auto-absorção (3); e o cone externo ou região externa (4), é onde ocorre o acoplamento com a fonte de radiofrequência.

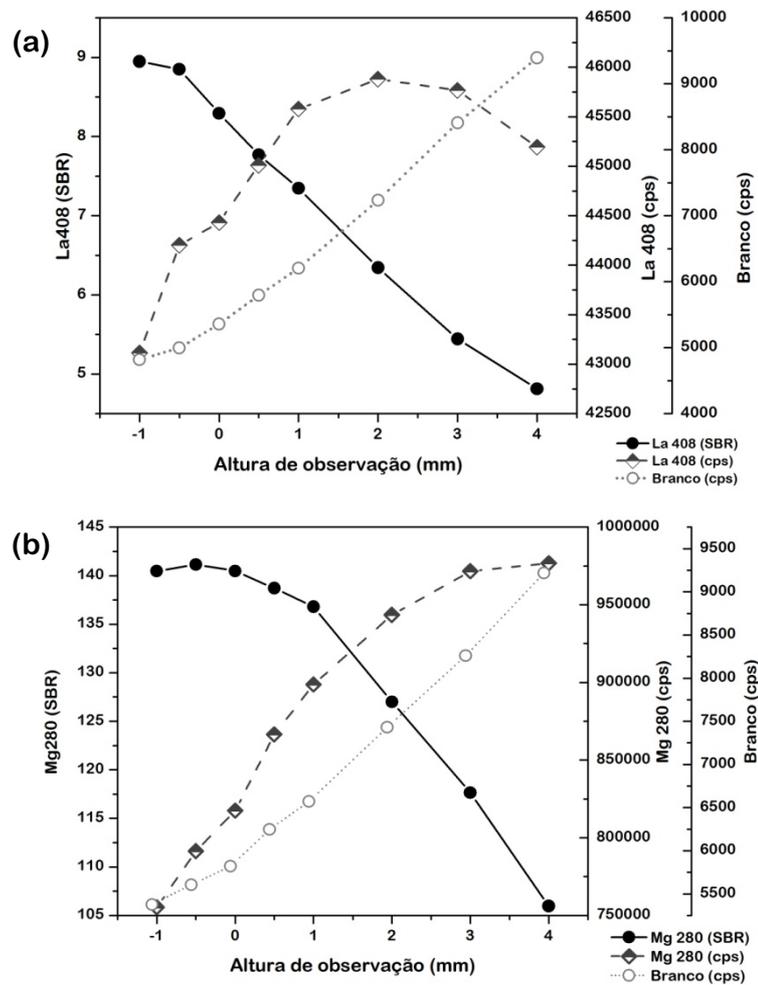


Figura 3.13 – Avaliação do sinal analítico de lantânio (408 nm) e magnésio (280 nm) em função da variação da altura de observação, com potência aplicada de 1250 W, vazão do gás de nebulização de 0,90 L min<sup>-1</sup> e vazão de amostra de 2 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.3.3. Otimização Multivariada

A utilização dos planejamentos experimentais é útil no estudo da influência de variáveis em um procedimento analítico, sendo uma ferramenta prática que reduz o número de experimentos realizados, possibilitando a avaliação das interações entre as variáveis. Todas as variáveis são testadas em uma combinação de experimentos e os resultados são avaliados a partir de uma análise multivariada. (FERREIRA *et al.*, 2007)

Neste trabalho, empregou-se um planejamento Doehlert de 4 variáveis em diferentes níveis (Tabela 3.8), para avaliação da potência, vazão do gás de nebulização, altura de observação e vazão da amostra, tendo como respostas: a razão Mg II / Mg I e os valores de SBR dos REEs. Para a finalização da otimização em função de SBR, foi executado mais um planejamento Doehlert, considerando 2 variáveis (potência aplicada e vazão do gás de nebulização), em um total de 10 experimentos, deslocando-se a faixa de avaliação da potência para determinação do ponto ótimo (Tabela 3.9). O objetivo dos experimentos realizados não foi a definição de modelos matemáticos, mas a verificação e comparação da influência das variáveis operacionais.

**Tabela 3.8** – Descrição do Planejamento Doehlert realizado: matriz de planejamento, variáveis e níveis estudados.

	Variável	Níveis	(-)	PC	(+)	Unidade
1	Altura de observação (Alt.)	5	-1	1,5	4	mm
2	Potência aplicada (Pot.)	7	1100	1250	1400	W
3	Vazão do gás de nebulização (Vz.gas)	7	0,6	0,9	1,2	L min <sup>-1</sup>
4	Vazão da amostra (Vz.am)	3	1	2	3	mL min <sup>-1</sup>

Experimento	Valor Codificado				Valor Real			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	0	0	0	1,5	1250	0,90	2
2	1	0	0	0	4,0	1250	0,90	2
3	0,5	0,866	0	0	2,75	1400	0,90	2
4	0,5	0,289	0,817	0	2,75	1300	1,20	2
5	0,5	0,289	0,204	0,791	2,75	1300	0,97	3
6	-1	0	0	0	-1,0	1250	0,90	2
7	-0,5	-0,866	0	0	0,25	1100	0,90	2
8	-0,5	-0,289	-0,817	0	0,25	1200	0,60	2
9	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791	0,25	1200	0,82	1
10	0,5	-0,866	0	0	2,75	1100	0,90	2
11	0,5	-0,289	-0,817	0	2,75	1200	0,60	2
12	0,5	-0,289	-0,204	-0,791	2,75	1200	0,82	1
13	-0,5	0,866	0	0	0,25	1400	0,90	2
14	0	0,577	-0,817	0	1,5	1350	0,60	2
15	0	0,577	-0,204	-0,791	1,5	1350	0,82	1
16	-0,5	0,289	0,817	0	0,25	1300	1,20	2
17	0	-0,577	0,817	0	1,5	1150	1,20	2
18	0	0	0,613	-0,791	1,5	1250	1,12	1
19	-0,5	0,289	0,204	0,791	0,25	1300	0,97	3
20	0	-0,577	0,204	0,791	1,5	1150	0,97	3
21	0	0	-0,613	0,791	1,5	1250	0,67	3
22	0	0	0	0	1,5	1250	0,90	2
23	0	0	0	0	1,5	1250	0,90	2
24	0	0	0	0	1,5	1250	0,90	2
25	0	0	0	0	1,5	1250	0,90	2

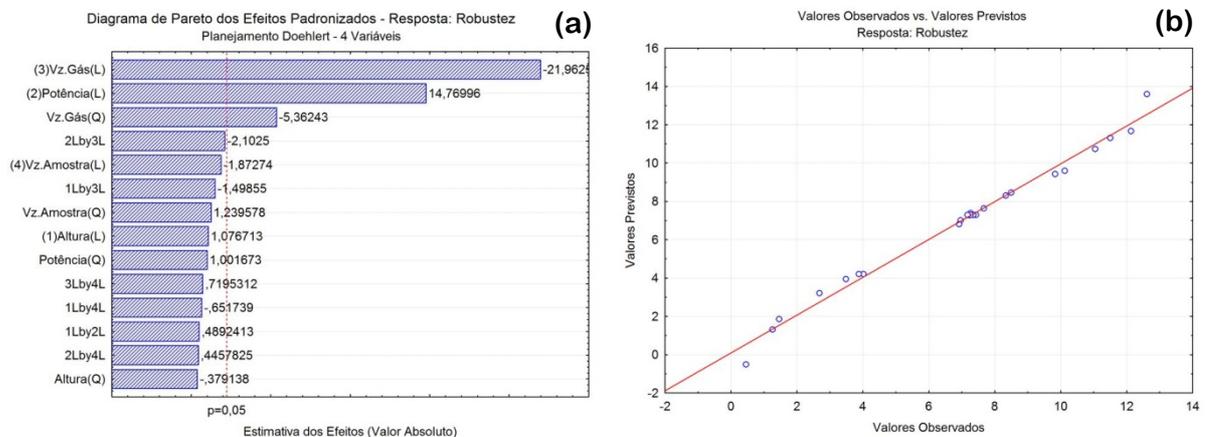
**Tabela 3.9** – Descrição do segundo Planejamento Doehlert realizado: matriz de planejamento, variáveis e níveis estudados.

	Variável	Níveis	(-)	PC	(+)	Unidade
1	Potência aplicada (Pot.)	5	850	1100	1350	W
2	Vazão do gás de nebulização (Vz.gas)	3	0,60	0,90	1,20	L min <sup>-1</sup>

Experimento	Valor Codificado		Valor Real	
	1	2	1	2
1	0	0	1100	0,90
2	1	0	1350	0,90
3	0,5	0,866	1225	1,20
4	-1	0	850	0,90
5	-0,5	-0,866	975	0,60
6	0,5	-0,866	1225	0,60
7	-0,5	0,866	975	1,20
8	0	0	1100	0,90
9	0	0	1100	0,90
10	0	0	1100	0,90

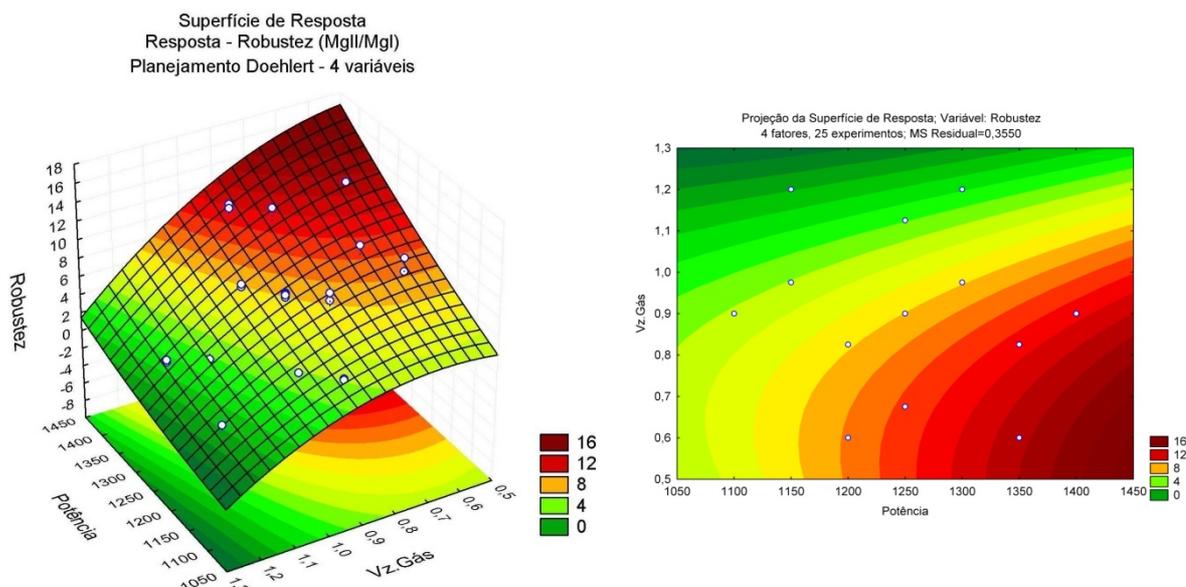
Os resultados obtidos neste estudo tendo como resposta a robustez podem ser vistos na Figura 3.14a. O diagrama de Pareto mostra que a vazão do gás de nebulização e a potência do gerador de RF são as variáveis que mais influenciam na robustez do plasma, sendo que a vazão do gás de nebulização tem efeito negativo e a potência tem efeito positivo. Ou seja, quanto menor a vazão do gás e maior a potência, mais o tempo de residência, melhor a robustez e mais estáveis os processos de atomização, excitação e ionização que ocorrem no plasma, tal como esperado. (NOVOTNY *et al.*, 1996; SILVA *et al.*, 2002)



**Figura 3.14** – Diagrama de Pareto dos efeitos estimados e gráfico dos valores previstos vs. valores observados com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando as variáveis: altura de observação, potência aplicada, vazão do gás de nebulização e vazão de introdução da amostra, e como resposta a robustez expressa pelo valor de Mg II / Mg I.

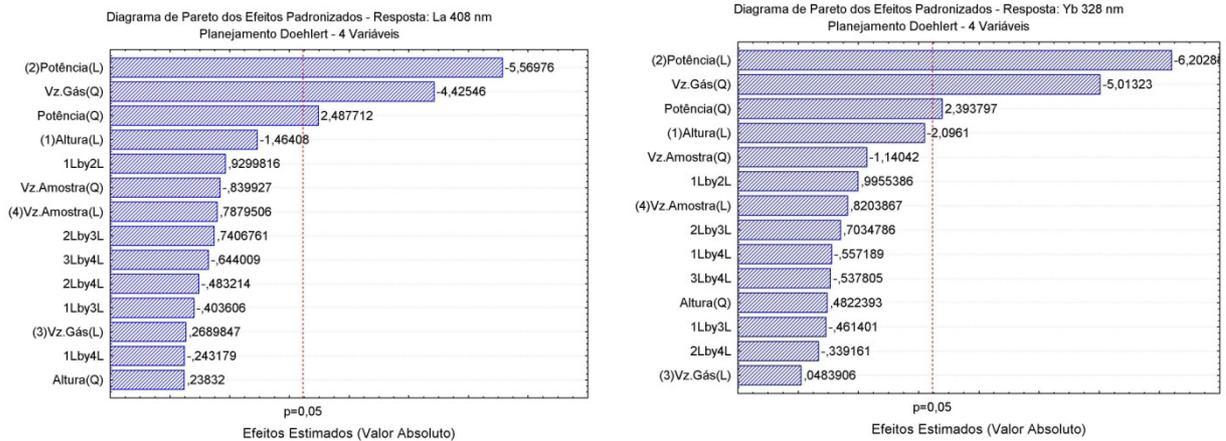
O planejamento realizado apresentou 98,7 % da variância explicada na avaliação da robustez (Mg II / Mg I), e uma boa correlação entre os valores previstos e valores observados (Figura 3.14b). A análise da superfície de resposta mostra graficamente o resultado obtido, que é o esperado de acordo com a literatura (NOVOTNY *et al.*, 1996; BRENNER *et al.*, 1998; BRENNER e ZANDER, 2000), onde uma maior razão Mg II / Mg I é obtida quando aumenta a potência e diminui a vazão do gás (Figura 3.15). Não foi possível determinar um ponto

ótimo, pois houve um comportamento crescente da razão Mg II / Mg I nesta circunstância. A aplicação de potência superior a 1400 W seria o mais indicado pelo planejamento, no entanto esta alteração não é recomendada, pois pode provocar desgaste desnecessário de componentes do equipamento. Recomenda-se a utilização de potência superior a 1200 W para minimizar os efeitos de matriz (HIRSCH, 2009b), mas não se deve exceder demais para preservar o equipamento, por isso, muitos fabricantes sugerem a utilização de potências entre 1200 – 1350 W com ajuste apropriado da vazão do gás de nebulização.



**Figura 3.15** – Superfície de resposta obtida com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando o efeito da potência aplicada e vazão do gás de nebulização sobre a robustez (razão Mg II / Mg I).

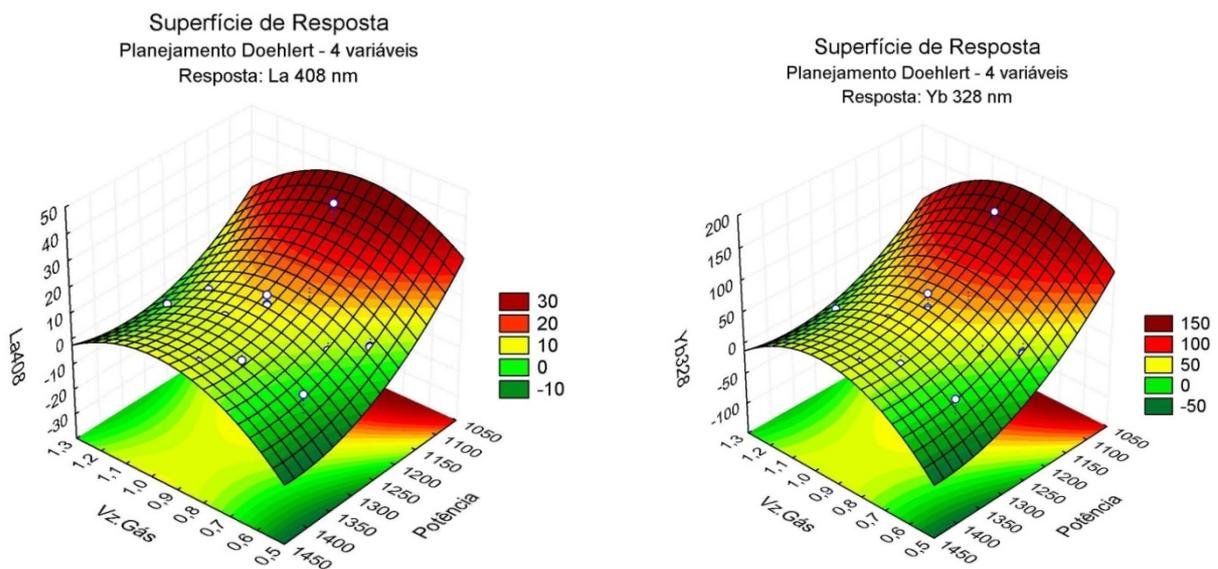
A avaliação do planejamento Doehlert considerando os valores de SBR dos REEs como resposta mostra que a potência aplicada e a vazão do gás de nebulização são também as variáveis mais significativas para o sistema. Porém, neste caso a potência é mais significativa que a vazão e ambas apresentam efeitos estimados negativos (Figura 3.16), conduzindo a redução desses parâmetros para obtenção de melhores valores para SBR, o que é condizente com os resultados obtidos no estudo univariado. O termo linear da potência e os termos quadráticos da vazão do gás de nebulização e da potência são, nesta ordem, estatisticamente significativos para todos os REEs avaliados neste estudo. Como exemplo dos resultados obtidos, a Figura 3.16 apresenta os diagramas de Pareto obtidos para uma linha de La (408,672 nm) e Yb (328,937 nm).



**Figura 3.16** – Diagrama de Pareto dos efeitos estimados com base no Planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando as variáveis: altura de observação, potência aplicada, vazão do gás de nebulização e vazão de introdução da amostra, e como resposta o valor de SBR para La e Yb.

O planejamento realizado tendo como resposta valores de SBR apresentou variância total explicada entre 85 – 90 %. A diminuição da variância explicada quando se considera SBR pode ser justificada por uma complexidade maior desse sistema, onde se considera duas medidas (sinal analítico e sinal de fundo), comparada a avaliação da robustez que considera apenas o sinal de emissão de duas linhas estáveis de Mg.

As superfícies de resposta mostraram que ainda não foi possível definir o ponto crítico para o modelo, como pode ser exemplificado na Figura 3.17 para linhas analíticas de La e Yb. Por isso, foi realizado um novo planejamento considerando apenas a potência aplicada e vazão do gás de nebulização, desta vez ampliando a faixa de estudo da potência, para avaliar se há um ponto ótimo (Tabela 3.9). Observando as superfícies de resposta, foi proposta uma nova faixa de estudo da potência com limite inferior de 850 W e superior de 1350 W.



**Figura 3.17** – Superfícies de resposta para SBR de La (408 nm) e Yb (328 nm), obtidas com base no planejamento Doehlert de 4 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando potência aplicada e vazão do gás de nebulização, e como resposta o valor de SBR para os analitos.

O Planejamento Doehlert com 2 variáveis (potência e vazão do gás de nebulização) possibilitou a observação do ponto crítico, com variância explicada superior a 90 % e boa correlação entre valores observados e valores previstos, observando-se os mesmos efeitos para potência e vazão do gás de nebulização identificados anteriormente. Os diagramas de Pareto e as superfícies de resposta obtidos para La (408 nm) e Yb (328 nm) são apresentados na Figura 3.18 como exemplo, já que para todos os outros analitos estudados o comportamento verificado foi o mesmo. Pelos resultados obtidos pode-se observar um máximo de SBR quando se opera o ICP OES com potência de 1100 W e vazão do gás de nebulização em torno de 0,90 L min<sup>-1</sup>.

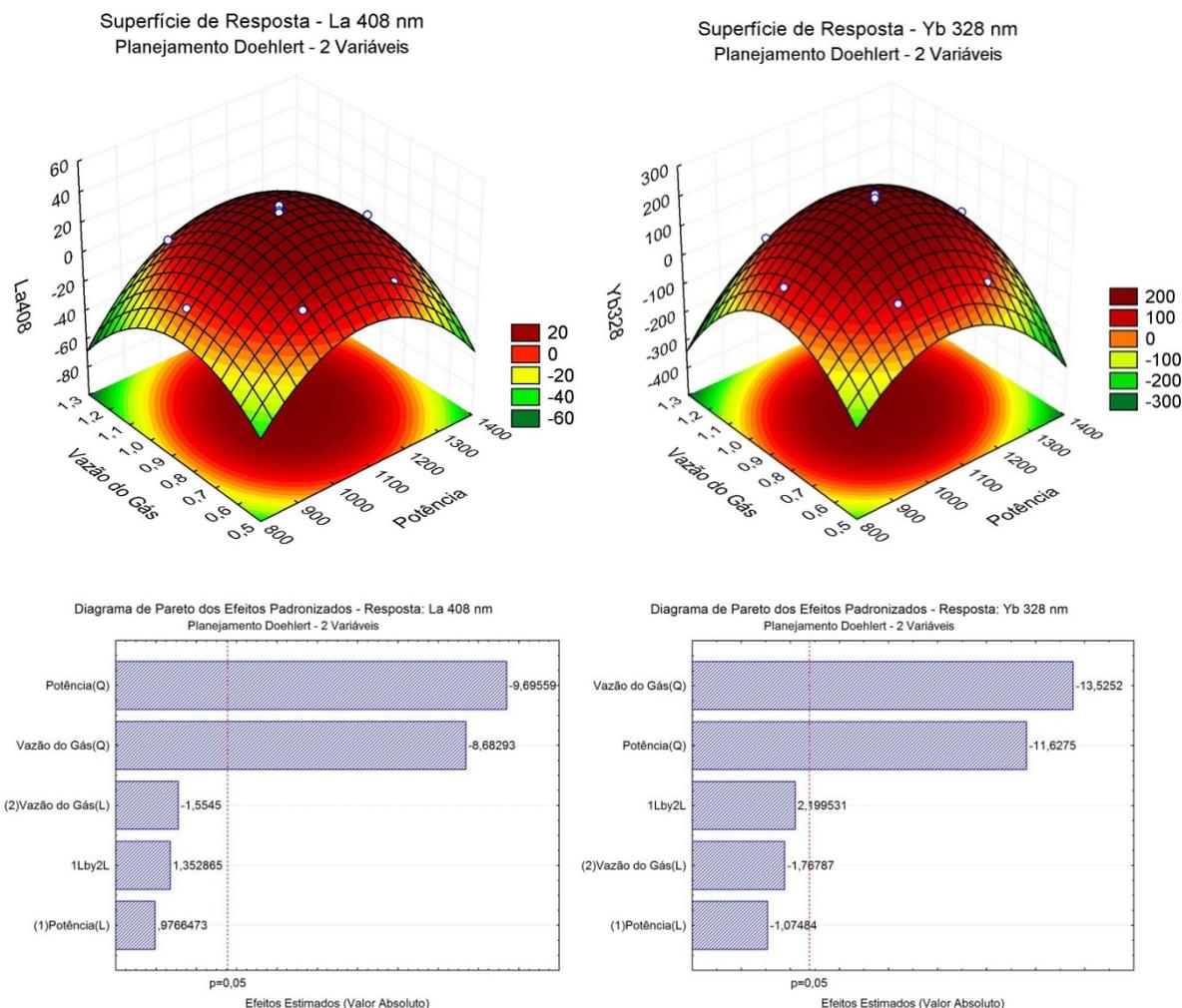


Figura 3.18 – Superfícies de resposta e diagramas de Pareto para La (408 nm) e Yb (328 nm), obtidos com base no Planejamento Doehlert de 2 variáveis para avaliação das condições operacionais do ICP OES, considerando potência aplicada e vazão do gás de nebulização, e como resposta o valor de SBR para os analitos.

### 3.3.4. Identificação das Condições Operacionais

O estudo univariado em relação ao multivariado é moroso, mas apresenta uma avaliação pontual das variáveis estudadas. Por outro lado, a avaliação multivariada possibilita a investigação do sistema como um todo avaliando-se os parâmetros conjuntamente e suas interações. (FERREIRA *et al.*, 2007) Os dois estudos (uni e multivariado) conduziram a resultados semelhantes e complementares. O estudo multivariado permite principalmente a avaliação da interação entre as variáveis, com a visualização de toda faixa de estudo das variáveis a partir das superfícies de resposta.

Normalmente, quando se considera a robustez (avaliação da razão Mg II / Mg I), como resposta na avaliação das condições operacionais de um ICP OES, os resultados apontam no sentido da aplicação de maior potência do gerador de RF e menor vazão do gás de nebulização, como esperado e descrito na literatura (NOVOTNY *et al.*, 1996; SILVA *et al.*, 2002).

No entanto, ao estabelecermos como resposta da otimização a sensibilidade em função da razão sinal analítico pelo sinal de fundo (SBR), uma condição operacional diferente desta pode ser observada dependendo do analito. Esta variação deve-se principalmente ao aumento progressivo da radiação de fundo com o aumento da potência do gerador de RF, e conseqüente, aumento da temperatura do plasma. (CHAUSSEAU *et al.*, 2000) No entanto, a emissão de cada elemento responde de forma diferente às variações de temperatura do plasma. A intensidade de emissão das linhas analíticas é maior quanto mais próxima à energia de excitação crítica de cada elemento, e qualquer desvio desta temperatura causa uma diminuição na intensidade de emissão dos analitos. (NÖLTE, 2003; VIEIRA, 2007)

Chausseau e colaboradores (2000) avaliaram a otimização das condições operacionais de ICP OES com configuração axial em função do sinal analítico líquido e valor de SBR, para várias linhas de diferentes energias. Este trabalho não considera nenhuma linha analítica de REE, no entanto, faz considerações a respeito do comportamento da radiação de fundo quando se considera a avaliação do SBR e identifica comportamentos variados das linhas que podem estar associados a características da linha como comprimento de onda, tipo e energia.

Os elementos terras raras apresentam energias de excitação entre 8 – 13 eV, com linhas analíticas iônicas, que são mais susceptíveis às variações do plasma, e encontram-se na região de 200 – 450 nm. Para estes elementos a condição robusta parece não favorecer a obtenção do sinal analítico, e para se obter maiores valores de SBR deve-se diminuir a potência do plasma. Pontuando-se que a principal diferença entre as condições robustas e de melhor SBR é a variação na intensidade do sinal de fundo.

As Figuras 3.19 – 3.21 mostram espectros de La II (408,672 nm) obtidos para soluções de branco, de referência 1 mg L<sup>-1</sup> de REEs e um *pool* de digeridos de amostras geológicas com adição de 1 mg L<sup>-1</sup> de cada REE estudado, em diferentes condições operacionais. O mesmo comportamento identificado para La II (408,672 nm) foi observado para outras linhas de REEs. Pode-se observar a variação nos sinais com a

diminuição da potência aplicada no plasma (1350 W para 1100 W), sendo a radiação de fundo a que mais sofre influência com variação da potência. O sinal analítico sofre maior alteração para a condição de 1100 W, que não é uma condição robusta ( $Mg\ II / Mg\ I = 3$ ). Quando consideramos uma matriz (GEO1 – *pool* de digeridos de amostras geológicas com adição de analitos) o efeito da diminuição da potência é ainda mais crítico e o efeito de matriz é significativo (Figura 3.20).

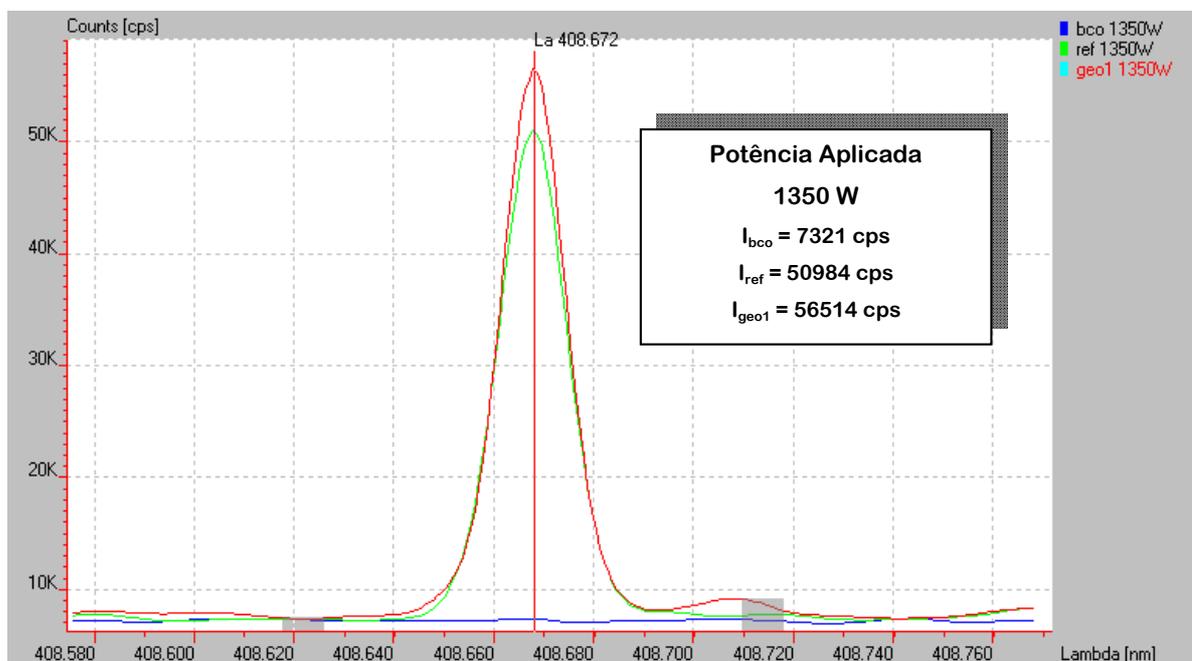


Figura 3.19 – Espectro de La 408,672 nm para solução de branco (bco), solução de referência contendo  $1\text{ mg L}^{-1}$  de La (ref), e um pool de digeridos de amostras geológicas (geo1) na condição de 1350 W e  $0,90\text{ L min}^{-1}$ .

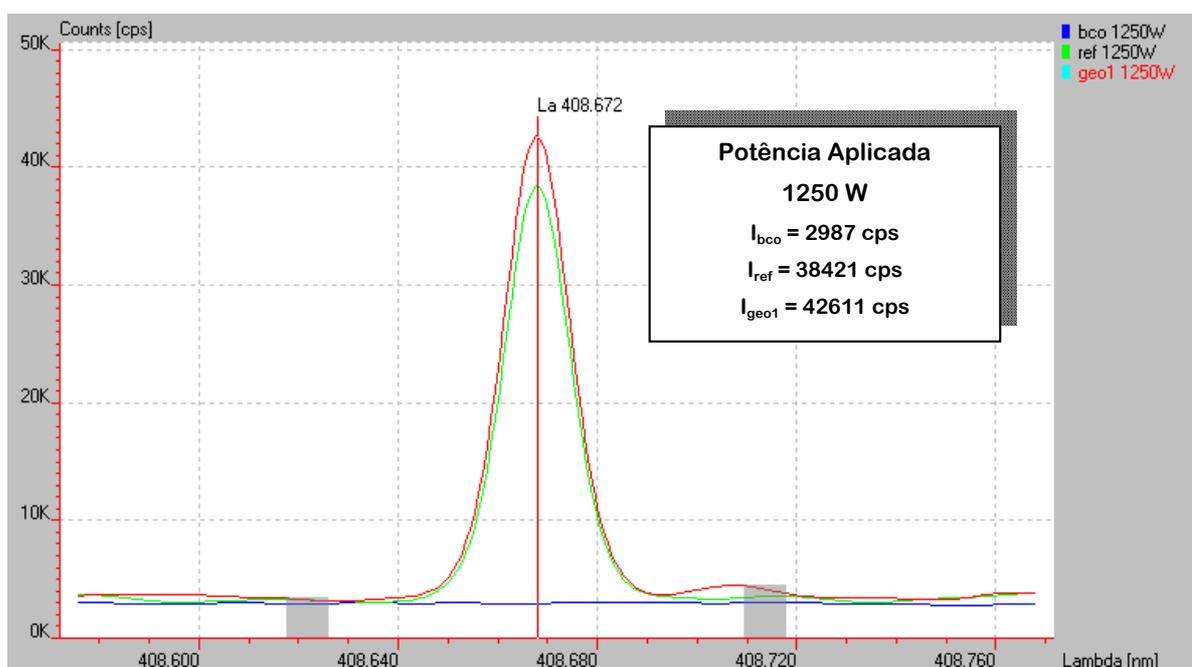
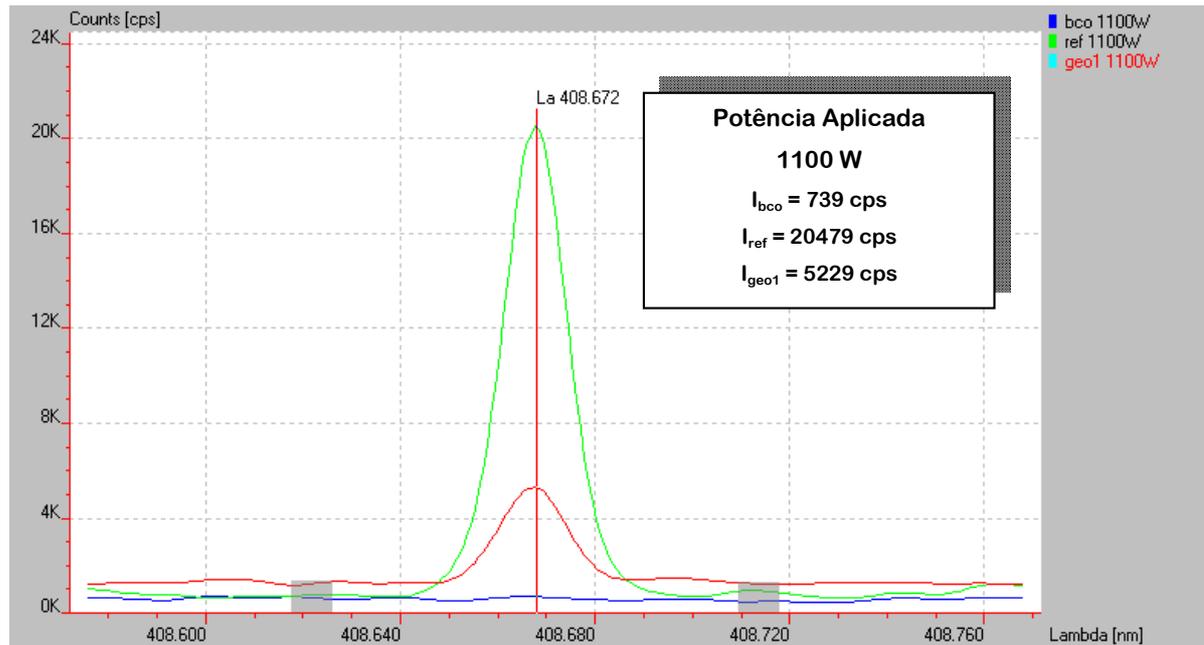


Figura 3.20 – Espectro de La 408,672 nm para solução de branco (bco), solução de referência contendo  $1\text{ mg L}^{-1}$  de La (ref) e um pool de digeridos de amostras geológicas (geo1) na condição de 1250 W e  $0,90\text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 3.21** – Espectro de La 408,672 nm para solução de branco (bco), solução de referência contendo 1 mg L<sup>-1</sup> de La (ref), e um pool de digeridos de amostras geológicas (geo1) na condição de 1100 W e 0,90 L min<sup>-1</sup>.

Assim, considerando os resultados obtidos, foram identificadas três condições operacionais para estudos posteriores, divididas entre condições robusta e de melhor SBR (Tabela 3.10). As condições de melhor SBR para os REEs não coincidem com a condição mais robusta, sendo necessária uma potência ligeiramente menor sem diminuição proporcional da vazão, para se obter um melhor sinal analítico.

**Tabela 3.10** – Identificação das condições operacionais selecionadas para estudo.

Parâmetros	Condição Operacional		
	(1) Robusta 1350 W	(2) SBR 1250 W	(3) SBR 1100 W
Potência do gerador de RF (W)	1350	1250	1100
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,90	0,90	0,90
Altura de observação (mm)	0,0	-0,5	-0,5
Vazão da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	2	2	2
Estratégia de Medição (s)	28	28	28
Razão Mg II / Mg I	10	7	3

### 3.3.5. Condição Robusta versus Condição de Melhor SBR – Implicações do Uso

O termo “robustez” conforme apresentado anteriormente, foi introduzido por Mermet (1991) refere-se ao uso de baixa vazão do gás de nebulização e alta potência da fonte de radiofrequência, uma condição operacional que proporciona medidas mais estáveis, não sofrendo alterações significativas em função da matriz e seus concomitantes. Ou seja, representa a capacidade do plasma de se manter estável diante de variações

em função da matriz introduzida, e esta capacidade se deve a melhor eficiência nos processos de transferência de energia, otimizando as condições de excitação e atomização. (IVALDI e TYSON, 1995; TODOLÍ *et al.*, 2002) A condição de melhor SBR busca a melhor razão sinal analítico em relação ao sinal de fundo, buscando melhores limites de detecção e sensibilidade. Esta condição não necessariamente coincide com a condição robusta, como foi verificado para a determinação dos REEs.

A razão Mg II / Mg I é um critério prático para avaliação da robustez do plasma e desempenho analítico do ICP OES. Magnésio é considerado um elemento teste porque suas linhas (Mg I - 285 nm e Mg II - 280 nm), atômica e iônica, são próximas e apresentam intensidades na mesma magnitude e os valores de probabilidades de transição são conhecidos com exatidão aceitável para se estabelecer valores teóricos de referência. (DENNAUD *et al.*, 2001) Este parâmetro de diagnóstico representa a eficiência de transferência de energia, com variações na atomização e excitação, sensível tanto às variações na potência quanto na vazão do gás de nebulização. Valores superiores a 8 (oito) representam condições robustas, não susceptíveis a mudanças nas condições de atomização e excitação decorrentes das alterações na composição química da solução aspirada. (MERMET, 1991)

A determinação da razão Mg II / Mg I foi realizada nas três condições operacionais selecionadas, conforme mostra a Tabela 3.11. Nota-se uma redução significativa da robustez com a diminuição da potência aplicada, pois a energia não foi suficiente para manter a estabilidade do plasma e, além disso, a vazão do gás de nebulização não foi alterada com a diminuição da potência aplicada.

**Tabela 3.11** – Intensidade de emissão das linhas de Mg e razão Mg II / Mg I para avaliação da robustez nas condições operacionais selecionadas, para ICP OES com configuração radial (Spectro, Ciro CCD).

Medida	Mg I 285 nm	Mg II 280 nm	Razão* Mg II / Mg I	Robustez
Condição 1 (1350 W)	925016	4955400	9,64	Robusta
Condição 2 (1250 W)	668209	2548300	6,86	Não Robusta
Condição 3 (1100 W)	249809	527725	3,80	Não Robusta

**NOTA:** Os valores da razão Mg II / Mg I foram multiplicados pelo fator de 1,8 segundo recomendação de Dennaud e colaboradores (2001).

O limite de detecção do equipamento avaliado a partir da linha de Ni II (231,604 nm), segundo recomendação de Mermet e Poussel (1995), foi relevante para a avaliação dos REEs, pois esta é uma linha representativa do comportamento de linhas iônicas. A linha de Ni II encontra-se numa região do espectro onde está a maioria das linhas analíticas, além disso, sua energia de ionização somada a energia de excitação é 14,01 eV. Os valores de LD, BEC, SBR e RSD% da solução de branco estão apresentados na Tabela 3.12. As condições de melhor SBR (1250 W e 1100 W) resultaram em maiores valores de SBR para Ni II, em comparação com a condição robusta (1350 W), apesar desta apresentar condições de excitação e ionização mais favoráveis.

**Tabela 3.12** – Limites de detecção para Ni 231,604 nm em ácido nítrico 0,14 mol L<sup>-1</sup> em um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente, Spectro Ciros CCD com configuração radial.

Condição Operacional	LDs µg L <sup>-1</sup>	BEC µg L <sup>-1</sup>	SBR	RSD <sub>%,bco</sub>
1. Robusta – 1350 W	10,9	321	15,57	1,13
2. Melhor SBR – 1250 W	8,55	234	21,36	1,22
3. Melhor SBR – 1100 W	13,7	147	34,06	3,12

Tanto a intensidade do sinal analítico quanto a intensidade do fundo dependem da temperatura do plasma. Enquanto a intensidade do sinal analítico é maior a uma temperatura específica e torna-se menor em qualquer desvio da mesma, a intensidade do fundo aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura do plasma. Portanto, a variação da potência do plasma induz a alterações na SBR e, conseqüentemente, na BEC, pois para o cálculo destas medidas consideram-se os valores de intensidade do sinal analítico e do sinal de fundo. (CHAUSSEAU *et al.*, 2000) Há uma diminuição da BEC de Ni (231,604 nm) na condição de melhor SBR, pois ocorre uma diminuição da radiação fundo, devido a diminuição da potência aplicada nesta condição. O aumento do LD na condição de melhor SBR (1100 W), apesar de menor BEC, deve-se ao maior RSD<sub>%</sub> da radiação de fundo nesta condição, pois não é uma condição estável, sujeita a maior variação em função da matriz.

Identificado o comportamento do equipamento nas três condições a partir da linha iônica de Ni, um elemento teste, foi feita a avaliação dos valores de LD, BEC e SBR para as linhas de REEs. A Tabela 3.13 apresenta os valores obtidos para algumas linhas analíticas, pode-se observar que no geral os melhores valores de LDs são obtidos para a condição operacional com potência de 1250 W, apesar de identificar melhores valores de BECs para condição de 1100 W. Este comportamento foi observado em função da diminuição da radiação de fundo com a diminuição da potência aplicada, no entanto, tem-se menor desvio padrão relativo para a radiação de fundo na condição de 1250 W que favorece o LD.

Observa-se que os melhores limites de detecção foram obtidos na condição operacional 2 (SBR – 1250 W), capaz de manter a estabilidade do plasma, favorecendo a sensibilidade e precisão do método. A Tabela 3.14 mostra que o mesmo comportamento foi identificado para outros elementos teste como Ba e Mg, exceto para Zn (206,200 nm). Esta linha de Zn apresenta energia de excitação de 6,01 eV e energia total de 15,4 eV, próxima a energia de excitação do Ar (15,6 eV), que pode justificar a necessidade de potência aplicada superior a 1250 W para obtenção de melhor limite de detecção.

Tabela 3.13 – Limites de detecção para REEs em um ICP OES, Spectro Ciros CCD com configuração radial.

Condição Operacional		LDs $\mu\text{g L}^{-1}$	BEC $\mu\text{g L}^{-1}$	SBR	RSD <sub>%,bco</sub>
La	1350 W	5,9	156	6,42	1,27
408,672 nm	1250 W	<b>1,4</b>	78	12,89	0,62
	1100 W	2,8	<b>23</b>	<b>42,76</b>	<b>3,99</b>
Nd	1350 W	32,5	637	1,57	1,14
430,358 nm	1250 W	5,4	269	3,72	0,76
	1100 W	<b>3,9</b>	<b>57,0</b>	<b>17,55</b>	<b>3,09</b>
Eu	1350 W	2,1	539	18,57	1,28
412,970 nm	1250 W	<b>0,6</b>	26,5	37,70	0,72
	1100 W	0,7	<b>9,3</b>	<b>107,6</b>	<b>2,41</b>
Gd	1350 W	5,7	214	4,68	0,90
342,247 nm	1250 W	<b>2,4</b>	120	8,32	0,68
	1100 W	4,2	<b>61</b>	<b>16,43</b>	<b>2,28</b>
Dy	1350 W	2,9	112	8,95	0,86
353,170 nm	1250 W	0,9	50	19,87	0,60
	1100 W	<b>0,8</b>	<b>14</b>	<b>72,29</b>	<b>1,83</b>
Er	1350 W	7,5	216	4,62	1,15
369,265 nm	1250 W	<b>1,3</b>	103	9,67	0,43
	1100 W	1,6	<b>34</b>	<b>29,46</b>	<b>1,58</b>
Yb	1350 W	0,6	17,3	57,93	1,10
328,937 nm	1250 W	<b>0,3</b>	9,3	107,6	1,05
	1100 W	0,8	<b>3,5</b>	<b>287,3</b>	<b>7,27</b>

Tabela 3.14 – Limites de detecção para Ba, Mg, Ni e Zn em um ICP OES, Spectro Ciros CCD com configuração radial.

Condição Operacional		LDs $\mu\text{g L}^{-1}$	BEC $\mu\text{g L}^{-1}$	SBR	RSD <sub>%,bco</sub>
Ba	1350 W	0,758	21,6	46,2	1,17
230,527 nm	1250 W	<b>0,601</b>	<b>18,0</b>	<b>55,5</b>	1,11
	1100 W	4,15	26,6	37,6	<b>5,19</b>
Ba	1350 W	0,152	4,03	248	1,26
455,403 nm	1250 W	<b>0,033</b>	2,23	448	0,49
	1100 W	0,035	<b>0,908</b>	<b>1101</b>	<b>1,29</b>
Mg	1350 W	0,214	7,62	656	0,936
280,270 nm	1250 W	<b>0,0187</b>	<b>6,35</b>	<b>788</b>	0,981
	1100 W	0,0365	6,47	773	<b>1,88</b>
Mg	1350 W	1,23	35,6	140	1,15
285,213 nm	1250 W	<b>0,400</b>	20,5	244	0,65
	1100 W	1,07	<b>12,3</b>	<b>406</b>	<b>2,89</b>
Zn	1350 W	<b>0,836</b>	<b>21,3</b>	<b>46,9</b>	1,31
206,200 nm	1250 W	2,46	24,8	40,4	3,31
	1100 W	5,46	46,7	21,4	<b>3,90</b>
Ni	1350 W	10,9	321	15,6	1,13
231,604 nm	1250 W	<b>8,55</b>	234	21,4	1,22
	1100 W	13,7	<b>147</b>	<b>34,1</b>	<b>3,11</b>
Ni	1350 W	16,6	424	11,8	1,30
232,138 nm	1250 W	<b>9,33</b>	258	19,4	1,21
	1100 W	16,0	<b>121</b>	<b>41,5</b>	<b>4,43</b>

Uma avaliação quantitativa das três condições operacionais selecionadas foi feita apenas em caráter comparativo, sendo que maiores considerações sobre o procedimento e calibração, serão feitas no Capítulo 5 que tratará da quantificação dos REEs. Foi feita a calibração do espectrômetro, a partir de curva analítica convencional, todas as regressões apresentaram coeficiente de correlação linear superior a 0,999, e as soluções de referência (REFa, REFb e REFc) e os materiais de referência certificados – CRMs (AC-E granito, BE-N basalto, GBW 07309 sedimento, GBW 07406 solo) foram analisados em termos dos REEs. As composições das soluções teste e CRMs adotados estão descritas no Anexo B. A Figura 3.22 e a Tabela 3.15 apresentam as taxas de recuperação obtidas na quantificação de REEs nessas amostras, nas diferentes condições operacionais selecionadas, mostrando as duas melhores linhas analíticas de cada analito.

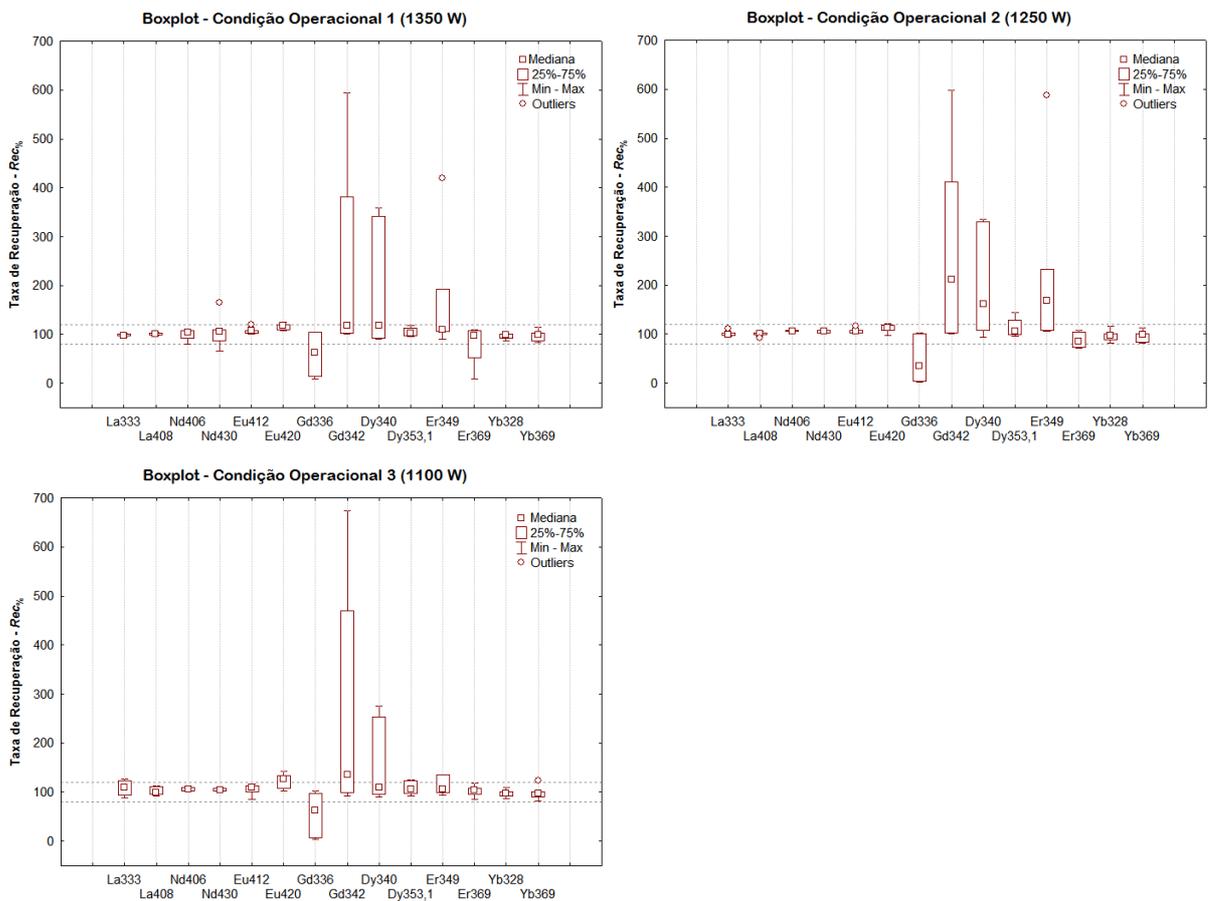


Figura 3.22 – Avaliação gráfica da recuperação em Boxplot das principais linhas analíticas considerando todas as condições operacionais.

Tabela 3.15 – Avaliação da recuperação para solução de referência e CRMs e em diferentes condições operacionais.

Condição Operacional 1 – 1350 W							
Linhas	REFa-1	REFb-1	REFc-1	ACE-1	BEN-1	GBW07309-1	GBW07406-1
La333	95,50	99,74	100,7	102,2	94,39	97,88	97,77
La408	100,5	100,6	102,1	103,1	101,6	104,0	97,07
Nd406	121,5	108,2	107,3	162,2	93,05	101,2	79,70
Nd430	172,5	107,2	109,9	165,8	86,71	95,40	65,40
Eu412	111,0	108,5	119,9	105,3	107,2	101,3	102,1
Eu420	118,0	109,1	119,1	115,7	118,6	119,8	125,3
Gd336	117,0	104,6	104,0	62,88	8,73	14,91	24,59
Gd342	76,00	102,0	104,3	117,7	381,7	294,2	594,4
Dy340	317,0	91,92	107,9	118,5	359,1	221,6	340,9
Dy353,1	109,0	97,40	108,5	102,3	112,8	96,82	117,6
Er349	122,0	107,9	109,2	91,19	419,2	192,9	137,9
Er369	84,00	108,0	109,5	97,46	8,19	52,82	54,32
Yb328	102,0	99,84	101,5	92,59	128,8	87,75	94,07
Yb369	108,0	102,1	101,6	97,24	115,1	86,86	82,89
Condição Operacional 2 – 1250 W							
Linhas	REFa-2	REFb-2	REFc-2	ACE-2	BEN-2	GBW07309-2	GBW07406-2
La333	116,0	102,6	97,60	110,7	97,32	99,05	95,93
La408	125,0	100,8	99,85	105,8	102,3	98,63	91,83
Nd406	138,0	106,4	107,1	105,5	111,8	108,2	104,0
Nd430	120,5	107,8	107,3	104,9	107,3	103,3	89,76
Eu412	107,0	108,0	116,8	102,9	107,8	103,8	102,0
Eu420	100,0	107,6	118,0	96,70	113,2	113,0	121,1
Gd336	140,0	102,6	101,5	61,85	2,28	3,90	6,43
Gd342	104,0	103,0	101,3	125,6	411,4	297,1	597,3
Dy340	156,0	94,52	107,2	118,3	334,4	206,1	329,1
Dy353,1	77,00	95,40	107,3	104,2	129,1	99,02	143,1
Er349	138,0	105,8	107,3	107,6	588,4	229,3	232,7
Er369	80,00	104,8	108,3	94,80	76,28	73,54	71,86
Yb328	105,0	100,9	99,90	95,23	116,1	81,36	88,37
Yb369	112,0	99,96	100,7	97,18	113,3	82,82	80,96
Condição Operacional 3 – 1100 W							
Linhas	REFa-3	REFb-3	REFc-3	ACE-3	BEN-3	GBW07311-3	GBW07406-3
La333	144,0	98,02	94,45	126,3	114,8	123,2	109,4
La408	134,5	99,62	97,70	112,4	111,5	106,4	96,43
Nd406	120,0	107,2	106,6	105,8	109,8	111,2	100,8
Nd430	133,0	108,0	107,2	102,8	104,3	106,7	89,62
Eu412	124,0	107,4	113,7	109,7	117,3	113,0	84,55
Eu420	114,0	108,2	115,3	128,5	134,6	141,8	126,7
Gd336	39,00	103,0	97,10	63,31	4,08	6,64	11,59
Gd342	91,00	100,3	99,60	135,2	470,5	311,2	674,1
Dy340	103,0	95,60	104,2	110,1	276,2	137,6	252,4
Dy353,1	68,00	97,00	106,5	100,4	117,2	123,1	125,8
Er349	99,00	106,4	106,2	94,69	420,4	98,91	134,6
Er369	137,0	107,6	107,9	95,31	118,6	85,35	101,4
Yb328	103,0	101,0	96,90	98,16	109,4	92,04	87,67
Yb369	110,0	100,4	96,70	101,6	122,7	90,12	82,48

Nota: Valores satisfatórios entre 90 – 110 % em escrita normal; valores em negrito destacam a faixa de 80 - 90% e 110 - 120%, considerados aceitáveis; valores em vermelho sombreado fora da faixa aceitável (80 – 120 %).

As melhores taxas de recuperação foram observadas para as soluções de referência e observa-se uma variação na taxa de recuperação em função da faixa de concentração dos analitos nestas soluções, sendo REFa – baixa concentração, REFb – concentração intermediária e REFc – alta concentração, classificadas em relação a curva analítica adotada. Soluções de referência de concentração intermediária e alta apresentaram melhores resultados, e a solução de baixa concentração por estarem mais próximas da região do limite de quantificação, demonstraram susceptibilidade a maiores variações.

Os resultados mostram que apenas a otimização das condições operacionais não foi suficiente para obtenção de resultados satisfatórios, que os problemas de interferência são críticos e devem ser investigados com maior detalhe. As recuperações para alguns analitos, principalmente Gd, Dy e Er, são insatisfatórias demonstrando possíveis interferências espectrais e não-espectrais. Observa-se que a aplicação da condição robusta ainda não é suficiente para superar os efeitos interferentes, sendo necessário, independente da condição operacional selecionada, investigar abordagens de correção da interferência presente. Sendo assim, considerando a característica da análise, onde se tem analitos de baixa abundância relativa em amostras com matrizes complexas, seria mais recomendado priorizar o sinal analítico dos analitos e não exclusivamente uma condição robusta para análise. Para se ter uma noção dos efeitos da matriz e a complexidade da matriz, considerando os dois CRMs granito (AC-E) e basalto (BE-N), que de uma forma geral, representam dois extremos de composição de rocha, sendo o granito um material com alta porcentagem de  $\text{SiO}_2$  e porcentagens consideráveis de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , e o basalto contendo altas porcentagens de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  (ver Anexo B). A composição do basalto, com altas concentrações de Fe, Ti, Ca e Mg parece comprometer significativamente os resultados de exatidão dos REEs, demonstrando a presença de interferências. Efeitos de interferência relacionados a estes elementos já foram descritos na literatura (MAZZUCOTELLI *et al.*, 1992; TODOLÍ *et al.*, 2002) e serão avaliados criteriosamente neste trabalho (Capítulo 4).

### 3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observou-se que a diminuição da potência aplicada reduz a robustez, devido às mudanças nas condições de excitação do plasma, causadas pela diminuição da temperatura. No entanto, este fato favorece a sensibilidade, com a obtenção de melhores valores de SBR. A diminuição da potência é acompanhada de uma diminuição na intensidade da radiação de fundo, que reduz mais significativamente do que as intensidades das linhas analíticas, implicando em maiores valores de SBR. Há uma variação no comportamento do sinal de fundo, com variação no desvio padrão relativo do sinal, e apesar de maiores valores de SBR terem sido determinados na condição de 1100 W, melhores limites de detecção para os REEs são determinados na condição de 1250 W. A condição robusta com potência de 1350 W apresentou os menores valores de SBR e elevados valores de LD.

Com isso, percebe-se que não é possível fazer uma otimização exclusivamente em função do valor de SBR, pois se deve considerar com cuidado a variação da radiação de fundo. Deve-se considerar ainda o tipo de equipamento utilizado quanto à fonte de radiofrequência e também a faixa do espectro em que se trabalha, pois

existem alguns relatos na literatura quanto ao comportamento do sinal de fundo em função da frequência do gerador utilizado e da faixa espectral. (CAPELLE *et al.*, 1982; NÖLTE, 2003)

Como já foi dito, a condição de melhor SBR nem sempre coincide com a condição mais robusta. No caso dos REEs observou-se a necessidade de redução da potência para obtenção de melhores valores de SBR. No entanto, quando se considera medidas de matrizes geológicas o efeito de redução da potência pode ser crítico, pois não há condição de robustez suficiente para manter as condições de excitação do plasma a um nível limite e o sinal analítico pode sofrer interferências drásticas.

Resumindo, melhores valores de SBR foram obtidos para condição operacional 3 (SBR – 1100 W) e os melhores limites de detecção foram obtidos para a condição operacional 2 (SBR – 1250 W) que apresenta maior capacidade de manter a estabilidade do plasma, favorecendo a sensibilidade e precisão do método a ser proposto, devido a melhor robustez em relação a condição 3 (1100 W). Como a condição robusta (1350 W) não é capaz de superar os efeitos interferentes que ocorrem no tipo de matriz estudado, e considerando os resultados obtidos para SBR e LD para a condição com potência de 1250 W, que se destaca em relação as demais condições consideradas, define-se essa condição (SBR – 1250 W) como condição operacional de trabalho para os estudos posteriores.

Além das considerações operacionais, podem-se citar as seguintes características e observações espectrais quanto aos REEs estudados:

- Espectros complexos, baixa sensibilidade e interferências significativas dos elementos maiores, principalmente: Al, Ca, Fe e K, e em menor extensão Ti e Mn.
- **Lantânio, Neodímio e Itérbio**
  - Bons resultados obtidos até esta etapa; boas linhas disponíveis para análise, também sujeitas à interferência, mas parecem ser contornáveis com a correção de sinal de fundo disponível no equipamento.
- **Európio, Gadolínio, Disprósio e Érbio**
  - Baixas concentrações;
  - Gadolínio é o mais crítico, nenhuma linha apresentou resultado satisfatório para os materiais de referência certificados, exceto quando se encontra em concentração mais alta como no CRM granito - AC-E;
  - Disprósio : uma linha disponível (353,170 nm), que pode apresentar interferência com Mn;
  - Európio : baixas concentrações x sensibilidade;
  - Érbio : baixa sensibilidade das linhas.

Para minimizar esses inconvenientes, um estudo de interferência mais sistemático será discutido no próximo capítulo, e considerou-se a calibração com correção de interferência interelementar como estratégia para melhorar a exatidão e precisão do procedimento.

# CAPÍTULO 4

## ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS

### Interferências dos principais concomitantes de amostras geológicas e efeitos dos ácidos sobre os sinais analíticos de REEs

---

#### 4.1. INTERFERÊNCIAS NAS ANÁLISES POR ICP OES

Uma técnica analítica ideal é totalmente seletiva e a presença de concomitantes não afeta a medida do sinal. No entanto, obviamente este é um caso raro, especialmente quando se consideram amostras complexas, onde os analitos encontram-se em concentrações bem inferiores aos demais constituintes da matriz. Inicialmente quando ICP OES foi introduzido, a técnica foi aclamada como menos susceptível às interferências. Esta suposição se origina no fato de que as interferências químicas clássicas observadas na espectrometria de absorção atômica não seriam encontradas no ICP OES por causa da temperatura elevada do plasma. (RAMSEY e COLES, 1992; BOSS e FREDEEN, 1997) Apesar disso, ainda ocorrem efeitos interferentes e em magnitudes que não podem ser ignorados. Interferências espectrais (coincidências e/ou sobreposições de linhas) e efeitos de matriz são frequentemente relatados, e muitos deles com mecanismos de atuação ainda desconhecidos. (TODOLÍ e MERMET, 1999; TODOLÍ *et al.*, 2002)

Durante a excitação da amostra, várias espécies são formadas no plasma, espécies referentes aos analitos e também espécies que podem interferir na análise. A Figura 4.1 mostra as espécies que podem se formar no plasma ao longo dos processos de excitação e emissão. Além do espectro de linhas de emissão de interesse, outro fator importante é a emissão de um espectro contínuo e estruturado, conhecido como radiação de fundo. A emissão do espectro contínuo deve-se a radiação *bremsstrahlung* (desaceleração e mudança de direção de elétrons livres devido ao efeito do campo magnético) ou processos de recombinação íon-elétron. Outra causa da radiação de fundo é a emissão de bandas moleculares de espécies como OH, originárias das soluções aquosas. O sinal de fundo se altera em função das condições operacionais (potência aplicada e vazão do gás de nebulização), tipo de solvente, faixa do espectro e fonte de radiofrequência – 27 ou 40 MHz. (GINÉ-ROSAS, 1998; MAJIDI, 2001; NÖLTE, 2003; TWYMAN, 2005)

Existem diferentes tipos de interferência em uma análise por ICP OES, basicamente pode-se classificá-las como (i) aditivas – erro causado é independente da concentração do analito e (ii) multiplicativas – erro causado é proporcional a concentração do analito. (KOLA *et al.*, 2002; KOLA e PERÄMÄKI, 2004; SKOOG *et al.*, 2004) A identificação das interferências e conhecimento da interação dos interferentes com os analitos são de extrema importância em uma análise química para que se possa garantir resultados exatos. A seleção de linhas analíticas, identificação das interferências e seleção das correções espectrais necessárias é um dos aspectos que garantirá o sucesso de uma análise por ICP OES. (JARVIS e JARVIS, 1992)

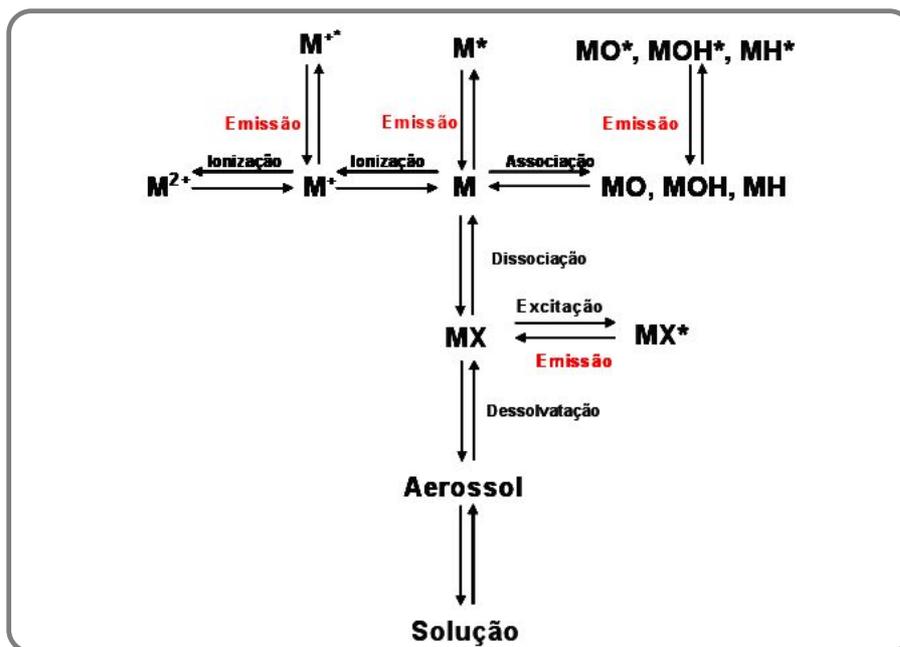


Figura 4.1– Espécies formadas nos processos de excitação e ionização que ocorrem no plasma após introdução da amostra, modificado de Li e colaboradores (1988).

A interferência aditiva deve-se às espécies que produzem sinais independentes da concentração do analito. Exemplo típico é a interferência espectral que ocorre quando há proximidade entre os comprimentos de onda das linhas do analito e do interferente ou efeitos em função do sinal de fundo, e há limitações de resolução espectral do espectrômetro. As interferências espectrais podem ser classificadas como: (a) coincidente ou sobreposição total, (b) sobreposição parcial ou ombro, (c) interferência do sinal de fundo tipo *wing*, e (d) deslocamento do sinal de fundo ou interferência do contínuo. (CARRÉ *et al.*, 1991; JARVIS e JARVIS, 1992; BOSS e FREDEEN, 1997) A coincidência de linhas significa que duas linhas apresentam o mesmo comprimento de onda e não podem ser separadas pelo sistema dispersivo. No caso da sobreposição parcial a separação depende da largura do pico e a capacidade de resolução do equipamento. A interferência tipo *wing* ocorre quando a proximidade de uma linha afeta o sinal de fundo em um dos extremos da linha de interesse (JARVIS e JARVIS, 1992; GINÉ-ROSIAS, 1998), e no deslocamento do sinal de fundo há um aumento ou diminuição da radiação de fundo que é essencialmente constante em uma dada faixa do espectro. A Figura 4.2 exemplifica dois tipos de interferência espectral para REEs (Yb e Tb), interferência por coincidência de linhas e elevação do sinal de fundo, apresentadas no trabalho de Mazzucotelli e colaboradores (1992). A Figura 4.3 exemplifica a sobreposição parcial e sobreposição tipo *wing*, ambas para linhas de Dy, com dados obtidos neste trabalho. De fato, nenhuma linha analítica é ou está totalmente livre de interferência espectral, o que se deve considerar são quais linhas apresentam interferências menos significativas. Em geral, as interferências são mais significativas quando uma linha de um constituinte majoritário da amostra afeta uma linha de algum analito em baixa concentração.

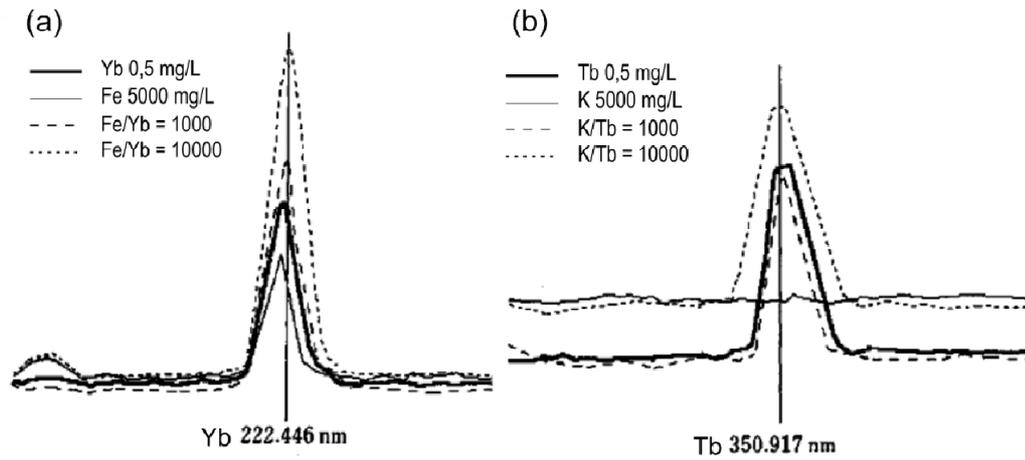


Figura 4.2 – Exemplos de interferências espectrais: (a) sobreposição total do sinal de Yb (222,446 nm) com Fe e aumento do sinal com aumento da concentração de Fe; (b) elevação do sinal de fundo para linha de Tb (350,917 nm) com aumento da concentração de K, que aumenta a densidade eletrônica do plasma (MAZZUCOTELLI *et al.*, 1992).

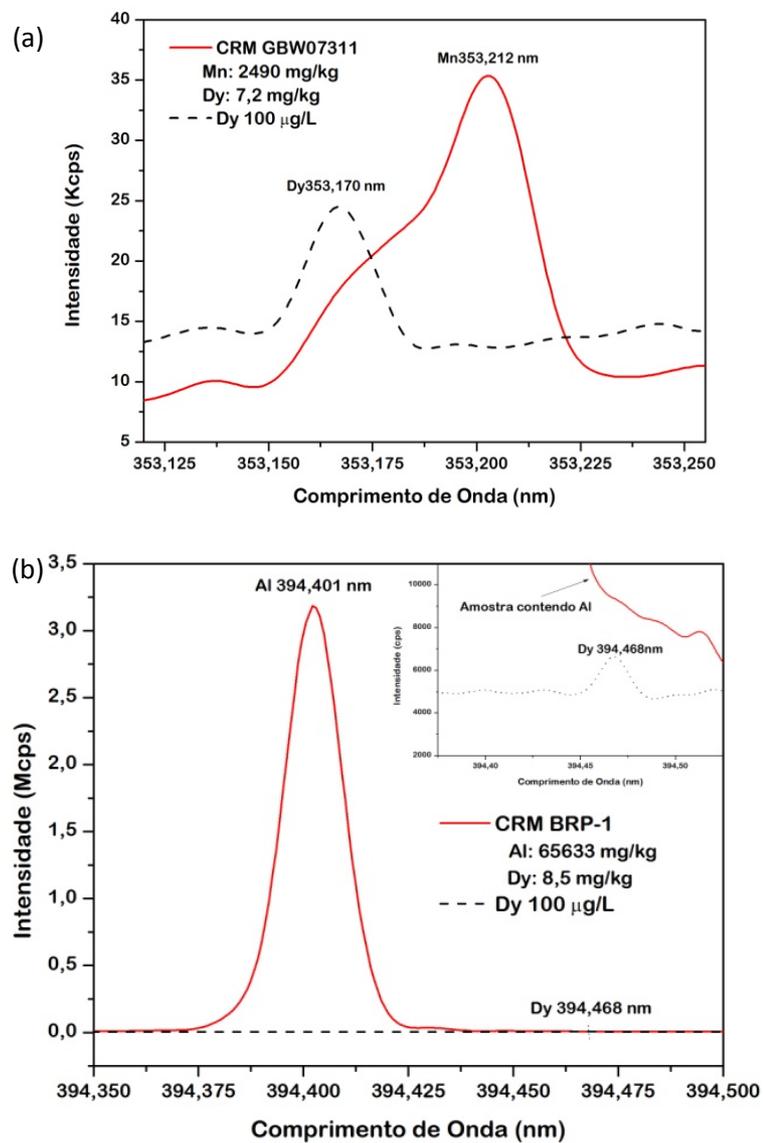
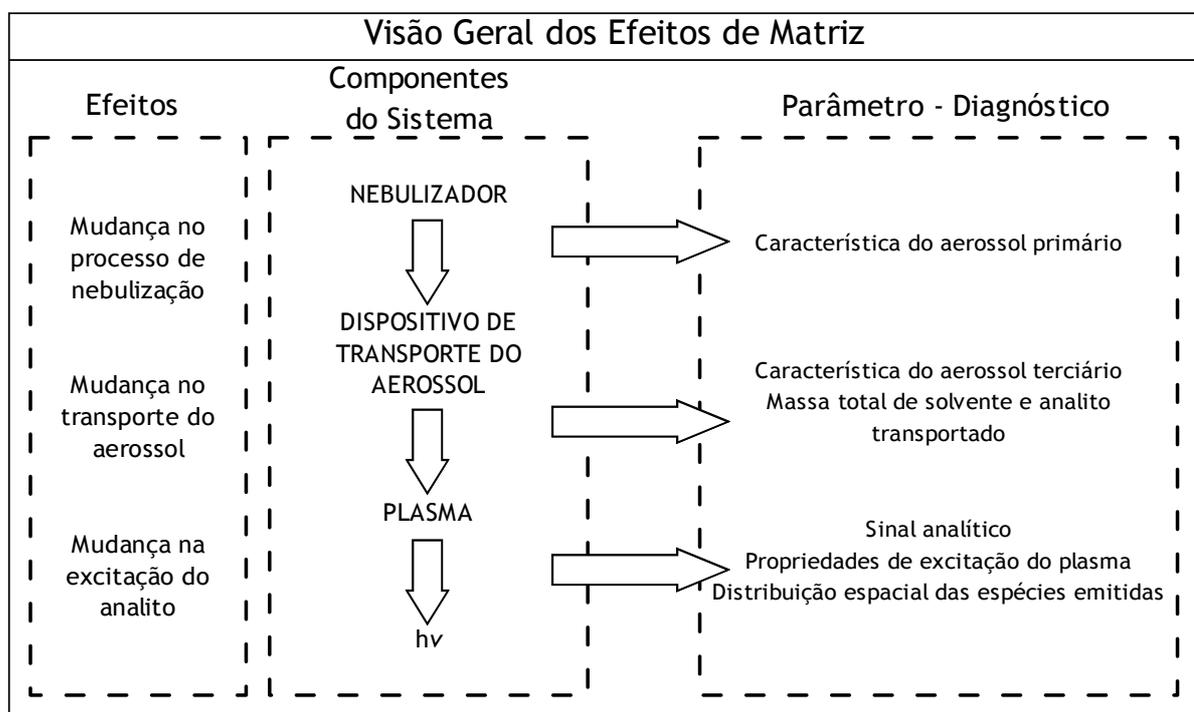


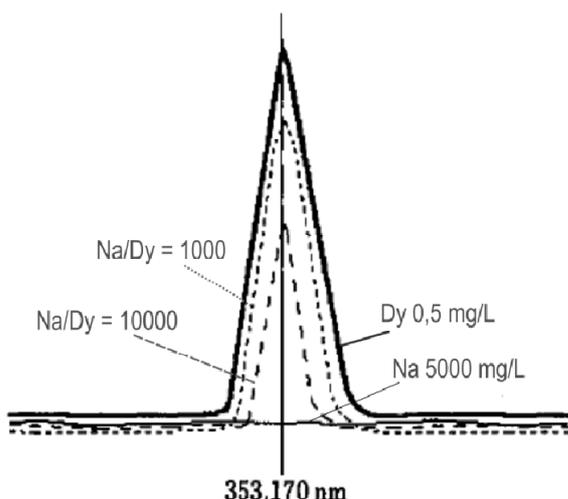
Figura 4.3 – Exemplos de interferências espectrais: (a) sobreposição parcial de linhas e (b) sobreposição tipo wing.

Interferências causadas por componentes da amostra ou reagentes são denominados efeitos de matriz, um termo geral que se refere às interferências não-espectrais. Os efeitos de matriz são exemplos típicos de interferências multiplicativas, estes efeitos afetam fortemente os resultados analíticos obtidos por ICP OES. (VANDECASTEELE e BLOCK, 1993; TODOLÍ *et al.*, 2002) A origem desses efeitos é de difícil avaliação e podem ocorrer na formação do aerossol, transporte e durante os processos de atomização, excitação e ionização (Figura 4.4). Portanto, esses efeitos dependem também da configuração do sistema de nebulização, condições operacionais, principalmente da potência aplicada e vazão do gás de nebulização. (NÖLTE, 2003; IGLÉSIAS *et al.*, 2004)

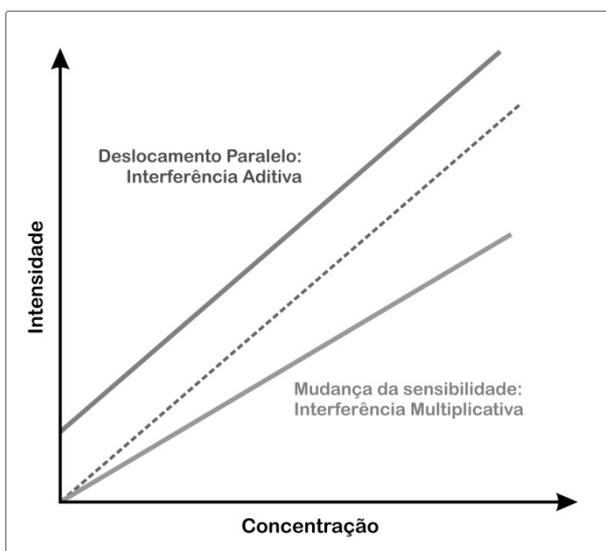


**Figura 4.4** – Visão geral dos efeitos de matriz causados por concomitantes em cada etapa do sistema de introdução de amostras e parâmetros utilizados para diagnóstico (TODOLÍ *et al.*, 2002).

Um caso particular de interferência em ICP OES que merece destaque é a interferência de ionização provocada por elementos facilmente ionizáveis – EIEs, do inglês: *easily ionized elements* – como os alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente Li, Na, K, Cs e Ca. Estes elementos apresentam baixo potencial de ionização, e cedem facilmente o elétron da última camada de valência, produzindo íons e elétrons livres. A presença desses elementos na matriz pode afetar as condições de equilíbrio do plasma e alterar a intensidade das linhas de emissão dos analitos, mas ainda não há nenhum mecanismo que explique de que forma essa interferência é produzida. (LAJUNEN, 1992; O'HANLON *et al.*, 1996; TODOLÍ *et al.*, 2002) A Figura 4.5 mostra o efeito de supressão no sinal de Dy 353,170 nm em presença de Na em diferentes proporções.



**Figura 4.5** – Perfil da linha de Dy (353,170 nm)  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  em presença de Na em diferentes proporções, mostrando a diminuição do sinal. (MAZZUCOTELLI et al., 1992).



**Figura 4.6** – Efeito da interferência aditiva e multiplicativa em função da inclinação da curva analítica (NÖLTE, 2003).

A Figura 4.6 mostra o efeito da interferência aditiva e multiplicativa em função da inclinação de uma curva analítica. Tipicamente, os dois tipos de interferência podem ser identificados a partir de alteração na inclinação da curva analítica (NÖLTE, 2003). A interferência espectral causa um deslocamento no sinal do analito em função de espécies interferentes na amostra, com efeito proporcional ao interferente. Já a interferência não-espectral o efeito é proporcional a concentração do analito, com alteração na sensibilidade da análise.

O estudo destas interferências vem sendo continuamente realizado para uma série de elementos e matrizes (DANZAKI *et al.*, 1998; GROTTI *et al.*, 2000; GARCIA *et al.*, 2001; ZACHARIADIS *et al.*, 2003; CHAN e HIEFTJE, 2006, 2008). As amostras ambientais e geológicas apresentam uma matriz bastante variada e complexa, tanto do ponto de vista químico quanto físico. As determinações espectroanalíticas de REEs em amostras geológicas podem ser definidas por vários aspectos conflitantes como: baixa concentração de analito sendo que em muitas amostras as concentrações estão próximas aos limites de detecção instrumental, alta concentração de concomitantes da matriz (Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K) e outros elementos menores e traços, o que pode resultar em alto nível de interferência não-espectral e/ou espectral.

## 4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo de interferências visando à determinação de REEs em materiais geológicos baseou-se em três ensaios: (1) estudo de interferência interelementar (Analito vs. Interferente); (2) efeito da matriz – baseado em solução sintética multielementar dos concomitantes; e (3) efeito dos ácidos – HCl e HNO<sub>3</sub>. Para isso, foram considerados três grupos de soluções teste, preparadas com diferentes proporções entre analito e interferente, destacando-se que a concentração dos analitos é a mesma em todo o estudo (REEs 1 mg L<sup>-1</sup>) e Mg (5 mg L<sup>-1</sup>) foi adicionado nas soluções do Grupo (1) e (3) como elemento-teste, para avaliação da razão linha iônica – linha atômica (Mg II / Mg I). As soluções foram preparadas no dia da medida a partir de diluições apropriadas das soluções estoque do padrão, com água purificada em sistema Millipore/MilliQ (Bedford, EUA) e acidificadas com HNO<sub>3</sub> 5 % (v v<sup>-1</sup>) – exceto no ensaio de efeito dos ácidos (Grupo 3). A Figura 4.7 apresenta o esquema de trabalho desta etapa e os conjuntos de soluções aplicados.

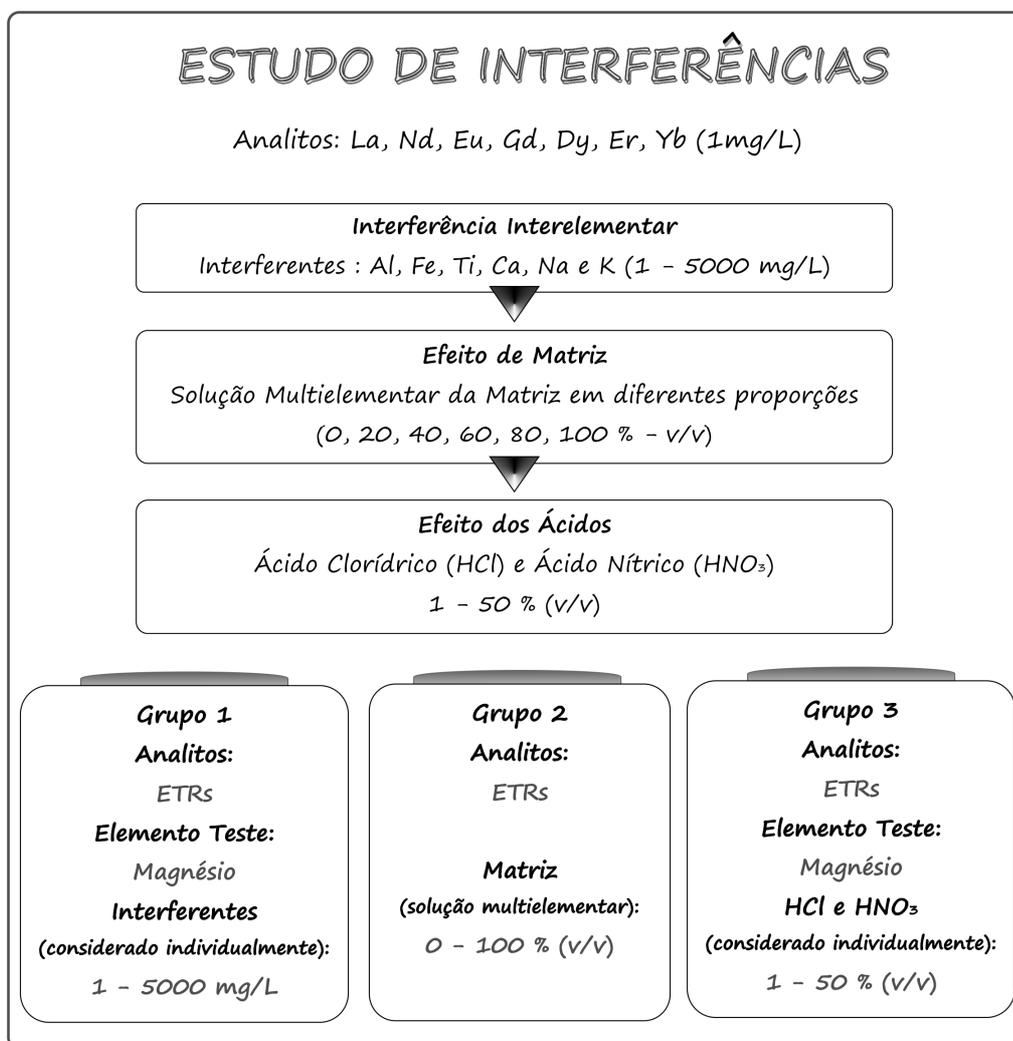


Figura 4.7 – Esquema de trabalho adotado no estudo de interferência.

Diferentes parâmetros são propostos para avaliação dos efeitos de interferentes: efeito interferente total, intensidade do sinal analítico com e sem matriz, taxa de recuperação ou erro associado à concentração de analito adicionado na amostra. (GROTTI *et al.*, 2000) O efeito da interferência de cada concomitante foi avaliado a partir do valor da intensidade relativa ( $I_m/I_{ref}$ ), definida como:  $I_m$  o sinal do analito em presença do concomitante e  $I_{ref}$  sinal do analito em solução de referência (i.e. sem presença do concomitante). Várias medidas precisam ser realizadas para obtenção do valor da intensidade relativa. Antes do início da avaliação de cada elemento concomitante foi feita a medida da solução de referência, a medida desta solução é feita ao longo das leituras para que se considerem as pequenas flutuações do plasma. Na sequência foram feitas as leituras das soluções da matriz (concomitantes + analitos).

As linhas analíticas e elementos concomitantes considerados estão baseados em uma avaliação preliminar executada no estudo de otimização das condições operacionais e também em dados da literatura. Foi feita a correção de sinal de fundo em todas as linhas analíticas a partir dos recursos de correção disponíveis no programa de controle do espectrômetro. Todas as medidas de intensidade de emissão foram executadas em triplicata e os desvios padrão relativo estavam comumente abaixo de 2 %. As condições operacionais do ICP OES adotadas para realização dos experimentos estão descritas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Parâmetros operacionais do ICP OES para realização dos experimentos do estudo de interferências.

<b>SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS</b>	
Câmara de nebulização	Duplo passo – tipo Scott
Nebulizador	Fluxo cruzado
<b>PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS</b>	
Potência aplicada	1250 W
Vazão do gás do plasma	12,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,90 L min <sup>-1</sup>
Vazão de bombeamento da amostra	2 mL min <sup>-1</sup>
Altura de observação	Horizontal = 0 mm ; Vertical = – 0,5 mm
Tempo de integração do sinal	21,5 s

#### **4.2.1. Interferência Interelementar**

O estudo de interferência interelementar considera os analitos em presença de cada um dos principais elementos concomitantes de materiais geológicos, sendo eles: Al, Fe, Ti, Na, K e Ca. Cada um deles avaliado individualmente em relação aos analitos, variando de 0 a 5000 mg L<sup>-1</sup> (Figura 4.8 – esquema de preparo das soluções), considerando assim diferentes razões interferente:analito (I:A).

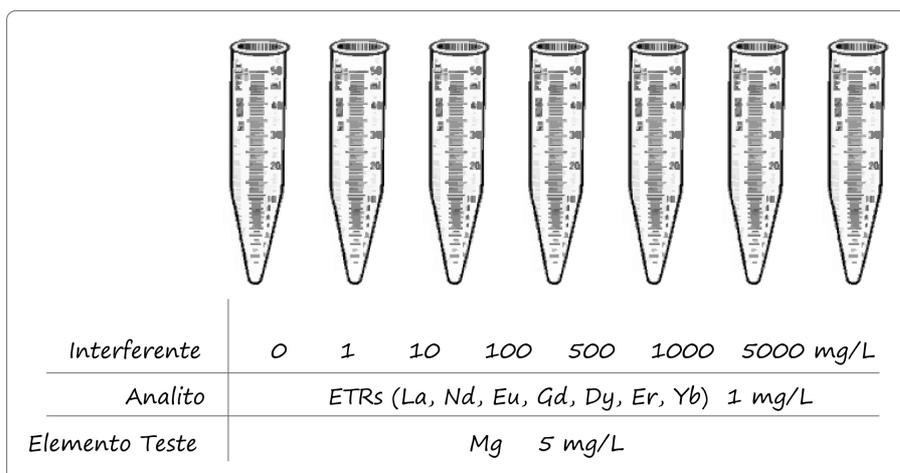


Figura 4.8 – Estudo de interferência interelementar, considerando como interferentes: Al, Fe, Ti, Ca, Na e K.

#### 4.2.2. Efeito da Matriz

Uma solução sintética da matriz contendo Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K, simulando um digerido de amostra geológica foi utilizado no estudo do efeito da matriz. A Tabela 4.2 mostra a composição da solução sintética multielementar, preparada com base na faixa usual dos constituintes em amostras de rochas e concentrações usualmente encontradas em amostras geológicas analisadas no Laboratório de Geoquímica em análises de rotina. Aliquotas dessa solução foram adicionadas em diferentes proporções aos analitos e diluídas com água destilada-desionizada, obtendo soluções nas seguintes concentrações de matriz: 0 % (solução de referência dos analitos, somente REEs), 20, 40, 60, 80 e 100 % ( $v v^{-1}$ ). A Figura 4.9 mostra o esquema do preparo das soluções do estudo do efeito da matriz em diferentes proporções.

Tabela 4.2 – Composição da solução multielementar da matriz (SSM).

Concomitante	Concentração $mg L^{-1}$	Faixa usual da concentração em amostras de rocha $mg kg^{-1}$
Al	800	5000 – 77000
Fe	600	27000 – 99000
Ti	80	300 – 9000
Mn	25	600 – 2000
Mg	400	6000 – 259000
Ca	400	7000 – 67000
Na	200	6000 – 30000
K	200	300 – 33000

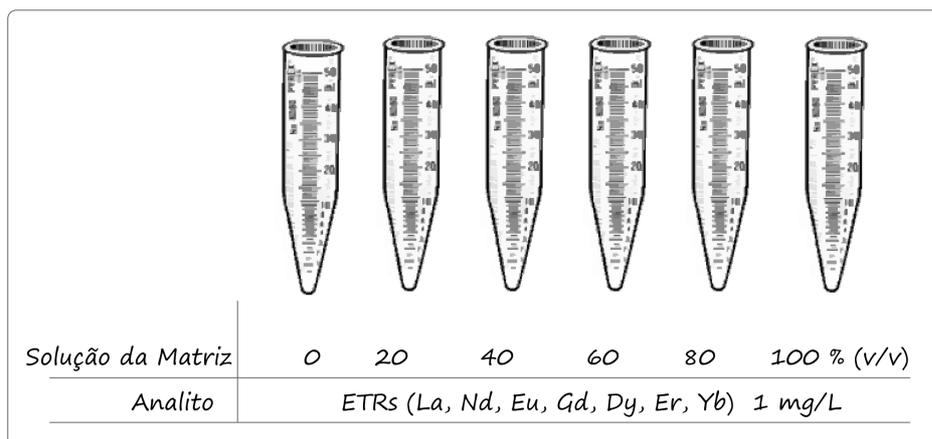


Figura 4.9 – Estudo do efeito da matriz (Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K) em diferentes proporções.

#### 4.2.3. Efeitos dos Ácidos

O efeito da presença de ácido (ácido clorídrico - HCl e ácido nítrico - HNO<sub>3</sub>) foi avaliado em soluções contendo de 0, 1, 2, 5, 10 e 50 % (v v<sup>-1</sup>) de cada um dos ácidos, em soluções independentes. A Figura 4.10 mostra o esquema do preparo das soluções adotado no estudo do efeito dos ácidos.

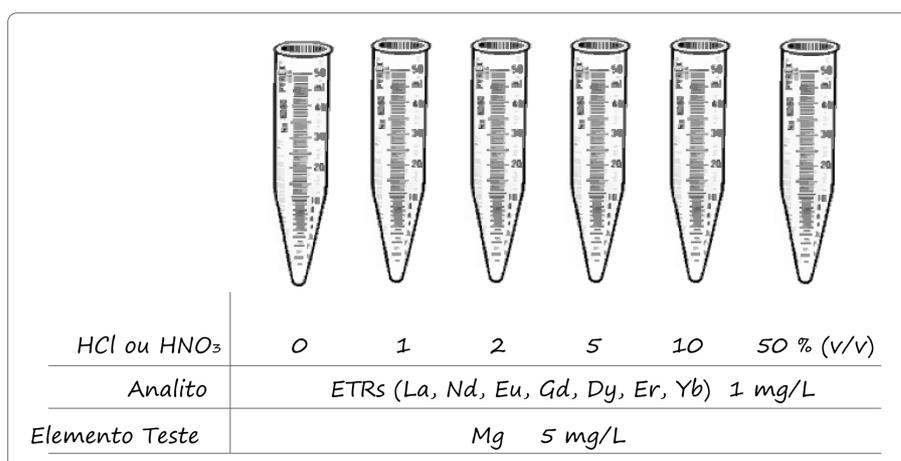


Figura 4.10 – Estudo de efeito dos ácidos HCl e HNO<sub>3</sub>, variando a concentração do ácido de 0 a 50 % (v v<sup>-1</sup>).

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1. Interferência Interelementar

Seis elementos foram selecionados para avaliar seus efeitos sobre os sinais de emissão de REEs: Al, Fe, Ti, Ca, Na e K. Eles fazem parte dos principais constituintes de amostras geológicas e foram escolhidos com base na avaliação preliminar dos efeitos interferentes (Anexo F) e informações da literatura que identificam estes elementos como os interferentes mais críticos (THOMPSON e RAMSEY, 1985; JARVIS e JARVIS, 1992; MAZZUCOTELLI *et al.*, 1992; VELITCHKOVA *et al.*, 2004). A Tabela 4.3 apresenta algumas propriedades dos elementos interferentes considerados.

**Tabela 4.3** – Propriedades dos elementos concomitantes estudados: potencial de ionização (IP), faixa de energia de excitação das linhas persistentes, energia de ligação do óxido ( $E_{o-x}$ ) e massa atômica.

Concomitante	IP-1 eV	IP-2 eV	Energia de excitação <sup>β</sup> eV	$E_{o-x}$ eV	Massa Atômica
<b>Al</b>	5,99	18,83	3,14 – 5,48	5,20	26,98
<b>Fe</b>	7,90	16,19	3,21 – 5,03	4,22	55,85
<b>Ti</b>	6,82	13,58 <sup>α</sup>	2,43 – 3,73 (Ti I) 3,66 – 4,31 (Ti II)	6,91	47,90
<b>Ca</b>	6,11	11,87 <sup>α</sup>	1,89 – 4,74 (Ca I) 3,12 – 6,47 (Ca II)	3,97	40,08
<b>Na</b>	5,14	47,29	2,10 – 4,34	2,80	22,90
<b>K</b>	4,34	31,63	1,61 – 3,06	2,81	30,10

NOTA: <sup>α</sup> Elemento com 2° IP < 1° IP do Ar (15.76 eV)

<sup>β</sup> Faixa de energia obtida no NIST Atomic Spectra Database (RALCHENKO *et al.*, 2011)

Considerando as condições operacionais adotadas (Tabela 4.1), o comportamento geral do sinal de emissão dos REEs mostrou que a presença dos interferentes estudados diminuiu a intensidade de emissão dos analitos com algumas exceções onde ocorre um aumento do sinal devido às interferências espectrais causadas pela proximidade de linhas ou mesmo sobreposição parcial. A Figura 4.11 mostra o efeito geral dos concomitantes no sinal de emissão de algumas linhas dos REEs, representativa do comportamento observado para a maioria das linhas. De uma forma geral, em concentrações mais elevadas, com razão interferente : analito (I:A) de 5000, todos os concomitantes causaram uma redução significativa no sinal, de pelo menos 10 %. A Figura 4.11 também identifica as faixas de concentração dos interferentes comumente encontradas em amostras geológicas, considerando um fator de diluição (massa : volume) de 100 vezes para o preparo da amostra. A Figura 4.12 mostra alguns comportamentos diferenciados do efeito interferente para algumas linhas de REEs, principalmente em função de interferência espectral com proximidade das linhas ou interferência em função do sinal de fundo. A Tabela 4.4 mostra as principais interferências espectrais identificadas para as linhas analíticas de REEs em relação aos concomitantes estudados. Os experimentos de cada concomitante foram acompanhados pela medida da razão Mg II / Mg I (Figura 4.13).

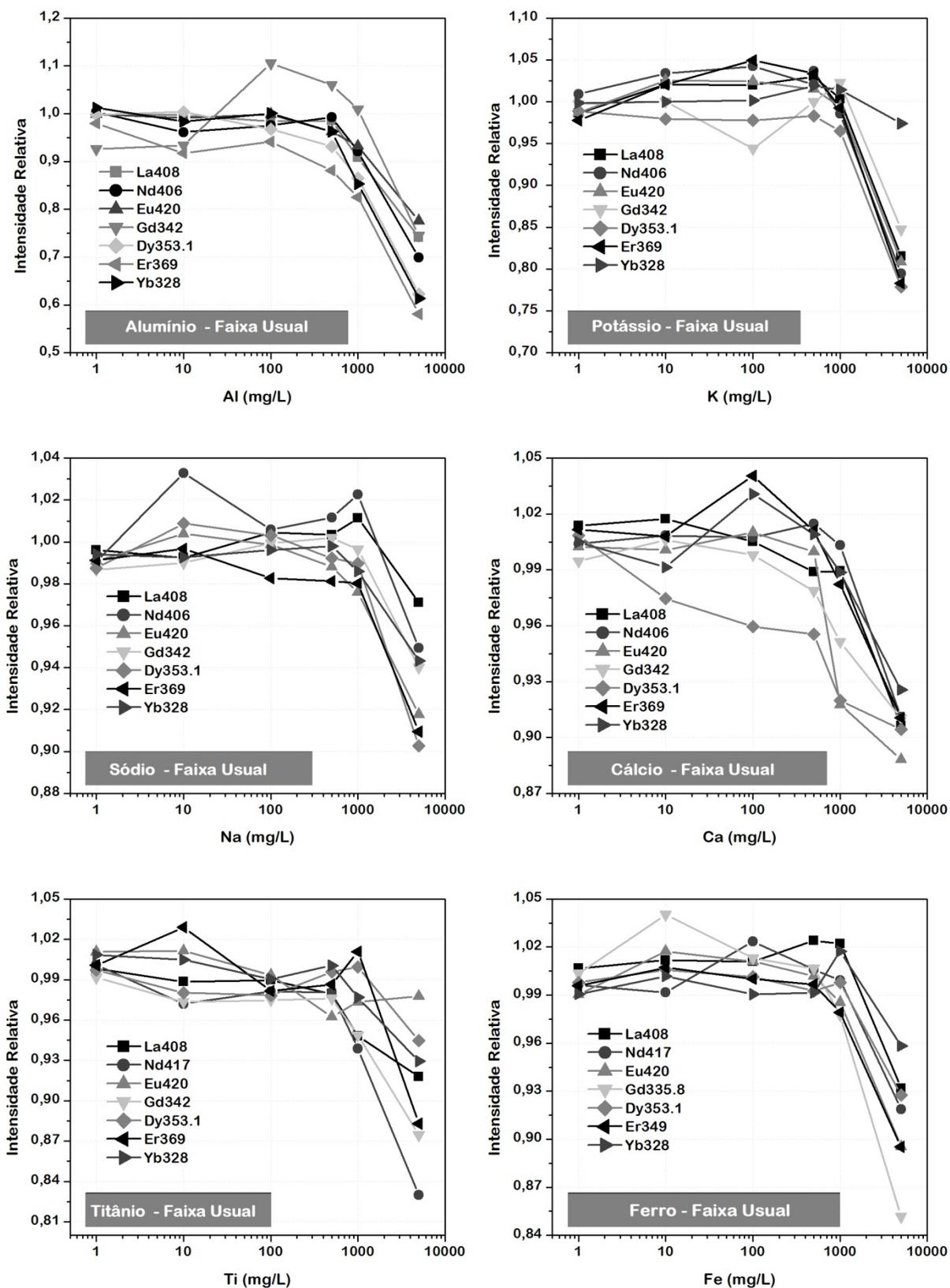


Figura 4.11 – Intensidade relativa dos REEs em função da concentração dos interferentes estudados, mostrando o comportamento geral para a grande maioria das linhas avaliadas.

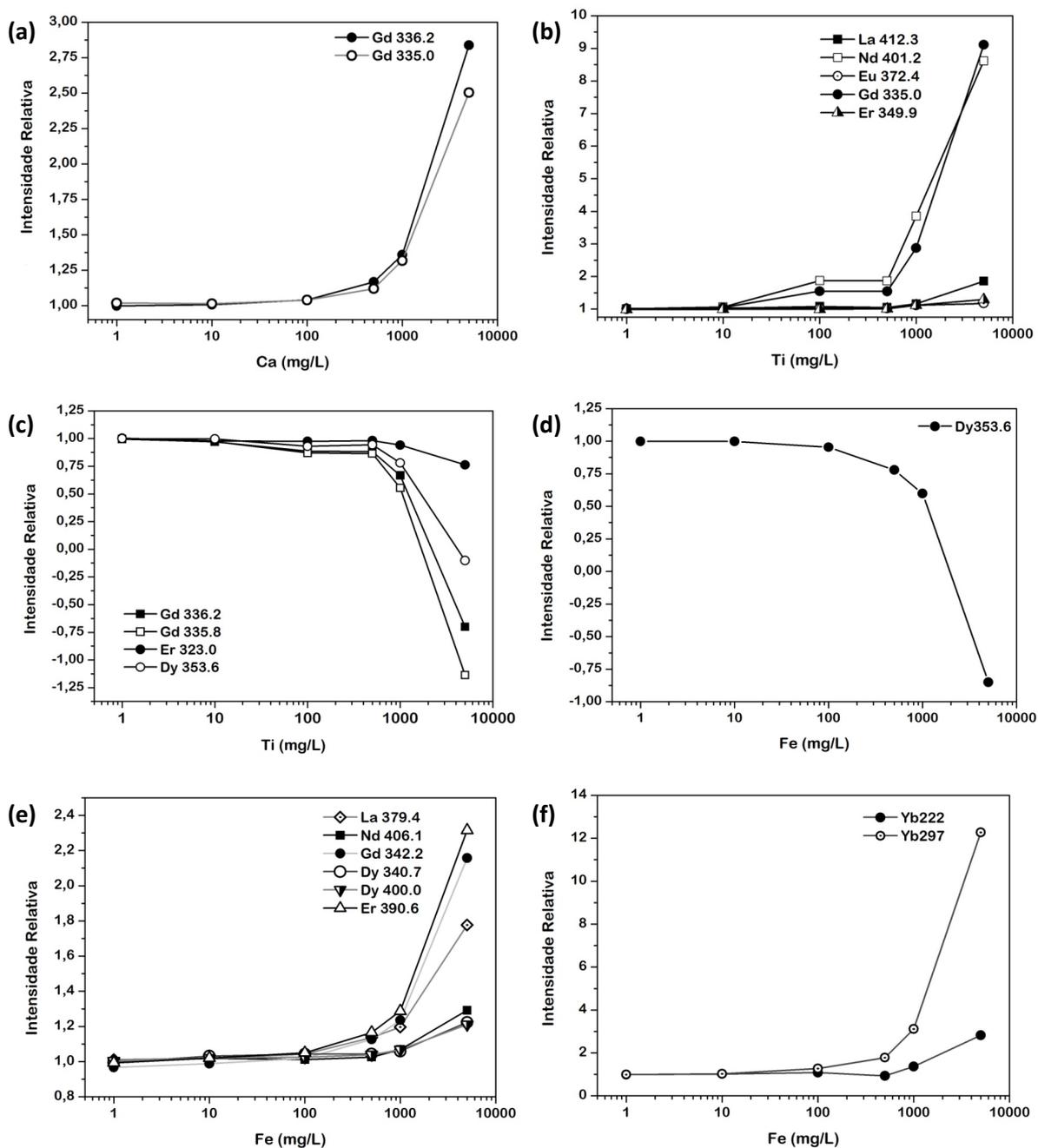


Figura 4.12 – Intensidade relativa dos REEs em função da concentração dos interferentes estudados, mostrando os casos mais críticos de interferência observados.

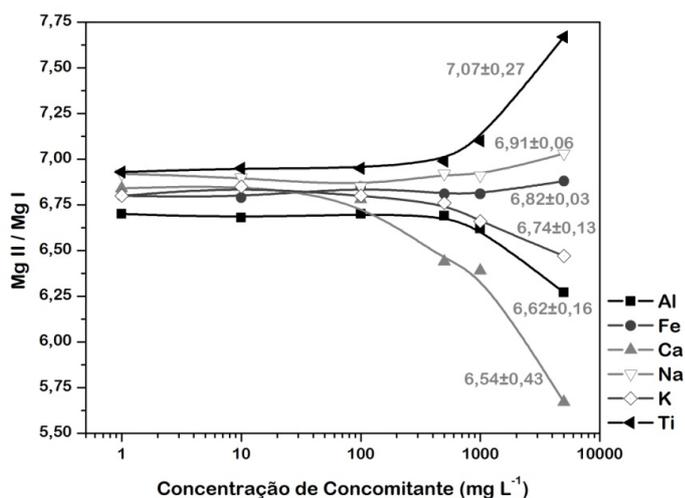


Figura 4.13 – Variação da razão Mg II / Mg I em função do aumento da concentração de concomitante, mostrando a média  $\pm$  desvio padrão do valor de Mg II / Mg I para cada conjunto de dados.

Tabela 4.4 – Interferências espectrais.

Concomitante	Interferência	Tipo de Interferência
<b>Alumínio</b>	Al 394,401 x Dy II 394,468	Wing
<b>Cálcio</b>	Ca I 335,021 x Gd II 335,047	
	Ca I 336,192 x Gd II 336,223	
<b>Titânio</b>	Ti I 372,457 x Eu II 372,494	
	Ti II 350,034 x Er II 349,910	Sinal de fundo
	Ti II 334,941 x Gd II 335,047	
	Ti II 336,123 x Gd II 336,223	Wing
	Ti II 401,239 x Nd II 401,225	
	Ti I 430,592 x Nd II 430,358	Sinal de fundo
	Ti I 274,906 x Yb II 275,048	
	Ti II 289,107 x Yb II 289,138	
	Ti I 297,038 x Yb II 297,056	
	Ti I 412,217 + Ti I 412,357 x La II 412,323	
<b>Ferro</b>	Fe I 340,746 x Dy II 340,780	
	Fe I 400,524 x Dy II 400,584	Sinal de fundo
	Fe I 393,030 x Eu II 393,048	
	Fe I 390,648 x Er II 390,631	Coincidência
	Fe I 333,766 x La II 333,749 +	
	Fe I 379,500 x La II 379,478	Coincidência
	Fe I 419,621 x La II 419,655 +	
	Fe I 406,360 x Nd II 406,109	Wing
	Fe I 336,227 x Gd II 336,195	
	Fe I 342,266 x Gd II 342,247	
	Fe II 222,038 x Yb II 222,468	
	Fe I 297,010 x Yb II 297,056	Coincidência

Nota: + Linhas de Fe de baixa sensibilidade.

As linhas de REEs estudadas demonstraram um perfil de comportamento semelhante sob efeito da presença de Al em solução, que causou uma diminuição no sinal de emissão dos REEs em função do aumento de sua concentração. A interferência é mais crítica quando Al encontra-se a  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  e a variação do sinal encontra-se entre 25 – 40 %. A linha de Dy 394,468 nm apresenta uma interferência espectral devido à proximidade da linha de Al 394,401 nm. Apesar da distância de 67 pm entre elas, a linha de Al é bastante sensível causando uma perturbação na linha de Dy devido à elevação do sinal de fundo, com interferência de sinal de fundo tipo *wing* (ver Figura 4.3 – à esquerda), é a única linha que apresenta alteração positiva do sinal de emissão, com aumento de 10 % no sinal de emissão em presença de Al  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ . As linhas mais afetadas pelo Al são Gd, Dy, Er e Yb, que apresentaram interferência superior a 10 % já com  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Al chegando a aproximadamente 40 % a  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  de Al. Até  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Al a intensidade relativa dos analitos é bastante estável com variação de cerca de 5 % e alcançando 10 % quando Al estava a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Sódio e potássio apresentaram interferências mais brandas, também com um comportamento semelhante entre as linhas de REEs estudadas. Houve diminuição da intensidade relativa dos REEs com aumento da concentração de Na e K. O efeito do potássio é mais expressivo que do sódio, sendo que K  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  causou variação do sinal de 10 – 20 %, já soluções contendo  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  de Na, a variação na intensidade relativa dos REEs não excedeu 10 %. Até  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Na, a variação na intensidade relativa dos REEs não ultrapassou 4 %.

A presença de cálcio em solução pode alterar as condições de excitação do plasma e este efeito é relatado em vários trabalhos na literatura (THOMPSON e RAMSEY, 1985; BRENNER *et al.*, 1998; CHAN e HIEFTJE, 2006). Observou-se uma diminuição na razão Mg II / Mg I de 6,84 para 5,67 em presença de Ca (Figura 4.13). Um dos motivos pode estar relacionado ao segundo potencial de ionização do Ca que é relativamente baixo (11,87 eV), inferior ao primeiro potencial de ionização do Ar (15,76 eV). Cálcio em solução causou uma diminuição no sinal de emissão dos REEs de 8 a 14 % com Ca  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ , exceto para Gd 335,047 nm e Gd 336,223 nm (Figura 4.12a), que apresentaram um aumento significativo do sinal devido a proximidade com as linhas de Ca 335,021 nm e 336,192 nm.

Titânio mostrou algumas interferências espectrais que podem ser severas quando presente em concentração acima de 100 -  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , causando elevação considerável do sinal (Figura 4.12b). Algumas linhas de Ti (atômicas e iônicas) apesar da proximidade com algumas linhas de REE, não são muito sensíveis, o que pode explicar efeitos de interferência mais críticos somente em soluções com Ti  $1000$  e  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a maioria das linhas a supressão do sinal de REEs em solução com Ti  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  variou de 8 a 24 %. Até  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ti, os sinais dos REEs permanece praticamente estáveis, com variação de no máximo 5 %. Em casos críticos houve uma diminuição significativa a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ti, como 45 % de redução no sinal de emissão de Gd 335,862 nm e 28 % para Dy 353,612 nm (Figura 4.12c). Titânio assim como Ca apresenta o segundo potencial de ionização (13,56 eV) mais baixo que o primeiro potencial de ionização do Ar. Este fato pode explicar

mudanças nas condições de excitação, onde se observou variação da razão Mg II / Mg I de 6,93 para 7,67 (Figura 4.13).

Matrizes contendo Fe apresentaram interferências positivas e negativas (Figura 4.12d,e,f). Nenhuma mudança foi observada nas condições de excitação do plasma, com base na razão Mg II / Mg I que permaneceu estável (média  $6,82 \pm 0,03$ ). Neste caso, as mudanças na intensidade relativa de emissão dos REE podem estar relacionadas aos efeitos de transporte, interferência espectral e variação do sinal de fundo. Ferro apresenta um espectro rico em linhas de emissão e, além disso, muitas delas apresentam boa sensibilidade, logo isto pode causar sérios problemas de interferência, podendo aumentar ou diminuir o sinal de emissão dos analitos. Se os efeitos de transporte são predominantes pode ocorrer supressão do sinal do analito. A intensidade relativa dos REEs diminuiu entre 5 – 27 % em presença de Fe  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ , e para Dy  $353,602 \text{ nm}$  o sinal diminuiu cerca de 40 % em solução contendo Fe  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Várias linhas sofrem interferência espectral com linhas de Fe (Tabela 4.4) e ocorreram aumentos significativos do sinal em presença de Fe  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 4.12e), podendo citar: Er  $390 \text{ nm}$  (130 %), Gd  $342 \text{ nm}$  (120 %), La  $379 \text{ nm}$  (75 %), Nd  $406 \text{ nm}$  (30 %), Dy  $340 \text{ nm}$  e Dy  $400 \text{ nm}$  (20 %).

A partir desses dados pode-se inferir que a magnitude e sentido (aumento ou supressão) dos efeitos dos interferentes são dependentes da matriz e das linhas analíticas selecionadas. A interferência pode ocorrer em diferentes etapas da análise por ICP OES, desde o sistema de introdução de amostras até a emissão do sinal durante os processos que ocorrem no plasma. (OLESIK e WILLIAMSEN, 1989) Mudanças na excitação dos analitos ocorrem por causa (i) do estado no qual o analito é introduzido no plasma; (ii) características térmicas do plasma; e (iii) eficiência de excitação do analito assim como a distribuição espacial das espécies. (TODOLÍ et al., 2002) Os pares de linhas iônica-atômica com potenciais de excitação próximos podem ser usados na avaliação de mudanças das condições de excitação do plasma, a razão mais popular aplicada é Mg II / Mg I, sugerida por Mermet (1991). Alguns autores têm demonstrado que assumindo o sistema sob condições de equilíbrio local termodinâmico (LTE, do inglês *Local Thermal Equilibrium*), a razão da intensidade linha iônica – linha atômica é uma função da temperatura do plasma e da densidade eletrônica –  $n_e$ . (YOSHIMURA et al., 1990; DENNAUD et al., 2001; CHAN e HIEFTJE, 2006, 2008) Com relação à razão Mg II / Mg I, é possível observar 4 comportamentos diferentes em relação a magnitude e sentido da variação desta razão em função do aumento da concentração do concomitante (Figura 4.13):

(Ca) Diminuição da razão Mg II / Mg I;

(Al e K) Diminuição pouco expressiva da razão Mg II / Mg I;

(Ti) Aumento da razão Mg II / Mg I;

(Fe e Na) Aumento pouco expressivo da razão Mg II / Mg I.

A diminuição da razão linha iônica-atômica indica que a emissão de linhas atômicas está aumentando ou diminuição do sinal de emissão de ambas as linhas atômica e iônica. Um aumento na densidade eletrônica pode deslocar o equilíbrio no sentido oposto o que aumentaria a população de espécies atômicas. O aumento da

razão linha iônica-atômica pode causar um deslocamento inverso no equilíbrio devido a diminuição da densidade eletrônica. Yoshimura e colaboradores (1990) citaram que a diminuição na razão linha iônica-atômica pode estar relacionada com uma queda na temperatura de ionização. Thompson e Ramsey (1985) colocaram como hipótese que as matrizes causam um resfriamento do plasma, levando a uma diminuição na população de espécies excitadas e então, menores intensidades de emissão. Cálcio e Ti são os elementos que mais afetam as condições de excitação do plasma, mas em sentidos opostos em termos de efeito, e são os dois elementos com segundo potencial de ionização inferior ao do Ar.

Para explicar as interferências, além das variações nas condições do plasma, deve-se considerar mudanças na formação do aerossol e transporte como possíveis fontes de interferências. O processo de nebulização é uma das etapas mais críticas em uma análise por ICP OES. Este processo deve ser capaz de converter todo o líquido da amostra em aerossol, assim o plasma pode, de forma reprodutiva, dissolver, vaporizar, atomizar, ionizar e excitar as espécies dos analitos. Densidade, viscosidade, tensão superficial e volatilidade são variáveis físicas que podem influenciar a taxa de transporte da amostra, formação e transporte do aerossol. A presença de altas concentrações dos concomitantes pode afetar essas características e, conseqüentemente, a taxa de transporte do analito. Neste caso, a supressão do sinal é proporcional ao aumento da concentração do elemento concomitante. A supressão observada nos resultados obtidos não excede 10 % até a proporção (I:A) de 1000, exceto para algumas linhas de Dy e Gd descritas previamente, que são linhas também sujeitas a interferência espectral. Em soluções com concomitantes a  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  pode-se observar supressão de 20 % até superiores a 100 % de variação. Uma solução com concomitante a  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  pode apresentar variações nas características físicas em função da grande quantidade de constituintes. O aumento da viscosidade da solução, por exemplo, diminui a taxa de transporte da solução do analito para o nebulizador e, conseqüentemente, a quantidade de amostra no plasma.

Para finalizar, é importante relacionar as propriedades físico-químicas dos concomitantes com os efeitos de interferência. Observou-se que os principais interferentes foram Al, Fe e Ti, tanto em função de efeitos espectrais como não-espectrais. Pode-se destacar duas propriedades significativas dos interferentes para justificar os efeitos observados: massa atômica e energia do óxido (Figura 4.14). Ferro é o elemento que apresenta um dos espectros mais ricos em linhas analíticas e, juntamente com o Ti, é o elemento com maior massa atômica, entre os elementos estudados; Al não se destaca pela massa atômica, mas é um elemento refratário assim como Ti, e a energia do óxido está relacionada a esta característica. Estes fatores poderiam induzir os efeitos interferentes mais expressivos desses elementos.

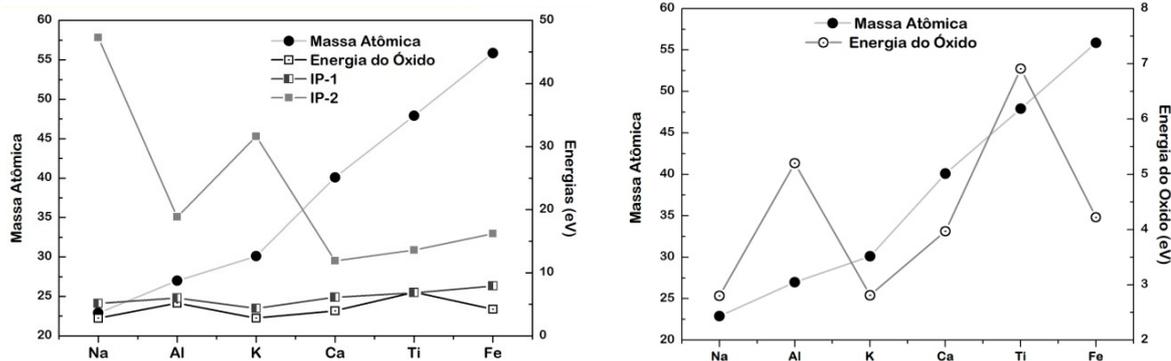


Figura 4.14 – Propriedades físico-químicas dos elementos concomitantes estudados (Al, Fe, Ti, Ca, Na e K).

A avaliação dos interferentes de forma isolada é importante para se tentar entender os tipos de interferências que ocorrem e para se relacionar esses efeitos com as condições em que são realizadas as medidas analíticas. Entretanto, para se ter a dimensão do impacto destas interferências na quantificação dos REEs em matrizes geológicas é imprescindível o estudo do efeito da matriz, onde todos os concomitantes são avaliados conjuntamente e os efeitos individuais de interferência podem se anular ou se somar, modificando os resultados obtidos. Assim, serão apresentados a seguir os estudos relacionados ao efeito da matriz.

#### 4.3.2. Efeito da Matriz

A simulação de matriz foi testada em diferentes proporções em relação aos analitos (20, 40, 60, 80, 100 %; v/v), considerando os principais constituintes em amostras geológicas, exceto o Si devido à dificuldade de mantê-lo em solução em meio ácido. Além disso, durante um procedimento de digestão total onde se utiliza HF em frasco aberto, grande parte do Si se perde por volatilização na forma de SiF<sub>4</sub>. (POTTS, 1987; VIEIRA *et al.*, 2005) A Tabela 4.2 apresentada inicialmente, mostra a concentração dos concomitantes na solução multielementar de simulação da matriz, contendo Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K. A Figura 4.16 mostra o efeito da solução de simulação da matriz no sinal de emissão dos analitos.

De forma geral, observou-se uma supressão do sinal dos REEs proporcional a quantidade de matriz em solução. Vale ressaltar que neste estudo, apesar de todos os concomitantes estarem juntos na solução, as concentrações são menores do que aquelas que causaram efeitos severos de interferência no estudo de interferentes feito de forma individual. Considerando uma solução multielementar, a diferença entre as linhas do mesmo elemento é mais perceptível como mostra a Figura 4.15(b-h). Para a maioria das linhas a supressão do sinal analítico dos REEs ficou em torno de 10 %. Gd 335,8 nm sofreu uma supressão de cerca de 25 %, que pode ser devido à interferência de Ti que, mesmo em baixas concentrações pode causar a supressão desta linha. Er 323 nm e Yb 275 nm também tiveram seus sinais de emissão suprimidos em cerca de 25 %, associados a interferência espectral de Ti. Baseando-se nos dados obtidos na avaliação de interferência interelementar, o comportamento geral de supressão do sinal observado neste estudo pode ser atribuído aos efeitos já discutidos anteriormente, como interferências espectrais e não-espectrais, alterações nas condições de excitação e efeitos físicos de transporte.

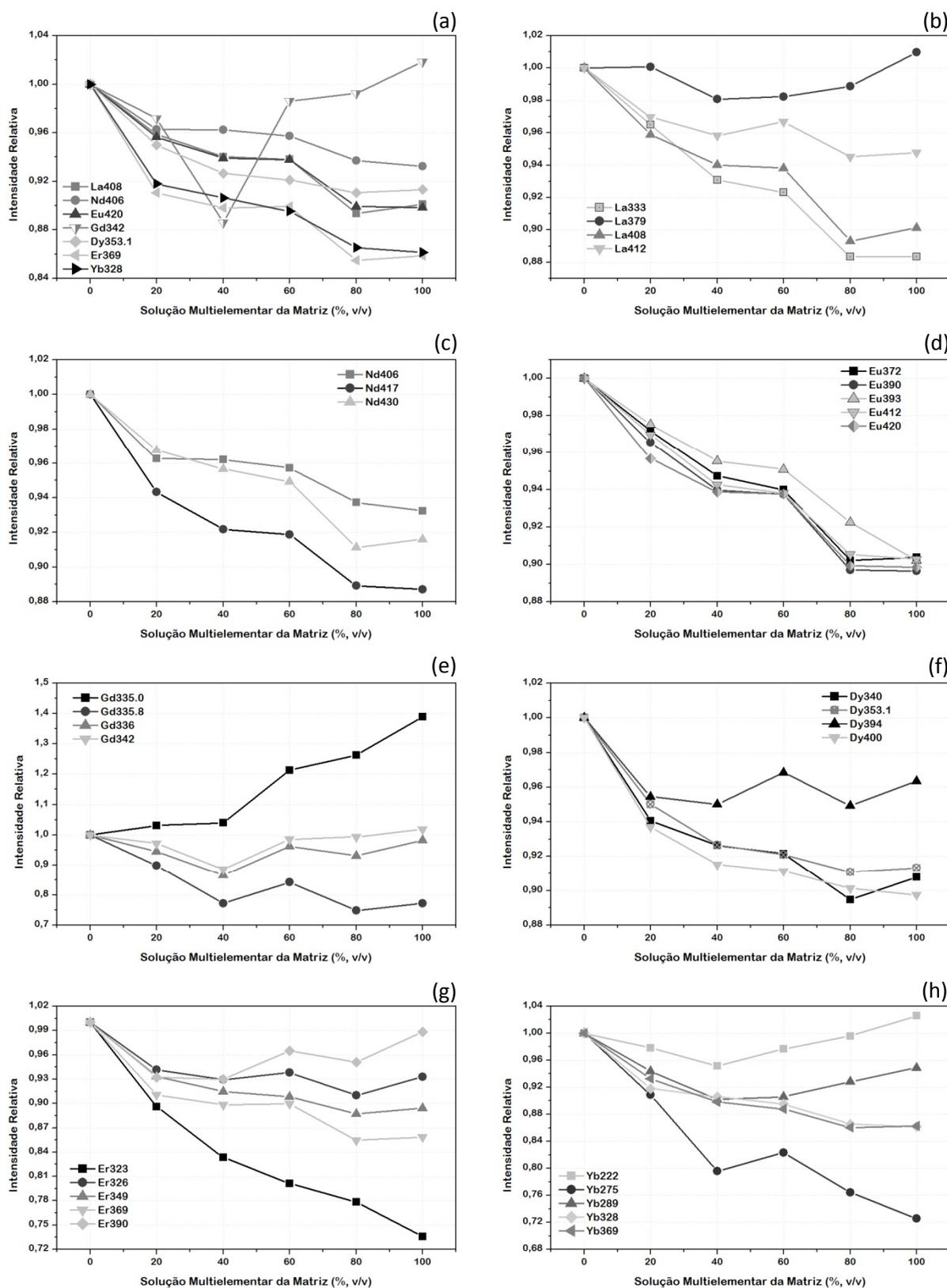
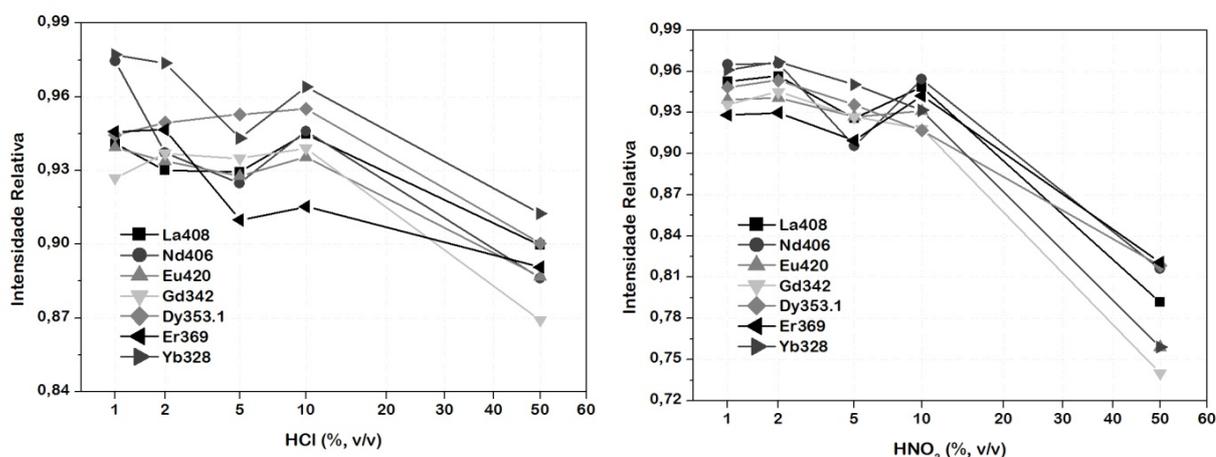


Figura 4.15 – Efeito simultâneo dos constituintes da matriz no sinal de emissão dos REEs: (a) principais linhas de REEs; linhas de (b) La, (c) Nd; (d) Eu; (e) Gd; (f) Dy; (g) Er; (h) Yb.

### 4.3.3. Efeitos dos Ácidos

A avaliação do efeito do ácido foi realizada com os ácidos nítrico e clorídrico ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ), pois são os ácidos comumente aplicados em trabalhos de rotina para preparo de amostras, acondicionamento de soluções e preservação dos analitos e, além disso, são os ácidos mais apropriados para análises por ICP OES. Outros ácidos minerais como ácido sulfúrico, perclórico e fluorídrico são evitados por causa das interferências na taxa de transporte devido à alta densidade e viscosidade, condições de segurança necessárias durante a manipulação e possíveis danos às partes internas do equipamento, respectivamente. (TODOLI e MERMET, 1999; NÖLTE, 2003)

O efeito dos ácidos tem sido atribuído às mudanças (i) na formação e transporte do aerossol e (ii) nas características do plasma. Em concordância com outros trabalhos da literatura (BRENNER *et al.*, 1995a) o ácido nítrico demonstrou um efeito mais pronunciado no sinal dos REEs quando comparado ao ácido clorídrico. A Figura 4.16 mostra o comportamento geral da intensidade relativa dos REEs em função do aumento da concentração do ácido. De acordo com Brenner e colaboradores (1995b) o aumento da concentração de ácido nítrico pode causar uma diminuição da temperatura de excitação de 400 K em oposição ao efeito do ácido clorídrico que não demonstrou variação significativa da temperatura, operando com potência do gerador de RF de 2,5 kW.



**Figura 4.16** – Efeito do ácido clorídrico e ácido nítrico no sinal de emissão dos REEs ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) aplicando potência de 1250 W e vazão do gás de nebulização de  $0,90 \text{ L min}^{-1}$ .

O efeito de supressão observado para  $\text{HCl}$  chega a 10 % de variação do sinal e não excedeu 15 % em presença de  $\text{HCl}$  50 % (v/v). Além disso, acrescenta-se que  $\text{Mg II} / \text{Mg I}$  permaneceu praticamente constante, sem alteração significativa com o aumento da concentração ácida ( $\text{Mg II} / \text{Mg I}$ , média =  $6,85 \pm 0,06$ ), sendo um possível indicativo de que, provavelmente, não ocorre mudanças nas condições de excitação do plasma. Assim o efeito de supressão do sinal poderia ser atribuído a fatores físicos, i.e., alteração na formação e transporte do aerossol.

A intensidade relativa dos REEs também diminuiu com o aumento da concentração de ácido nítrico e a redução foi mais significativa acima de 10 % (v/v) de HNO<sub>3</sub>. Uma diminuição severa foi observada com HNO<sub>3</sub> 50 % (v/v). O valor da razão Mg II / Mg I demonstrou um aumento de 6,8 para 7,9 quando a concentração de HNO<sub>3</sub> aumentou de 1 para 50 % (v/v), o que indicaria uma alteração nas condições de excitação do plasma com aumento da concentração ácida. Alguns autores relataram que a presença de ácido nítrico causaria mudanças na eficiência dos processos de dissociação e atomização (BRENNER *et al.*, 1995b). Há um aumento na energia consumida, e conseqüentemente degradação da transferência de energia do plasma para os analitos.

Brenner e colaboradores (1995b) chamam a atenção para a complexidade do efeito do ácido e consideram que a energia de ligação do óxido e energia de ionização são parâmetros fundamentais para o entendimento dos processos envolvidos. Diante da complexidade dos efeitos com mecanismos de atuação da interferência que ainda não são totalmente conhecidos, é importante ressaltar a relevância da correta compatibilização da curva analítica com a mesma composição ácida (tipo e concentração) do procedimento de preparo das amostras. A compatibilização apropriada do meio ácido minimizará as interferências causadas pelo efeito do ácido. Não é possível considerar neste caso, apenas a equivalência da concentração ácida, por exemplo, manter o mesmo teor de ácido, mas aplicando ácidos diferentes. Neste estudo verificou-se que, para a mesma concentração de ácido, considerando apenas numericamente, porém com ácidos diferentes (p.e. HCl e HNO<sub>3</sub> a 1 mol L<sup>-1</sup>), os efeitos interferentes serão distintos, sendo que o HNO<sub>3</sub> provocará efeitos de redução do sinal de emissão dos REEs mais críticos que o HCl.

#### 4.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Houve um avanço tecnológico nas análises por ICP OES do ponto de vista instrumental, como os sistemas de detecção e introdução de amostras. Por outro lado, o conhecimento e entendimento dos mecanismos das interferências e efeitos de matriz ainda necessitam aperfeiçoamento. As interferências frequentemente podem ser evitadas durante os procedimentos de rotina, mas em alguns casos, a complexidade e a falta de conhecimento dos mecanismos envolvidos dificultam a obtenção de soluções satisfatórias.

Os estudos de interferência são importantes, pois auxiliam na escolha de possíveis estratégias atenuadoras das interferências e direcionam a estratégia de calibração necessária nos métodos quantitativos. Estratégias estas que englobam uma seleção cuidadosa de linhas analíticas, correção de sinal de fundo, correção interelementar (IEC, do inglês *interelement correction*), separação de matriz (DJINGOVA e IVANOVA, 2002; SHARIATI *et al.*, 2009), compatibilização de matriz (RABB e OLESIK, 2008), adição padrão, padrão interno (AL-AMMAR e BARNES, 1998; GROTTI *et al.*, 2008), correção matemática (VAN VEEN e DE LOOS-VOLLEBREGT, 1998) e aplicação de ferramentas multivariadas (BAXTER e ÖHMAN, 1990; KOLA *et al.*, 2002).

Os principais interferentes para REEs são Al, Fe e Ti, seguido do Ca, e por isso, acredita-se que estes elementos devam ser considerados em um procedimento de compatibilização da matriz, além de se aplicar correção de sinal de fundo e/ou ferramentas de correção da interferência, pois as interferências causadas podem

ser críticas, e não foram identificadas linhas alternativas para análise de alguns elementos, principalmente, Gd e Dy, que apresentam interferências severas. Parece haver um sinergismo considerável dos interferentes presentes, por isso é difícil definir claramente os fatores mais significativos em efeito quando se considera a matriz em relação aos analitos. De forma geral, Al, Fe, Ti e Ca, estão associados tanto a efeitos espectrais como não-espectrais. O efeito dos ácidos HNO<sub>3</sub> e HCl é crítico em concentrações elevadas de cada um deles, sendo que o HNO<sub>3</sub> pode causar maior depressão do sinal de emissão dos REEs comparado ao HCl, podendo causar assim perda de sensibilidade.

Pode-se citar como linhas mais confiáveis para uso analítico em determinações quantitativas:

- Lantânio : 333,749 e 408,672 nm
- Neodímio : 406,109 e 430,358 nm (considerando correções, principalmente para Nd 406 - Fe)
- Európio : 412,970 e 420,505 nm
- Gadolínio : 342,247 nm (indispensável correção para Fe)
- Disprósio : 340,780 e 353,170 nm (Dy 353,1 nm considerando correção para Mn, identificada nos estudos preliminares)
- Érbio : 349,910 e Er 369,265 nm (considerando correção para Er 349 - Ti)
- Itérbio : 328,937 e 369,419 nm

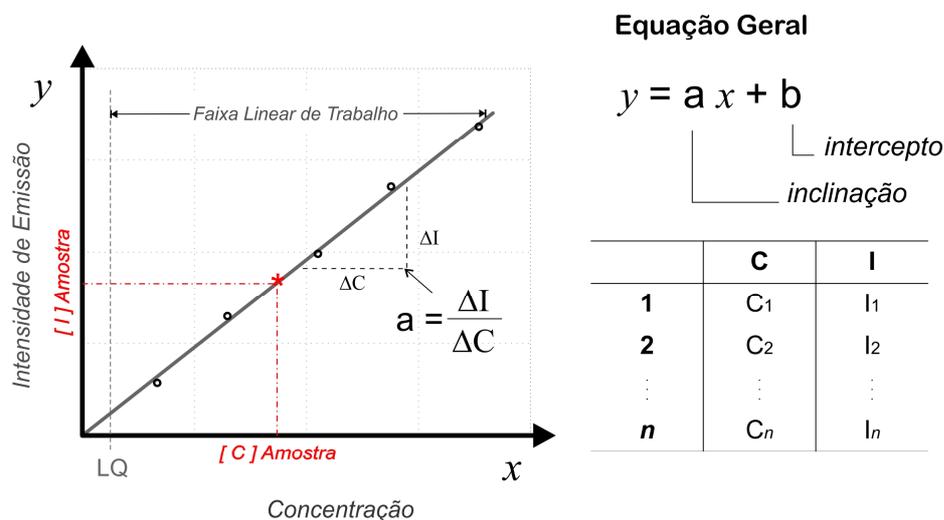
# CAPÍTULO 5

## DETERMINAÇÃO DE REEs

### Quantificação de REEs em Amostras Geológicas aplicando IEC

#### 5.1. CALIBRAÇÃO EM ICP OES

ICP OES é uma técnica espectroscópica convencional baseada no espectro de emissão, que permite a determinação simultânea de vários elementos a partir da varredura em um intervalo espectral pré-definido. A exatidão da concentração medida por ICP OES dependerá primariamente de um procedimento de calibração apropriado e de condições operacionais adequadas. (RAMSEY e COLES, 1992) A calibração instrumental é uma etapa essencial nos métodos quantitativos, constituída por um conjunto de operações que estabelecerá a relação entre o parâmetro de medida do equipamento e valores aceitáveis para os padrões da curva analítica. No caso do ICP OES, refere-se à intensidade de emissão dos analitos (cps) e a concentração dos analitos nas soluções padrão de referência (normalmente em  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{mg L}^{-1}$ ). Esta relação, normalmente uma equação linear  $y = ax + b$ , será utilizada posteriormente para estimar a concentração de analitos em soluções teste e amostras desconhecidas (Figura 5.1).



Notação adotada para demonstração de cálculo:

$$(Concentração) = a (Intensidade) + b$$

$$[C] = a [I] + b$$

Figura 5.1 – Equação geral da calibração para ICP OES e definição de nomenclaturas que serão adotadas.

A calibração é realizada a partir da elaboração de uma curva analítica, onde uma série de soluções de concentrações conhecidas (soluções padrão) é analisada em relação aos analitos de interesse sob as mesmas condições operacionais em que serão analisadas as amostras desconhecidas (LAJUNEN, 1992; SKOOG *et al.*, 2004). Esta curva analítica pode ser preparada com soluções sintéticas de referência ou mesmo com materiais de referência certificados (CRMs). Utilizando as soluções sintéticas há uma série de possibilidades de preparo da curva analítica, considerando quais analitos serão combinados, em quais concentrações e avaliando a compatibilidade da curva com os constituintes da matriz das amostras. A calibração baseada na utilização dos CRMs também pode ser adotada (RATHI *et al.*, 1991; DJINGOVA e IVANOVA, 2002), mas é um procedimento mais comum na Espectrometria de Fluorescência de Raios X, particularmente na calibração de elementos maiores. Aplicando os CRMs, apesar da maior compatibilidade com as matrizes reais, que se considera como uma condição ideal, existem quatro limitações principais que precisam ser consideradas: (i) incertezas dos valores considerados “aceitáveis”; (ii) seleção limitada da faixa de concentração dos analitos; (iii) controle limitado da concentração e combinação dos elementos da matriz; e (iv) reduz a aplicação de materiais de referência quando analisados como amostras para avaliar a exatidão e precisão do método analítico. (RAMSEY e COLES, 1992)

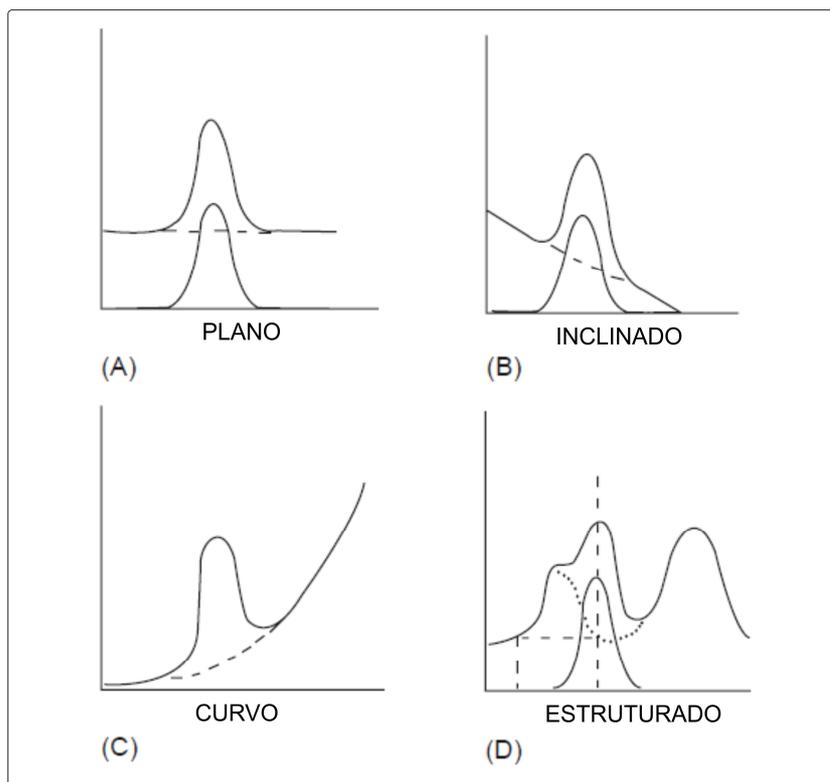
O preparo das soluções da curva analítica deve ser cuidadosamente planejado, principalmente quando se tratam de soluções multielementares. Deve-se avaliar a faixa de trabalho necessária, o menor e o maior nível de concentração aplicado, os fatores de diluição necessários no preparo das amostras, incompatibilidade química entre elementos para evitar segregação e precipitação de constituintes, a compatibilização da matriz, qualidade dos materiais e reagentes que serão utilizados – vidrarias, pipetas, qualidade das soluções padrão e dos ácidos, entre outros. (BARWICK, 2003; NÖLTE, 2003)

Há pouca discussão na literatura sobre estratégias de calibração para análise de amostras geológicas, principalmente, no que se refere à determinação de elementos traços e mais especificamente de REEs. Ramsey e Coles (1992) reportaram as dificuldades envolvidas na calibração por ICP OES para análise de amostras geológicas e descreveram as estratégias disponíveis para calibração multielementar. As concentrações elevadas de alguns elementos das matrizes geológicas dificultam a análise de elementos traço, por isso as possíveis interferências espectrais e não-espectrais precisam ser consideradas e identificadas, como foi mostrado no estudo de interferência. Esta avaliação das interferências demonstra a seletividade do método que será proposto e direciona a escolha da estratégia de calibração apropriada para o trabalho, pois nem sempre é possível eliminar todas as interferências, sendo necessário adotar correções de sinal de fundo mais rigorosas e ferramentas de correção das interferências – como correções matemáticas, compatibilização da matriz, adição padrão, padrão interno, calibração multivariada, entre outros –, que irão auxiliar na obtenção de resultados com boa exatidão e precisão.

### 5.1.1. Correção do Sinal de Fundo

A correção de sinal de fundo é uma etapa importante na estratégia de calibração por ICP OES, especialmente na determinação de elementos traço, e deve ser cuidadosamente e previamente avaliada. Os avanços do sistema de detecção possibilitam que o sinal de fundo seja medido nas adjacências da linha analítica e simultaneamente ao sinal dos analitos. A avaliação das posições de correção de sinal de fundo é feita a partir de análise espectral, onde é necessário proceder a análise de espectros de emissão de soluções de referências e é imprescindível que se considere também a análise de soluções de amostras reais. As posições de correção podem ser selecionadas em ambos os lados do pico, que seria a condição ideal. No entanto, nem sempre isto é viável, já que o espectro de emissão frequentemente pode apresentar muitas linhas nas vizinhanças da linha analítica de interesse, nestes casos apenas um dos lados do pico é selecionado para correção. A posição selecionada deve, essencialmente, ser livre de interferências espectrais e deve refletir a mesma variação de intensidade de sinal de fundo que ocorre na linha analítica de interesse. (RUCANDIO, 1992; EPA, 2007)

Os efeitos do sinal de emissão do sinal de fundo raramente são tão simples como discutidos teoricamente. Em matrizes complexas, apesar de necessário, pode ser difícil determinar uma posição de correção livre de interferências e que apresente estabilidade suficiente para uma medição quantitativa. Por isso, é preciso reconhecer os principais tipos de sinal de fundo, para que se efetuem as correções de maneira correta, evitando a medição de sinais equivocados. A Figura 5.2 mostra os principais tipos de sinal de emissão de fundo em ICP OES, alguns casos permitem o estabelecimento de 1 ou 2 pontos de correção, já em outros casos é imprescindível a determinação de dois pontos de correção. O sinal de fundo plano é o mais simples, pode ser corrigido com 1 ou 2 pontos de correção. O sinal de fundo linearmente inclinado deve considerar dois pontos de correção, dá mesma forma que o sinal de fundo curvo, porém neste último, os *softwares* podem apresentar ferramentas matemáticas que permitam uma correção mais apropriada. Já o sinal de fundo estruturado, é um dos casos mais complexos, pode ser resolvido com emprego de espectrômetros de alta resolução ou aplicação de técnicas estatísticas multivariadas. (TWYMAN, 2005)



**Figura 5.2** – Tipos de emissão de sinal de fundo em espectrometria de emissão atômica: (a) plano, (b) inclinado, (c) curvo, e (d) estruturado (FONTE: TWYMAN, 2005).

### 5.1.2. Correção de Interferência Interelementar (*IEC – Interelement Correction*)

Como já discutido, em análises espectroquímicas deseja-se converter a medida da intensidade da linha analítica na concentração do elemento presente na amostra. Neste processo de calibração, para uma função linear, a equação geral é representada por:  $y = ax + b$ . No entanto, quando ocorre interferência interelementar, o sinal analítico do elemento de interesse é comprometido pela presença de outro(s) elemento(s) presente(s) na matriz e não é possível considerar este sinal em uma calibração convencional, pois haverá alteração na função linear proposta. Neste caso, é preciso considerar abordagens de análise alternativas como: (i) linhas analíticas alternativas; (ii) espectrômetro de alta resolução; (iii) técnicas quimiométricas de processamento de dados; (iv) compatibilização de matriz para lidar com interferências não espectrais e, se for possível uma compatibilização bem próxima da matriz real, para considerar a compensação de alguns tipos de interferências espectrais; e (v) correção de interferência interelementar – IEC. (NÖLTE, 1999)

Quando as interferências observadas são significativas e não se dispõe de linhas analíticas alternativas para análise, e também não há possibilidade de se empregar um espectrômetro de alta resolução, devem-se adotar as ferramentas de correção e/ou compatibilização da matriz. No caso da determinação de REEs, observou-se que as interferências identificadas não podem ser eliminadas apenas com a otimização das condições operacionais, e buscou-se uma alternativa prática para se empregar em procedimentos de análise de

rotina. A correção de interferência interelementar (IEC) é uma ferramenta simples que permite a correção de interferências espectrais e não-espectrais, e envolveria apenas maiores precauções no preparo na curva analítica não alterando o tempo de análise para obtenção do resultado. É um procedimento que se aplica à análise de amostras ambientais como já foi demonstrado para determinação de Cd com interferência espectral de As em amostras de solo (LAMBKIN e ALLOWAY, 2000), para determinação de Pb em amostras ricas em Al e Fe que podem causar interferências espectrais críticas e alterações de sinal de fundo (ZARCINAS, 2002), e também na determinação de traços em amostras de óxidos de Nb e Ta que são elementos que apresentam várias linhas espectrais que podem interferir significativamente na análise de alguns elementos traço, já que nestas matrizes Nb e Ta são os elementos majoritários (GREBNEVA *et al.*, 1997). Alguns autores adotaram a IEC para determinação de REEs em amostras geológicas que foram submetidas ao processo de separação e pré-concentração, para eliminar interferências mútuas dos REEs ou mesmo de constituintes maiores que permanecem em solução após a separação (PUKHOVSKAYA *et al.*, 1993; NAVARRO *et al.*, 2002), e Rucandio (1992) demonstrou a aplicação de IEC para correção das interferências, na determinação de REEs em amostras de minérios, onde a principal interferência encontra-se entre os próprios REEs.

Na aplicação da correção de interferência interelementar (IEC), deve-se considerar uma linha de emissão do elemento interferente, livre de qualquer interferência, que será medida simultaneamente às linhas de emissão dos analitos para corrigir a sua contribuição como interferente no sinal de emissão dos analitos. (NÖLTE, 1999; THOMSEN *et al.*, 2006) Existem dois tipos de interferência interelementar, a sobreposição espectral de linhas e os efeitos de matriz (não-espectral). Estas interferências atuam na inclinação da curva analítica de forma diferente (ver Figura 4.6, pág. 68): a interferência espectral desloca paralelamente a inclinação da curva analítica em função da concentração do interferente, por outro lado, os efeitos de matriz alteram a inclinação da curva – diminuindo ou aumentando. As interferências são classificadas então como aditiva (espectral) e multiplicativa (não-espectral), e ambas as correções estão baseadas na definição de um fator de correção ou coeficiente de correção, que é um fator de proporcionalidade entre analito e interferente. No entanto, a forma da correção varia de acordo com o tipo de interferência, por isso o primeiro passo, é identificar quais os interferentes presentes na análise e qual o tipo desta interferência (aditiva ou multiplicativa).

Este tipo de calibração exige um número de maior de soluções padrão, em geral consideram-se como  $n + 1$  níveis de concentração para calcular um polinômio de grau  $n$ . Levando-se em consideração a correção interelementar, para cada interferente avaliado deve-se considerar pelo menos um padrão adicional. As soluções da curva analítica adotando a correção IEC devem conter analitos e interferentes em faixas de concentrações pré-estabelecidas. As concentrações dos analitos e interferentes devem variar de forma aleatória e se mais de um interferente for considerado para um mesmo comprimento de onda de um dado analito, suas concentrações devem variar em proporções diferentes em relação ao analito. (SPECTRO, 2001)

Os cálculos apresentados a seguir foram retirados de Thomsen e colaboradores (2006) e do manual do Spectro Ciros CCD (2001). No caso da interferência espectral, como o elemento interferente causará sempre um

aumento na intensidade do analito, a correção requer a subtração da intensidade associada ao interferente. A correção aditiva na intensidade do analito é feita conforme a Equação 5.1.

$$I_{corr,i} = I_i^0 - \sum_{j=1}^n k_{ad,j} C_{i,j} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:  $i$  é o índice referente ao analito e  $j$  é o índice referente ao interferente;  $I_{corr,i}$  é a intensidade corrigida do analito  $i$ ;  $I_i^0$  é a intensidade medida do analito  $i$ ;  $k_{ad,j}$  é o fator de correção aditiva para o interferente  $j$ ;  $C_{i,j}$  é a concentração do elemento interferente  $j$  na medida do analito  $i$ .

Esta intensidade corrigida é substituída na equação linear da função básica de calibração ( $C = a I + b$ ), de acordo com a Equação 5.2.

$$C_i = a \left( I_i^0 - \sum_{j=1}^n k_{ad,j} C_{i,j} \right) + b \quad (\text{Equação 5.2})$$

Onde:  $C_i$  é a concentração do analito;  $a$  é inclinação da curva analítica;  $b$  é intercepto. O fator de correção aditiva ( $k_{ad,j}$ ) é calculado a partir dos resíduos da regressão da concentração do elemento interferente em relação a variação na intensidade do analito causada pelo interferente.

A interferência não-espectral associada aos efeitos de matriz pode causar aumento ou diminuição na concentração do analito, assim a correção da interferência interelementar multiplicativa é realizada de acordo com a Equação 5.3.

$$I_{cor,i} = I_i^0 \left( 1 \pm \sum_{j=1}^n k_{mt,j} C_{i,j} \right) \quad (\text{Equação 5.3})$$

Onde:  $i$  e  $j$  são índices de analito e interferentes, respectivamente;  $I_{corr,i}$  é a intensidade corrigida do analito  $i$ ;  $I_i^0$  é a intensidade medida do analito  $i$ ;  $k_{mt,j}$  é o fator de correção multiplicativa para o interferente  $j$  que pode ser positivo ou negativo;  $C_{i,j}$  é a concentração do elemento interferente  $j$  na medida do analito  $i$ .

Novamente, a intensidade corrigida é introduzida na equação linear da função básica de calibração conforme a Equação 5.4.

$$C_i = a I_i^0 \left( 1 \pm \sum_{j=1}^n k_{mt,j} C_{i,j} \right) + b \quad (\text{Equação 5.4})$$

Onde:  $C_i$  é a concentração do analito;  $a$  é inclinação da curva analítica;  $b$  é intercepto. O fator de correção multiplicativa ( $k_{mt,j}$ ) é calculado a partir dos resíduos da regressão da concentração do elemento interferente em relação a variação na intensidade do analito causada pelo interferente.

Caso haja correção aditiva e multiplicativa, ambas as correções podem ser aplicadas para o mesmo analito, conforme Equação 5.5 e 5.6. Sendo que a Equação 5.5 mostra a correção da intensidade considerando ambas interferências (aditiva e multiplicativa) e a Equação 5.6, a inclusão desta intensidade na equação linear.

$$I_{cor,i} = \left( I_i^0 - \sum_{j=1}^n k_{ad,j} C_{i,j} \right) \left( 1 \pm \sum_{j=1}^n k_{mt,j} C_{i,j} \right) \quad (\text{Equação 5.5})$$

$$C_i = a \left( \left( I_i^0 - \sum_{j=1}^n k_{ad,j} C_{i,j} \right) \left( 1 \pm \sum_{j=1}^n k_{mt,j} C_{i,j} \right) \right) + b \quad (\text{Equação 5.6})$$

Inicialmente, deve-se identificar quais são os interferentes e qual o tipo de interferência presente para decidir qual tipo de correção será adotada. As leituras do sinal dos analitos e interferentes devem ser feitas simultaneamente para que obtenha uma correção mais apropriada. Uma regressão com os pontos da curva analítica menos sujeitos a interferência é definida como uma curva base de referência, a partir da qual calculam-se os desvios dos demais padrões que estão sujeitos a interferência. A partir de uma nova regressão, considerando estes desvios em função da concentração do elemento interferente, calcula-se o coeficiente de correção de interferência aditiva ou multiplicativa, que é a inclinação desta nova curva. Definido o coeficiente de correção de interferência, aplica-se uma das equações citadas acima – Equação 5.2 ou Equação 5.4 (THOMSEN *et al.*, 2006).

Os coeficientes de correção precisam ser determinados experimentalmente e são únicos para cada espectrômetro testado, por isso, é difícil comparar os valores de coeficiente de correção obtidos com outros trabalhos na literatura. Estes valores dependem fortemente da resolução do equipamento e das condições operacionais adotadas. Para verificar a eficiência da correção, recomenda-se o preparo de soluções teste de verificação da correção aplicada, identificadas como soluções ICS (do inglês, *interference check solutions*), contendo analitos e interferentes, e apenas interferentes. Estas soluções devem ser lidas ao longo do processo de análise, para verificar a efetividade dos fatores de correção. (EPA, 2007; TATRO e AMARASIRIWARDENA, 2008)

Alguns fabricantes já disponibilizam nos programas de controle dos equipamentos, ferramentas que permitem esse tipo de correção, como a Perkin-Elmer que apresenta uma ferramenta de correção de interferência interelementar, identificada também como IEC (BOSS e FREDEEN, 1997) e a Varian, atualmente Agilent, disponibiliza a ferramenta FACT – *Fast Automated Curve-fitting Technique* (AGILENT, 2011). No software da Spectro (*Smart Analyzer*) a correção é identificada como *Interference Factors*. Obviamente cada sistema opera com algoritmos próprios, mas estão associados à resolução dos problemas de interferência. Mesmo que o equipamento não disponibilize ferramentas para correção de interferência interelementar, os cálculos podem ser executados em uma planilha eletrônica de análise como Excel®.

### 5.1.3. Proposta do Procedimento Quantitativo e Parâmetros de Mérito

A avaliação das interferências associadas à determinação de REEs em amostras geológicas mostrou que os efeitos interferentes são significativos e em muitos casos sem disponibilidade de linhas alternativas para análise. Os resultados obtidos direcionaram a proposta do procedimento de quantificação envolvendo a aplicação de correção de interferência interelementar (IEC) na determinação de REEs em amostras geológicas submetidas à digestão total multi-ácida (Item 2.2.1 – Capítulo 2, pág. 23) sem procedimentos de separação e pré-concentração.

Os procedimentos analíticos podem ser caracterizados por parâmetros de desempenho, que demonstram o desempenho analítico do procedimento proposto e sua adequação às análises das amostras de interesse. (SKOOG *et al.*, 2004) Entre os principais parâmetros de mérito, pode-se citar: linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão, entre outros. A Tabela 5.1 apresenta a descrição dos parâmetros de mérito aplicados neste trabalho para avaliação do desempenho analítico com descrição sucinta da avaliação e referências aplicadas. Considerou-se a avaliação da estratégia de calibração com a linearidade da curva analítica, adequação da faixa de trabalho e dos limites de detecção e quantificação em relação à faixa de concentração dos analitos comumente encontrado nas amostras geológicas, a precisão e exatidão dos resultados obtidos com o procedimento proposto para aplicação do mesmo em procedimentos de rotina em um laboratório de geoquímica.

**Tabela 5.1** – Parâmetros de méritos aplicados neste trabalho e referências adotadas.

<b>Parâmetro</b>	<b>Avaliação</b>	<b>Referência</b>
<b>Linearidade</b>	Regressão	(INMETRO, 2010)
	<i>Coeficiente de correlação</i>	(BARWICK, 2003)
<b>Faixa de Trabalho</b>	Menor e maior nível de concentração adotado para análise em condições de linearidade	(INMETRO, 2010)
<b>LD e LQ</b>	Leitura do branco analítico	(INMETRO, 2010)
	<i>Desvio padrão das medidas de concentração do branco analítico</i>	(THOMSEN <i>et al.</i> , 2003)
<b>Precisão</b>	Amostras em replicatas <i>Desvio Padrão Relativo (RSD%)</i>	(INMETRO, 2010) (TATRO e AMARASIRIWARDENA, 2008)
<b>Exatidão</b>	Material de Referência Certificado <i>Taxa de Recuperação (Rec%)</i>	

## 5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.2.1. Procedimentos de Calibração – Convencional e IEC

Estudos preliminares mostraram que a calibração apenas em meio aquoso acidificado não era adequada para determinação direta dos REEs em matrizes geológicas (Capítulo 3) e os estudos de interferência

mostraram os efeitos interferentes expressivos de alguns elementos concomitantes (Capítulo 4). A curva analítica em meio aquoso acidificado, procedimento convencional para calibração externa, foi realizada a partir de soluções de referência na faixa de concentração de 20 a 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  para La e Nd, e 10 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Eu, Gd, Dy, Er e Yb (Tabela 5.2), distribuídas em 8 níveis de concentração.

**Tabela 5.2** – Soluções analíticas de calibração para Elementos Terras Raras (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb), preparada em meio de ácido nítrico 5 % ( $v v^{-1}$ ), onde  $R_i$  representa cada uma das soluções de referência em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Analitos	Solução de Referência - Níveis de Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$							
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
La, Nd	0	20	50	100	200	500	1000	2000
Eu, Gd, Dy, Er, Yb	0	10	25	50	100	250	500	1000

Os resultados conduziram a avaliação de um procedimento de calibração que permitisse a correção dos efeitos interferentes, onde foi avaliada a calibração com base na correção de interferência interelementar (IEC – *interelement correction*). A curva analítica foi preparada a partir de soluções multielementares dos analitos e principais interferentes – Al, Fe, Ti, Mn e Ca. Considerou-se mais adequado a redução da faixa de concentração da curva analítica, permanecendo em uma faixa mais apropriada à concentração dos REEs em amostras geológicas, adotando 4 - 1200  $\mu\text{g L}^{-1}$  (La e Nd) e 1 - 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Eu, Gd, Dy, Er e Yb), distribuída em 10 níveis de concentração (Tabela 5.3). O branco da curva analítica foi definido em função do procedimento de digestão adotado, considerando uma solução de ácido clorídrico 2 mol  $\text{L}^{-1}$ .

**Tabela 5.3** – Soluções analíticas de calibração para Elementos Terras Raras (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb) em presença de alguns concomitantes (Al, Fe, Ti, Mn, Ca), preparada em meio de ácido clorídrico 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , onde  $R_i$  representa cada uma das soluções de referência em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (analitos) e  $\text{mg L}^{-1}$  (interferentes).

Elementos	Solução de Referência - Níveis de Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$										
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
La, Nd	0	4	20	30	40	100	200	500	750	1000	1200
Eu, Gd, Dy, Er, Yb	0	1	5	7,5	10	25	50	125	187,5	250	300
	Níveis de Concentração $\text{mg L}^{-1}$										
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Al	0	25	50	0	500	2500	1000	100	0	25	0
Fe	0	50	25	0	200	500	2500	1000	0	100	0
Ti	0	10	50	0	500	200	100	25	0	750	0
Mn	0	50	10	0	500	100	200	25	0	750	0
Ca	0	100	50	0	2500	500	200	1000	0	25	0

A concentração dos analitos foi distribuída em ordem crescente, e os concomitantes distribuídos de forma aleatória, considerando ainda algumas soluções de referência que apresentassem apenas os analitos. A aleatoriedade da concentração dos analitos e interferentes é importante, pois os constituintes não devem apresentar o mesmo fator de variação e a razão entre os pares analito/interferente em cada padrão deve ser diferente, para não comprometer os cálculos da correção. As leituras das soluções de referência foram realizadas em quintuplicata e buscou-se trabalhar com desvio padrão relativo inferior a 5 %.

Foi feita a avaliação da correção do sinal de fundo para todas as linhas consideradas. Esta avaliação foi preliminar às análises e baseada no espectro de emissão das soluções de referência e também soluções de digeridos de amostras geológicas para avaliação dos pontos de correção considerando os possíveis constituintes da matriz.

Como parâmetro de controle para inicialização do plasma e avaliação da estabilidade instrumental foi preparada uma solução de controle multielementar contendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um dos analitos (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb) e os elementos teste Mg ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), Mn ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e P ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), em  $\text{HNO}_3$  2 % (v v<sup>-1</sup>). Este procedimento foi adaptado a partir das recomendações de uso do fabricante (*Spectro Analytical Instruments GmbH*), que se baseia em uma solução contendo Mn e P. Mantém-se a leitura desta solução desde a inicialização do plasma, até o momento em que cerca das 10 últimas leituras apresentem-se estáveis (com RSD < 5 % para BEC e SBR; e RSD < 2 % para demais medidas de intensidade) e baixos valores de BEC para Mn e P. No caso da determinação de REEs além desses parâmetros foram feitos os controles da BEC de La, Eu e Yb, SBR da linha de La 412 nm e valor da razão Mg II / Mg I. A condição operacional de uso do ICP OES encontra-se na Tabela 5.4, maiores informações sobre o espectrômetro usado estão descritas no Anexo E, assim como informações sobre a Solução de BEC e linhas analíticas adotadas nesta etapa do trabalho. Houve apenas um pequeno ajuste da vazão de nebulização em função da substituição do nebulizador em uso.

**Tabela 5.4** – Parâmetros operacionais do ICP OES para realização dos procedimentos de quantificação.

<b>SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS</b>	
Câmara de nebulização	Duplo passo – tipo Scott
Nebulizador	Fluxo cruzado
<b>PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS</b>	
Potência aplicada	1250 W
Vazão do gás do plasma	12,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,88 L min <sup>-1</sup>
Vazão de bombeamento da amostra	2 mL min <sup>-1</sup>
Altura de observação	Horizontal = 0 mm ; Vertical = – 0,5 mm
Tempo de integração do sinal	21,5 s

### 5.2.2. Linearidade, Faixa de Trabalho, Limite de Detecção e Limite de Quantificação

A linearidade das curvas analíticas foi avaliada a partir do coeficiente de correlação linear e inspeção visual dos gráficos de intensidade corrigida de emissão dos analitos versus concentração. É desejável que o coeficiente de correlação da reta gerada pela curva analítica seja superior a 0,99. (BARWICK, 2003; INMETRO, 2010)

A faixa de trabalho foi estabelecida como sendo a faixa de concentração a partir do limite de quantificação até o último nível da calibração que apresentam linearidade. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados com base na medida de 14 soluções de brancos analíticos, que se refere ao branco do procedimento de digestão total adotado para as amostras. O LD equivale a 3 vezes o desvio padrão das medidas independentes dos brancos, e o limite de quantificação equivale a 10 vezes o desvio padrão das medidas independentes dos brancos. (THOMSEN *et al.*, 2003)

### 5.2.3. Precisão e Exatidão – Análise de Soluções Teste e CRMs

Os estudos de precisão e exatidão foram realizados a partir da quantificação de REEs em solução teste sintéticas (ICS – descritas anteriormente), amostras geológicas e materiais de referência certificados (CRMs). Todas as amostras e CRMs foram preparados de acordo com o procedimento de digestão total descrito no Capítulo 2 (Item 2.2.1), conforme Moutte (2007). As leituras instrumentais foram realizadas em 4 replicatas, buscando desvio padrão relativo instrumental inferior a 5 % no geral, e para analitos próximos aos limites de quantificação com aceitação de desvio padrão relativo inferior a 10 %, segundo recomendações de rotina do Laboratório de Geoquímica (LGqA-DEGEO-UFOP).

A precisão avalia a dispersão dos resultados obtidos, expressa em termos do desvio padrão e do desvio padrão relativo (%), para amostras em diferentes níveis de concentração. O desvio padrão relativo ( $RSD_{\%}$ ), é calculado a partir da relação entre o desvio padrão ( $SD$ ) e da média obtida ( $\bar{X}$ ), como mostra a Equação 5.7. A precisão do método foi avaliada empregando a quantificação de amostras geológicas preparadas em quintuplicata e avaliando o desvio padrão relativo ( $RSD_{\%}$ ) das replicatas. É desejável obter valores inferiores a 10 %, e no caso de concentrações próximas do LQ são aceitáveis valores superiores (no máximo 20 %). Foram empregadas duas amostras de rocha (granito e filito), uma amostra de solo e uma amostra de sedimento. A composição química dessas amostras em função dos constituintes maiores encontra-se no Anexo B.

$$RSD_{\%} = \left( \text{Desvio Padrão} / \text{Média} \right) \times 100\% = \left( SD / \bar{X} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 5.7})$$

A exatidão do método foi avaliada a partir da quantificação de diferentes CRMs, buscando a aplicação em diferentes matrizes geológicas: granito AC-E, basalto BE-N, diabásio W2-a, mica-xisto SDC-1, sedimento GBW 07309, sedimento GBW 07311, solo GBW 07403, solo GBW 07406. A exatidão foi avaliada pela taxa de

recuperação ( $Rec_{\%}$ ), calculada de acordo com a Equação 5.8, sendo considerados aceitáveis valores entre 80 – 120 % (EPA, 2007).

$$Rec_{\%} = \left( \frac{Valor\ Obtido}{Valor\ Certificado} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 5.8})$$

Ao longo das análises aplicando IEC, foram feitas leituras das soluções teste ICS(A), ICS(B) e ICS(AB), para avaliação do procedimento de correção de interferência interelementar. A solução ICS(A) é constituída por analitos, ICS(B) constituída apenas pelos interferentes e ICS(AB) contem analitos e interferentes. Todas as soluções foram preparadas em HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, da mesma forma que amostras e soluções de referência da curva analítica. A Tabela 5.5 apresenta a composição destas soluções. As soluções ICS também foram avaliadas segundo as taxas de recuperação ( $Rec_{\%}$ ), de acordo com os mesmo parâmetros (80 – 120 %).

**Tabela 5.5** – Composição das soluções ICS(A), ICS(B) e ICS(AB) para avaliação da correção de interferência interelementar, todas preparadas em HCl 2 mol L<sup>-1</sup>.

Analito	Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$		
	ICS (A)	ICS (B)	ICS (AB)
La	204	0	204
Nd	204	0	204
Eu	51	0	51
Gd	51	0	51
Dy	51	0	51
Er	51	0	51
Yb	51	0	51

Interferentes	Concentração, mg L <sup>-1</sup>		
	ICS (A)	ICS (B)	ICS (AB)
Al	0	1000	1000
Fe	0	750	750
Ti	0	100	100
Mn	0	50	50
Ca	0	240	240

#### 5.2.4. Aplicação – Análise de Amostras de Sedimentos Fluviais

A quantificação dos analitos de interesse foi realizada em 25 amostras de sedimentos para demonstrar a aplicação do procedimento proposto (Figura 5.3) empregando a técnica ICP OES na condição de operação otimizada (ver Capítulo 3) e aplicando correção de interferência interelementar (IEC).

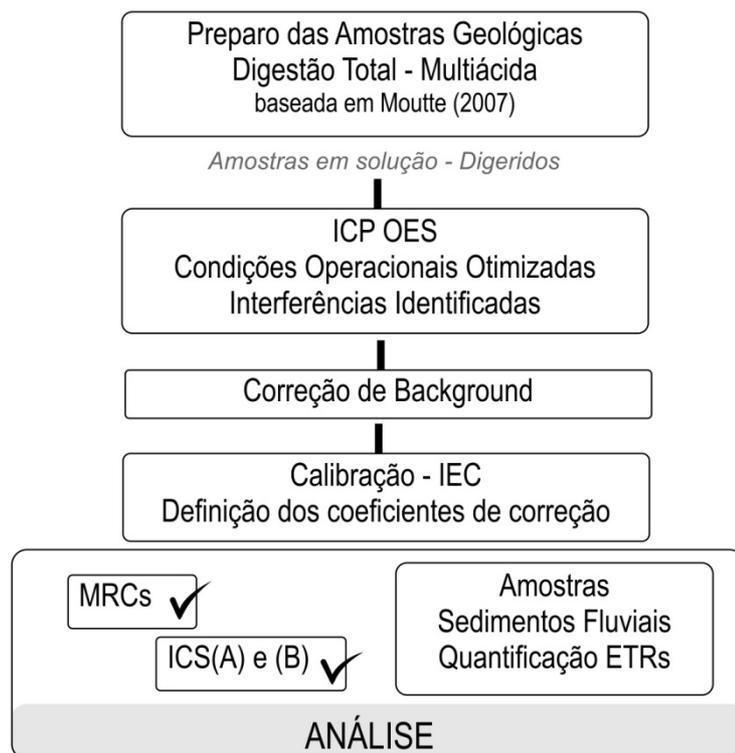


Figura 5.3 – Esquema geral do procedimento proposto.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1. Parâmetros de Controle de Estabilidade do Plasma

Antes de inicializar a operação do plasma é preciso garantir a estabilidade do espectrômetro. Este controle foi feito a partir de uma solução multielementar, denominada Solução de BEC, contendo: analitos, Mg, Mn e P. As condições operacionais selecionadas para uso na etapa de otimização são aplicadas, e os parâmetros de controle são avaliados desde o momento da inicialização do plasma até que se alcance um nível de estabilidade desejável. Este é um procedimento de rotina no Laboratório de Geoquímica, adotado sempre no início de operação do ICP OES, porém controlando apenas Mn e P, baseando-se nas leituras de Mn II (257,610 nm) e P I (178,287 nm), e também as leituras simultâneas do sinal de fundo *off-line*, permitindo a avaliação da concentração equivalente de sinal de fundo (BEC). Manganês é um elemento teste adequado para ICP OES, pois o comprimento de onda de 257,610 nm encontra-se na região central do espectro onde se encontram muitas linhas analíticas usadas e é uma linha sensível e estável em diferentes condições de observação da tocha (IVALDI e TYSON, 1995), já a linha de P 178,287 nm permite o controle da região do ultravioleta no vácuo (< 200 nm), que pode ser influenciada pela presença de oxigênio no sistema óptico. Este último é o único parâmetro de controle que não é considerado limitante para análise de REEs, e deve ser considerado com maior cautela no caso de análises geoquímicas multielementares que considerem, por exemplo, determinação de Al 189,919 nm, As 193,696 nm e Pb 168,215 nm nesta região do espectro. (COUTINHO e DOMINGOS, 2011 – comunicação pessoal)

A esta recomendação padrão do fabricante para Solução de BEC baseada em Mn e P, acrescentaram-se então os analitos e Mg como parâmetros de controle. Assim para a nova condição operacional selecionada para trabalho (Anexo E), que é diferente da condição operacional em rotina neste laboratório, foram definidos novos valores de referência, incluindo os elementos em questão – analitos e Mg. Magnésio foi considerado para avaliação da razão Mg II / Mg I, para avaliação das condições de excitação do plasma e para acompanhar qualquer variação ao longo do período de inicialização. Para a condição de operação selecionada o valor obtido apresentou-se em torno de 7,45. Entre os analitos, três linhas de REEs foram selecionadas para medida da intensidade total do sinal de emissão dos analitos, intensidade do sinal de fundo e valor de BEC, sendo elas La 412,323 nm, Eu 420,505 nm e Er 369,185 nm. Para as demais linhas de REEs controlava-se apenas a estabilidade do sinal analítico (RSD %) com correção de sinal de fundo.

Apresentam-se na Tabela 5.6 os resultados obtidos em três dias diferentes de operação do ICP OES. Buscou-se estabelecer valores de referência para um futuro trabalho de rotina com REEs, para que ao inicializar o plasma para medições destes analitos, se aguardasse a estabilização do plasma até que os valores estivessem os mais próximos possíveis das últimas aplicações realizadas. Observou-se ao longo do tempo que este procedimento garantiu maior estabilidade durante as medições de REEs. E como foi observado no estudo de otimização, era importante controlar o valor da radiação de fundo, buscando-se trabalhar com valores o mais próximo possível das últimas medições realizadas. O tempo de duração deste procedimento foi de  $30 \pm 10$  min, que demonstrou ser um tempo superior ao tempo de estabilização normalmente determinado para Mn e P, em trabalhos de rotina (entre 15 – 20 min).

**Tabela 5.6** – Valores de intensidade de emissão, valor de BEC e razão Mg II / Mg I obtidos para solução de BEC durante a inicialização do ICP OES (média  $\pm$  desvio padrão, n = 10), e a média geral dos três dias considerados.

Parâmetro de Controle	Média $\pm$ Desvio Padrão (RSD%)			Média Geral
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	
<b>Mn 257 - BEC</b>	0,0135 $\pm$ 0,0004 (2,96)	0,0133 $\pm$ 0,0002 (1,50)	0,0136 $\pm$ 0,0003 (2,21)	0,0135 $\pm$ 0,0003
<b>P 178 - BEC</b>	0,377 $\pm$ 0,018 (4,69)	0,343 $\pm$ 0,012 (3,50)	0,317 $\pm$ 0,022 (6,94)	0,346 $\pm$ 0,018
<b>Mg II / Mg I</b>	7,47 $\pm$ 0,09 (1,20)	7,46 $\pm$ 0,10 (1,34)	7,41 $\pm$ 0,13 (1,75)	7,45 $\pm$ 0,11
<b>La 412 - BEC</b>	0,144 $\pm$ 0,001 (0,69)	0,137 $\pm$ 0,001 (0,73)	0,144 $\pm$ 0,001 (0,69)	0,142 $\pm$ 0,001
<b>Eu 420 - BEC</b>	0,0359 $\pm$ 0,0004 (1,11)	0,0332 $\pm$ 0,0004 (1,20)	0,0344 $\pm$ 0,0003 (0,87)	0,0345 $\pm$ 0,0004
<b>Er 369 - BEC</b>	0,0978 $\pm$ 0,0022 (2,25)	0,0931 $\pm$ 0,0020 (2,15)	0,100 $\pm$ 0,002 (2,00)	0,970 $\pm$ 0,0021
<b>Nd 406 – cps</b>	11251 $\pm$ 94 (0,84)	12120 $\pm$ 54 (0,45)	11472 $\pm$ 65 (0,57)	11614 $\pm$ 73
<b>Gd 342 – cps</b>	48180 $\pm$ 201 (0,42)	49481 $\pm$ 230 (0,46)	48791 $\pm$ 255 (0,52)	48807 $\pm$ 230
<b>Dy 353,1 – cps</b>	112821 $\pm$ 1582 (1,40)	116079 $\pm$ 1905 (1,64)	112822 $\pm$ 1277 (1,13)	113907 $\pm$ 1609
<b>Yb 328 – cps</b>	215232 $\pm$ 1096 (0,51)	223525 $\pm$ 1286 (0,58)	217066 $\pm$ 1660 (0,76)	218608 $\pm$ 1368

Avaliando os dados obtidos em dias diferentes de operação a partir de um teste estatístico – Tese F (Tabela 5.7), observou-se que os resultados são estatisticamente equivalentes, e fazem parte de uma mesma população com mesma variância. Não existe diferença significativa entre os valores de desvio padrão comparados ao nível de 95 % de confiança, sendo  $F_{crítico} = 3,18$ . Todos os parâmetros de controle associados aos REEs apresentaram  $F_{calculado}$  inferior ao  $F_{crítico}$ , conforme esperado. Apenas dois valores se apresentaram acima do valor crítico (3,18): BEC de Mn (257 nm) para Dia 1 vs. Dia 2 ( $F_{calc} = 4,00$ ), e BEC de P (178 nm) para Dia 2 x Dia 3 ( $F_{calc} = 3,36$ ). Três considerações podem ser feitas: (i) os valores de BEC são calculados a partir de duas intensidades (intensidade do sinal analítico e intensidade da radiação de fundo), logo se tem embutido o erro de duas medidas, o que pode aumentar a dispersão destes dados, (ii) os valores encontram-se ligeiramente acima do valor crítico, e considerando o fato de que estão baseados em duas medidas como foi dito, podem ser considerados satisfatórios, e (iii) este resultado pode estar associado à boa precisão obtida para Mn e P, no segundo dia avaliado.

**Tabela 5.7** – Avaliação estatística da precisão dos parâmetros de controle para inicialização do ICP OES com base no Teste F, apresentando os valores de F calculado.

Parâmetro de Controle	F calculado (sendo $F_{crítico} = 3,18$ )		
	Dia 1 x Dia 2	Dia 1 x Dia 3	Dia 2 x Dia 3
Mn 257 - BEC	4,00	1,78	2,25
P 178 - BEC	2,25	1,49	3,36
Mg II / Mg I	1,23	2,09	1,69
La 412 - BEC	1,00	1,00	1,00
Eu 420 - BEC	1,00	1,78	1,00
Er 369 - BEC	1,21	1,21	1,00
Nd 406 – cps	3,03	2,09	1,45
Gd 342 – cps	1,20	1,28	1,28
Dy 353,1 – cps	1,37	1,53	2,11
Yb 328 – cps	1,29	2,22	1,72

### 5.3.2. Estratégia de Calibração

Avaliações preliminares de quantificação dos REEs a partir de curvas analíticas preparadas com soluções de referência multielementares contendo apenas os analitos em meio ácido demonstraram a dificuldade de se trabalhar com o procedimento de calibração convencional para amostras com baixa abundância dos analitos e espectros de emissão complexos, sujeitos a interferências causadas pelos elementos maiores, principalmente, Al, Fe, Ti e Ca. A Tabela 5.8 mostra os primeiros resultados quantitativos obtidos a partir de calibração simples em meio aquoso, adotando as condições operacionais previamente otimizadas (dados apresentados no Capítulo 3), mostrando os valores dos percentuais de recuperação obtidos para alguns materiais de referência certificados (granito AC-E, basalto BE-N, sedimento GBW 07309, solo GBW 07406) e soluções de referências (REFa, b, c – soluções de referência em três níveis de concentração, composição no Anexo B).

**Tabela 5.8** – Percentuais de recuperação obtidos para as soluções teste de referência e CRMs avaliados no estudo preliminar de exatidão para condição operacional otimizada de melhor SBR com potência aplicada de 1250 W.

Linhas	REFa	REFb	REFc	AC-E	BE-N	GBW07309	GBW07406
La333	116,0	102,6	97,60	110,7	97,32	99,05	95,93
La379	115,5	99,36	99,60	110,3	119,9	112,2	119,3
La408	125,0	100,8	99,85	105,8	102,3	98,63	91,83
La412	106,5	100,6	99,60	114,2	117,1	111,5	105,1
La419	110,5	99,14	99,55	107,3	108,7	103,1	100,6
Nd401	115,5	105,0	107,1	118,6	210,7	174,4	176,3
Nd406	138,0	106,4	107,1	105,5	111,8	108,2	104,0
Nd417	72,50	105,8	107,2	145,5	109,2	114,2	101,6
Nd430	120,5	107,8	107,3	104,9	107,3	103,3	89,76
Eu372	151,0	108,0	117,1	236,9	225,6	247,7	314,2
Eu390	125,0	104,9	117,7	19,20	10,85	28,45	58,42
Eu393	114,0	107,2	117,7	72,60	1,66	4,35	9,29
Eu412	107,0	108,0	116,8	102,9	107,8	103,8	102,0
Eu420	100,0	107,6	118,0	96,70	113,2	113,0	121,1
Gd335.0	137,0	100,2	102,0	106,6	3,20	5,47	220,0
Gd335.8	122,0	98,84	102,3	112,8	232,7	199,5	272,1
Gd336	140,0	102,6	101,5	61,85	2,28	3,90	6,43
Gd342	104,0	103,0	101,3	125,6	411,4	297,1	597,3
Dy340	156,0	94,52	107,2	118,3	334,4	206,1	329,1
Dy353.1	77,00	95,40	107,3	104,2	129,1	99,02	143,1
Dy353.6	150,0	93,16	106,3	103,9	222,8	137,7	173,6
Dy394	114,0	91,36	107,4	53,55	5,22	6,34	9,99
Dy400	124,0	97,20	109,9	108,5	221,6	140,4	192,1
Er323	152,0	108,8	107,3	127,7	779,2	324,3	434,1
Er326	115,0	106,0	106,6	151,0	287,6	185,4	265,9
Er349	138,0	105,8	107,3	107,6	588,4	229,3	232,7
Er369	80,00	104,8	108,3	94,80	76,28	73,54	71,86
Er390	137,0	105,8	108,8	111,5	867,2	370,4	347,3
Yb222	57,00	98,96	99,00	145,6	2322	573,2	996,7
Yb289	85,00	99,00	98,60	97,24	236,3	41,75	67,59
Yb297	114,0	101,8	99,40	360,9	11672	3043	4859
Yb328	105,0	100,9	99,90	95,23	116,1	81,36	88,37
Yb369	112,0	99,96	100,7	97,18	113,3	82,82	80,96

Os valores dos percentuais de recuperação foram avaliados quanto à exatidão considerando como resultados aceitáveis valores entre  $100 \pm 20\%$  (EPA, 2007). Os resultados considerados aceitáveis estão marcados em negrito na tabela para facilitar a visualização. As soluções de referência apresentaram os melhores percentuais de recuperação como era de se esperar. Porém, é possível observar uma variação na taxa de recuperação em função da faixa de concentração dos analitos, identificadas nesta primeira avaliação como: REFa – baixa concentração, REFb – concentração intermediária, e REFc – alta concentração de REEs. As soluções REFb e REFc apresentaram taxas de recuperação mais próximas de 100 %.

Algumas linhas podem ser desconsideradas para estudos futuros em função de elevada interferência associada à baixa sensibilidade da linha. Entre os REEs, destaca-se que La, Nd e Yb, são os elementos que apresentaram resultados mais satisfatórios, com linhas analíticas sujeitas à interferência, mas que parecem ser facilmente contornáveis com procedimentos de correção do sinal de fundo disponíveis no equipamento. No entanto, para os demais elementos estudados – Eu, Gd, Dy e Er –, a baixa concentração desses elementos nas amostras geológicas, associada a regiões espectrais mais complexas dificultam a análise direta desses elementos. Gadolínio é um dos elementos mais críticos, nenhuma das linhas avaliadas apresentou resultados satisfatórios, exceto quando se encontra em concentração mais alta como no granito AC-E ( $26 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Todas as linhas deste analito apresentam problemas críticos de interferência ou sensibilidade muito baixa. Entre as linhas de Dy, a linha mais favorável em termos de sensibilidade (353,170 nm) apresenta sobreposição parcial com a linha de Mn I 353,185 nm. As demais são pouco sensíveis e também sujeitas a interferências espectrais e não-espectrais críticas. Eu e Er também apresentaram baixa sensibilidade das linhas analíticas associada à baixa concentração dos analitos e problemas espectrais.

Para minimizar esses inconvenientes, iniciou-se o trabalho com uma curva analítica em presença dos elementos concomitantes principais (Al, Fe, Ti, Mn e Ca), em diferentes proporções e aplicação dos coeficientes de correção interelementar (IEC). A Tabela 5.9 apresenta parâmetros da curva analítica obtida – inclinação da reta e coeficiente de correlação linear ( $r$ ), as posições de correção do sinal de fundo adotadas e os coeficientes de correção interelementar aplicados. Ao longo das tentativas preliminares de calibração executadas, observou-se a importância da avaliação cuidadosa da correção do sinal de fundo, pois o espectro é bastante complexo deve-se ter certeza que as posições de correção do sinal de fundo não estão sujeitas a efeitos interferentes. A presença de outras linhas de emissão nas vizinhanças do pico do analito, associado à baixa sensibilidade dos analitos dificultam a escolha da posição da correção do sinal de fundo, sendo de grande importância adotar as medidas das amostras geológicas que serão analisadas e também de CRMs com concentrações conhecidas de analitos e interferentes, para evitar correções inadequadas.

**Tabela 5.9** – Inclinação e coeficiente de correlação, posição de correção de sinal de fundo e coeficientes de correção IEC determinados em calibração por IEC para os REEs estudados.

Elemento Linha Analítica	Correção - Sinal de Fundo (nm)		Inclinação <sup>a</sup>	Coeficiente de Correlação Linear	IEC Fatores de Correção (+) aditiva - (x) multiplicativa
	Esquerda	Direita			
La 333	- 0,041	+ 0,074	38635,4	0,9998	(+) Fe $4,75 \times 10^{-6}$ ; (x) Ti $1,60 \times 10^{-9}$ ; Ca $1,58 \times 10^{-10}$
La 408	- 0,052	+ 0,071	42480,9	1,0000	(x) Fe $1,62 \times 10^{-9}$ ; Ca $9,52 \times 10^{-11}$
Nd 406	- 0,039	+ 0,033	11527,5	0,9996	(+) Fe $4,96 \times 10^{-5}$ ; Ti $3,41 \times 10^{-5}$ ; (x) Al $-5,28 \times 10^{-10}$ ; Ca $9,89 \times 10^{-10}$ ; Mn $3,54 \times 10^{-9}$
Nd 430	*	+ 0,045	14414,8	0,9997	(+) Ti $6,47 \times 10^{-6}$ ; Ca $2,34 \times 10^{-5}$ (x) Fe $2,00 \times 10^{-9}$
Gd 342	- 0,061	*	45735,2	1,0000	(+) Fe $2,63 \times 10^{-4}$ ; (x) Al $5,64 \times 10^{-11}$ ; Ti $-1,14 \times 10^{-9}$ ; Ca $-8,32 \times 10^{-10}$
Gd 376	*	+ 0,054	17942,0	0,9999	(x) Fe $2,86 \times 10^{-8}$ ; Al $2,06 \times 10^{-8}$ ; Ti $-4,81 \times 10^{-9}$ ; Ca $-1,65 \times 10^{-8}$
Eu 412	*	+ 0,037	124672,7	0,9997	(x) Ca $4,53 \times 10^{-10}$
Eu 420	- 0,059	*	102163,8	0,9999	(x) Ti $-6,15 \times 10^{-9}$ ; Mn $6,28 \times 10^{-9}$
Dy 340	*	+ 0,058	2808,4	0,9990	(+) Fe $8,59 \times 10^{-5}$ ; (x) Al $-3,75 \times 10^{-9}$ ; Ti $-4,76 \times 10^{-9}$ ; Ca $-3,40 \times 10^{-10}$
Dy 353, <sub>1</sub>	- 0,058	*	113751,4	0,9992	(+) Mn $1,15 \times 10^{-3}$ ; (x) Fe $1,29 \times 10^{-10}$ ; Ti $-3,41 \times 10^{-9}$
Er 349	- 0,029	*	45514,5	0,9998	(+) Fe $9,83 \times 10^{-6}$ ; Ti $5,17 \times 10^{-4}$ ; (x) Al $-2,78 \times 10^{-10}$ ; Ca $1,83 \times 10^{-10}$
Er 369	- 0,090	+ 0,073	27300,0	0,9999	(+) Fe $1,07 \times 10^{-5}$ ; Mn $-4,07 \times 10^{-5}$ ; (x) Al $3,19 \times 10^{-9}$ ; Ca $-4,59 \times 10^{-10}$
Yb 328	*	+ 0,051	213274,2	1,0000	(+) Fe $4,20 \times 10^{-6}$ ; (x) Al $7,02 \times 10^{-10}$ ; Ti $8,59 \times 10^{-11}$ ; Ca $1,58 \times 10^{-10}$
Yb 369	- 0,078	*	206177,1	0,9998	(+) Fe $3,40 \times 10^{-6}$ ; (x) Ti $1,96 \times 10^{-10}$ ; Ca $-4,77 \times 10^{-11}$

Nota: <sup>a</sup> Inclinação  $a = \Delta I / \Delta C$

### 5.3.3. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram obtidos através da curva analítica aplicando IEC, definido como 3 e 10 vezes o desvio padrão da medida das soluções de branco do procedimento de digestão total ( $n = 14$ ), lidos em quadruplicata. A Tabela 5.10 mostra os valores obtidos para LD e LQ em solução e a conversão para valores na amostra (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ), segundo parâmetros do procedimento de digestão adotado. Também são apresentados os valores de LD e LQ obtidos por Ardini e colaboradores (2010), que realizaram a determinação de REEs por ICP OES com uso de padrão interno online (Lu). Os autores não identificaram as linhas referentes a cada limite apresentado, apesar disso, é possível perceber que os valores são concordantes. Neodímio apresenta limites superiores entre os REEs estudados, mas sua concentração média em amostras geológicas normalmente é superior (concentração média na crosta terrestre é de  $37 \text{ mg kg}^{-1}$ , Anexo D). Para os demais elementos, destacam-se apenas Gd 376 nm e Dy 340 nm que apresentam limites de quantificação nas amostras um pouco elevados, pois estão associados à linhas de baixa sensibilidade. Os limites de detecção são adequados para análise de REEs em amostras geológicas, e encontram-se abaixo da concentração de REEs nas amostras e CRMs investigados. A faixa de trabalho foi determinada a partir do LQ calculado até o último nível da curva analítica proposta (Tabela 5.3), pois não foi observado nenhum problema de linearidade. De uma forma geral, a faixa de trabalho é satisfatória para determinação de REEs em amostras geológicas.

**Tabela 5.10** – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) do método – em solução<sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e na amostra<sup>b</sup> ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), e valores de LD e LQ obtidos em trabalho recente de Ardini et al. (2010).

Elemento $\lambda$ (nm)	LD <sup>a</sup> $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ <sup>a</sup> $\mu\text{g L}^{-1}$	LD <sup>b</sup> $\text{mg kg}^{-1}$	LQ <sup>b</sup> $\text{mg kg}^{-1}$	LD <sup>c</sup> $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ <sup>d</sup> $\text{mg kg}^{-1}$
La 333,749	2,62	8,74	0,223	0,743	2,14	0,71
La 408,672	2,44	8,12	0,207	0,691		
Nd 406,109	9,10	30,3	0,774	2,58	6,76	2,25
Nd 430,358	10,6	35,4	0,903	3,00		
Eu 412,970	1,18	3,96	0,101	0,337	0,59	0,20
Eu 420,505	1,43	4,77	0,122	0,406		
Gd 376,839	7,58	25,3	0,644	2,15	5,65	1,88
Gd 342,247	3,49	11,6	0,297	0,989		
Dy 340,780	7,12	23,7	0,605	2,02	1,73	0,58
Dy 353,170	1,10	3,65	0,093	0,310		
Er 349,910	3,31	11,0	0,281	0,937	1,30	0,43
Er 369,265	2,86	9,53	0,243	0,810		
Yb 328,937	0,832	2,78	0,071	0,236	0,27	0,09
Yb 369,419	0,581	1,94	0,049	0,165		

NOTA: <sup>a</sup>  $\text{LD} = 3 \times \text{SD}_{\text{branco}}$  e  $\text{LQ} = 10 \times \text{SD}_{\text{branco}}$  ( $n = 14$ )

<sup>b</sup> Diluição da amostra = 85 (0,30 g de amostra / 25 mL), para cálculo de LD e LQ do método

<sup>c</sup>  $\text{LD} = 3 \times \text{SD}_{\text{branco}}$  ( $n = 10$ ), PN-ICP OES

<sup>d</sup>  $\text{LQ} = 10 \times \text{SD}_{\text{branco}}$  ( $n = 10$ ), PN-ICP OES, com diluição da amostra : 100 (0,15 g de amostra / 15 mL)

### 5.3.4. Exatidão e Precisão

A exatidão e a precisão foram avaliadas em soluções testes de referência e também em diferentes materiais geológicos (rochas, solos e sedimentos) para que se pudesse considerar diferentes interferências dos constituintes maiores. A primeira avaliação foi feita com soluções sintéticas preparadas no laboratório em presença de analitos e analitos/interferentes – as soluções ICS para verificação da correção de interferência. Aplicou-se as soluções ICS(A) apenas analitos, ICS(B) apenas interferentes e ICS(AB) em presença de analitos e interferentes. A Tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos para soluções ICS com média e desvio padrão ( $n = 5$ ),  $RSD\%$  e a taxa de recuperação obtida para ICS(A) e ICS(AB). Os resultados são satisfatórios e se mantêm dentro do limite desejado (80 – 120 %). Apenas para Gd 376 nm não foi possível alcançar uma correção satisfatória com IEC. E o  $RSD\%$  do resultado de Gd 342 nm é um pouco superior, mesmo assim a taxa de recuperação se mantêm na faixa de 90 - 100 %. A solução ICS(B) apresentou resultado abaixo do LQ para todas as linhas, como era esperado demonstrando que tanto a correção de interferência como a correção de sinal de fundo foram adequadas.

**Tabela 5.11** – Resultado obtido para as soluções teste de verificação da correção de interferência – ICS (*interference check solution*), em função da média e desvio padrão ( $n = 5$ ),  $RSD\%$  e  $Rec\%$ .

Analito	ICS(A)			ICS(AB)			ICS(B)
	Média $\pm$ SD	$RSD\%$	$Rec\%$	Média $\pm$ SD	$RSD\%$	$Rec\%$	Média $\pm$ SD
La 333	207,1 $\pm$ 2,0	0,95	101,5	192,5 $\pm$ 1,1	0,58	94,4	< LQ
La 408	204,1 $\pm$ 2,7	1,31	100,0	200,2 $\pm$ 2,9	1,46	98,2	< LQ
Nd 406	206,6 $\pm$ 7,0	3,40	101,3	200,4 $\pm$ 4,8	2,38	98,2	< LQ
Nd 430	204,3 $\pm$ 8,4	4,13	100,2	200,0 $\pm$ 3,6	1,82	98,0	< LQ
Eu 412	50,4 $\pm$ 1,1	2,21	98,9	49,4 $\pm$ 0,4	0,79	96,9	< LQ
Eu 420	50,3 $\pm$ 0,9	1,70	98,7	47,4 $\pm$ 2,3	4,81	92,9	< LQ
Gd 342	51,9 $\pm$ 2,7	5,19	101,8	46,5 $\pm$ 6,2	13,4	91,2	< LQ
Gd 376	49,6 $\pm$ 1,3	2,60	97,3	63,4 $\pm$ 2,1	3,37	124,3	< LQ
Dy 340	51,2 $\pm$ 2,1	4,06	100,3	51,9 $\pm$ 1,4	2,69	101,8	< LQ
Dy 353, <sub>1</sub>	49,4 $\pm$ 0,5	1,03	96,8	58,0 $\pm$ 1,8	3,15	113,7	< LQ
Er 349	50,8 $\pm$ 1,7	3,40	99,6	42,4 $\pm$ 0,8	1,88	83,1	< LQ
Er 369	52,4 $\pm$ 1,8	3,49	102,7	47,5 $\pm$ 2,1	4,49	93,2	< LQ
Yb 328	51,1 $\pm$ 1,7	3,40	100,2	51,2 $\pm$ 0,6	1,22	100,4	< LQ
Yb 369	51,7 $\pm$ 1,4	2,62	101,4	48,8 $\pm$ 0,8	1,64	95,7	< LQ

Foram considerados 8 materiais de referência certificados, entre rochas, solos e sedimentos para avaliação da exatidão. A Tabela 5.12 apresenta os valores certificados para os REEs nos CRMs e os valores obtidos aplicando correção interelementar, em termos de média  $\pm$  desvio padrão ( $n = 3$ ). Alguns elementos para os CRMs SDC-1 (mica-xisto) e W2-a (diabásio) apresentam apenas um valor proposto de referência, e não um

valor certificado, identificados por um asterisco (\*), por isso não são apresentados os desvios padrão. A faixa de concentração apresentada para Gd no CRM W2-a, foi retirada do site GeoReM – *Geological and Environmental Reference Materials* (GEOREM, 2011). Este site é um banco de dados de materiais de referência certificados, geológicos e ambientais, do *Max Planck Institute* que apresenta os valores certificados dos CRMs e também os dados analíticos apresentados da literatura.

**Tabela 5.12** – Valor médio dos resultados obtidos para materiais de referência certificados (em mg kg<sup>-1</sup>) pelo procedimento desenvolvido, e comparação com os valores certificados ou recomendados, resultados apresentados como média ± desvio padrão (para os valores obtidos n = 3).

	Valores Certificados mg kg <sup>-1</sup>							
	AC-E	BE-N	SDC-1	W2-a	GBW07309	GBW07311	GBW07403	GBW07406
La	59 ± 8	82 ± 3	42 ± 3	10 ± 0,59	40 ± 2	30 ± 1	21 ± 1	30 ± 1
Nd	92 ± 21	67 ± 2,6	40 ± 4	13 ± 1	34 ± 1,3	27 ± 1	18,4 ± 1,1	21 ± 2
Eu	2 ± 0,3	3,6 ± 0,5	1,7 *	1,0 ± 0,06	1,33 ± 0,04	0,60 ± 0,4	0,72 ± 0,02	0,66 ± 0,03
Gd	26 ± 3,7	9,7 ± 1,4	7 ± 0,4	3,46-4,22*	5,5 ± 0,2	5,9 ± 0,3	2,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2
Dy	29 ± 3,6	6,4 ± 0,2	6,7 *	3,6 ± 0,8	5,1 ± 0,2	7,2 ± 0,4	2,6 ± 0,1	3,3 ± 0,2
Er	17,7 ± 2,5	2,5 ± 0,24	4,1 *	2,5 *	2,8 ± 0,2	4,6 ± 0,3	1,5 ± 0,2	2,2 ± 0,2
Yb	17,4 ± 1,8	1,8 ± 0,68	4 *	2,1 ± 0,2	2,8 ± 0,2	5,1 ± 0,3	1,68 ± 0,08	2,7 ± 0,2
	Valores Obtidos mg kg <sup>-1</sup>							
	AC-E	BE-N	SDC-1	W2-a ‡	GBW07309	GBW07311	GBW07403	GBW07406
La 333	59,3 ± 0,5	80,3 ± 0,8	42,1 ± 0,5	8,76 ± 0,15	39,0 ± 0,4	27,9 ± 0,3	20,5 ± 0,1	29,8 ± 0,3
La 408	60,7 ± 0,9	86,0 ± 0,8	43,5 ± 0,4	10,7 ± 0,2	39,2 ± 0,3	28,3 ± 0,4	20,6 ± 0,1	30,3 ± 0,2
Nd 406	91,1 ± 0,8	67,2 ± 0,1	41,2 ± 0,5	13,5 ± 0,4	33,5 ± 0,5	25,6 ± 0,6	17,3 ± 0,2	19,7 ± 0,2
Nd 430	95,9 ± 0,8	69,5 ± 0,9	43,4 ± 0,5	13,4 ± 0,3	34,6 ± 0,5	26,9 ± 0,2	18,0 ± 0,2	21,4 ± 0,7
Eu 412	1,90 ± 0,06	3,72 ± 0,08	1,53 ± 0,05	1,03 ± 0,03	1,22 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,58 ± 0,03	0,56 ± 0,02
Eu 420	1,95 ± 0,01	3,52 ± 0,04	1,75 ± 0,01	1,43 ± 0,02	1,40 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,92 ± 0,03
Gd 342	27,2 ± 0,4	11,4 ± 0,6	7,05 ± 0,14	4,44 ± 0,19	5,43 ± 0,12	7,05 ± 0,14	2,87 ± 0,03	2,73 ± 0,49
Gd 376	34,7 ± 0,9	9,84 ± 0,41	8,64 ± 0,43	3,83 ± 0,24	4,88 ± 0,09	8,64 ± 0,43	2,45 ± 0,30	3,91 ± 0,04
Dy 340	31,1 ± 0,4	5,64 ± 0,36	6,66 ± 0,09	4,06 ± 0,16	4,26 ± 0,15	6,43 ± 0,14	2,55 ± 0,12	3,11 ± 0,07
Dy 353,1	30,2 ± 0,4	6,03 ± 0,02	6,20 ± 0,08	3,65 ± 0,08	4,14 ± 0,01	6,92 ± 0,12	2,40 ± 0,04	3,14 ± 0,06
Er 349	18,4 ± 0,2	2,77 ± 0,04	3,52 ± 0,10	2,10 ± 0,10	2,38 ± 0,03	3,99 ± 0,01	1,39 ± 0,18	2,00 ± 0,06
Er 369	19,8 ± 0,3	2,20 ± 0,04	3,72 ± 0,15	2,16 ± 0,13	2,28 ± 0,10	4,23 ± 0,17	1,45 ± 0,06	2,20 ± 0,17
Yb 328	19,7 ± 0,2	2,32 ± 0,04	4,24 ± 0,05	2,75 ± 0,05	2,64 ± 0,04	4,94 ± 0,10	1,66 ± 0,01	3,02 ± 0,06
Yb 369	17,3 ± 0,1	2,18 ± 0,07	3,68 ± 0,05	2,31 ± 0,04	2,40 ± 0,04	4,50 ± 0,16	1,47 ± 0,05	2,54 ± 0,06

Nota: \* valores recomendados; ‡ CRM preparado em quintuplicado, utilizado também no teste de precisão.

Com base nos valores das taxas de recuperação e na precisão dos dados, os resultados obtidos apresentam boa concordância com os valores certificados. As taxas de recuperação (*Rec%*) obtidas encontram-se, em sua maioria, dentro da faixa satisfatória de 90 a 110 % (Tabela 5.13) demonstrando que a aplicação dos fatores de correção de interferência é viável. Os resultados obtidos também podem ser visualizados graficamente na Figura 5.4, com delimitação da região dos resultados satisfatórios de 80 a 120 %.

**Tabela 5.13** – Taxa de recuperação obtida na quantificação dos materiais de referência certificados.

	CRMs – Taxas de Recuperação, % TR							
	AC-E	BE-N	SDC-1	W2-a	GBW 07309	GBW 07311	GBW 07403	GBW 07406
La 333	100,5	98,0	100,1	101,1	97,5	93,1	97,5	98,9
La 408	102,9	104,8	103,6	102,1	98,1	94,4	98,2	101,1
Nd 406	99,0	100,2	102,9	101,7	98,6	95,0	94,1	93,6
Nd 430	104,3	103,7	108,5	101,2	101,6	99,6	97,9	102,1
Eu 412	95,1	103,4	90,1	102,9	91,9	<b>85,4</b>	<b>85,0</b>	<b>85,5</b>
Eu 420	97,7	97,7	102,9	100,9	105,0	<b>118,3</b>	109,3	<b>139,2</b>
Gd 342	104,5	<b>117,4</b>	100,7	104,0	98,8	<b>119,5</b>	98,8	<b>80,2</b>
Gd 376	<b>133,3</b>	101,4	<b>123,4</b>	95,9	<b>88,8</b>	<b>146,4</b>	<b>84,6</b>	115,0
Dy 340	107,1	<b>88,1</b>	99,4	99,4	<b>83,5</b>	<b>89,3</b>	98,2	94,3
Dy 353, <sub>1</sub>	104,2	94,3	92,6	103,2	<b>81,1</b>	96,1	92,1	95,1
Er 349	104,3	<b>110,6</b>	<b>85,7</b>	108,5	<b>85,0</b>	<b>86,7</b>	92,8	91,0
Er 369	<b>111,7</b>	<b>87,8</b>	90,7	101,3	<b>81,5</b>	92,0	96,8	99,8
Yb 328	<b>113,3</b>	<b>129,1</b>	106,0	102,8	94,4	96,8	98,9	111,7
Yb 369	99,6	<b>120,9</b>	92,0	102,3	<b>85,9</b>	<b>88,2</b>	<b>87,7</b>	94,0

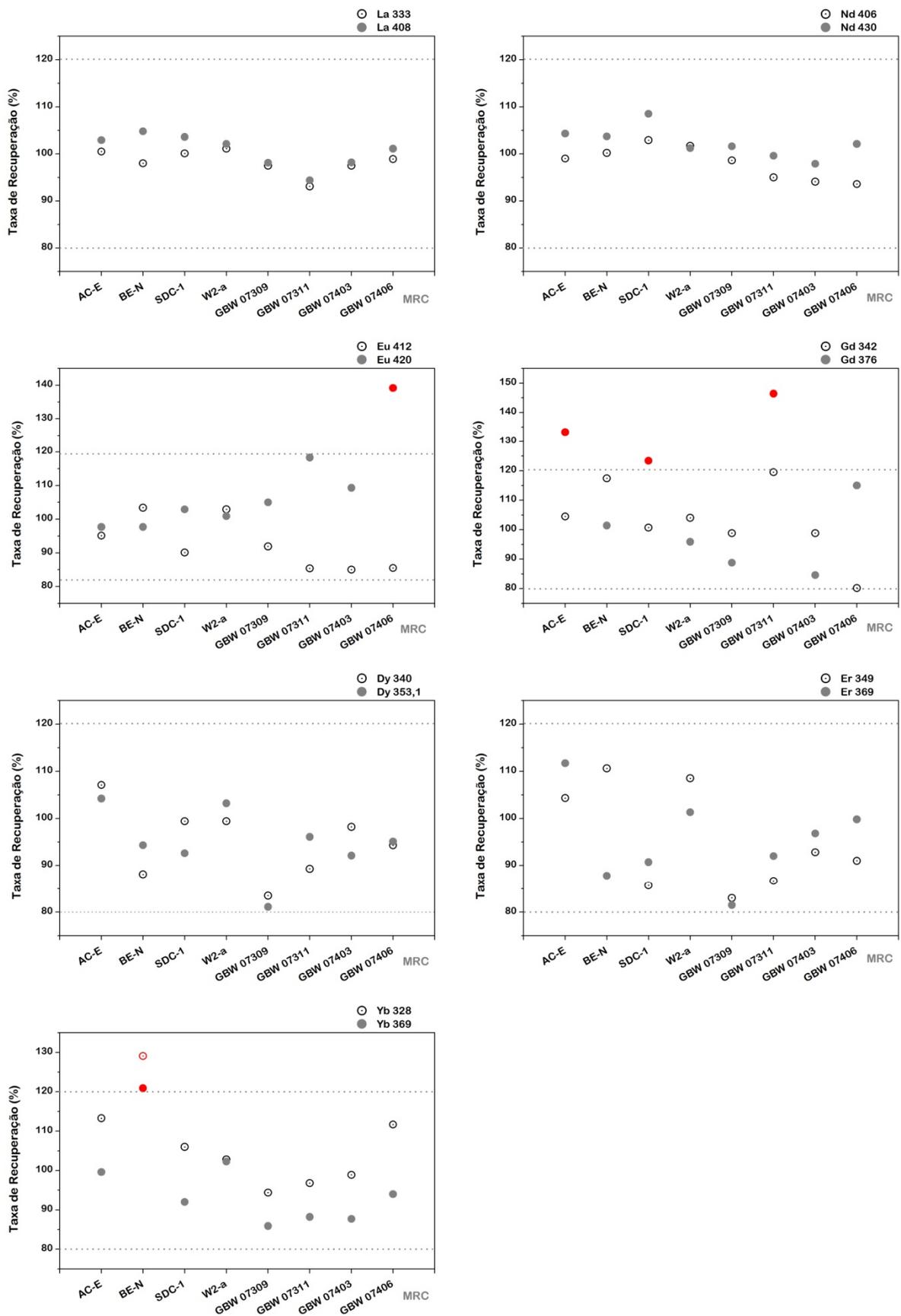


Figura 5.4 – Avaliação da taxa de recuperação para linhas de emissão de REEs em diferentes materiais de referência certificados.

Alguns casos específicos ainda se encontram fora da faixa considerada aceitável (80 – 120 %) como é possível visualizar na Figura 5.4, destacando Gd 376, Eu 420 (GBW 07406) e Yb (BE-N), e podem ser mencionados a parte:

- ✦ Gd 376 apresenta *Rec%* superior a 120 % para 3 CRMs, sendo o caso mais crítico em termos de taxa de recuperação. Esta linha de Gd (376,839 nm) foi considerada ao longo do trabalho como uma linha alternativa, pois todas as linhas de Gd selecionadas inicialmente apresentavam interferências espectrais. A linha mais sensível de Gd é a 342,247 nm, porém esta linha está sujeita a interferência espectral e não-espectral, principalmente do Fe. Os resultados preliminares obtidos não eram satisfatórios, com taxas de recuperação inadequadas (Tabela 5.6). Porém, Gd 376 nm é uma linha pouco sensível com alto LD, não apresenta interferência espectral, mas está sujeita a interferências da matriz, e não demonstrou resultados satisfatórios. A baixa sensibilidade da linha associada aos efeitos de matriz prejudicou a obtenção do sinal analítico. Por outro lado, a aplicação de coeficientes de correção para Fe (interferência aditiva) e Al, Ca e Ti (interferência multiplicativa) para a linha Gd 342 nm, favoreceram a obtenção de resultados satisfatórios, dispensando a aplicação da linha de Gd 376 nm.
- ✦ A linha de Eu 420 nm apresentou elevada taxa de recuperação para GBW 07406, neste caso a baixa concentração do analito, próxima ao LQ pode justificar a taxa de recuperação insatisfatória. No entanto, o CRM GBW 07403 que também é um sedimento e com baixa concentração de Eu ( $0,72 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apresentou *Rec%* mais adequada (109,3 %). De fato, o CRM GBW 07406 apresenta concentrações superiores de Ti, Mn, Al e Fe, o que poderia indicar uma correção inadequada em baixas concentrações do analito para a linha Eu 420 nm.
- ✦ As duas linhas de Yb consideradas para análises quantitativas apresentaram recuperação acima de 120 % para o CRM BE-N (basalto). O basalto é uma rocha máfica, rica em Fe, Mg e também alta concentração Ca. Indicando que uma matriz mais complexa poderia exigir um esquema de calibração mais específico em função dos constituintes de sua matriz no caso do Yb, já que os demais CRMs demonstram boa recuperação para este elemento.

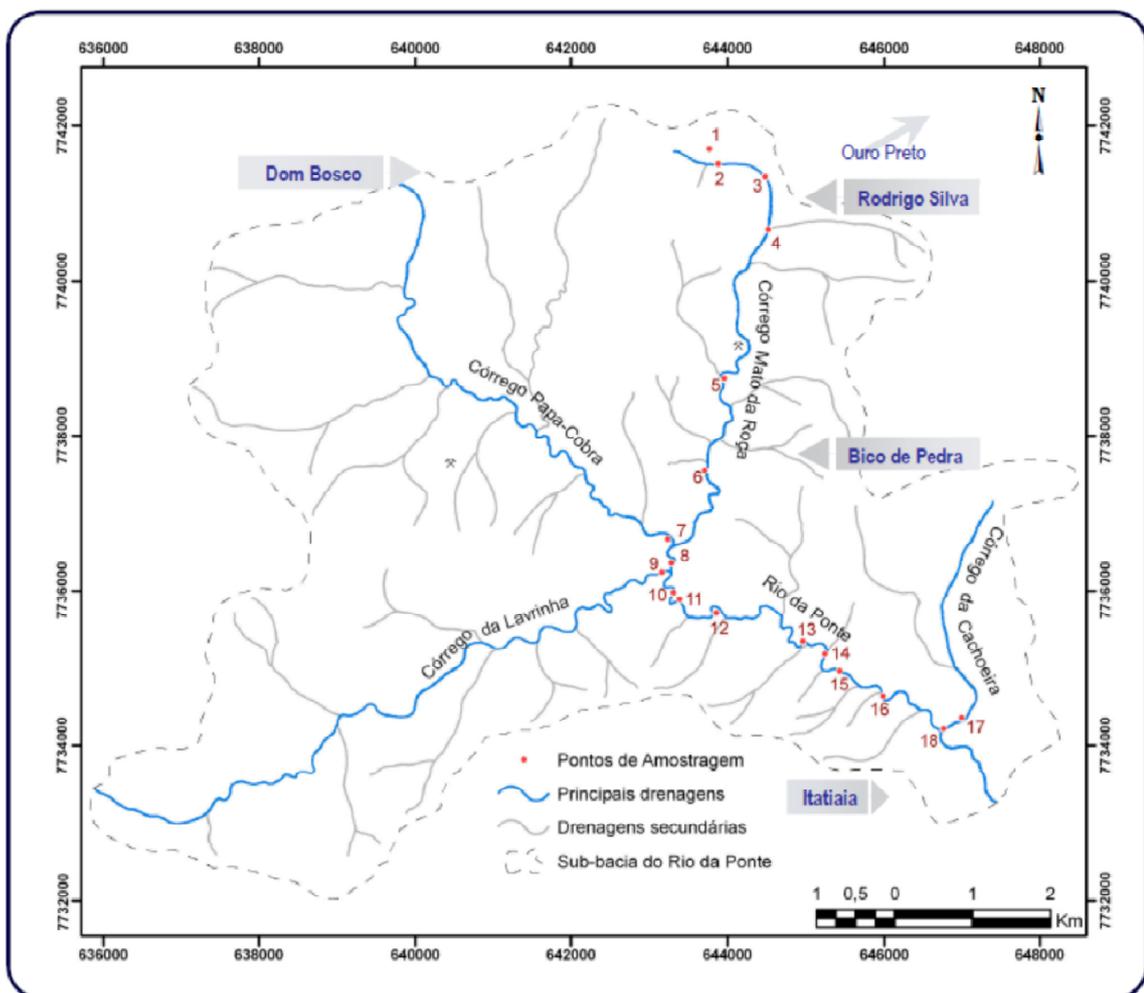
Para avaliação da precisão foram consideradas 4 amostras preparadas em quintuplicata cada uma delas, sendo duas amostras de rochas (filito – OPU 6947 e granito – OPU 6949), amostra de solo (OPU 6726) e uma amostra de sedimento (OPU 3124). A caracterização química dessas amostras encontra-se no Anexo B. A Tabela 5.14 mostra a concentração dos REEs nestas amostras e os valores obtidos de desvio padrão (SD) e desvio padrão relativo (RSD%). No geral, os dados demonstram boa precisão (< 5 %), valores de RSD% superiores, próximos a 10 %, normalmente estão associados a concentrações mais baixas próximas ao LQ, sendo considerado aceitável. Além disso, os valores de RSD% são comparáveis aos valores apresentados por Jaron e colaboradores (2000) que faz uso de um algoritmo matemático para correção de interferências Fe, Ti, Nd e Ce.

**Tabela 5.14** – Precisão para diferentes amostras geológicas: concentração média ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), desvio padrão – SD ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e desvio padrão relativo – RSD%, ( $n = 5$ ).

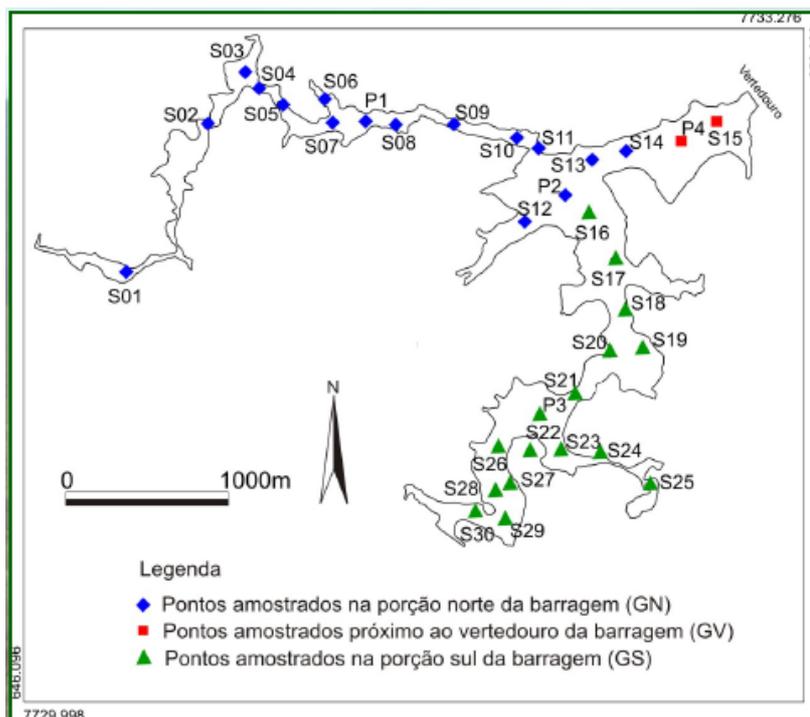
	OPU 6947 - Filito			OPU 6949 - Granito			OPU 6726 - Solo			OPU 3124 - Sedimento		
	$\text{mg kg}^{-1}$		%	$\text{mg kg}^{-1}$		%	$\text{mg kg}^{-1}$		%	$\text{mg kg}^{-1}$		%
	<i>Média</i>	<i>SD</i>	<i>RSD%</i>	<i>Média</i>	<i>SD</i>	<i>RSD%</i>	<i>Média</i>	<i>SD</i>	<i>RSD%</i>	<i>Média</i>	<i>SD</i>	<i>RSD%</i>
<b>La 333</b>	97,0	2,4	2,50	33,2	0,9	2,62	3,18	0,11	3,58	54,9	1,8	3,36
<b>La 408</b>	98,8	2,3	2,32	34,9	0,8	2,35	3,21	0,06	2,01	58,8	2,0	3,47
<b>Nd 406</b>	72,2	0,9	1,23	32,0	0,9	1,98	4,48	0,17	3,76	38,9	1,8	4,70
<b>Nd 430</b>	74,9	1,0	1,32	33,3	1,1	3,28	4,57	0,08	1,71	41,1	1,6	3,81
<b>Eu 412</b>	2,10	0,03	1,52	1,27	0,05	3,69	0,39	0,02	4,84	0,55	0,05	8,71
<b>Eu 420</b>	2,37	0,03	1,27	1,54	0,03	2,02	0,88	0,03	2,78	0,78	0,08	9,62
<b>Gd 342</b>	8,31	0,10	1,16	6,26	0,19	3,03	< LQ	-	-	4,17	0,15	3,45
<b>Gd 376</b>	10,1	0,25	2,47	12,5	0,3	2,40	< LQ	-	-	11,3	0,50	4,40
<b>Dy 340</b>	4,71	0,08	1,66	7,26	0,28	3,92	2,36	0,11	4,65	3,42	0,18	5,34
<b>Dy 353,1</b>	4,30	0,08	1,93	7,30	0,08	1,07	1,93	0,06	2,86	3,39	0,13	3,69
<b>Er 349</b>	2,11	0,07	3,51	4,65	0,09	1,87	1,43	0,06	3,95	2,03	0,06	2,73
<b>Er 369</b>	1,90	0,08	4,30	4,90	0,12	2,40	1,51	0,08	5,15	1,31	0,06	4,91
<b>Yb 328</b>	2,67	0,10	3,84	5,44	0,08	1,55	2,66	0,08	3,00	1,81	0,04	2,05
<b>Yb 369</b>	2,02	0,03	1,34	4,74	0,04	0,94	2,10	0,04	2,06	2,05	0,04	1,84

### 5.3.5. Quantificação de Amostras de Sedimentos Fluviais – Aplicação

Foram analisadas 16 amostras de sedimentos fluviais superficiais coletadas no período de seca ao longo da sub-bacia do Rio da Ponte, localizada entre os municípios de Ouro Preto e Ouro Branco, MG em setembro/2005 (Figura 5.5). Também foram analisadas 7 amostras de um perfil de deposição de sedimento a jusante desta sub-bacia próxima da região da Represa de Tabuão, coletadas no período de seca de 2006, e 3 amostras de sedimentos de fundo da Represa de Tabuão (Figura 5.6). A Sub-bacia do Rio da Ponte é uma das contribuições na porção norte da Represa de Tabuão, também conhecida como Barragem do Ribeirão da Cachoeira, construída pela Alcan Alumínio do Brasil em 1956, a partir da contenção do ribeirão da Cachoeira. Maiores informações sobre essas amostras, caracterização, locais de coleta, análises realizadas, podem ser encontradas em Guimarães-Silva (2007) e as amostras de sedimento de fundo da represa referem-se ao trabalho de Guimarães (2005). Outras informações sobre a área de estudo e locais de amostragem encontram-se no Anexo G.



**Figura 5.5** – Mapa de localização dos pontos de amostragem na sub-bacia do rio da Ponte (FONTE: GUIMARÃES-SILVA, 2007), apenas não são considerados os pontos 1 e 8, pois não foram coletadas amostras de sedimento nestes locais e o perfil de posição de sedimento foi amostrado próximo à região do ponto de amostragem 18.



**Figura 5.6** – Represa de Tabuão e pontos onde foram amostrados os sedimentos de fundo (FONTE: GUIMARÃES, 2005), onde se considera neste trabalho a análise das amostras S03, S04 e S05, identificadas como amostras RT com a respectiva numeração.

A análise de REEs pode auxiliar na caracterização geoquímica das amostras e permite inferências sobre os processos geológicos a que foram submetidas. Por serem considerados elementos relativamente imóveis durante os processos geológicos que ocorrem em um ambiente (metamorfismo, intemperismo e alterações hidrotermais), espera-se que os padrões de terras raras nas amostras permaneçam inalterados mantendo as características do material de origem. (ROLLINSON, 1993) A utilização dos resultados de REEs em trabalhos geológicos consiste basicamente, na comparação de seus padrões de distribuição entre as amostras estudadas, identificando-se enriquecimento ou depleção de REEs leves ou pesados ou mesmo anomalias de um dado REE. Desta forma, esses fatores permitem a obtenção de conclusões geológicas sobre a área de estudo ou de um material geológico específico. Não é objetivo deste trabalho efetuar uma análise geoquímica detalhada, para isso seria necessário obter os resultados completos de todo o grupo de REEs, permitindo uma interpretação mais coerente e conclusiva. Serão apresentados gráficos com a distribuição dos REEs e algumas observações para demonstrar a aplicação do procedimento de quantificação proposto.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos para La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb, nas amostras de sedimentos fluviais coletadas ao longo da sub-bacia (SS), amostras de sedimento do perfil de deposição (PS) e amostras de sedimento da Represa de Tabuão (RT). As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam a distribuição da concentração de REEs para as amostras de sedimento fluvial (SS), perfil de deposição (PS) e sedimento da represa (RT). São apresentados os gráficos em função da concentração (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) na Figura 5.8. A Figura 5.9 mostra a distribuição da concentração normalizada pela concentração de referência NASC – North

*American Shale Composite* expresso em escala logarítmica na base 10, que é um procedimento comum adotado na avaliação de resultados de REEs em amostras de sedimento. A normalização permite a visualização de padrões de distribuição na concentração dos REEs entre as amostras estudadas e elimina variação nas abundâncias relativas entre os REEs. (ROLLINSON, 1993)

**Tabela 5.15** – Concentração de La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb em amostras de sedimentos da sub-bacia do Rio da Ponte, Ouro Preto – MG (em mg kg<sup>-1</sup>).

Amostra	Concentração, mg kg <sup>-1</sup>						
	La	Nd	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
<i>Sedimento Fluvial Superficial – Sub-bacia do rio da Ponte, Ouro Preto-MG</i>							
<b>SS 02</b>	76,47	57,25	2,25	9,97	8,53	4,39	4,31
<b>SS 03</b>	99,70	74,85	3,19	14,78	12,26	5,87	5,40
<b>SS 04</b>	75,05	57,23	2,49	9,56	8,92	4,35	4,14
<b>SS 05</b>	40,31	32,53	1,31	5,15	5,06	2,10	2,73
<b>SS 06</b>	154,16	113,76	3,96	12,84	7,33	3,41	3,26
<b>SS 07</b>	47,87	33,05	0,91	3,97	4,17	2,40	2,83
<b>SS 09</b>	81,66	54,67	1,33	7,96	5,50	2,87	3,35
<b>SS 10</b>	54,88	39,93	1,13	5,42	4,78	2,70	3,44
<b>SS 11</b>	42,92	31,20	1,08	4,89	4,67	2,40	2,91
<b>SS 12</b>	46,62	34,81	1,17	5,38	4,80	2,61	2,82
<b>SS 13</b>	45,45	33,23	1,11	5,02	5,05	2,62	2,86
<b>SS 14</b>	47,44	34,15	1,21	6,39	6,04	3,13	3,06
<b>SS 15</b>	49,06	35,33	1,27	5,84	6,08	3,09	3,22
<b>SS 16</b>	54,97	40,06	1,43	6,22	6,26	3,41	3,28
<b>SS 17</b>	87,14	54,83	1,62	6,07	3,26	1,46	1,58
<b>SS 18</b>	58,11	42,48	1,58	7,83	6,96	3,23	3,29
<i>Perfil de Deposição de Sedimento – a jusante da sub-bacia</i>							
<b>PS 01</b>	48,43	35,48	1,10	4,07	4,50	2,21	2,62
<b>PS 02</b>	33,70	25,11	0,87	4,10	3,48	1,82	1,91
<b>PS 03</b>	56,44	40,80	1,53	7,00	6,65	3,23	3,24
<b>PS 04</b>	33,88	24,75	0,89	3,06	3,24	1,81	1,87
<b>PS 05</b>	69,90	51,15	2,05	9,23	8,81	4,17	4,01
<b>PS 06</b>	40,05	28,89	0,87	4,84	3,98	2,06	2,28
<b>PS 07</b>	70,57	51,24	2,12	9,04	8,67	4,05	4,02
<i>Sedimento de Fundo – Represa de Tabuão</i>							
<b>RT 03</b>	80,62	54,20	1,48	7,59	6,24	2,98	2,87
<b>RT 04</b>	71,24	48,02	1,51	7,81	6,57	3,48	3,12
<b>RT 05</b>	71,38	48,77	1,60	7,48	6,86	3,51	3,14

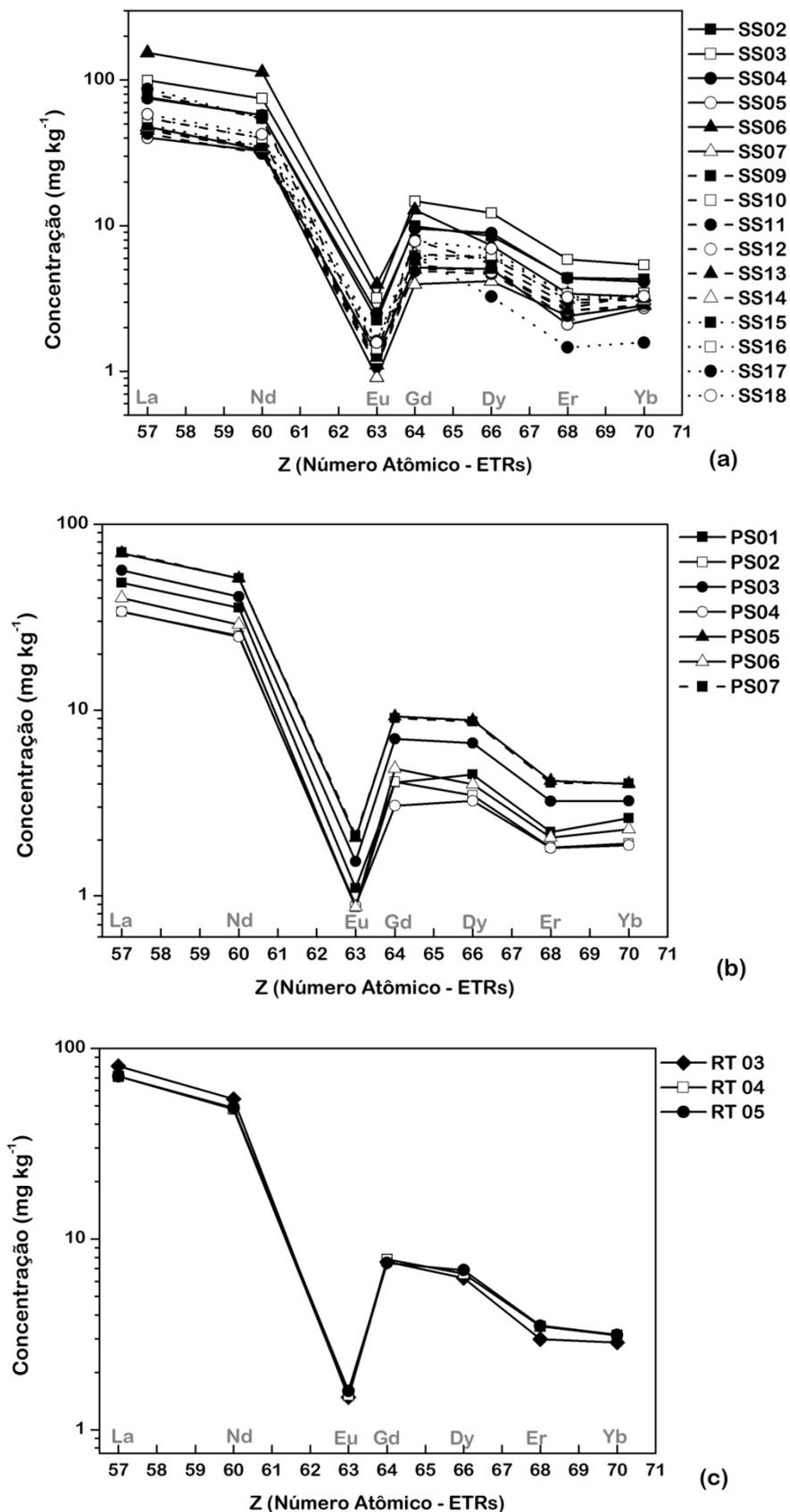


Figura 5.7 – Concentração logarítmica de REEs em amostras de sedimentos fluviais superficiais (a), em um perfil de deposição de sedimento em ambiente fluvial (b), e em sedimentos da Represa Tabuão (c).

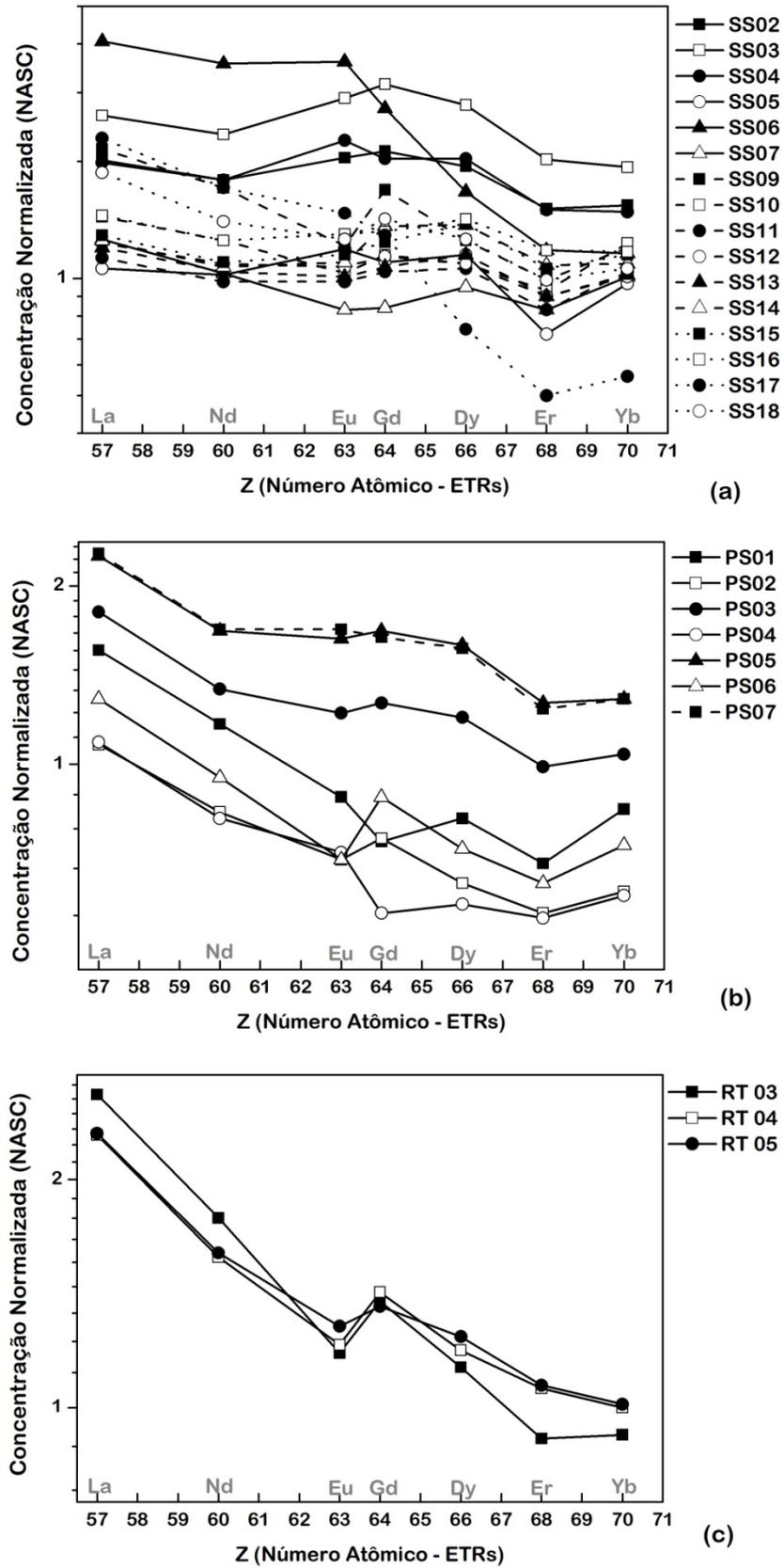
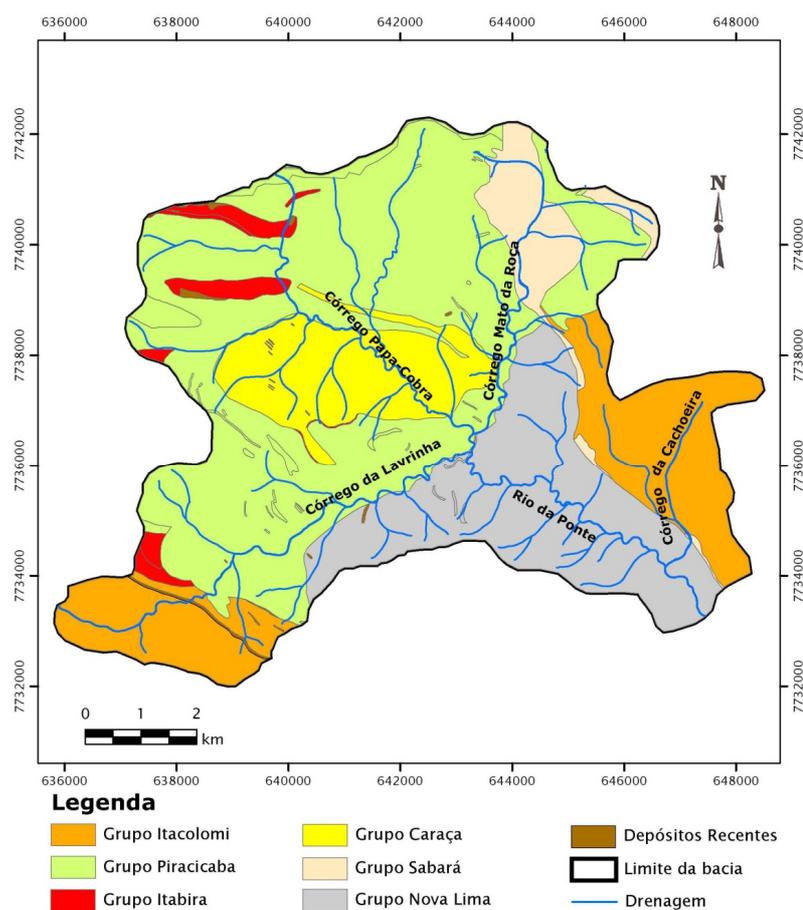


Figura 5.8 – Concentração de REEs normalizada pela composição padrão NASC em amostras de sedimentos fluviais superficiais (a), em um perfil de deposição de sedimento em ambiente fluvial (b), e em sedimentos da Represa Tabuão (c).

Algumas considerações em função dos gráficos apresentados podem ser feitas sobre as amostras analisadas nesta etapa do trabalho (Figura 5.7 e 5.8). Observa-se no geral um leve enriquecimento dos elementos terras raras leves em relação aos elementos terras raras pesados, e em alguns casos anomalia negativa de Eu que é um padrão geoquímico esperado nas rochas e sedimentos. Os sedimentos fluviais são materiais em transporte e devem ser avaliados dentro do contexto do ambiente fluvial estudado levando-se em consideração o fato de ser um ambiente dinâmico e em constante transformação. No caso específico da região amostrada, refere-se a uma área sujeita a atividade de extração mineral com a atuação de garimpos, que geram uma mobilização constante de material geológico das margens, leito do rio e encostas. De certa forma, isto se reflete no padrão de terras raras das amostras de sedimentos superficiais coletadas ao longo da sub-bacia, onde não é possível observar um padrão único de REEs, e sim uma variedade dos padrões obtidos. Por outro lado, é possível observar padrões mais ordenados para os sedimentos de fundo da represa e o perfil de deposição de sedimento a jusante da sub-bacia (Figura 5.8b-c).

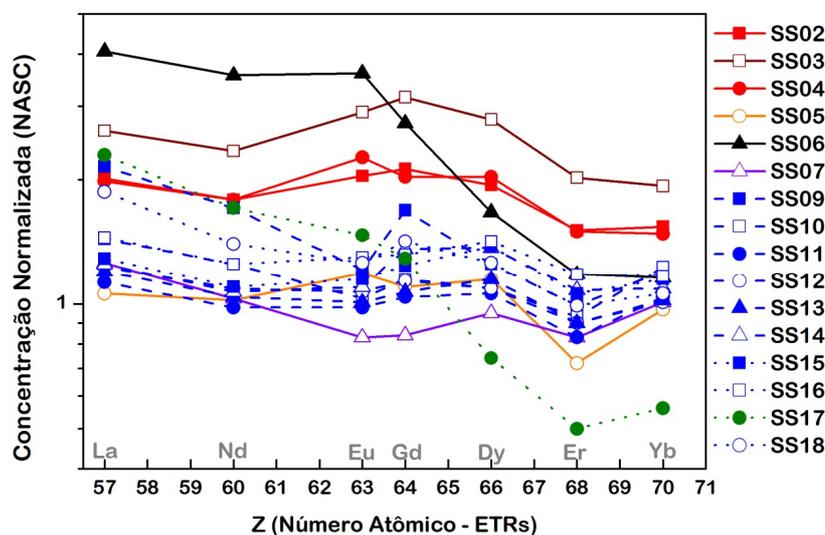
Apesar da variedade dos padrões de REEs observada para os sedimentos superficiais é possível definir algumas coerências em função da geologia da região, dos locais onde foram coletados e características físicas das amostras. Serão apresentadas diferenciações entre as amostras, citando a unidade geológica na qual essa amostra foi coletada, identificada cada uma dessas unidades como Grupo que é constituída por formações rochosas distintas. Como se pode observar no mapa geológico da área de estudo principal (Figura 5.9), a sub-bacia do rio da Ponte, que se localiza no extremo sudeste do Quadrilátero Ferrífero, drena rochas pertencentes a diferentes grupos como: o Grupo Nova Lima (Supergrupo Rio das Velhas), Grupo Itacolomi, e o Supergrupo Minas, englobando rochas dos grupos Itabira, Piracicaba e Sabará. (GUIMARÃES-SILVA, 2007) É importante compreender para a discussão que será feita a seguir que esses grupos apresentam formações rochosas diferenciadas e que irão contribuir de forma distinta para a geoquímica das amostras de sedimentos coletadas ao longo desta área.



**Figura 5.9** – Mapa geológico da sub-bacia do rio da Ponte (FONTE: GUIMARÃES-SILVA, 2007).

A Figura 5.10 mostra o gráfico da concentração normalizada dos REEs nas amostras SS, mesmo gráfico da Figura 5.8a, porém com padrões de cores, mostrando as amostras de mesma unidade geológica com a mesma cor, e os perfis de distribuição da concentração de REEs que se destacam dos demais também com cores diferenciadas. As amostras a montante SS02, SS03, SS04 apresentam o mesmo padrão de distribuição, com a amostra SS03 mais enriquecida. Estas amostras foram coletadas próximas ao distrito de Rodrigo Silva, e fazem parte do Grupo Sabará, sendo que a amostra SS03 foi coletada próxima à região de contato do Grupo Sabará com Grupo Piracicaba, que pode associar a esta amostra diferentes contribuições geológicas. A amostra SS05, coletada na região do Grupo Piracicaba, que mostra um padrão distinto das demais, corresponde ao primeiro ponto amostrado após antigos depósitos de Mn da região e apresentou características químicas distintas em estudos anteriores. A amostra SS06 (Grupo Piracicaba) e SS17 (Grupo Nova Lima) destacam-se principalmente por suas características granulométricas, pois eram amostras mais arenosas, ao contrário da maioria das amostras que eram compostas principalmente por frações silte e argila. A amostra SS07 também coletada na região do Grupo Piracicaba, porém é proveniente de um tributário que a montante percorre também sobre o Grupo Caraça. As demais amostras (SS10 – SS16, S18) pertencentes ao Grupo Nova Lima, foram

coletadas a jusante em uma região de maior deposição do rio e são amostras granulometricamente mais finas (argila e silte), composta por argilominerais.



**Figura 5.10** – Padrão de distribuição dos REEs para as amostras de sedimentos superficiais, identificando por cores as semelhanças entre as amostras.

Seguindo o mesmo tipo de avaliação anterior para as amostras do perfil de deposição de sedimento, podem-se estabelecer algumas considerações (Figura 5.11). No perfil de deposição, a amostra PS07 é a amostra superior, depositada mais recentemente e a amostra PS01 é a amostra mais antiga, na parte inferior do perfil. Com as anotações de campo e identificação das características de cada camada do perfil, percebe-se que o padrão de REEs, está associado às características físicas do material depositado ao longo do tempo. As amostras mais recentes PS07, PS05 e PS03 apresentam um padrão semelhante, sendo a PS03 menos enriquecida em REEs. Referem-se a amostras caracterizadas por um material mais fino intercalado com areia muito fina, já no caso da PS03 as intercalações com área muito fina eram centimétricas. A amostra mais antiga PS01 também é composta de material fino, porém se destaca de todas as outras, provavelmente porque nesta porção o material amostrado apresentava-se totalmente bioturbado por raízes. As amostras PS02 e PS04 eram compostas por areia fina e silte com estrutura de *ripples* que são marcas de ondulação que podem se formar pelo fluxo de corrente fluvial. A amostra PS06 era composta por areia fina também com estrutura de *ripples*, porém apresentava leve erosão na base da porção da amostrada, e comparada às amostras PS02 e PS04, a altura de material depositado era inferior.

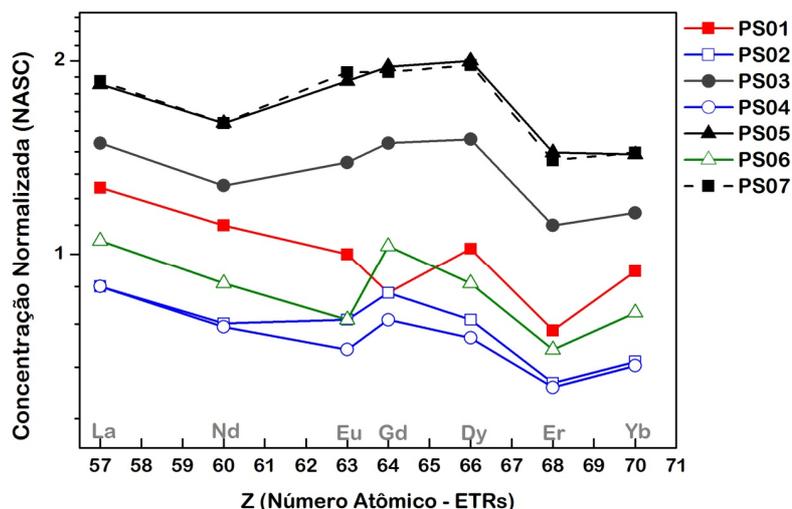


Figura 5.11 – Padrão de distribuição dos REEs para as amostras de sedimentos do perfil de deposição, identificando por cores as semelhanças entre as amostras.

Para finalizar observando-se semelhanças entre as amostras coletadas nos diferentes ambientes (Figura 5.12), que podem evidenciar o transporte do material geológico ao longo da sub-bacia, observou-se que as amostras a jusante, equivalentes a um ambiente de menor energia do rio e conseqüentemente ambiente de maior deposição, apresentam padrão de distribuição de REEs semelhante às amostras mais recentes PS07, PS05 e PS03 do perfil de deposição. As amostras de sedimentos de fundo coletadas na Represa de Tabuão no trabalho de Guimarães (2005) apresentam características semelhantes ao sedimento superficial de corrente S18. Assim, a avaliação dos perfis de deposição de sedimento, tanto nas margens do rio como na represa poderia ser utilizada para avaliação da qualidade ambiental, monitoramento e avaliação temporal da região, principalmente no que se refere à atuação da atividade garimpeira com mobilização de material geológico. Os resultados dos REEs mostram que há uma associação do material que vem sendo transportado nesta região. Uma interpretação geoquímica mais detalhada poderia ser obtida, com resultado da suíte completa dos REEs, e também a análise de rochas e material particulado da região. De qualquer forma foi possível avaliar uma aplicação geoquímica do procedimento proposto neste trabalho.

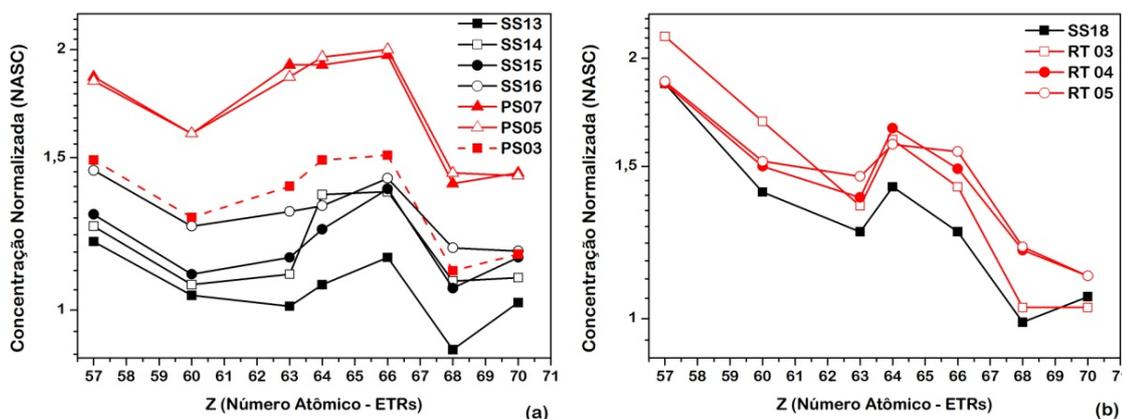


Figura 5.12 – Comparação do perfil de distribuição de REEs obtidos para diferentes amostras.

#### 5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação dos REEs por ICP OES em amostras geológicas desconsiderando as etapas de separação e pré-concentração se torna uma tarefa árdua devido à baixa concentração dos analitos e grande número de interferências. Da mesma forma, o emprego destas etapas de pré-tratamento, que é o procedimento tradicional, se define em procedimentos experimentais morosos e alguns problemas de interferência ainda permanecem.

Aplicando a correção de interferência interelementar (IEC) para REEs na presença de constituintes maiores de amostras geológicas foi possível alcançar resultados satisfatórios na quantificação de diferentes materiais de referência certificados, e o procedimento proposto apresentou linearidade, LD e LQ, precisão e exatidão adequados. Destaca-se a importância de uma correção de sinal de fundo cuidadosa e confirmação da estabilidade do equipamento em função dos REEs para se iniciar a operação do espectrômetro. Duas linhas de cada REEs foram selecionadas, e recomenda-se para análise desde que se utilize as devidas correções: La 333,749 nm ou 408,672 nm; Nd 406,109 nm; Eu 412,970 nm; Gd 342,247 nm; Dy 353,170 nm; Er 349,910 nm; e Yb 369,419 nm.

É importante reconhecer as interferências presentes no sistema, para escolher a melhor abordagem de trabalho. No caso específico deste trabalho, a decisão foi influenciada pela necessidade prática de uma proposta que se encaixasse em um procedimento de rotina, e que não dependesse exclusivamente de procedimentos de separação e pré-concentração. Reconhecendo a severidade das interferências, as condições operacionais foram otimizadas e buscou-se uma abordagem instrumental que fosse capaz de solucionar as interferências. A correção de interferência interelementar adequou-se bem neste contexto, permitindo a obtenção de resultados precisos e exatos, mantendo a mesma frequência analítica, exigindo apenas maior cautela no preparo da curva analítica.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES FINAIS

---

A determinação de Elementos Terras Raras em amostras geológicas por ICP OES apresenta alguns desafios analíticos, pois se trata da análise de elementos de baixa abundância, em muitos casos com linhas de baixa sensibilidade, em uma matriz complexa, onde alguns de seus constituintes majoritários podem causar sérios problemas de interferência, deparando-se frequentemente com espectros complexos. Dentro deste contexto, na avaliação da determinação de REEs por ICP OES, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que:

- A otimização das condições operacionais demonstrou que a potência é uma das variáveis mais significativas, e que alta potência associada à baixa vazão favorece a robustez, mas causaria certa degradação do sinal analítico implicando em menores valores de SBR. Já a redução da potência, proporciona menor radiação de fundo, além da redução no desvio padrão relativo do sinal de fundo, obtendo melhor sensibilidade. Mas a sensibilidade não deve ser o único critério de seleção da condição operacional, pois poderia conduzir a uma condição operacional não-robusta que pode ser crítica em presença de matrizes complexas, conduzindo a resultados equivocados. Nenhuma das condições selecionadas para análise foi capaz de solucionar os problemas de interferência, nem mesmo a condição mais robusta, sendo necessária a adoção de abordagens alternativas para resolução desses problemas. A otimização sistemática das condições operacionais é importante e pouco relatada na literatura. A grande maioria dos trabalhos apenas cita a condição operacional adotada e apresenta um enfoque maior para os procedimentos de preparo das amostras. Os resultados deste trabalho mostram, de uma forma geral, tanto com relação a etapa de otimização quanto para o estudo de interferência, a importância da avaliação sistemática da melhor condição operacional, identificação das interferências, da consideração do sinal de fundo na otimização e na avaliação de estabilidade. Estes são fatores associados ao espectrômetro em uso e podem auxiliar na obtenção de bons resultados. Recomenda-se assim uma avaliação conjunta da robustez, sensibilidade e controle do sinal de fundo.

- Os estudos de interferências são importantes no reconhecimento do comportamento das linhas analíticas de interesse, identificação dos possíveis interferentes e qual o tipo de interferência presente, para garantir a seletividade do procedimento a ser proposto. São muitas variáveis em questão como tipo de equipamento, condições operacionais, características das linhas selecionadas para análise, relação interferente : analito, dentre outros. Dados da literatura podem auxiliar, mas esta não deve ser a única base de informação, pois se deve considerar uma avaliação específica para cada espectrômetro das condições operacionais definidas para trabalho. Para a condição operacional selecionada, os resultados demonstraram que

as interferências são mais críticas para Al, Fe, Ti e Ca. Manganês foi definido inicialmente apenas como interferente espectral da linha de Dy 353,170 nm. Posteriormente, com a avaliação da correção de interferência interelementar (IEC) e inclusão do Mn para correção da linha de Dy 353,170 nm, pode-se observar interferências de Mn também em outras linhas de REEs. Os ácidos clorídrico e nítrico causaram efeitos depressivos no sinal de emissão dos REEs, sendo que o ácido nítrico provocou um efeito mais expressivo. Considerando os dois ácidos na mesma concentração, o efeito do ácido nítrico demonstrou sempre ser superior, e para ambos, o efeito é severo em concentrações ácidas elevadas (> 10 %). Isto demonstra a importância de se preparar as soluções padrão de calibração no mesmo meio em que se têm as amostras, de forma a eliminar o efeito do ácido nos resultados obtidos.

- Tendo em vista que a otimização das condições operacionais não foi capaz de solucionar os problemas de interferência, e buscando-se evitar os procedimentos de separação e pré-concentração na proposição de um procedimento de rotina simples, foi avaliada a correção de interferência interelementar – IEC. Desta forma, o preparo de amostras adotado para determinação de elementos maiores e traço em um laboratório de geoquímica, poderia ser utilizado também para determinação de REEs, sem etapas adicionais de pré-concentração dos analitos, mantendo-se apenas a compatibilização do meio ácido nas soluções de calibração. As principais diferenças se encontram no aumento do número de padrões na estratégia de calibração, considerando uma curva analítica multielementar com analitos e interferentes, e contínua verificação ao longo das medidas instrumentais com soluções de referência multielementar para garantir que a correção está sendo feita de forma correta. Dois fatores se mostraram importantes para garantir estabilidade, exatidão e precisão dos dados: avaliação da estabilidade inicial do ICP OES e correção do sinal de fundo. A estabilidade do ICP OES foi feita com base no sinal de emissão dos analitos e de alguns elementos teste (Mg, Mn e P), onde as leituras só devem ser iniciadas após confirmação da estabilidade do plasma, que ocorreu normalmente em um período de aproximadamente  $30 \pm 10$  min. A correção do sinal de fundo foi obtida para cada linha, por inspeção cuidadosa do espectro e observou-se a importância de se considerar soluções sintéticas de referência e também algumas amostras que seriam analisadas futuramente, para que a correção fosse direcionada ao conjunto de amostras de interesse. O procedimento proposto demonstrou boa linearidade ( $r > 0,999$ ), exatidão satisfatória com a grande maioria dos resultados avaliados apresentando recuperação na faixa de  $100 \pm 10$  % e precisão adequada inferior a 5 %, superior apenas para concentrações próximas do limite de quantificação, como era esperado.

- A aplicação do procedimento proposto para um grupo de digeridos de amostras de sedimento mostra a complexidade dos dados. Os resultados de REEs são tratados em conjunto, avaliados a partir de um perfil de distribuição da concentração, chamado de padrão de terras raras. É importante que haja precisão e exatidão para todos os dados, para que nenhum elemento seja tratado como uma anomalia de forma equivocada. O tratamento rápido e prático das amostras é mais conveniente para os procedimentos de rotina tanto em termos de tempo, custos e qualificação de analistas para trabalho, garantindo agilidade na obtenção

dos dados, principalmente, porque se trata de uma área de estudo que analisa, normalmente, com um grande número de amostras.

- Como propostas advindas deste trabalho pode-se citar a otimização, estudo de interferência e avaliação da correção de interferência IEC para os demais elementos terras raras (Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Ho, Tm, e Lu), completando assim a suíte dos REEs para avaliações geoquímicas. Algumas lacunas permanecem para o entendimento dos mecanismos de interferência, principalmente no que diz respeito ao sinergismo dos interferentes e podem ser investigados futuramente. Acredita-se que resultados ainda melhores possam ser alcançados com o direcionamento da composição da curva analítica, em função de um grupo de amostras específico, como por exemplo, preparo de curva analítica que atenda a determinação de REEs em rochas basálticas ou máficas, para a qual os resultados obtidos para Yb, se apresentaram fora da faixa aceitável. De forma geral, com o procedimento proposto, foi possível obter resultados exatos e precisos, para uma pequena variedade de amostras, incluindo diferentes materiais de referência certificados e amostras - entre rochas, solos e sedimentos. A abordagem proposta se caracteriza como uma alternativa atraente para o tradicional e demorado procedimento baseado em separação e pré-concentração dos analitos, permitindo uma fácil implantação do procedimento em laboratórios que precisam executar esse tipo de análise em rotina. Os estudos analíticos, avaliação da técnica, das condições operacionais, desenvolvimentos de métodos, eram pouco realizados pelos geoquímicos, que se baseavam muitas vezes em procedimentos já citados na literatura. Atualmente há um crescimento da Geoquímica Analítica que se estabelece hoje como uma área de estudo, e maior rigor analítico é exigido no desenvolvimento dos trabalhos, muitas vezes por maior colaboração entre a Química e a Geologia. Este trabalho destaca no caso da determinação de REEs por ICP OES a importância para os cuidados operacionais como otimização das condições de trabalho, a correção atenta do sinal de fundo, identificação das interferências com estudos mais abrangentes e a necessidade do controle da estabilização do espectrômetro antes de se iniciar as medições de elementos traços neste tipo de matriz.

## Referências Bibliográficas

---

- ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, v.66, 1994. 212 p.
- AGILENT. 2011. Agilent Technologies. Disponível em: <http://www.home.agilent.com/agilent/home.jspx>. Acesso em Janeiro/2011.
- AL-AMMAR, A. S.; BARNES, R. M. Correction for Non-Spectroscopic Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy by Internal Standardization Using Spectral Lines of the Same Analyte. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.53, n.11, p.1583-1593, 1998.
- ARDINI, F.; SOGGIA, F.; RUGI, F.; UDISTI, R.; GROTTI, M. Comparison of Inductively Coupled Plasma Spectrometry Techniques for the Direct Determination of Rare Earth Elements in Digests from Geological Samples. *Analytica Chimica Acta*, v.678, n.1, p.18-25, 2010.
- AYDIN, I.; AYDIN, F.; SAYDUT, A.; BAKIRDERE, E. G.; HAMAMCI, C. Hazardous Metal Geochemistry of Sedimentary Phosphate Rock Used for Fertilizer (Mazıdag, Se Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, v.96, n.2, p.247-251, 2010.
- BALARAM, V. Recent Trends in the Instrumental Analysis of Rare Earths Elements in Geological and Industrial Materials. *Trends in Analytical Chemistry*, v.15, n.9, p.475-486, 1996.
- BALARAM, V.; RAMESH, S. L.; ANJIAH, K. V. New Trace Element and REE Data in Thirteen GSF Reference Samples by ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, v.20, n.1, p.71-78, 1996.
- BARROS NETO, B. ; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos De Quimiometria No Brasil. *Química Nova*, v.29, n.6, p.1401-1406, 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa E Desenvolvimento Na Ciência E Na Indústria*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003. 401 p. 2ª ed.
- BARWICK, V. *Preparation of Calibration Curves - a Guide to Best Practice*: National Measurement System Valid Analytical Measurement Programme (VAM), v.LGC/VAM/2003/032, 2003. 27 p.
- BAXTER, D. C.; ÖHMAN, J. Multi-Component Standard Additions and Partial Least Squares Modelling - a Multivariate Calibration Approach to the Resolution of Spectral Interferences in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.45, n.4-5, p.481-491, 1990.
- BAYON, G.; BARRAT, J. A.; ETOUBLEAU, J.; BENOIT, M.; BOLLINGER, C.; RIVILLON, S. Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.33, n.1, p.51-62, 2009.
- BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D. Direct Determination of Lanthanides in Environmental Samples Using Ultrasonic Nebulization and ICP OES. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.21, n.4, p.627-634, 2010.
- BOAVENTURA, G. R.; OLIVEIRA, R. C.; SANTELLI, R. E. Off-Line and On-Line Determination of Eleven Rare Earth Elements in Silicate Rocks by ICP-AES Using Dowex Minicolumns for Separation of Interfering Elements in Continuous Flow Systems. *Geostandards Newsletter*, v.26, n.1, p.63-73, 2003.

- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Norwalk, CT, USA: The Perkin-Elmer Corporation, 1997
- BRENNER, I. B.; JONES, E. A.; WATSON, A. E.; STEELE, T. W. The Application of a N<sub>2</sub>-Ar Medium Power ICP and Cation-Exchange Chromatography for the Spectrometric Determination of the Rare Earth Elements in Geological Materials. *Chemical Geology*, v.45, n.1-2, p.135-148, 1984.
- BRENNER, I. B.; MERMET, J. M.; SEGAL, I.; LONG, G. L. Effect of Nitric and Hydrochloric Acids on Rare Earth Element (REE) Intensities in Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.50, n.4-7, p.323-331, 1995a.
- BRENNER, I. B.; SEGAL, I.; MERMET, M.; MERMET, J. M. Study of the Depressive Effects of Nitric Acid on the Line Intensities of Rare Earth Elements in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.50, n.4-7, p.333-340, 1995b.
- BRENNER, I. B.; ZANDER, A. Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, v.55, n.8, p.1195-1240, 2000.
- BRENNER, I. B.; ZISCHKA, M.; MAICHIN, B.; KNAPP, G. Ca and Na Interference Effects in an Axially Viewed Icp Using Low and High Aerosol Loadings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.13, n.11, p.1257-1264, 1998.
- BRUNS, R. E.; FAIGLE, I. F. G. Quimiometria. *Química Nova*, v.8, n.2, p.84-99, 1985.
- BUCHMEISER, M. R. Recent Advances in the Quantification of Lanthanides. *Reviews in Analytical Chemistry*, v.20, n.3, p.161-184, 2001.
- BUCHTELA, K.; KOLMER, H. Neutron Activation Determination of the Fourteen Rare-Earth Elements in Five Rock Standards. *Geostandards Newsletter*, v.2, n.1, p.39-42, 1978.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. *Planejamento de Experimentos Usando o Statistica*. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. 260 p.
- CAPELLE, R.; MERMET, J. M.; ROBIN, J. Influence of the Generator Frequency on the Spectral Characteristics of Inductively Coupled Plasma. *Applied Spectroscopy*, v.36, n.2, p.102-106, 1982.
- CARRÉ, M.; RODRIGUEZ, O. D. D.; MERMET, J.-M.; BRIDENNE, M.; MAROT, Y. Line Selection and Determination of Trace Amounts of Elements in Tungsten by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.6, n.1, p.49-55, 1991.
- CHAN, G. C. Y.; HIEFTJE, G. M. Investigation of Plasma-Related Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Caused by Matrices with Low Second Ionization Potentials - Identification of the Secondary Factor. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.61, n.6, p.642-659, 2006.
- CHAN, G. C. Y.; HIEFTJE, G. M. Warning Indicators for the Presence of Plasma-Related Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.23, n.2, p.181-192, 2008.
- CHAO, T. T.; SANZOLONE, R. F. Decomposition Techniques. *Journal of Geochemical Exploration*, v.44, n.1-3, p.65-106, 1992.

- CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E.; MERMET, J.-M. Signal and Signal-to-Background Ratio Response Surface Using Axially Viewed Inductively Coupled Plasma Multichannel Detection-Based Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.15, n.10, p.1293-1301, 2000.
- CLAISSE, F. Claisse Fluxy Instruction Manual 5:22, Revised., 1997.
- CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T., Ed. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. Norfolk, UK: Royal Society of Chemistry Publishing/IUPAC, 366 p., 2005.
- CORNELL, D. H. Rare Earths from Supernova to Superconductor. *Pure & Applied Chemistry*, v.65, n.12, p.2453-2464, 1993.
- CROCK, J. G.; LICHTER, F. E. Determination of Rare Earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Argon Plasma/Atomic Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.54, n.8, p.1329-1332, 1982.
- DANZAKI, Y.; TAKADA, K.; WAGATSUMA, K. Accurate and Rapid Estimation on Spectral Interferences in Routine Analysis by ICP-AES: Use of Mutual Interference Coefficients. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v.361, n.5, p.410-418, 1998.
- DASKALOVA, N.; BOEVSKI, I. Spectral Interferences in the Determination of Trace Elements in Environmental Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.54, n.7, p.1099-1122, 1999.
- DE VITO, I. E.; OLSINA, R. A.; MASI, A. N. Enrichment Method for Trace Amounts of Rare Earth Elements Using Chemofiltration and XRF Determination. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v.368, n.4, p.392-396, 2000.
- DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J.-M. Study of Ionic-to-Atomic Line Intensity Ratios for Two Axial Viewing-Based Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.56, n.1, p.101-112, 2001.
- DJINGOVA, R.; IVANOVA, J. Determination of Rare Earth Elements in Soils and Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Cation-Exchange Separation. *Talanta*, v.57, n.5, p.821-829, 2002.
- DNPM. 2011. Sumário Mineral. Disponível em: <http://www.dnppm.gov.br>. Acesso em março/2012.
- DUTRA, C. V. A Geoquímica Analítica em Minas Gerais: de Gorceix Ao GeoLab - a Contribuição Do ITI. *Rem: Revista Escola de Minas*, v.55, n.3, p.185-192, 2002.
- EDGE, R. A.; AHRENS, L. H. The Determination of Sc, Y, Nd, Ce and La in Silicate Rocks by a Combined Cation Exchange-Spectrochemical Method. *Analytica Chimica Acta*, v.26, p.355-362, 1962.
- Environmental Protection Agency. EPA. *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. Method 6010c*. 2007
- ENZWEILER, J.; DUARTE, M. A. I. Geoquímica Analítica. In: LICHT, O. A. B., et al (Ed.). *Prospecção Geoquímica - Depósitos Minerais Metálicos, Não-Metálicos, Óleo e Gás*. Rio de Janeiro, Brasil: SBGq - CPRM, 2007. 788 p.

- ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; KETTANEH-WOLD, N.; WIKSTRÖM, C.; WOLD, S. *Design of Experiments: Principles and Applications*. Stockholm: Umetrics Academy, 2000. 329 p.
- FANG, J.; WEN, B.; SHAN, X.-Q.; WANG, H.-H.; LIN, J.-M.; ZHANG, S.-Z. Evaluation of Bioavailability of Light Rare Earth Elements to Wheat (*Triticum Aestivum* L.) under Field Conditions. *Geoderma*, v.141, n.1-2, p.53-59, 2007.
- FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; BARROS NETO, B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert Matrix: A Chemometric Tool for Analytical Chemistry - Review. *Talanta*, v.63, n.4, p.1061-1067, 2004.
- FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. D. G. A.; FERREIRA, H. S.; DA SILVA, E. G. P.; ARAÚJO, R. G. O.; SOUZA, A. S.; MACEDO, S. M.; LIMA, D. D. C.; DE JESUS, R. M.; AMORIM, F. A. C.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods. *Applied Spectroscopy Reviews*, v.42, n.5, p.475-491, 2007.
- FLORES, E. M. D. M.; SAIDELLES, A. P. F.; SMANIOTO BARIN, J.; MORTARI, S. R.; FIGUEIREDO MARTINS, A. Hair Sample Decomposition Using Polypropylene Vials for Determination of Arsenic by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.16, n.12, p.1419-1423, 2001.
- FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A. *Geoquímica dos Elementos Terras Raras*. Rio de Janeiro: CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989. 152 p.
- FRANÇA, M. S. J. Terras Que Valem Ouro. *Revista Unesp Ciência*, v.3, n.29, p.32-33, 2012.
- GALLEY, P. J.; HORNER, J. A.; HIEFTJE, G. M. Automated Simplex Optimization for Monochromatic Imaging Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.50, n.1, p.87-107, 1995.
- GARCIA, E. E.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Matrix Effects on the Determination of Dysprosium, Europium and Ytterbium Used as Animal Faecal Markers by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Axially and Radially Viewed Configurations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.16, n.8, p.825-830, 2001.
- GÁSQUEZ, J. A.; DE LIMA, E.; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D.; DE LA GUARDIA, M. A Fast Method for Apatite Selective Leaching from Granitic Rocks Followed through Rare Earth Elements and Phosphorus Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Talanta*, v.67, n.4, p.824-828, 2005.
- GEOREM. 2011. Georem - Geological and Environmental Reference Materials / Application Version 13. Disponível em: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>. Acesso em Dezembro/2011.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)*. Piracicaba: CENA/USP, 1998. 148 p.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation Studies of Trace Elements in Contaminated Soils and Sediments: A Review Os Sequential Extraction Procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, v.21, n.6/7, p.451-467, 2002.

- GREBNEVA, O. N.; KUBRAKOVA, I. V.; KUDINOVA, T. F.; KUZ'MIN, N. M. Direct Determination of Trace Elements in Niobium, Tantalum and their Oxides by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Microwave Dissolution. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.52, n.8, p.1151-1159, 1997.
- GROTTI, M.; MAGI, E.; FRACHE, R. Multivariate Investigation of Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Pneumatic or Ultrasonic Nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.15, n.1, p.89-95, 2000.
- GROTTI, M.; PAREDES, E.; MAESTRE, S.; TODOLÍ, J. L. Building and Analyzing Models from Data by Stirred Tank Experiments for Investigation of Matrix Effects Caused by Inorganic Matrices and Selection of Internal Standards in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.63, n.5, p.571-584, 2008.
- GSCHNEIDNER JR., K. A.; LEROY, E., Ed. *Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science*. Iowa, USA: Rare-earth Information Center, Elsevier, v.11, p.594, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1988.
- GU, S.; YING, H.; ZHANG, Z.; ZHUANG, Z.; YANG, P.; WANG, X.; HUANG, B.; LI, B. High-Resolution Spectra of Selected Rare Earth Elements and Spectral Interferences Studied by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.52, n.11, p.1567-1574, 1997.
- GUIMARÃES, A. T. A. *Avaliação Geoquímica Ambiental da Barragem do Ribeirão da Cachoeira, Ouro Preto, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero-MG*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Dissertação de Mestrado. Contribuições às Ciências da Terra, Série M, v.27, n.239. 111 f. 2005.
- GUIMARÃES-SILVA, A. K. *Influência da Atividade de Garimpo de Topázio na Qualidade das Águas e Sedimentos da Sub-Bacia do Rio da Ponte, Ouro Preto - MG*. DEGEO-EM-UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Dissertação de Mestrado. 143 f. 2007.
- HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: HENDERSON, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1994a. v.2, 510 p.
- HENDERSON, P. The Rare Earth Elements: Introduction and Review. In: JONES, A. P., et al (Ed.). *Rare Earth Minerals*. London: Chapman & Hall, 1996. v.7, 372 p.
- HENDERSON, P., Ed. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, v.2, p.510, *Developments in Geochemistry*, 4<sup>a</sup> ed. 1994b.
- HIRSCH, O. Evaluation, Control and Diagnosis of an ICP through Simple Experiments. Horiba Scientific - ICP Atomic Emission Spectroscopy, Application Note 03. 2009
- HOLDEN, N. E.; COPLEN, T. 2004. The Periodic Table of Elements. Disponível em: [http://old.iupac.org/publications/ci/2004/2601/2\\_holden.html](http://old.iupac.org/publications/ci/2004/2601/2_holden.html). Acesso em Julho/2011.

- HUANG, B.; YING, H.; YANG, P.; WANG, X.; GU, S.; ZHANG, Z.; ZHUANG, Z.; SUN, Z.; LI, B. *An Atlas of High Resolution Spectra of Rare Earth Elements for ICP-AES*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2000. 248 p.
- ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. Rare Earth Elements (REEs) in Naturally Grown Plants in Relation to Their Variation in Soils. *Environmental Pollution*, v.76, n.2, p.157-162, 1992.
- IGLÉSIAS, M.; VACULOVIC, T.; STUDYNKOVA, J.; POUSSSEL, E.; MERMET, J. M. Influence of the Operating Conditions and of the Optical Transition on Non-Spectral Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.59, n.12, p.1841-1859, 2004.
- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. INMETRO. *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos*. DOQ-CGCRE-008, Revisão 03 - fev/2010. 2010
- IVALDI, J. C.; TYSON, J. Performance Evaluation of an Axially Viewed Horizontal Inductively Coupled Plasma for Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.50, n.10, p.1207-1226, 1995.
- JARON, I.; KUDOWSKA, B.; BULSKA, E. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-OES. *Atomic Spectroscopy*, v.21, n.3, p.105-110, 2000.
- JARVIS, I.; JARVIS, K. E. Plasma Spectrometry in the Earth Sciences: Techniques, Applications and Future Trends. *Chemical Geology*, v.95, n.1-2, p.1-33, 1992.
- JARVIS, I.; JARVIS, K. E. Rare Earth Element Geochemistry of Standard Sediments: A Study Using Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Chemical Geology*, v.53, p.335 - 344, 1985.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare Earth Minerals and Resources in the World. *Journal of Alloys and Compounds*, v.408-412, p.1339-1343, 2006.
- KIMOTO, A.; NEARING, M. A.; ZHANG, X. C.; POWELL, D. M. Applicability of Rare Earth Element Oxides as a Sediment Tracer for Coarse-Textured Soils. *Catena*, v.65, n.3, p.214-221, 2006.
- KIN, F. D.; PRUDÊNCIO, M. I.; GOUVEIA, M. Â.; MAGNUSSON, E. Determination of Rare Earth Elements in Geological Reference Materials: A Comparative Study by INAA and ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.23, n.1, p.47-58, 1999.
- KOLA, H.; PERÄMÄKI, P. The Study of the Selection of Emission Lines and Plasma Operating Conditions for Efficient Internal Standardization in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v.59, n.2, p.231-242, 2004.
- KOLA, H.; PERÄMÄKI, P.; VÄLIMÄKI, I. Correction of Spectral Interference of Calcium in Sulfur Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Using Multiple Linear Regression. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.17, n.1, p.104-108, 2002.
- LAJUNEN, L. H. J. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992. 241 p.

- LAMBKIN, D. C.; ALLOWAY, B. J. The Problem of Arsenic Interference in the Analysis of Soils for Cadmium by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *The Science of The Total Environment*, v.256, n.1, p.77-81, 2000.
- LARA, R.; OLSINA, R. A.; MARCHEVSKY, E.; GÁSQUEZ, J. A.; MARTINEZ, L. D. ICP-OES Determination of Rare Earth Elements in Silicate Rocks Using Ultrasonic Nebulization and on-Line Ion-Exchange Iron Separation. *Atomic Spectroscopy*, v.21, n.5, p.172-178, 2000.
- LAVEUF, C.; CORNU, S. A Review on the Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenetic Processes. *Geoderma*, v.154, n.1, p.1-12, 2009.
- LI, K. P.; DOWLING, M.; FOGG, T.; YU, T.; YEAH, K. S.; HWANG, J. D.; WINEFORDNER, J. D. A Dynamic Model for the Elucidation of a Mechanism of Analyte Transformation in an Inductively Coupled Plasma. *Analytical Chemistry*, v.60, n.15, p.1590-1599, 1988.
- LIANG, T.; DING, S.; SONG, W.; CHONG, Z.; ZHANG, C.; LI, H. A Review of Fractionations of Rare Earth Elements in Plants. *Journal of Rare Earths*, v.26, n.1, p.7-15, 2008.
- LINGE, K. L. Recent Developments in Trace Element Analysis by ICP-AES and ICP-MS with Particular Reference to Geological and Environmental Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.29, n.1, p.7-22, 2005.
- LIU, P.-L.; TIAN, J.-L.; ZHOU, P.-H.; YANG, M.-Y.; SHI, H. Stable Rare Earth Element Tracers to Evaluate Soil Erosion. *Soil and Tillage Research*, v.76, n.2, p.147-155, 2004.
- LOUREIRO, F. E. D. V. L.; FIGUEIREDO, C. M. V. D.; TOREZAN, M. J. Os Elementos Terras Raras nos Complexos Carbonatíticos Brasileiros. In: FORMOSO, M. L. L., *et al* (Ed.). *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. Rio de Janeiro: CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989. 152p.
- LU, A.; ZHANG, S.; SHAN, X.-Q.; WANG, S.; WANG, Z. Application of Microwave Extraction for the Evaluation of Bioavailability of Rare Earth Elements in Soils. *Chemosphere*, v.53, n.9, p.1067-1075, 2003.
- MADINABEITIA, S. G. D.; LORDA, M. E. S.; IBARGUCHI, J. I. G. Simultaneous Determination of Major to Ultratrace Elements in Geological Samples by Fusion-Dissolution and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Techniques. *Analytica Chimica Acta*, v.625, n.2, p.117-130, 2008.
- MAJIDI, V. Atomic Spectrometry. In: MEYERS, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press, 2001. v.1, 765-786 p.
- MALO, B. A. Partial Extraction of Metals from Aquatic Sediments. *Environmental Science & Technology*, v.11, n.3, p.277-282, 1977.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais E Biológicas. *Química Nova*, v.28, n.1, p.111-117, 2005.
- MAZZUCOTELLI, A.; PAZ, F. D.; MAGI, E.; FRACHE, R. Interferences of Major Elements in the Determination Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Analytical Sciences*, v.8, n.2, p.189-193, 1992.

- MELLO, I. S. C.; JÚNIOR, M. C.; MOTTA, J. F. M. Terras-Raras no Estado de São Paulo: Avaliação da Potencialidade Geológica. *Revista Brasileira de Geociências*, v.24, n.4, p.203-222, 1994.
- MERMET, J. M. Use of Magnesium as a Test Element for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Diagnostics. *Analytica Chimica Acta*, v.250, n.1, p.85-94, 1991.
- MERMET, J. M.; POUSSEL, E. ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit. *Applied Spectroscopy*, v.49, n.10, p.12A-18A, 1995.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood & Prentice Hall, 1993. 233 p. 3ª ed.
- MOUTTE, J. Analysis of Geological Materials by Icp-Aes in Department of Geology, Saint-Etienne School of Mines. 2007. Disponível em: <http://www.emse.fr/~moutte/enplasma/lcpReportEng.pdf>. Acesso em: Novembro/2011.
- NAKAMURA, Y.; TAKAHASHI, K.; KUJIRAI, O.; OKOCHI, H. Determination of Rare Earth Elements in Yttrium, Lanthanum, Gadolinium and Ytterbium Matrices Using an Échelle-Type Spectrometer and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.5, n.6, p.501-508, 1990.
- NASH, K. L.; JENSEN, M. P. Analytical-Scale Separations of the Lanthanides: A Review of Techniques and Fundamentals. *Separation Science and Technology*, v.36, p.1257-1282, 2001.
- NAVARRO, M. S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C. B.; GIRARDI, V. A. V. The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks Using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.32, n.2, p.167-180, 2008.
- NAVARRO, M. S.; ULBRICH, H. H. G. J.; ANDRADE, S.; JANASI, V. A. Adaptation of ICP-OES Routine Determination Techniques for the Analysis of Rare Earth Elements by Chromatographic Separation in Geologic Materials: Tests with Reference Materials and Granitic Rocks. *Journal of Alloys and Compounds*, v.344, n.1-2, p.40-45, 2002.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova*, v.29, n.6, p.1401-1406, 2006.
- NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003. 401 p. 2ª ed.
- NÖLTE, J. *ICP Emission Spectrometry - a Practical Guide*. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag, 2003. 267 p.
- NÖLTE, J. Minimizing Spectral Interferences with an Array ICP Emission Spectrometer Using Different Strategies for Signal Evaluation. *Atomic Spectroscopy*, v.20, n.3, p.103-107, 1999.
- NOVOTNY, I.; FARINAS, J. C.; JIA-LIANG, W.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Effect of Power and Carrier Gas Flow Rate on the Tolerance to Water Loading in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.51, n.12, p.1517-1526, 1996.

- O'HANLON, K.; EBDON, L.; FOULKES, M. Effect of Easily Ionizable Elements on Solutions and Slurries in an Axially Viewed Inductively Coupled Plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.11, n.6, p.427-436, 1996.
- OLESIK, J. W.; BATES, L. C. Characterization of Aerosols Produced by Pneumatic Nebulizers for Inductively Coupled Plasma Sample Introduction: Effect of Liquid and Gas Flow Rates on Volume Based Drop Size Distributions. *Spectrochimica Acta Part B*, v.50, n.4-7, p.285-303, 1995.
- OLESIK, J. W.; WILLIAMSEN, E. J. Easily and Noneasily Ionizable Element Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, v.43, n.7, p.1223-1232, 1989.
- OLIVEIRA, R. C.; BOAVENTURA, G. R. Determinação dos Elementos Terras Raras em Amostras Geológicas por ICP AES Utilizando Microcolunas. *Revista Brasileira de Geociências*, v.28, n.2, p.169-172, 1998.
- POTTS, P. J. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. London: Blackie Academic & Professional, 1987. 622 p.
- Procedimento Operacional Padrão - Laboratório de Geoquímica. POP-LGQA. *Digestão De Amostras - Digestão Total (Savillex)*. DEGEO-EM-UFOP, Ouro Preto. 2003
- PUKHOVSKAYA, V. M.; A. MARYUTINA, T.; GREBNEVA, O. N.; KUZ'MIN, N. M.; SPIVAKOV, B. Y. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopic Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples after Preconcentration by Countercurrent Chromatography—I. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.48, n.11, p.1365-1370, 1993.
- QUEVAUVILLER, P., Ed. *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies - Single and Sequential Extraction Procedures*. Cambridge/UK: The Royal Society of Chemistry, p.180. 2002.
- RABB, S. A.; OLESIK, J. W. Assessment of High Precision, High Accuracy Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy to Obtain Concentration Uncertainties Less than 0.2% with Variable Matrix Concentrations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.63, n.2, p.244-256, 2008.
- RALCHENKO, Y.; KRAMIDA, A. E.; READER, J.; . 2011. NIST Asd Team. NIST Atomic Spectra Database (Ver. 4.1.0), [Online]. Disponível em: <http://physics.nist.gov/asd3> [2011, October 18]. Acesso em Dezembro/2011.
- RAMSEY, M. H.; COLES, B. J. Strategies of Multielement Calibration for Maximising the Accuracy of Geochemical Analysis by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Chemical Geology*, v.95, n.1-2, p.99-112, 1992.
- RAO, T. P.; KALA, R. On-Line and Off-Line Preconcentration of Trace and Ultratrace Amounts of Lanthanides. *Talanta*, v.63, n.4, p.949-959, 2004.
- RATHI, M. S.; KHANNA, P. P.; MUKHERJEE, P. K. Determination of Ten Rare-Earth Elements and Yttrium in Silicate Rocks by ICP-AES without Separation and Preconcentration. *Talanta*, v.38, n.3, p.329-332, 1991.
- RAURET, G. Extraction Procedures for the Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediment. *Talanta*, v.46, n.3, p.449-455, 1998.
- ROELANDTS, I. Determination of Light Rare Earth Elements in Apatite by X-Ray Fluorescence Spectrometry after Anion Exchange Extraction. *Analytical Chemistry*, v.53, n.4, p.676-680, 1981.

- ROELANDTS, I.; MICHEL, G. Sequential Inductively Coupled Plasma Determination of Some Rare-Earth Elements in Five French Geostandards. *Geostandards Newsletter*, v.10, n.2, p.135-154, 1986.
- ROLLINSON, H. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. London: Longman Scientific & Technical, 1993. 352 p.
- ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. The Effect of Sodium on Analyte Ionic Line Intensities in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Influences of the Operating Conditions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.52, n.4, p.495-502, 1997.
- RUCANDIO, M. I. Determination of Lanthanides and Yttrium in Rare Earth Ores and Concentrates by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v.264, n.2, p.333-344, 1992.
- SADLER, D. A.; LITTLEJOHN, D.; PERKINS, C. V. Use of Signal-to-Root Background Ratio as the Optimization Parameter for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy with Charged-Coupled Device Detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.11, n.4, p.207-212, 1996.
- SAHUQUILLO, A.; RIGOL, A.; RAURET, G. Overview of the Use of Leaching/Extraction Tests for Risk Assessment of Trace Metals in Contaminated Soils and Sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, v.22, n.3, p.152-159, 2003.
- SEN GUPTA, J. G. Determination of Lanthanides and Yttrium in Rocks and Minerals by Atomic-Absorption and Flame-Emission Spectrometry. *Talanta*, v.23, n.5, p.343-348, 1976.
- SERRA, O. A. Rare Earths – Brazil X China. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.22, n.5, p.811-812, 2011.
- SHARIATI, S.; YAMINI, Y.; FARAJI, M.; SALEH, A. On-Line Solid Phase Extraction Coupled to ICP-OES for Simultaneous Preconcentration and Determination of Some Transition Elements. *Microchimica Acta*, v.165, n.1/2, p.65-72, 2009.
- SHARIATI, S.; YAMINI, Y.; FARAJI, M.; SALEH, A. On-Line Solid Phase Extraction Coupled to ICP-OES for Simultaneous Preconcentration and Determination of Some Transition Elements. *Microchimica Acta*, v.165, n.1/2, p.65-72, 2009.
- SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometers with Axially and Radially Viewed Configurations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.57, n.12, p.1905-1913, 2002.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Toronto, Canada: THOMSON Brooks/Cole, 2004. 1176 p. 8ª ed.
- SPECTRO. Documentation Spectro Ciros Ccd - Spectrometric Calculations. Manual Version - Part No. 80011187. 2001
- SPEDDING, F. H. Prologue. In: KARL A. GSCHNEIDNER, JR.; LEROY, E. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*: Elsevier, 1978. v.1, xv-xxv p.
- STRELOW, F. W. E.; JACKSON, P. F. S. Determination of Trace and Ultratrace Quantities of Rare Earth Elements by Ion Exchange Chromatography-Mass Spectrography. *Analytical Chemistry*, v.46, n.11, p.1481-1486, 1974.

- SZAPLONCZAY, A. M. The Effect of Various Acids on the Atomic Absorption of Rare Earths. *Analyst*, v.97, p.29-35, 1972.
- TATRO, M. E.; AMARASIRIWARDENA, D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. In: MEYERS, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chicester: John Wiley & Sons, 2008. v.Environment: Water and Waste, 12 p.
- TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C.; FAIRCHILD, T.; TAIOLI, F. *Decifrando a Terra*. São Paulo: Oficina dos Textos, 2003. 557 p.
- THOMPSON, M.; RAMSEY, M. H. Matrix Effects Due to Calcium in Inductively Coupled Plasma Atomic-Emission Spectrometry: Their Nature, Source and Remedy. *Analyst*, v.110, n.12, p.1413-1422, 1985.
- THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGUESS, K. The Concept of Background Equivalent Concentration in Spectrometry. *Spectroscopy*, v.15, n.1, p.33-36, 2000.
- THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Interelement Corrections in Spectrochemistry. *Spectroscopy*, v.21, n.7, p.32, 2006.
- THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of Detection in Spectroscopy. *Spectroscopy*, v.18, n.12, p.112-114, 2003.
- TODOLÍ, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V.; MORA, J. Elemental Matrix Effects in ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.17, n.2, p.142-169, 2002.
- TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Sample Introduction Systems for the Analysis of Liquid Microsamples by ICP-AES and ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.61, n.3, p.239-283, 2006.
- TODOLÍ, J.-L.; MERMET, J.-M. Acid Interferences in Atomic Spectrometry: Analyte Signal Effects and Subsequent Reduction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.54, n.6, p.895-929, 1999.
- TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K. E. An Assessment of Dissolution Techniques for the Analysis of Geological Samples by Plasma Spectrometry. *Chemical Geology*, v.95, n.1/2, p.35-62, 1992.
- TREVIZAN, L. C. *Avaliação das Condições Operacionais de Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente com Configuração Axial*. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Tese de Doutorado. 134 f. 2007.
- TREVIZAN, L. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Single Vessel Procedure for Acid Vapor Partial Digestion of Bovine Liver in a Focused Microwave: Multielement Determination by ICP-OES. *Talanta*, v.61, n.2, p.81-86, 2003.
- TREVIZAN, L. C.; VIEIRA, E. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Use of Factorial Design for Evaluation of Plasma Conditions and Comparison of Two Liquid Sample Introduction Systems for an Axially Viewed Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.60, n.5, p.575-581, 2005.
- TRUEMAN, C. Geochemistry | Inorganic. In: WORSFOLD, P., et al (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Science*. Oxford: Elsevier, 2005. 171-181 p.

- TWYMAN, R. M. Atomic Emission Spectrometry | Interferences and Background Correction. In: WORSFOLD, P., et al (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Science – 2ª Ed.* Oxford: Elsevier, 2005. 198-203 p.
- TYLER, G. Rare Earth Elements in Soil and Plant Systems - a Review. *Plant and Soil*, v.267, n.1-2, p.191-206, 2004.
- URE, A. M. Single Extraction Schemes for Soil Analysis and Related Applications. *The Science of the Total Environment*, v.178, n.1/3, p.3-10, 1996.
- USGS. Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology. U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02, p.4. 2002
- VÄISÄNEN, A.; ILLANDER, A. Optimization of Operating Conditions of Axially and Radially Viewed Plasmas for the Determination of Trace Element Concentrations from Ultrasound-Assisted Digested of Soil Samples Contaminated by Lead Pellets. *Analytica Chimica Acta*, v.570, n.1, p.93-100, 2006.
- VAN VEEN, E. H.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Application of Mathematical Procedures to Background Correction and Multivariate Analysis in Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.53, n.5, p.639-669, 1998.
- VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B. *Modern Methods for Trace Element Determination*. Chichester, England: John Wiley & Sons, 1993. 330 p. 1ª Ed.
- VANDER AUWERA, J.; BOLOGNE, G.; ROELANDTS, I.; DUSCHENE, J. C. Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometric (ICP-MS) Analysis of Silicate Rocks and Minerals. *Geologica Belgica*, v.1, p.49-53, 1998.
- VELITCHKOVA, N.; PENTCHEVA, E. N.; DASKALOVA, N. Determination of Arsenic, Mercury, Selenium, Thallium, Tin and Bismuth in Environmental Materials by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.59, n.6, p.871-882, 2004.
- VELITCHKOVA, N.; VELICHKOV, S.; DASKALOVA, N. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - Optimization of the Operating Conditions in the Determination of Trace of Elements in Line-Rich Emission Matrices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.62, n.4, p.386-402, 2007.
- VENDEMIATO, M. A. *Controle de Qualidade na Análise de Silicatos por Espectrometria de Fluorescência de Raios X*. Instituto de Geociências, Pós-Graduação em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Dissertação de Mestrado. 2001.
- VERMA, S. P.; SANTOYO, E. High-Performance Liquid and Ion Chromatography: Separation and Quantification Analytical Techniques for Rare Earth Elements. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.31, n.3, p.161-184, 2007.
- VICKERY, R. C. *Analytical Chemistry of Rare Earths*. Oxford, London: Pergamon Press, 1961. 139 p.
- VIEIRA, E. C. *Avaliação de Potencialidades e Aplicações de Espectrômetros com Plasma Acoplado Indutivamente em Análises Químicas*. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Tese de Doutorado. 112 f. 2007.

- VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. D. A.; NOGUEIRA, A. R. D. A. Decomposição de Amostras de Solo Assistida por Radiação Microondas: Estratégia para Evitar Formação de Fluoretos Insolúveis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.29, n.4, p.547-553, 2005.
- VIEIRA, E. V.; LINS, F. F. *Concentração de Minérios de Terras Raras: Uma Revisão*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, v.73, 1997. 53 p.
- WALSH, J. N.; BUCKLEY, F.; BARKER, J. The Simultaneous Determination of the Rare-Earth Elements in Rocks Using Inductively Coupled Plasma Source Spectrometry. *Chemical Geology*, v.33, n.1-4, p.141-153, 1981.
- WATKINS, P. J.; NOLAN, J. Determination of Rare-Earth Elements, Yttrium, Scandium and Hafnium Using Cation-Exchange Separation and Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. *Chemical Geology*, v.95, n.1-2, p.131-139, 1992.
- WEN, B.; LIU, Y.; HU, X.-Y.; SHAN, X.-Q. Effect of Earthworms (*Eisenia Fetida*) on the Fractionation and Bioavailability of Rare Earth Elements in Nine Chinese Soils. *Chemosphere*, v.63, n.7, p.1179-1186, 2006.
- WICANDER, R.; MONROE, J. S. *Fundamentos de Geologia*. São Paulo, Brasil: Cengage Learning, 2009. 528 p.
- XINDE, C.; XIAORONG, W.; GUIWEN, Z. Assessment of the Bioavailability of Rare Earth Elements in Soils by Chemical Fractionation and Multiple Regression Analysis. *Chemosphere*, v.40, n.1, p.23-28, 2000.
- YOSHIMURA, E.; SUZUKI, H.; YAMAZAKI, S.; TODA, S. Interference by Mineral Acids in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analyst*, v.115, n.2, p.167 - 171, 1990.
- ZACHARIADIS, G. A.; ANTHEMIDIS, A. N.; STRATIS, J. A. Evaluation of Different Calibration Methods in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Analysis of Certified Glass Materials and Archaeological Glass Specimens. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.18, n.4, p.358-366, 2003.
- ZACHMANN, D. W. Matrix Effects in the Separation of Rare-Earth Elements, Scandium, and Yttrium and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.60, n.5, p.420-427, 1988.
- ZARCINAS, B. A. Comparison of Lead 168-nm and 220-nm Analytical Lines in High Iron and Aluminium Matrices by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry. *The Science of The Total Environment*, v.295, n.1-3, p.241-244, 2002.
- ZHANG, F.-S.; YAMASAKI, S.; KIMURA, K. Rare Earth Element Content in Various Waste Ashes and the Potential Risk to Japanese Soils. *Environment International*, v.27, n.5, p.393-398, 2001a.
- ZHANG, X. C.; FRIEDRICH, J. M.; NEARING, M. A.; NORTON, L. D. Potential Use of Rare Earth Oxides as Tracers for Soil Erosion and Aggregation Studies. *Soil Science Society of America Journal*, v.65, n.5, p.1508-1515, 2001b.

## Minerais e suas fórmulas

Alanita	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Anatásio	$\text{TiO}_2$ (Hábito Octaédrico)
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Bastnaesita	$(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)\text{F}$
Cerianita	$(\text{Ce}^{4+},\text{Th})\text{O}_2$
Esfeno	$\text{CaTiSiO}_5$
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$
Monazita	$(\text{Ce,Lu})\text{PO}_4$
Rutilo	$\text{TiO}_2$ (Hábito prismático)
Xenotímio	$\text{YPO}_4$
Zircão	$(\text{Zr,Y})(\text{Si,P})\text{O}_4$

**Ambiente deposicional** : qualquer área onde o sedimento é depositado, tal como uma planície – ambiente de menor energia.

**Areia [granulometria]**: Fragmento de mineral ou de rocha, menor do que grânulo e maior do que silte, e que na escala de *Wentworth*, de amplo uso em geologia, corresponde ao diâmetro  $> 64 \mu\text{m}$  (1/16 mm) e  $< 2 \text{ mm}$ .

**Argila [granulometria]**: Material constituído de partículas com menos de  $1/256 \text{ mm}$  ( $< 4 \mu\text{m}$ ) de diâmetro.

**Assinatura Geoquímica** : característica geoquímica do material geológico que se associam a sua formação e origem.

**Background geoquímico ou natural** : medida relativa para distinção entre concentrações naturais de um elemento e as concentrações influenciadas por ações antrópicas. Os REEs apresentam baixa concentração de *background*.

**Ciclo das Rochas** : ciclo contínuo de transformações a que as rochas são submetidas, sendo que cada transformação demora, geralmente, muitos milhões de anos.

**Condrito** : um meteorito com côndrulos (pequenas estruturas globulares) e composição rochosa, nomeadamente silicatos de olivina e piroxênio. Os condritos representam cerca de 80% dos meteoritos caídos na Terra.

**Cristalização fracionada** : Processo de diferenciação magmática que ocorre em profundidade na crosta em uma câmara magmática, decorrente da cristalização progressiva de minerais diversos a partir de um magma parental devido ao decaimento da temperatura. Inicialmente cristalizam-se os minerais de mais alto ponto de fusão (os mais ferro-magnesianos), resultando em duas fases: cristais e magma residual, os quais têm composição diferente do magma original. Com o avanço do processo de resfriamento, tem-se a formação de minerais mais félsicos. Estas fases minerais fracionadas podem se concentrar e formar rochas de diversas composições através de vários processos, como: decantação de cristais mais pesados em camadas no fundo da câmara magmática, flotação de cristais mais leves em camadas mais para o topo, filtragem do magma residual pressionado/bombeado para fora da câmara magmática com concentração de minerais em bandas devido ao fluxo hidráulico do magma

com seus cristais em suspensão. Além da temperatura, variações da pressão e de fases fluidas no magma, entre outros fatores, podem alterar a sequência de cristalização magmática.

**Crosta [crustal]** : A parte mais externa da Terra sobreposta ao manto (camada espessa entre a crosta e o núcleo da Terra).

**Diabásio** : rocha ígnea, relativamente pobre em sílica e rica em plagioclásio cálcico.

**Diagênese** : processos geológicos (físicos, químicos, biológicos) de baixa temperatura, como desidratação, cimentação, compactação, dissolução, reações minerais e outros que sucedem à deposição de sedimentos, levando, geralmente, a transformação destes em rochas sedimentares (litificação).

**Elementos Maiores** : constituintes majoritários na constituição de uma amostra, apresentando concentrações acima de 1 % (m/m). Definem-se basicamente 8 elementos como formadores das rochas e que correspondem, comumente, a 99 % da crosta (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K e Mg).

**Elementos Menores** : constituintes secundários que ocorrem em concentrações entre 0,1 e 1 % (m/m), onde se considera frequentemente Ti, Mn, P e S.

**Elementos Traço** : constituintes minoritários que apresentam concentrações inferiores a 0,1 % (m/m). Os elementos traço frequentemente correspondem a aproximadamente 0,5 % da composição da crosta.

**Filito** : rocha metassedimentar fina, constituída basicamente de sericita, caulinita e quartzo.

**Formação** : unidade litoestratigráfica fundamental que caracteriza-se por um corpo de rochas.

**Fracionamento geoquímico (ou diferenciação magmática ou fracionamento magmático)** : variação de composição de um magma parental, originando vários tipos de rochas através de processos de cristalização fracionada, imiscibilidade de líquidos e fracionamento de líquido magmático.

**Geoquímica** : Ramo da geologia que estuda a composição química de constituintes do nosso planeta e de outros corpos celestes, desenvolvendo modelos com proposições científicas sobre a origem, migração e fixação de elementos químicos e seus isótopos, permitindo aplicações diversas como o estudo e a localização de concentrações de minérios, estudos ambientais, datações de rochas, condições termodinâmicas de formação de minerais e rochas.

**Granito** : Rocha ígnea composta essencialmente por quartzo e feldspatos (K-feldspato predominando sobre feldspato Na-Ca e plagioclásio), aos quais, frequentemente, associam-se em quantidades bem menores, minerais máficos, como a biotita, ou félsicos como a moscovita.

**Grupo** : unidade litoestratigráfica superior a formação, pode ser formado por duas ou mais formações.

**Intemperismo** : desgaste físico e alteração química de rochas minerais na superfície da Terra ou perto dela.

**Litoestratigrafia** : Estudo estratigráfico que visa a determinação do empilhamento ou sucessão estratigráfica vertical de unidades litológicas (rochosas) bem como a continuidade lateral dessas unidades.

**Magma** : material de rocha fundida gerada no interior da Terra, que pode dar origem a rochas ígneas intrusivas (cristalizadas no interior da crosta, como por exemplo granitos) e extrusivas (resfriadas na superfície da terrestre, como rochas vulcânicas).

**Mica-Xisto** : rocha metamórfica formada essencialmente por quartzo e mica, proveniente de rochas argilosas.

**Mineral** : sólido cristalino inorgânico que ocorre naturalmente e que possui propriedades físicas características e uma composição química limitadamente definida.

**Mineral acessório** : mineral constituinte de uma rocha, mas que não é essencial para classificação da mesma.

**Mineral essencial** : mineral constituinte de uma rocha que é essencial para sua definição e classificação.

**Mineral formador de rocha** : mineral comum que constitui uma porção significativa de uma rocha.

**Mineral pesado** : mineral com densidade alta, maior que 2,85 g/cm<sup>3</sup> e que afunda no bromofórmio, um dos líquidos densos usados para separar minerais de alta densidade. Os minerais pesados, como o ouro e diamante, concentram-se em sistemas fluviais onde a energia é muito alta e "lava" os minerais leves que são mais comuns, como quartzo e feldspatos.

**Pedogênese** : processo de formação do solo

**Petrogênese** : parte da geologia que tem por objetivo estudar as rochas em geral (ígneas, sedimentares ou metamórficas) buscando definir a sua caracterização, constituição, gênese (origem) e evolução.

**Ripples** : Pequenas formas onduladas de perfil simétrico ou assimétrico que ocorrem em areias finas, sujeitas a correntes de tração unidirecionais, por exemplo, cursos de água.

**Rocha** : agregado sólido de um ou mais minerais, como calcário e granito; ou um agregado de partículas de outras rochas, arenito e conglomerados; ou massas de materiais semelhantes à rocha, tais como carvão. Basicamente, as rochas se dividem em três tipos principais: **metamórfica** (qualquer rocha que sofreu alterações de sua condição original pelo calor, pressão e atividade química – ex. ardósia e mármore); **ígnea** (qualquer rocha formada por resfriamento e cristalização do magma ou lava. Plutônica – cristalização do magma dentro da crosta ou Vulcânica – cristalização de magma expelido para superfície terrestre); e **sedimentar** (qualquer rocha composta pela acumulação de sedimentos, como calcário e arenito).

**Rochas Ácidas (ou Rochas Félsicas)** : rocha com alta concentração de sílica (> 65 % de SiO<sub>2</sub>, por exemplo o granito).

**Rochas Básicas (ou Rochas Máficas)** : rocha com teor de SiO<sub>2</sub> entre 44 – 52 %, relativamente ricas em Fe, Mg e Ca (por exemplo, basalto).

**Sedimento** : Material originado por intemperismo e erosão de rochas e solos que é transportado por agentes geológicos (rio, vento, gelo, correntes,..) e que se acumula em locais baixos, desde os sopés de encostas e as planícies fluviais até as grandes bacias geológicas ou sedimentares. Os sedimentos tendem a formar depósitos em camadas sedimentares que se transformam em rochas por processos de litificação.

**Silte [granulometria]**: Fragmento de mineral ou rocha menor do que areia fina e maior do que argila e que na escala de *Wentworth*, de amplo uso em geologia, corresponde ao diâmetro > 4 µm e < 64 µm (1/256 a 1/16 mm).

**Solo** : Material inconsolidado superficial desenvolvido por intemperismo das rochas, que ocorre *in situ*, isto é sobrepostas as rochas que lhe deram origem, ou transportado, tendo sofrido pequeno deslocamento do local em que foi originado.

# ANEXOS

---

**ANEXO A** – Materiais de Referência Certificados (CRMs)

**ANEXO B** – Amostras Teste

**ANEXO C** – Linhas Analíticas e Energias

**ANEXO D** – Composição Química de Amostras Geológicas

**ANEXO E** – ICP OES (Spectro, Cirois CCD): Condição Operacional, Solução de BEC, Figuras de Mérito

**ANEXO F** – Avaliação Preliminar da Interferência

**ANEXO G** – Aplicação Geoquímica – Determinação de REEs : Área de Estudo

**ANEXO H** – Artigo Aceito para Publicação

# ANEXO A

## MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Tabela A.1 – Materiais de Referência Certificados (CRM), tipo de material, órgão certificador.

CRM	Tipo de Material		Órgão Certificador
AC-E	Rocha	Granito	CRPG-CNRS / França
BE-N	Rocha	Basalto	CRPG-CNRS / França
SDC-1	Rocha	Mica-xisto	USGS / Estados Unidos
W2-a	Rocha	Diabásio	USGS / Estados Unidos
GBW07309	Sedimento	Sedimento de corrente	NRC-CRM / China
GBW07311	Sedimento	Sedimento de corrente	NRC-CRM / China
GBW07403	Solo	Solo amarelo-marrom	NRC-CRM / China
GBW07406	Solo	Solo amarelo-vermelho	NRC-CRM / China

**Nota:** CRPG-CNRS: *Centre de recherches pétrographiques et géochimiques – Centre National de La Recherche Scientifique*  
 USGS: *United States Geological Survey*  
 NRC-CRM: *National Research Centre – Certified Reference Material*

O site GeoReM – *Geological and Environmental Reference Materials* (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>) é um banco de dados do Max Planck Institute, para materiais de referência certificados de interesse geológico e ambiental, fornecendo tanto dados analíticos publicados como valores compilados de elementos maiores e traços, entre outros.

Figura A.1 – Tela do site GeoReM - <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>.

**Tabela A.2** – Concentração dos REEs de interesse e elementos maiores nos materiais de referência certificados utilizados neste trabalho (média ± desvio padrão).

	AC-E	BE-N	SDC-1	W2-a	GBW 07309	GBW 07311	GBW 07403	GBW 07406
<i>mg kg<sup>-1</sup></i>				<i>Elementos Terras Raras</i>				
<b>La</b>	59 ± 8	82 ± 3	42 ± 3	10 ± 0,59	40 ± 2	30 ± 1	21 ± 1	30 ± 1
<b>Nd</b>	92 ± 21	67 ± 2,6	40 ± 4	13 ± 1	34 ± 1,3	27 ± 1	18,4 ± 1,1	21 ± 2
<b>Eu</b>	2 ± 0,3	3,6 ± 0,5	1,7 *	1,0 ± 0,06	1,33 ± 0,04	0,60 ± 0,4	0,72 ± 0,02	0,66 ± 0,03
<b>Gd</b>	26 ± 3,7	9,7 ± 1,4	7 ± 0,4	3,46-4,22*	5,5 ± 0,2	5,9 ± 0,3	2,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2
<b>Dy</b>	29 ± 3,6	6,4 ± 0,2	6,7 *	3,6 ± 0,8	5,1 ± 0,2	7,2 ± 0,4	2,6 ± 0,1	3,3 ± 0,2
<b>Er</b>	17,7 ± 2,5	2,5 ± 0,24	4,1 *	2,5 *	2,8 ± 0,2	4,6 ± 0,3	1,5 ± 0,2	2,2 ± 0,2
<b>Yb</b>	17,4 ± 1,8	1,8 ± 0,68	4 *	2,1 ± 0,2	2,8 ± 0,2	5,1 ± 0,3	1,68 ± 0,08	2,7 ± 0,2
<b>%</b>				<i>Elementos Maiores</i>				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70,35 ± 0,42	38,20 ± 0,62	65,8 ± 0,43	52,68 ± 0,29	64,89 ± 0,06	76,25 ± 0,1	74,72 ± 0,19	56,93 ± 0,18
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,70 ± 0,29	10,07 ± 0,41	15,8 ± 0,34	15,45 ± 0,16	10,58 ± 0,05	10,37 ± 0,05	12,24 ± 0,09	21,23 ± 0,16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,34 ± 0,2	5,34 ± 0,47	2,62 ± 0,15	1,53 ± 0,87	4,86 ± 0,01	3,85 ± 0,04	2,0 ± 0,05	8,09 ± 0,13
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,11 ± 0,11	2,61 ± 0,14	1,01 ± 0,04	1,06 ± 0,01	0,92 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,73 ± 0,01
<b>MnO</b>	0,058 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,167 ± 0,004	0,080 ± 0,001	0,32 ± 0,01	0,039 ± 0,006	0,187 ± 0,004
<b>MgO</b>	0,03 ± 0,04	13,15 ± 0,44	1,69 ± 0,1	6,37 ± 0,058	2,39 ± 0,03	0,62 ± 0,03	0,58 ± 0,04	0,34 ± 0,05
<b>CaO</b>	0,34 ± 0,09	13,87 ± 0,37	1,40 ± 0,07	10,86 ± 0,078	5,35 ± 0,04	0,47 ± 0,01	1,27 ± 0,05	0,22 ± 0,03
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	6,54 ± 0,23	3,18 ± 0,23	2,05 ± 0,09	2,20 ± 0,037	1,44 ± 0,02	0,46 ± 0,01	2,71 ± 0,06	0,19 ± 0,02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,49 ± 0,13	1,39 ± 0,11	3,28 ± 0,1	0,626 ± 0,012	1,99 ± 0,03	3,28 ± 0,03	3,04 ± 0,05	1,70 ± 0,06
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,014 ± 0,02	1,05 ± 0,13	0,16 ± 0,025	0,14 ± 0,12	0,154 ± 0,002	0,058 ± 0,003	0,073 ± 0,004	0,069 ± 0,007
<b>PPC</b>	0,37 ± 0,12	2,45 ± 0,4	–	–	(7,21)	(3,02)	2,67 ± 0,13	(10,0)

Nota: (valor entre parêntese) : valor recomendado

## ANEXO B

### AMOSTRAS TESTE – Composição Química

**B.1** As soluções de referência utilizadas no estudo de otimização para quantificação de REEs e avaliação da taxa de recuperação, referem-se a soluções multielementares de REEs preparadas em meio ácido a partir de soluções estoque de referência (concentração 1000 mg L<sup>-1</sup>), da mesma forma que as soluções de referência utilizadas na curva de calibração.

**Tabela B.1** – Solução de referência multielementar de elementos terras raras em meio ácido (HNO<sub>3</sub> 0,14 mol·L<sup>-1</sup>).

Analitos	Solução de Referência – Concentração, µg L <sup>-1</sup>		
	REFa	REFb	REFc
La	20	500	2000
Nd	20	500	2000
Eu	10	250	1000
Gd	10	250	1000
Dy	10	250	1000
Er	10	250	1000
Yb	10	250	1000

**B.2** Composição química das amostras teste utilizadas na avaliação de desempenho analítico do procedimento proposto: filito (OPU 6947), granito (OPU 6949), solo (OPU 6726) e sedimento (OPU 3124). A concentração dos elementos maiores foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, no Laboratório de Fluorescência de Raios X (DEGEO/UFOP), após fusão das amostras com mistura fundente (LiBO<sub>2</sub>: Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>).

**Tabela B.2** – Concentração dos elementos maiores nas amostras teste adotadas no trabalho.

Concentração	Rocha – Filito	Rocha – Granito	Solo	Sedimento
%, m/m	OPU 6947	OPU 6949	OPU 6726	OPU 3124
SiO <sub>2</sub>	44,2	62,0	44,6	77,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,5	15,9	24,9	2,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,49	9,22	16,9	17,1
TiO <sub>2</sub>	1,05	1,03	1,17	0,755
MnO	0,011	0,181	0,052	0,140
MgO	0,331	3,90	0,062	0,040
CaO	0,047	2,36	0,018	0,030
Na <sub>2</sub> O	2,08	2,11	< 0,010	< 0,010
K <sub>2</sub> O	6,80	1,86	0,025	0,411
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,109	0,092	0,276	0,038
PPC	5,36	0,62	11,7	1,47

## ANEXO C

### Linhas Analíticas – Comprimento de Onda e Energias

**Tabela C.1** – Energias de excitação ( $E_{exc}$ ), ionização ( $E_{ion}$ ) e soma das energias ( $E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$ ) das linhas analíticas dos REEs selecionadas para o trabalho, expresso em eV. Energias obtidas no banco de dados do NIST (RALCHENKO *et al.*, 2011).

Elemento	$\lambda$ nm	$E_{exc}$ eV	$E_{ion}$ eV	$E_{sum}$ eV	$E_{o-x}$ eV	Intensidade Relativa
La II	333,749	4,12	5,58	9,70	8,28	1500
La II	379,478	3,51	5,58	9,09	8,28	3900
La II	408,672	3,03	5,58	8,61	8,28	5500
La II	412,323	3,33	5,58	8,91	8,28	4400
La II	419,655	3,27	5,58	8,85	8,28	1500
Nd II	401,225	3,72	5,52	9,24	7,27	3700
Nd II	406,109	3,52	5,52	9,04	7,27	4700
Nd II	417,732	3,03	5,52	8,55	7,27	2400
Nd II	430,358	2,88	5,52	8,40	7,27	5400
Eu II	390,710	3,38	5,67	9,05	4,97	28000
Eu II	393,048	3,36	5,67	9,03	4,97	32000
Eu II	412,970	3,00	5,67	8,67	4,97	33000
Eu II	420,505	2,95	5,67	8,62	4,97	60000
Gd II	335,047	3,84	6,15	9,99	7,46	5400
Gd II	335,862	3,72	6,15	9,87	7,46	4300
Gd II	336,223	3,76	6,15	9,91	7,46	5400
Gd II	342,247	3,86	6,15	10,01	7,46	6900
Gd II	376,839	3,37	6,15	9,52	7,46	8700
Dy II	340,780	3,64	5,94	9,58	6,27	5300
Dy II	353,170	3,51	5,94	9,45	6,27	22000
Dy II	353,602	4,04	5,94	9,98	6,27	5500
Dy II	394,468	3,14	5,94	9,08	6,27	10000
Dy II	400,045	3,20	5,94	9,14	6,27	8000
Er II	323,058	3,89	6,11	10,00	6,34	2300
Er II	326,478	3,80	6,11	9,91	6,34	2700
Er II	349,910	3,60	6,11	9,71	6,34	6700
Er II	369,265	3,41	6,11	9,52	6,34	7900
Er II	390,631	3,17	6,11	9,28	6,34	11000
Yb II	222,446	5,57	6,25	11,82	4,12	640
Yb II	275,048	4,50	6,25	10,75	4,12	1300
Yb II	289,138	4,29	6,25	10,54	4,12	3600
Yb II	297,056	4,17	6,25	10,42	4,12	2000
Yb II	328,937	3,77	6,25	10,02	4,12	18000
Yb II	369,419	3,35	6,25	9,60	4,12	32000

**Tabela C.2**– Energias de excitação ( $E_{exc}$ ), ionização ( $E_{ion}$ ) e soma das energias ( $E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$ ) das linhas analíticas dos elementos teste aplicados nos estudos de otimização. Energias obtidas no banco de dados do NIST (RALCHENKO *et al.*, 2011)

Elemento	$\lambda$ nm	$E_{exc}$ eV	$E_{ion}$ eV	$E_{sum}$ eV	Intensidade Relativa
Ar I	404,442	14,69	-	14,69	50
Ar I	404,596	14,69	-	14,69	8
Ba II	230,527	6,01	5,21	11,22	3370
Ba II	455,403	2,72	5,21	7,93	9300
Mg I	285,213	4,35	-	4,35	50
Mg II	280,270	4,42	7,65	12,07	12
Mn II	257,610	4,82	7,43	12,25	12000
Ni I	232,138	5,61	-	5,61	1900
Ni II	231,604	6,39	7,64	14,03	1000
P I	178,287	6,96	10,49	17,45	500
Zn II	206,200	6,01	9,39	15,40	500

---

RALCHENKO, Y.; KRAMIDA, A. E.; READER, J.; NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (Ver. 4.1.0), [Online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2011 Disponível em: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. Acessado em Dezembro/2011.

## ANEXO D

### Composição Química de Amostras Geológicas

**Tabela D** – Faixa de composição média de elementos maiores (KRAUSKOPF, 1972) e terras raras (TAYLOR, 1964; YAROSHEVSKY, 2006) em amostras de rochas, com base em médias mundiais.

Elemento		Concentração média na crosta terrestre (% m/m)	Faixa de Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentração em solução (mg L <sup>-1</sup> ) 1 g de amostra em 100 mL de solução
Elementos Maiores – EMs	Si	29,5	190000 – 323000	1900 – 3230
	Al	8,05	5000 – 77000	50 – 770
	Fe	4,65	27000 – 99000	270 – 990
	Mg	1,87	6000 – 259000	60 – 2590
	Ca	2,96	7000 – 67000	70 – 670
	Na	2,5	6000 – 30000	60 – 300
	K	2,5	300 – 33000	3 – 330
	Ti	0,45	300 – 9000	3 – 90
	Mn	0,10	600 – 2000	6 – 20
Elementos Terras Raras - REEs		(mg kg <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> )	
	La	29	0,3 – 60	
	Ce	70	0,5 – 100	
	Pr	9	0,1 – 12	
	Nd	37	0,6 – 46	
	Sm	8	0,2 – 9	
	Eu	1,3	0,01 – 1,5	
	Gd	8	0,4 – 9	
	Tb	4,3	0,05 – 2,5	
	Dy	5	0,05 – 6,7	
	Ho	1,7	0,07 – 2	
	Er	3,3	0,2 – 4	
	Tm	0,27	0,04 – 0,3	
	Yb	3,3	0,2 – 4	
Lu	0,08	0,035 – 1		

KRAUSKOPF, K. B. *Introdução a Geoquímica II*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, v.2, 1972

TAYLOR, S. R. Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: A New Table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.28, n.8, p.1273-1285, 1964.

YAROSHEVSKY, A. A. Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geochemistry International*, v.44, n.1, p.48-55, 2006.

# ANEXO E

## ICP OES: Condição Operacional, Solução de BEC, Figuras de Mérito

### E.1 – Condição Operacional do ICP OES

Condição Operacional adotada para quantificação e validação do procedimento de determinação de REEs aplicando correção IEC.

**Tabela E** - Características e parâmetros operacionais do ICP OES Spectro, Círos CCD com configuração radial.

CARACTERÍSTICA	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
Gerador de radiofrequência	27,12 MHz , tipo <i>Free Running</i>
Detector	CCD 2040 pixels em 22 arranjos lineares, de forma seqüencial
Diâmetro interno do tubo central da tocha	1,8 mm
<b>SISTEMA ÓPTICO</b>	
Policromador	Montagem Paschen-Runge
Densidade da grade de difração	2924 linhas/mm de 160 a 460 nm e 2400 linhas/mm na faixa de 588 a 766 nm
Faixa de comprimento de onda	160 – 770 nm
Distância focal	500 mm
<b>SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS</b>	
Câmara de nebulização	Duplo passo – tipo Scott
Nebulizador	Fluxo cruzado
<b>PARÂMETROS OPERACIONAIS EM ROTINA</b>	
Potência aplicada	1250 W
Vazão do gás do plasma	12,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,88 L min <sup>-1</sup>
Vazão de bombeamento da amostra	2 mL min <sup>-1</sup>
Altura de observação	Horizontal = 0 mm ; Vertical = – 0,5 mm
Tempo de integração do sinal	21,5 s

## E.2 – Solução de BEC / Avaliação da Estabilidade Inicial do ICP OES

### **Recomendação da Spectro com modificações propostas para determinação de REEs**

Solução de BEC aplicada no Capítulo 5 para controle da inicialização do espectrômetro e avaliação da estabilidade do ICP OES para iniciar operação analítica. A recomendação do fabricante – Spectro – se refere aos elementos Mn e P, acrescenta-se neste estudo os analitos de interesse e também Mg como elemento teste.

**Tabela E.2** – Solução de BEC para controle de inicialização e estabilidade do ICP OES, recomendação da Spectro com modificação para atender às necessidade de análise dos analitos de interesse. Concentração de cada constituinte, comprimentos de onda aplicados e parâmetros de controle.

Elemento	Concentração mg L <sup>-1</sup>	Recomendação	Comprimentos de Onda / nm	Controle de Background	Parâmetro de Controle
Mn	5	Spectro	257,610	Zr 257,139 nm	BEC, RSD
P	10	Spectro	178,287	Pt 177,709 nm	BEC, RSD
La	1	Proposto	412,323	U 412,473 nm	BEC, SBR, RSD
Nd	1	Proposto	406,109; 430,358	*	Intensidade
Eu	1	Proposto	420,505	Rb 420,185 nm	BEC, RSD
Gd	1	Proposto	342,247	*	Intensidade
Dy	1	Proposto	353,170	*	Intensidade
Er	1	Proposto	369,265	Ta 369,185 nm	BEC, RSD
Yb	1	Proposto	328,937	*	Intensidade
Mg	5	Proposto	285,213; 280,270	*	Mg II / Mg I

**Nota:** Solução preparada em ácido clorídrico 2 mol L<sup>-1</sup>; \* correção de *background* disponível no software, nas demais linhas a posição de background é controlada a partir de uma linha adjacente de um algum elemento que não há possibilidade de estar presente na matriz.

## E.2 – Algumas Figuras de Mérito relacionadas ao ICP OES, Spectro, Ciros CCD

Baseado em Mermet e Poussel (1995): *Seletividade, Estabilidade Inicial, Repetibilidade*

- **SELETIVIDADE – RESOLUÇÃO ESPECTRAL**

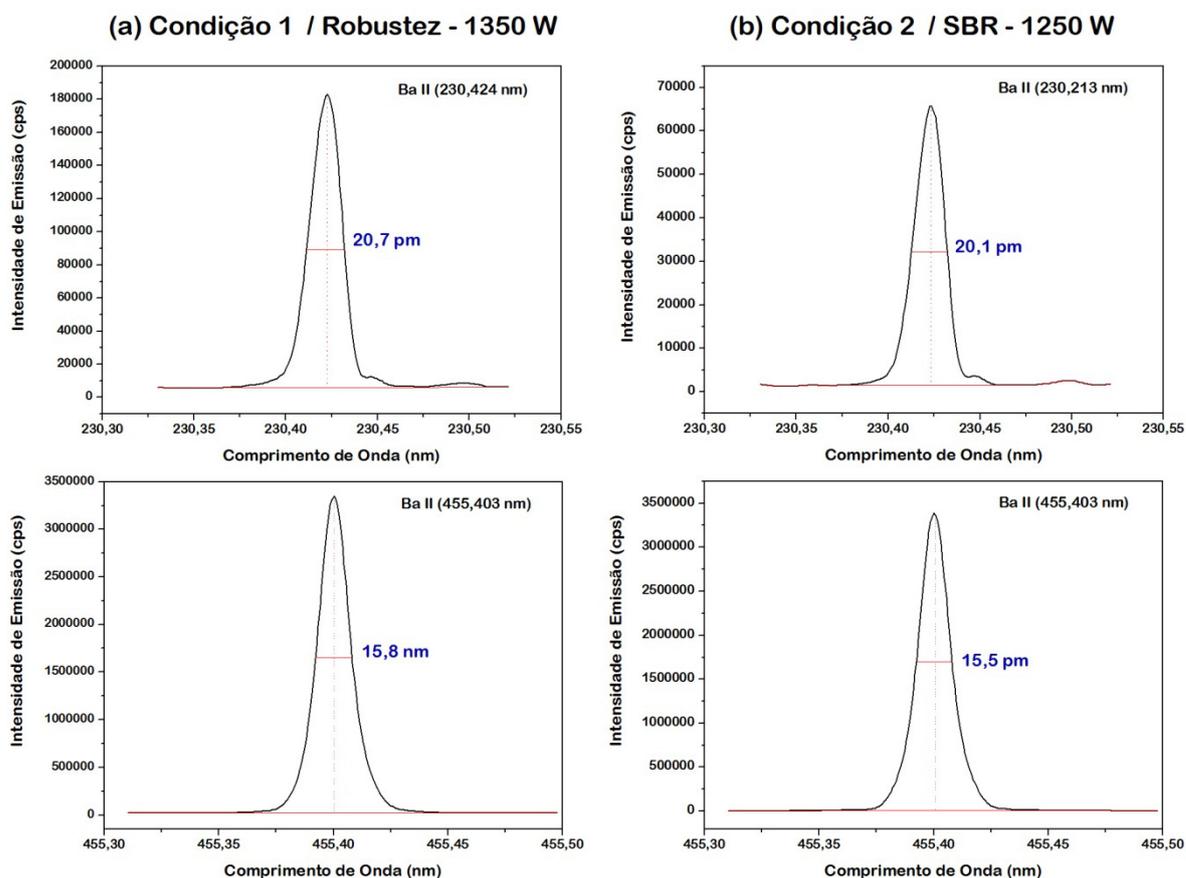
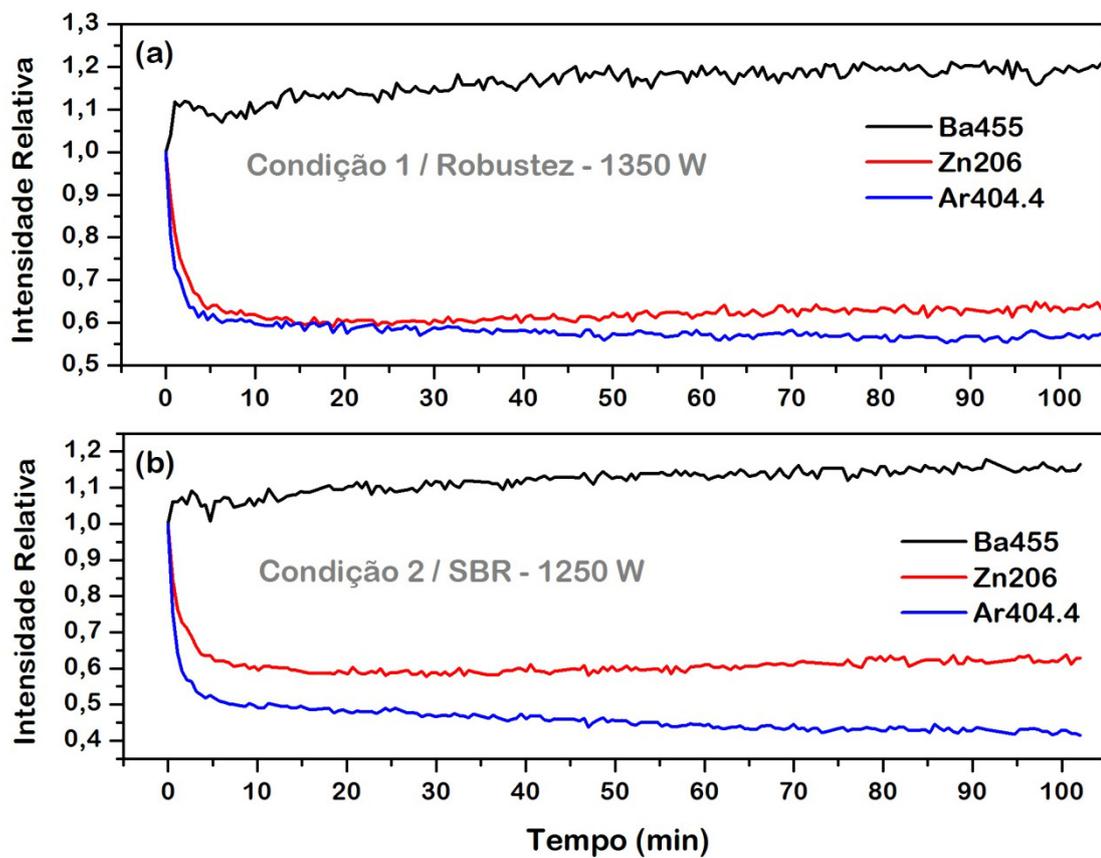


Figura E.1 – Resolução espectral na região do ultravioleta e do visível com base nas linhas de Ba 230,213 nm e 455,403 nm, respectivamente, obtidos no ICP OES com configuração radial (Spectro, Ciros CCD) nas condições operacionais (a) robusta 1350 W e 0,90 L min<sup>-1</sup> e (b) melhor SBR a 1250 W e 0,90 L min<sup>-1</sup>.

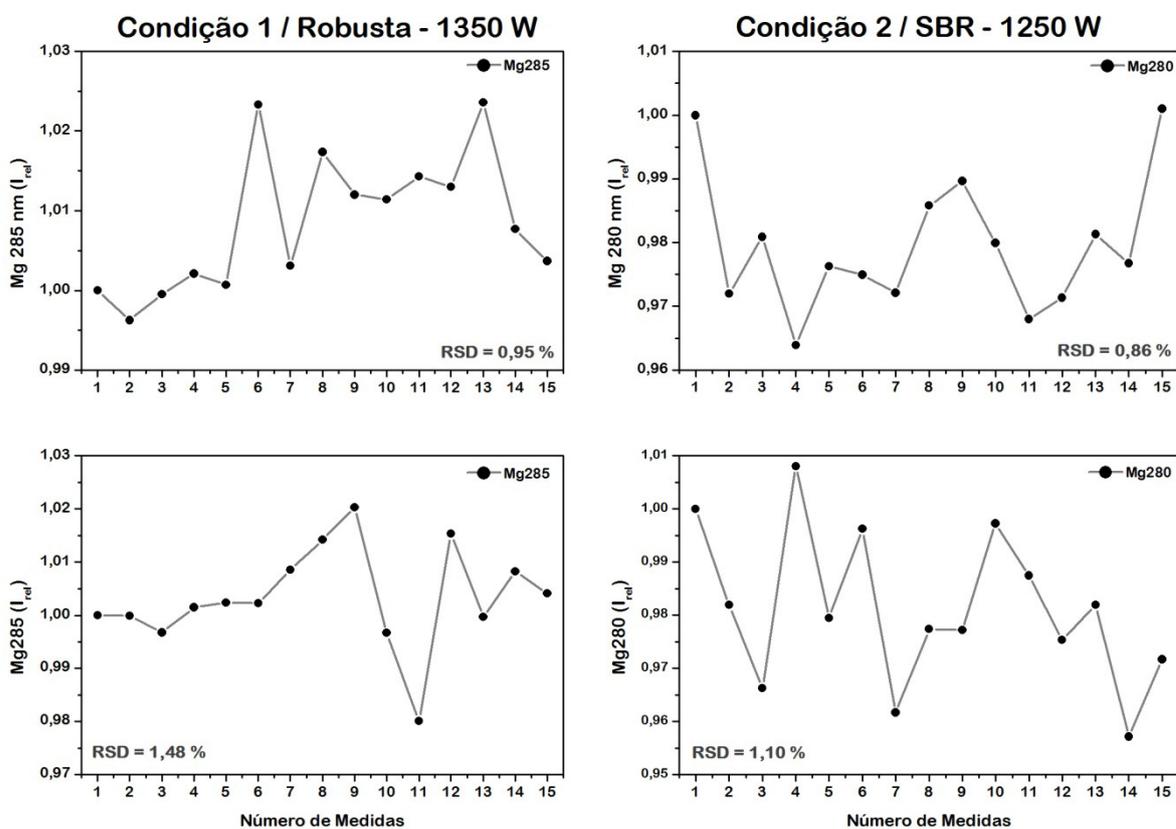
- **TEMPO DE ESTABILIDADE INICIAL – 15 a 20 minutos**



**Figura E.2** – Avaliação do tempo de estabilidade inicial utilizando (a) condição robusta (1350 W; 0,90 L min<sup>-1</sup>) e (b) condição de melhor SBR (1250 W; 0,90 L min<sup>-1</sup>), apresentando estabilidade após cerca de 15 - 20 minutos.

- **REPETIBILIDADE – Estabilidade em Curto Período**

Desvio padrão relativo de 15 medidas consecutivas das intensidades de emissão das linhas de Mg I 285,213 nm e Mg II 280,265 nm. Os desvios obtidos para Mg I e Mg II, respectivamente, foram: **0,95** e **1,48** % para condição robusta – 1350 W (Figura E.4), **0,86** e **1,10** % para condição de melhor SBR – 1250 W (Figura E.3)



**Figura E.4** – Repetibilidade em 15 medidas consecutivas aplicando a condição robusta (1350 W) e condição de melhor SBR (1250 W), avaliando linhas atômica e iônica de Mg (285 nm e 280 nm, respectivamente).

# ANEXO F

## Avaliação Preliminar da Interferência

Um estudo inicial da interferência foi realizado a partir de um planejamento experimental, tipo Plackett Burmann, para reconhecimento dos principais interferentes de uma matriz geológica. Soluções estoque mono-elementares dos analitos, principalmente Al, Fe, Mn, Ti, Si, Na, K, Ca, Mg e terras raras La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er e Yb, de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> (alto grau de pureza analítica) foram utilizadas para o preparo das soluções de sintéticas. A Tabela F.1 apresenta a matriz de planejamento Plackett-Burman para o caso de 9 fatores com 17 experimentos, sendo 5 replicatas do ponto central.

**Tabela F.1** – Planejamento fracionário saturado – Plackett-Burman com 9 fatores, 17 experimentos com 5 replicatas do ponto central, para avaliação dos principais interferentes no sinal de emissão de elementos terras raras.

Experimento	Al	Fe	Mn	Ti	Si	Na	K	Ca	Mg
1	750	1,0	25,0	1,0	1,0	1,0	500	250	200
2	750	600	1,0	100	1,0	1,0	1,0	250	200
3	1,0	600	25,0	1,0	200	1,0	1,0	1,0	200
4	750	1,0	25,0	100	1,0	250	1,0	1,0	1,0
5	750	600	1,0	100	200	1,0	500	1,0	1,0
6	750	600	25,0	1,0	200	250	1,0	250	1,0
7	1,0	600	25,0	100	1,0	250	500	1,0	200
8	1,0	1,0	25,0	100	200	1,0	500	250	1,0
9	1,0	1,0	1,0	100	200	250	1,0	250	200
10	750	1,0	1,0	1,0	200	250	500	1,0	200
11	1,0	600	1,0	1,0	1,0	250	500	250	1,0
12	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
13	375	300	12,5	50,0	100	125	250	125	100
14	375	300	12,5	50,0	100	125	250	125	100
15	375	300	12,5	50,0	100	125	250	125	100
16	375	300	12,5	50,0	100	125	250	125	100
17	375	300	12,5	50,0	100	125	250	125	100
Nível (-)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ponto Central	375	300	25,0	50,0	125	125	250	125	100
Nível (+)	750	600	50,0	100	250	250	500	250	200

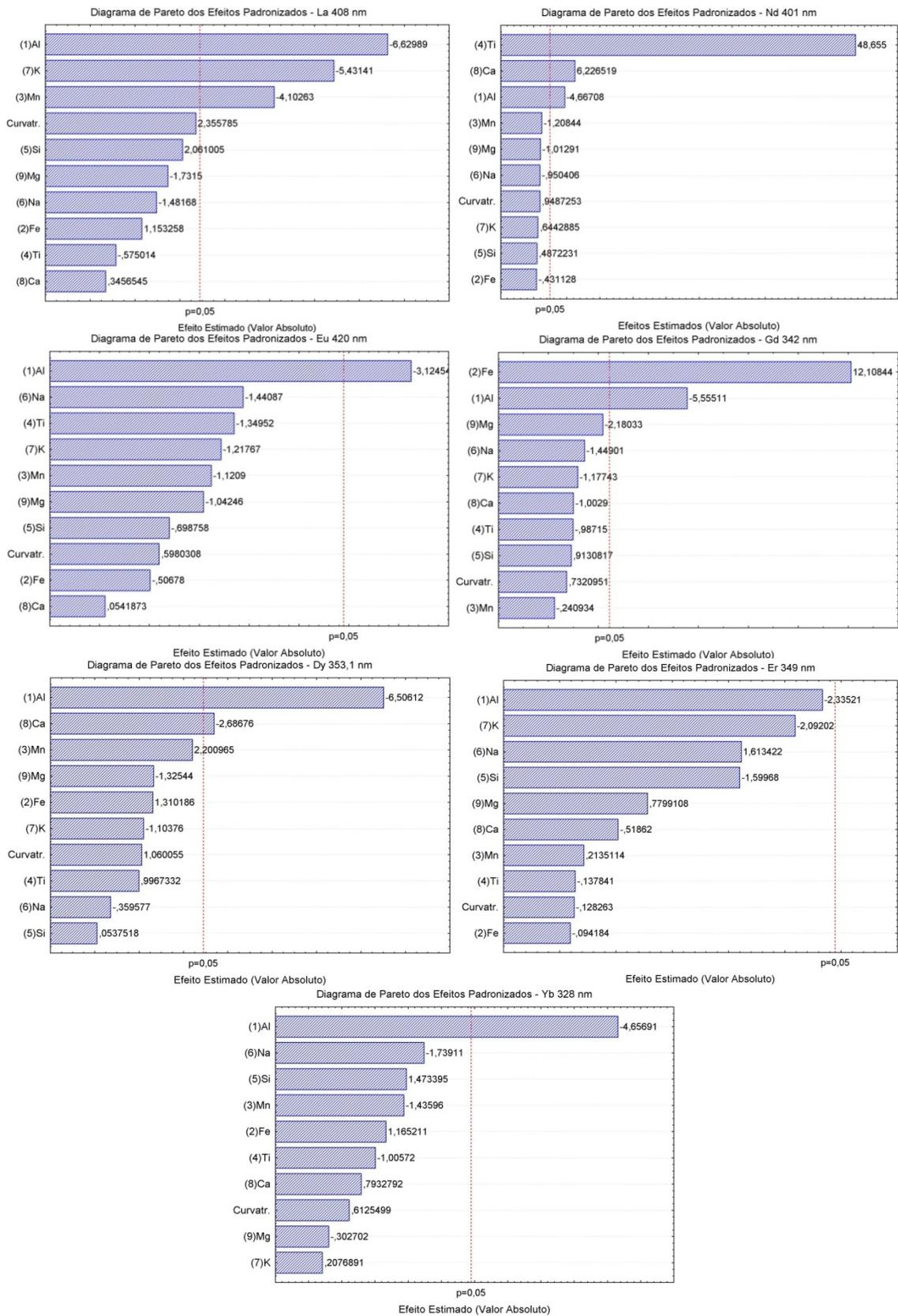
A realização do Planejamento Plackett-Burman buscou a avaliação prévia de influências significativas dos elementos maiores no sinal de emissão de REEs por ICP OES. Em uma primeira análise foram consideradas todas as linhas analíticas disponíveis no software da Spectro. As linhas analíticas de interesse são aquelas que apresentam boa sensibilidade, mas que ofereçam também as menores possibilidades de interferência.

Os resultados do planejamento Plackett-Burman mostram alguns interferentes significativos, principalmente Al, Ca e Fe, que estão em concordância com os principais interferentes citados na literatura e mencionados anteriormente. Também apresentam interferências significativas K, Mn e Ti. A Tabela F.2 apresenta um resumo das principais observações, mostrando interferentes em ordem decrescente de significância e seu efeito. Em geral, mais de 85 % da variância total é explicada pelos modelos propostos no planejamento. A Figura 3.3 exemplifica os diagramas de Pareto para algumas linhas e os efeitos estimados de cada possível interferente considerado.

**Tabela F.2** – Elementos terras raras, linhas analíticas, interferentes em ordem decrescente de significância e seu efeito (positivo ou negativo).

Elemento Terra Rara	Linha Analítica nm	Interferentes
La	408,672	Al (-), K (-), Mn (-)
La	412,323	Al (-), Ti (+), Mn (-), K (-), Mg (-)
Nd	401,225	Ti (+), Ca (+), Al (-)
Nd	406,109	Fe (+), Al (-), Ca (+)
Eu	412,970	Al (-)
Eu	420,505	Al (-)
Gd	335,862	Ti (+), Al (-)
Gd	342,247	Fe (+), Al (-)
Dy	340,780	Al (-), Fe (+)
Dy	353,170	Al (-), Ca (-)
Er	326,478	Al (-)*
Er	349,910	Al (-)*
Yb	328,937	Al (-)
Yb	369,419	Al (-)

**Nota:** \* Al não apresenta efeito significativo com 95 % de confiança, mas é o efeito mais proeminente entre os concomitantes avaliados.



**Figura F.1** – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados obtido para o Planejamento Plackett-Burman com 9 variáveis (Al, Fe, Mn, Ti, Si, Na, K, Ca e Mg) e como resposta o sinal de emissão de REEs por ICP OES (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb).

# ANEXO G

## Aplicação Geoquímica – Determinação de REEs

### Área de Estudo

São apresentadas a seguir informações gerais sobre a área de estudo como localização dos pontos de amostragem (Tabela G.1), mapa de localização da área de estudo com vias de acesso (Figura G.1). O mapa com identificação dos pontos de amostragem e o mapa geológico são apresentados juntamente com a discussão dos dados no Capítulo 5 (pág. 108-109, 114). O rio da Ponte tem suas nascentes no distrito de Rodrigo Silva, sendo formado após as confluências dos córregos Mato da Roça, Papa-Cobra e Lavrinha, três de seus principais tributários. Representa uma das principais contribuições para a Represa de Tabuão, construída em 1956 para o fornecimento de energia elétrica para uma fábrica de alumínio em Ouro Preto. A área de estudo caracteriza-se por uma região de cabeceiras, baixo nível de ocupação humana, mas com presença significativa de garimpos em toda a área, destacando-se também antigos depósitos auríferos e ferromanganesíferos. Uma avaliação geoquímica desta área foi realizada em setembro/2005 e abril/2006, considerando uma avaliação sazonal, e os dados são apresentados na dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal - DEGEO/UFOP (GUIMARÃES-SILVA, 2007).

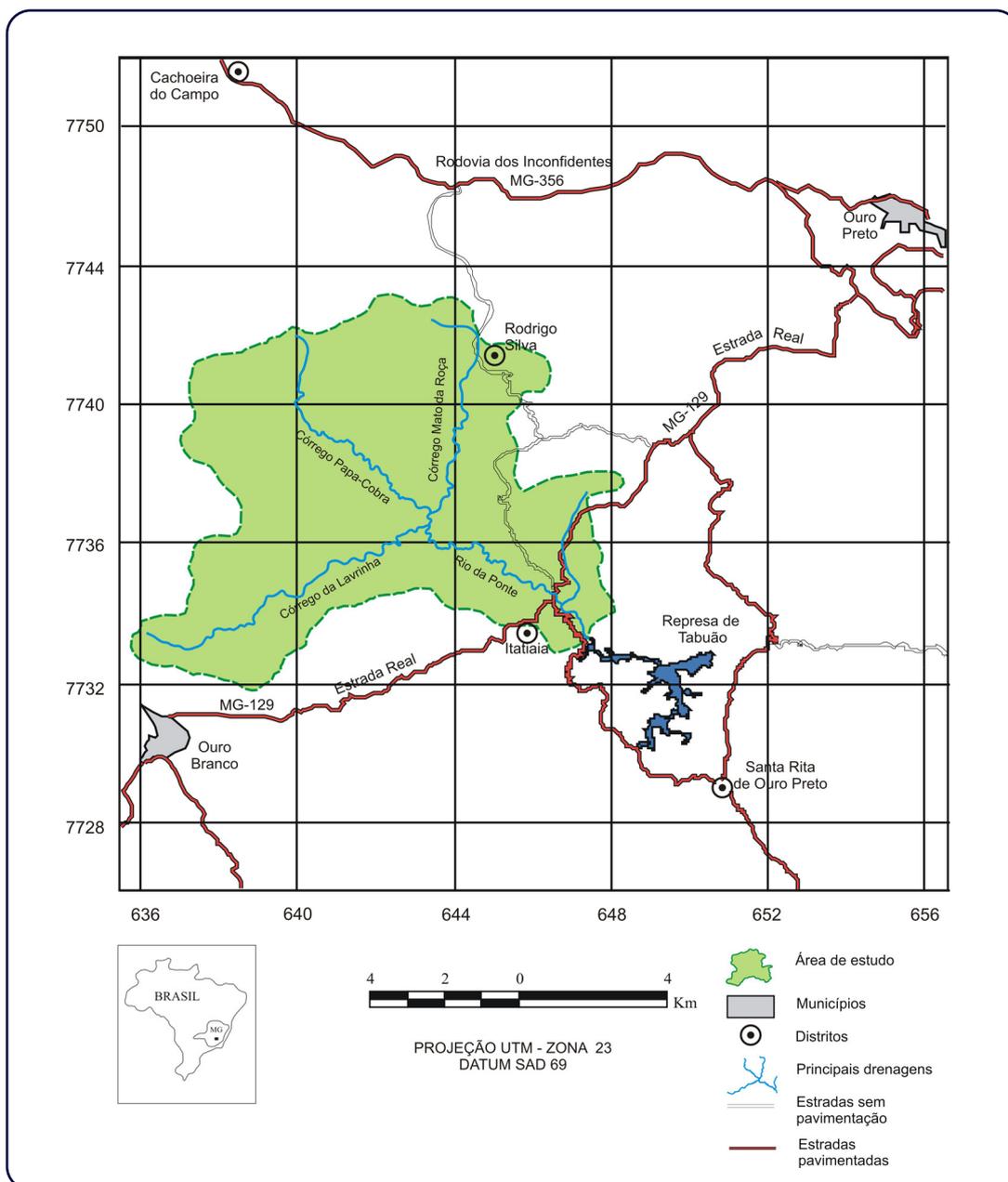
Os dados de REEs apresentados nesta tese referem-se às amostras de sedimento do período de seca (setembro/2005), para demonstração da aplicação do procedimento proposto. Além dessas amostras, foram utilizadas três amostras de sedimento de fundo da Represa de Tabuão para efeito de comparação, também adotadas no trabalho de Guimarães-Silva (2007 - pág. 139).

**Tabela G.1** – Pontos de Amostragem e sua localização geográfica.

Pontos de Amostragem	Local	Localização Geográfica	
		UTM E	UTM N
01	Córrego Mato da Roça	643 770	7741 705
02	Córrego Mato da Roça	643 879	7741 505
03	Córrego Mato da Roça	644 481	7741 343
04	Córrego Mato da Roça	644 519	7740 665
05	Córrego Mato da Roça	643 957	7738 740
06	Córrego Mato da Roça	643 705	7737 553
07	Córrego Papa-Cobra	643 238	7736 671
09	Córrego da Lavrinha	643 160	7736 237
10	Rio da Ponte	643 309	7735 981
11	Rio da Ponte	643 390	7735 894
12	Rio da Ponte	643 854	7735 712
13	Rio da Ponte	644 962	7735 345
14	Rio da Ponte	645 240	7735 180
15	Rio da Ponte	645 433	7734 961
16	Rio da Ponte	645 983	7734 641
17	Córrego da Cachoeira	646 998	7734 362
18	Rio da Ponte	646 767	7734 219

**Delimitação da área de estudo** : UTM E (635 000 - 651 000) e UTM N (7732 000 - 7743 000)

**Área aproximada** : ~ 75 km<sup>2</sup>



**Figura G.1** – Localização e vias de acesso da sub-bacia do rio da Ponte.

GUIMARÃES-SILVA, A. K. *Influência Da Atividade De Garimpo De Topázio Na Qualidade Das Águas E Sedimentos Da Sub-Bacia Do Rio Da Ponte, Ouro Preto - Mg.* DEGEO-EM-UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Dissertação de Mestrado. 143 f. 2007.

GUIMARÃES, A. T. A. *Avaliação Geoquímica Ambiental Da Barragem Do Ribeirão Da Cachoeira, Ouro Preto, Sudeste Do Quadrilátero Ferrífero-Mg.* Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Dissertação de Mestrado. Contribuições às Ciências da Terra, Série M, v.27, n.239. 111 f. 2005.

# ANEXO H

Artigo Aceito para Publicação

---

## **Manuscrito – Título**

Evaluation of Signal-to-Background and Mg II / Mg I ratios as response for the optimization of rare earth elements determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

## **Autores**

*Aline Kelly Guimarães-Silva, Jorge Carvalho de Lena, Roberta Eliane Santos Froes, Leticia Malta Costa e Clésia Cristina Nascentes*

**Submissão para:** *Journal Brazilian Chemical Society – JBCS*

Disponível On-line: <http://jbc.sbg.org.br/online/fpapers/11619AR.pdf>

## Evaluation of Signal-to-Background and Mg II/Mg I Ratios as Response for the Optimization of Rare Earth Elements Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Aline K. Guimarães-Silva,<sup>a,c</sup> Jorge C. de Lena,<sup>a</sup> Roberta E. S. Froes,<sup>b</sup>  
Letícia M. Costa<sup>c</sup> and Clésia C. Nascentes<sup>\*,c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Geologia and <sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, s/n, 35400-000 Ouro Preto-MG, Brazil

<sup>c</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

Elementos terras raras (ETR) fazem parte de um grupo peculiar de elementos químicos e sua determinação em amostras geológicas é importante e complexa, devido às baixas concentrações e problemas com interferências espectrais e não espectrais. Neste trabalho, planejamentos experimentais foram utilizados para otimizar as condições operacionais de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para a determinação de ETR. A razão entre o sinal analítico dos ETR e o sinal de fundo (SBR) e a razão Mg II/Mg I foram avaliadas como respostas na otimização. De acordo com os resultados obtidos, três diferentes condições de operação foram selecionadas e classificadas como robusta, semi-robusta e melhor SBR. Limites de detecção (LOD), SBR e desvio padrão relativo de medidas de uma solução do branco ( $DPR_{\text{branco}}$ ) foram determinados. Na condição semi-robusta (potência de 1250 W e vazão do gás nebulizador de 0,90 L min<sup>-1</sup>) foram obtidos LOD e  $DPR_{\text{branco}}$  mais baixos que nas outras condições estabelecidas.

Rare earth elements (REEs) is a peculiar group of chemical elements. Their determination in geological samples is important and complex due to their low concentrations and problems with spectral and non-spectral interferences. Herein, the operating conditions of an inductively coupled plasma optical emission spectrometer were optimized for the determination of REEs using experimental designs. The signal-to-background ratio (SBR) of the REEs emission signals and the Mg II/Mg I line intensity ratio were evaluated as response functions. According to the results obtained, three different sets of operating conditions were selected and classified as robust, semi-robust and best SBR conditions. Limits of detection (LOD), SBR and relative standard deviation of the blank solution ( $RSD_{\text{blank}}$ ) were determined. The semi-robust condition (RF power of 1250 W and nebulizer gas flow rate of 0.90 L min<sup>-1</sup>) exhibited lower LOD and  $RSD_{\text{blank}}$  than others tested operating conditions.

**Keywords:** rare earth elements, ICP OES, optimization, SBR, Mg II/Mg I

### Introduction

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) has been widely used for multi-element analysis and is recognized as one of the most effective techniques for determination of major, minor and trace elements including the rare earth elements (REEs) in geological samples with complex matrices.<sup>1-4</sup> Recently,

inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has shown to be a powerful tool for the direct determination of REEs, but it is still too expensive and unavailable for many laboratories. On the other hand, ICP OES is more affordable and shows good analytical qualities, such as precision and accuracy, relatively low limits of detection, high sample throughput, simultaneous determination of most elements and wide dynamic range.<sup>5-7</sup>

From a geological point of view, the determination of REEs is vital to understand the geochemical processes in

\*e-mail: clesia@qui.ufmg.br

which rocks have been formed and to provide information about the environment.<sup>8-10</sup> Several instrumental techniques are currently employed for REEs determination such as instrumental neutron activation analysis (INAA), isotopic dilution mass-spectrometry (ID-MS), atomic absorption spectrometry (AAS), X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Frequently the determination of almost all REEs is carried out by a combination of methods, including chemical separation.<sup>11,12</sup>

Geological materials present some analytical challenges related to complex matrix composition and low REEs concentrations in most samples. The main constituents in a geological sample (rocks, soils and sediments) are Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na and K. These elements can contribute to high levels of chemical or spectral interferences and spurious background emissions due to the matrix complexity. Aluminum, Ca, Fe and to a lesser extent Ti can cause significant background in many regions of the spectrum or give rise to serious line overlap interferences in the determination of trace elements.<sup>13</sup> Easily ionized elements (EIEs), such as alkalis, Na and K, with their low first ionization potential can cause a shift in the spatial distribution of analyte-ionization equilibrium.<sup>14-16</sup> Calcium, Ti and Mn are elements with a low second ionization potential that can cause severe matrix effects.<sup>17,18</sup> These effects on the REEs emission signal will be discussed in a future work. In order to overcome some of these restrictions, sample pretreatment procedures have been extensively employed to separate and preconcentrate analytes prior to analysis.<sup>19</sup> The optimization of the operating conditions is also an important step in the analytical sequence to guarantee the best analytical performance. The goal of any analytical procedure is to achieve a measurement with high level of sensitivity, great accuracy and precision, and the lowest limit of detection. Furthermore, the measurement technique should be robust.<sup>20</sup>

Good sensitivity is required for the determination of REEs in geological samples because these trace elements are found in complex matrices. Also, robustness is an important factor in the optimization of the ICP since the plasma must be able to deal with a matrix change without affecting plasma conditions, such as temperature and electron number density. Plasma conditions are easily evaluated using Mg II (280 nm) and Mg I (285 nm) line intensity ratio,<sup>21,22</sup> a parameter that has gained almost universal popularity in the ICP OES community.<sup>23</sup> The signal-to-background ratio (SBR) is another parameter commonly applied since it can be correlated to limits of detection.<sup>24</sup> Choosing one parameter instead of another

could lead to the use of a different set of operating conditions.

ICP has a wide variety of possible optimization parameters, including the operating conditions and instrumental variations related to types of torches and sample introduction system. Some factors have an expressive influence on the plasma excitation conditions, such as radio frequency (RF) incident power, nebulizer gas flow rate, auxiliary gas flow rate, plasma gas flow rate, sample uptake rate and observation height.<sup>13,24</sup> In ICP OES, when radial view is used, at least three parameters must be taken into account: incident applied power, nebulizer gas flow rate and observation height.

Most of the studies about the determination of REEs deals with the optimization of the separation and preconcentration step, but ICP OES operating conditions are not optimized. These operating conditions are only cited, sometimes based on previous works, such as the paper of Walsh *et al.*<sup>25</sup> This is quite common in geochemical studies since the main purpose is the interpretation of the REEs pattern in environmental samples and not the development and the optimization of methodology. The optimization of ICP OES operating conditions for the determination of REEs has received little attention and there are not many works in the literature about the behavior of these elements in different conditions. Conversely, major and trace elements, specially toxic elements like As, Cd, Cr, Hg, and Pb are extensively discussed in the literature.<sup>26-30</sup>

In this work, the operating conditions of ICP OES were optimized aiming for reaching the best conditions for REEs determination (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) based on robustness and sensitivity. Two different parameters were evaluated and compared as responses to obtain the optimum conditions: Mg II/Mg I line intensity ratio and SBR values of the REEs. Doehlert design was applied for the optimization of radio frequency applied power, nebulizer gas flow rate, sample uptake rate and observation height.

## Experimental

### Instrumentation

All measurements were performed with a simultaneous ICP OES spectrometer Spectro (Germany), model Ciros CCD with radial view. A Scott type double-pass spray chamber and a cross-flow nebulizer were used throughout the experiments. The detailed description of the equipment and operational parameters are presented in Table 1. The wavelengths selected and the ionization and excitation energies are reported in Table 2.

**Table 1.** ICP OES instrumental operating conditions

Instrument	Spectro Ciros CCD
Polychromator	Paschen-Runge mount
Optical grating/Line density	2924 grooves mm <sup>-1</sup> - 160 to 460 nm 2400 grooves mm <sup>-1</sup> - 588 to 766 nm
Wavelength range	160-770 nm
Focal distance	500 mm
Nebulizer type	Cross-flow with Scott-type spray chamber
Instrumental Parameters	
RF applied power	1100-1400 W
Coolant gas flow rate	12.0 L min <sup>-1</sup>
Auxiliar gas flow rate	1.0 L min <sup>-1</sup>
Nebulizer gas flow rate	0.6-1.2 L min <sup>-1</sup>
Sample uptake rate	1-3 mL min <sup>-1</sup>
Observation height	13 mm
Inner diameter of the torch injector	1.8 mm
Data acquisition / time	21.5 s (manual)

The selection includes 7 elements and 4 or 5 ionic lines for each element, and the sum of ionization and excitation energies of the lines ranging from 8.40 to 13.41 eV. Analytical lines were selected based on sensitivity and minimum spectral interference. Spectral line interferences due to Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na and K were evaluated by scanning the spectra of the analytes and the interfering elements using the profile mode of the analysis program. An improper analytical line selection may result in significant loss of detection power or accuracy for samples containing complex matrices. Therefore, the appropriate choice of analytical line is crucial to avoid interferences and ensure the quality of analysis.<sup>31</sup>

#### Reagents, samples and test solutions

High-purity water was supplied from a Millipore Milli-Q ion-exchange system (Millipore, Billerica, MA, USA). The concentrated nitric, hydrochloric and hydrofluoric acids employed were of analytical-reagent grade (Merck, Darmstadt, Germany). Laboratory glassware was kept overnight in a 10% (v/v) nitric acid solution and before use the glassware was rinsed with ultrapure water. Reference solutions were prepared from 1 g L<sup>-1</sup> certified standard solutions (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA) for REEs (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) and for major common constituents in geological matrices (Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca and Mg).

The emission signals were evaluated in solutions with and without the matrix medium. The concentrations of the concomitants in test solutions were prepared according to typical mean concentrations presented in relevant geological

**Table 2.** Line selection, ionization energy (E<sub>ion</sub>), excitation energy (E<sub>exc</sub>), and the sum of the ionization and excitation energies (E<sub>sum</sub>), for rare earth elements.<sup>32</sup> Energy is expressed in eV.

Line / nm	E <sub>exc</sub>	E <sub>ion</sub>	E <sub>sum</sub>	Relative Intensity
La II 333.749	4.12	5.58	9.70	1500
La II 379.478	3.51	5.58	9.09	3900
La II 408.672	3.03	5.58	8.61	5500
La II 412.323	3.33	5.58	8.91	4400
La II 419.655	3.27	5.58	8.85	1500
Nd II 401.225	3.72	5.52	9.24	3700
Nd II 406.109	3.52	5.52	9.04	4700
Nd II 417.732	3.03	5.52	8.55	2400
Nd II 430.358	2.88	5.52	8.40	5400
Eu II 372.494	3.33	5.67	9.00	20000 <sup>a</sup>
Eu II 390.710	3.38	5.67	9.05	28000 <sup>a</sup>
Eu II 393.048	3.36	5.67	9.03	32000 <sup>a</sup>
Eu II 412.970	3.00	5.67	8.67	33000 <sup>a</sup>
Eu II 420.505	2.95	5.67	8.62	60000 <sup>a</sup>
Gd II 335.047	3.84	6.15	9.99	5400
Gd II 335.862	3.72	6.15	9.87	4300
Gd II 336.223	3.76	6.15	9.91	5400
Gd II 342.247	3.86	6.15	10.01	6900
Dy II 340.780	3.64	5.94	9.58	5300
Dy II 353.170	3.51	5.94	9.45	22000
Dy II 353.602	4.04	5.94	9.98	5500
Dy II 394.468	3.14	5.94	9.08	10000
Dy II 400.045	3.20	5.94	9.14	8000
Er II 323.058	3.89	6.11	10.00	2300
Er II 326.478	3.80	6.11	9.91	2700
Er II 349.910	3.60	6.11	9.71	6700
Er II 369.265	3.41	6.11	9.52	7900
Er II 390.631	3.17	6.11	9.28	11000
Yb II 275.048	7.16	6.25	13.41	1300
Yb II 297.056	4.17	6.25	10.42	2000
Yb II 328.937	3.77	6.25	10.02	18000
Yb II 369.419	3.35	6.25	9.60	32000

<sup>a</sup>Complex and wide line.

samples routinely analyzed in the laboratory. Final solutions were acidified with 5% (v/v) HNO<sub>3</sub>. Digests from geological samples was mixed to use in some spectra measurements, considering the effect of the matrix medium in the emission signal of REEs. Two certified reference materials (CRMs) were used to evaluate the accuracy in the proposed operating conditions: AC-E (granite) from Centre de Recherches Pétrographiques et Géo-chimiques - CNRS (Vandoeuvre-lès-Nancy, France) and GBW 07309 (stream sediment) from the National Research Centre (Hepingjie, China).

#### Sample preparation

The sample preparation procedure for geological samples was previously described by Moutte.<sup>33</sup> A 250 mg portion of sample was directly and accurately weighted into

a 30 mL Savillex molded perfluoroalkoxy (PFA) vessels. The decomposition was carried out in hot plate device and was developed with successive additions of HCl (10 mol L<sup>-1</sup>), HNO<sub>3</sub> (10 mol L<sup>-1</sup>) and concentrated HF. Then, the residue was dissolved to 25 mL using 2 mol L<sup>-1</sup> HCl solution.

#### Optimization procedure

Doehlert experimental design was used to optimize the operating parameters. The RF applied power, nebulizer gas flow rate, sample uptake rate and observation height were selected as independent variables. The Mg II/Mg I line intensity ratio and SBR values for REEs were considered as responses. The SBR value is given by  $SBR = (\text{total signal} - \text{background})/\text{background}$ . The background was measured from a separate measurement of the blank (*i.e.*, on-peak background). Table 3 shows the design proposed and the respective parameters values. According to this design, each variable was studied at least in three levels. The central point

was made in five replicates, adding up to 25 experiments. The maximum and minimum levels of each factor were established taking into account the default operating conditions and data of previous univariate experiments.

The experimental data was processed using STATISTICA® software version 6.0 (StatSoft, Tulsa, OK, USA). The aim of the experiments carried out was not to define mathematical models, but to verify the influence of the operational variables on the emission signals. All measurements were carried out using a test solution with 1 mg L<sup>-1</sup> of each REEs and 5 mg L<sup>-1</sup> Mg. In order to check matrix effects on robustness and sensitivity, a multi-element solution containing Al 800 mg L<sup>-1</sup>, Fe 600 mg L<sup>-1</sup>, Mn 25 mg L<sup>-1</sup>, Ti 80 mg L<sup>-1</sup>, Na 200 mg L<sup>-1</sup>, K 200 mg L<sup>-1</sup>, Ca 400 mg L<sup>-1</sup> and Mg 400 mg L<sup>-1</sup>, was employed using the same design to simulate the matrix medium. Magnesium is a test element for the evaluation of robustness, consequently, in the matrix medium, the Mg concentration in the solution was only 5 mg L<sup>-1</sup>.

**Table 3.** Design matrix for Doehlert model: experimental variables and levels for ICP OES procedure

Experiment	Code Value				Real Value			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Variable	Levels	(-)	CP	(+)	Unit		
1	Observation height	5	9	11.5	14	mm		
2	RF applied power	7	1100	1250	1400	W		
3	Nebulizer gas flow rate	7	0.6	0.9	1.2	L min <sup>-1</sup>		
4	Sample uptake rate	3	1	2	3	mL min <sup>-1</sup>		
1	0	0	0	0	11.5	1250	0.90	2
2	1	0	0	0	9.0	1250	0.90	2
3	0.5	0.866	0	0	15.8	1400	0.90	2
4	0.5	0.289	0.817	0	15.8	1300	1.20	2
5	0.5	0.289	0.204	0.791	15.8	1300	0.97	3
6	-1	0	0	0	14	1250	0.90	2
7	-0.5	-0.866	0	0	13.3	1100	0.90	2
8	-0.5	-0.289	-0.817	0	13.3	1200	0.60	2
9	-0.5	-0.289	-0.204	-0.791	13.3	1200	0.82	1
10	0.5	-0.866	0	0	15.8	1100	0.90	2
11	0.5	-0.289	-0.817	0	15.8	1200	0.60	2
12	0.5	-0.289	-0.204	-0.791	15.8	1200	0.82	1
13	-0.5	0.866	0	0	13.3	1400	0.90	2
14	0	0.577	-0.817	0	11.5	1350	0.60	2
15	0	0.577	-0.204	-0.791	11.5	1350	0.82	1
16	-0.5	0.289	0.817	0	13.3	1300	1.20	2
17	0	-0.577	0.817	0	11.5	1150	1.20	2
18	0	0	0.613	-0.791	11.5	1250	1.12	1
19	-0.5	0.289	0.204	0.791	13.3	1300	0.97	3
20	0	-0.577	0.204	0.791	11.5	1150	0.97	3
21	0	0	-0.613	0.791	11.5	1250	0.67	3
22	0	0	0	0	11.5	1250	0.90	2
23	0	0	0	0	11.5	1250	0.90	2
24	0	0	0	0	11.5	1250	0.90	2
25	0	0	0	0	11.5	1250	0.90	2

## Results and Discussion

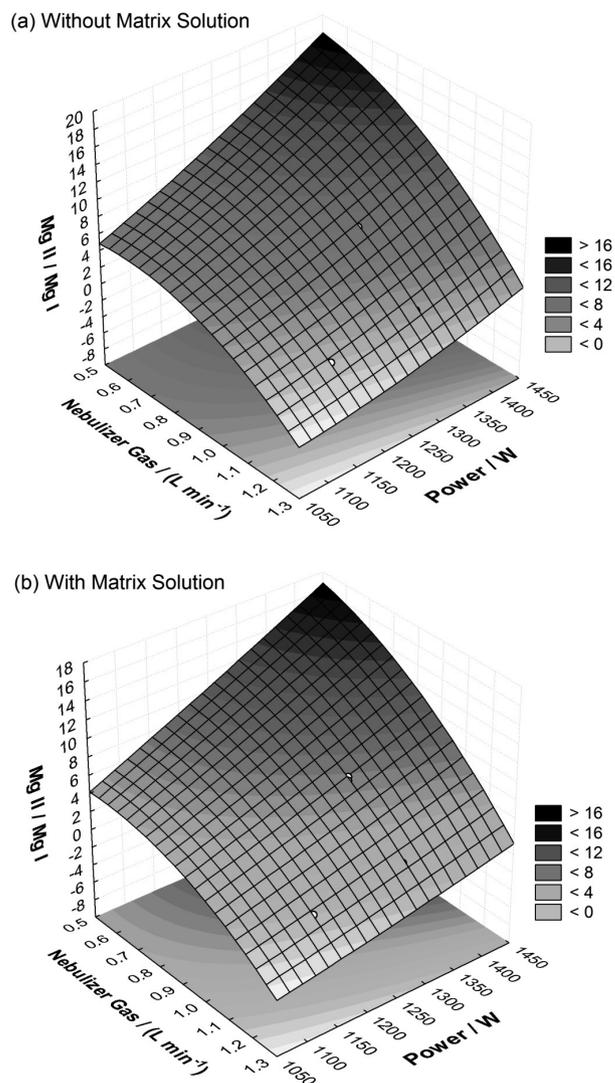
### Robustness - Mg II/Mg I line intensity ratio

The Doehlert design was used to evaluate robustness. The use of multivariate techniques for the optimization of operational conditions in spectroscopic methods has been thoroughly exploited by analytical chemists, as evidenced by the multiple advantages that can be found using these tools.<sup>34,35</sup> The operating parameters were considered as factors: RF incident applied power, nebulizer gas flow rate, sample uptake rate and observation height. The response surface in Figure 1a illustrates the influence of main factors on the response (Mg II/Mg I line intensity ratio) when a solution containing only Mg and REEs was analyzed. The nebulizer gas flow rate and RF applied power were found to be the most significant factors. A robust condition was obtained at high RF power and low nebulizer gas flow rate, as expected and described in the literature.<sup>36-38</sup> A response surface maximum point was not obtained; an ever-increasing pattern was observed until the instrumental limits. The thresholds between robust and non-robust conditions were established.

Also, the robustness was tested in a simulated multi-element solution with the common constituents of a geological solution with the respective concentrations (in mg L<sup>-1</sup>): Al 800, Fe 600, Ti 80, Mn 25, Na 200, K 200, and Ca 400. These concentrations are commonly observed in samples analyzed in routine studies of the laboratory. Magnesium was the test element and was considered at the concentration of 5 mg L<sup>-1</sup>. It was possible to observe a decrease in the value of Mg II/Mg I, but the general trend is the same determined to the solution without matrix (Figures 1a and 1b).

The main factors had the same influence in the robustness, and a maximum point was not obtained. There was a mean decrease in Mg II/Mg I line intensity ratio of about 8%. Therefore, to maintain robust conditions in the presence of the matrix medium, higher RF applied power and lower nebulizer gas flow rate should be considered. If the optimization process was carried out with an aqueous solution without matrix medium, then the Mg II/Mg I intensity ratio above 9 should be needed to guarantee robust conditions in matrix medium. Both designs demonstrated that above 90% of the variance can be explained by the proposed model in the evaluation of robustness.

Mermet and co-workers<sup>22,39</sup> defined robustness as the capability of the ICP system to accept a change in the concentration of major elements, acids, and other elements, without any significant variation in the line intensity of the analytes. This concept has become quite common in ICP



**Figure 1.** Effect of RF applied power and nebulizer gas flow rate on Mg II/Mg I line intensity ratio (a) without and (b) with the matrix solution.

optimization studies and can be easily measured using ionic-to-atomic line intensity ratio as Mg II (280 nm) and Mg I (285 nm).<sup>27,36,40-42</sup> Since ionic lines are more sensitive to changes in atomization and excitation conditions than atomic lines, the intensity ratio of the lines is a practical criterion to evaluate the plasma robustness and analytical performance. A robust condition can be achieved when higher RF applied power level ( $\geq 1200$  W) is combined with lower nebulizer gas flow rate ( $\leq 0.6$  L min<sup>-1</sup>)<sup>37,38,43,44</sup> and this condition is characterized by the high intensity ratio of Mg II/Mg I, values above 8.<sup>22</sup>

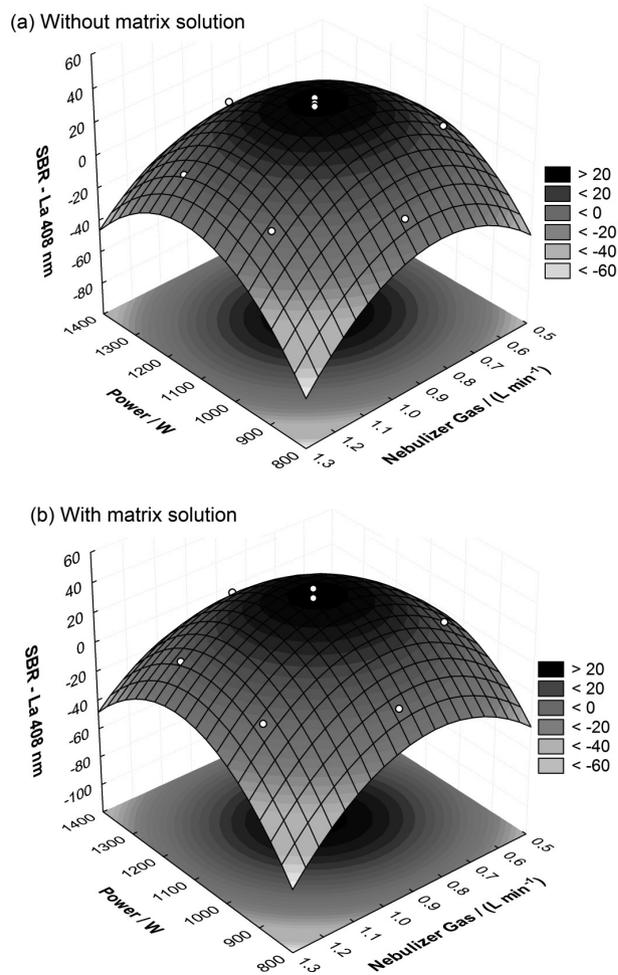
### Sensitivity -signal-to-background ratio (SBR)

Because of the spectral complexity, low sensitivity and interference combined with the low abundance of REEs, a set of operating condition should be considered

to improve the signal-to-background ratio during the determination of REEs in geological samples. The Doehlert design demonstrated that the main factors which are able to influence the SBR value of the REEs were RF applied power and nebulizer gas flow rate as well as for robustness. However, in this case, the RF incident power was more significant than the nebulizer gas flow rate. The RF applied power is directly linked to the amount of energy transferred to the species and has a direct influence on net signal intensities and SBR value.<sup>45</sup> Unlike what was observed for robustness, both parameters demonstrated negative estimated effects leading to a set of operating conditions with lower RF applied power and intermediate nebulizer gas flow rate to obtain higher SBR values.

Response surfaces were obtained for each element by plotting the SBR of each element against the RF applied power and nebulizer gas flow rate. The results were obtained for solutions containing REEs in presence and absence of matrix. It was possible to observe the uniform behavior of SBR values in relation to the variation of the operating conditions. All analytical lines considered for REEs exhibited a similar distribution profile and the matrix tested did not significantly affect the value of SBR. Therefore a La line (408.672 nm) was chosen to exemplify the response surface obtained without and with matrix medium (Figures 2a and 2b, respectively). A maximum point was found at the operating conditions: RF applied power of 1100 W and nebulizer gas flow rate of 0.9 L min<sup>-1</sup>. Walsh *et al.*<sup>25</sup> also reported the application of a condition with lower-power to improve the SBR, which is a different condition commonly adopted to analyze major and trace elements in geological samples. Some papers published later cited this work as a reference condition to REEs.<sup>46</sup> Others only cited the operating conditions adopted; in most cases, with RF applied power between 1000-1200 W.<sup>2,47</sup> Recently, Bentlin and Pozebon<sup>48</sup> reported the optimization related to the sample introduction system applying pneumatic and ultrasonic nebulization for the determination of REEs. In this work, the RF applied power and nebulizer gas flow rate were optimized only based on the Mg II/Mg I. Thus, a condition with higher RF applied power was applied considering values between 1300 and 1400 W, and nebulizer gas flow rate was 0.75 L min<sup>-1</sup>.

In ICP OES, the experimental spectral intensity is a gross signal (S+B), which consists of the sum of the line intensity, S, plus the background, B. The background corresponds to the emission originating from the blank solution. Then the net signal is obtained by subtracting the value of the background, B. The simplest net signal



**Figure 2.** Effect of RF applied power and nebulizer gas flow rate on SBR value of La 408.672 nm in solution (a) without and (b) with matrix medium.

measurement consists of a direct measurement of the gross line intensity ( $S+B_{\text{peak}}$ ) at the central wavelength of the analyte line.<sup>49</sup> The signal will be processed unambiguously if the analytical signal stands out from the background, which requires a meaning SBR value. The SBR is a traditional response used in optimization approach and it is also a figure of merit that can be correlated with limit of detection.<sup>24</sup>

It is important to consider the behavior of the background signal during the evaluation of SBR. There was an increase in analytical signals of REEs when increasing RF applied power, increasing nebulizer gas flow rate and at higher observation height. However, the background signal also had a sharp rise which led to a decrease in SBR values of the REEs (Figure 3a). Since an increase in power increases the background signals more than the analyte emission signals with subsequent decrease in SBR, it is assumed that a lower applied power seems to be the best choice for analyzing REEs by ICP OES.

### Instrumental operating conditions - robustness and sensitivity

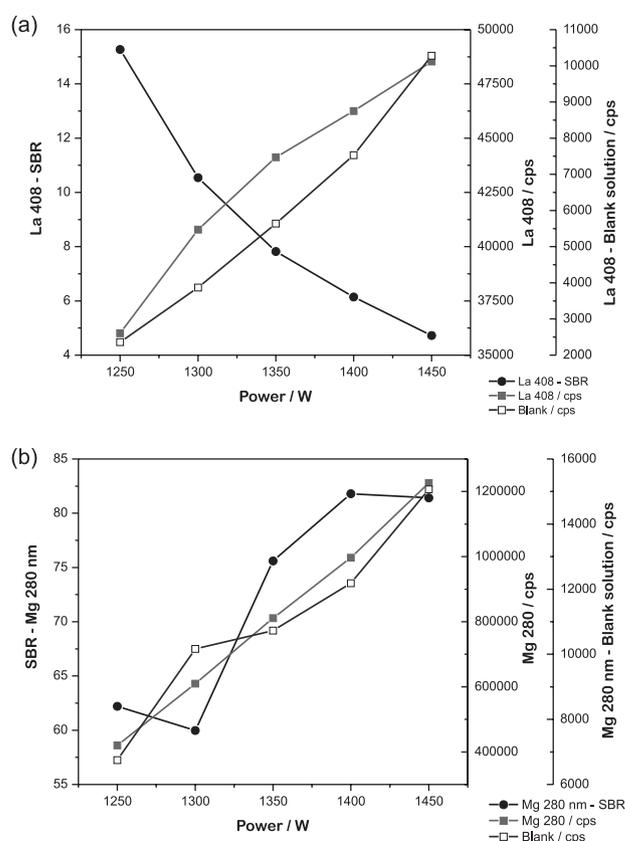
When the operating conditions are established considering the sensitivity of the system based on SBR values, conditions with lower RF applied power settings would be applied and the robustness would be affected. In order to avoid this type of mistake, robustness and SBR ratio can be considered together during the optimization processes. In this case, robustness was defined by line intensity ratio of Mg; on the other hand, SBR values were directly related to analytes. The Mg II/Mg I ratio and SBR values led to different sets of operating conditions because the emission lines considered in each response reacted differently to changes on excitation conditions. Evaluating the operating condition based on Mg II/Mg I the nebulizer gas flow rate was a more important parameter than the RF applied power. Conversely, considering the optimization with the SBR values of REEs the RF applied power was more significant and critical influence in the background was observed.

The main difference was related to changes in the RF applied power as can be seen in the behavior of the ionic lines of Mg and La in Figures 3a and 3b. Comparing REEs (*e.g.* La II 408 nm) with magnesium (Mg II 280 nm), an increase in RF applied power was followed by decreasing in SBR values of REEs and an increase in SBR value of Mg. All REEs ionic lines studied revealed the same pattern. The behavior of analytical signal and SBR value can be affected by different factors as range of wavelength, ionization state, excitation energy for atomic lines and energy sum for ionic lines. In addition, the background emission signal had an important effect on the SBR.<sup>24,45</sup> For some lines, the contribution of the background was higher than for others, probably because of the very low sensitivity of some lines. Non-robust conditions should be avoided for analytical applications dealing with complex matrices to guarantee precision and accuracy. But it cannot be the only one criterion in method development, mainly because it does not consider the behavior of the background emission signal that can be crucial in complex matrices.

The results obtained allowed the selection of three different sets of operating conditions (Table 4), classified

on their robustness and the best SBR obtained. The routine operating condition is robust and is applied to determination of major and trace elements in environmental samples with good results. The best SBR condition was obtained when a lower RF applied power of 1100 W was applied. An intermediate condition between these two sets of operating conditions was suggested to consider robustness and sensitivity simultaneously. When a RF power of 1250 W was applied it is possible to obtain a semi-robust condition and intermediate values for SBR.

In ICP OES a measurement is based on the emission line intensity and this signal is composed of the net signal and the background signal. These signals exhibit different behaviors in face of changes in excitation and



**Figure 3.** Analytical emission signal of (a) La II - 408 nm and (b) Mg II - 280 nm due to variation of RF applied power, at 0.9 L min<sup>-1</sup> of nebulizer gas flow rate, 2 mL min<sup>-1</sup> of sample uptake rate and 13 mm observation height.

**Table 4.** Identification of different set of operating conditions

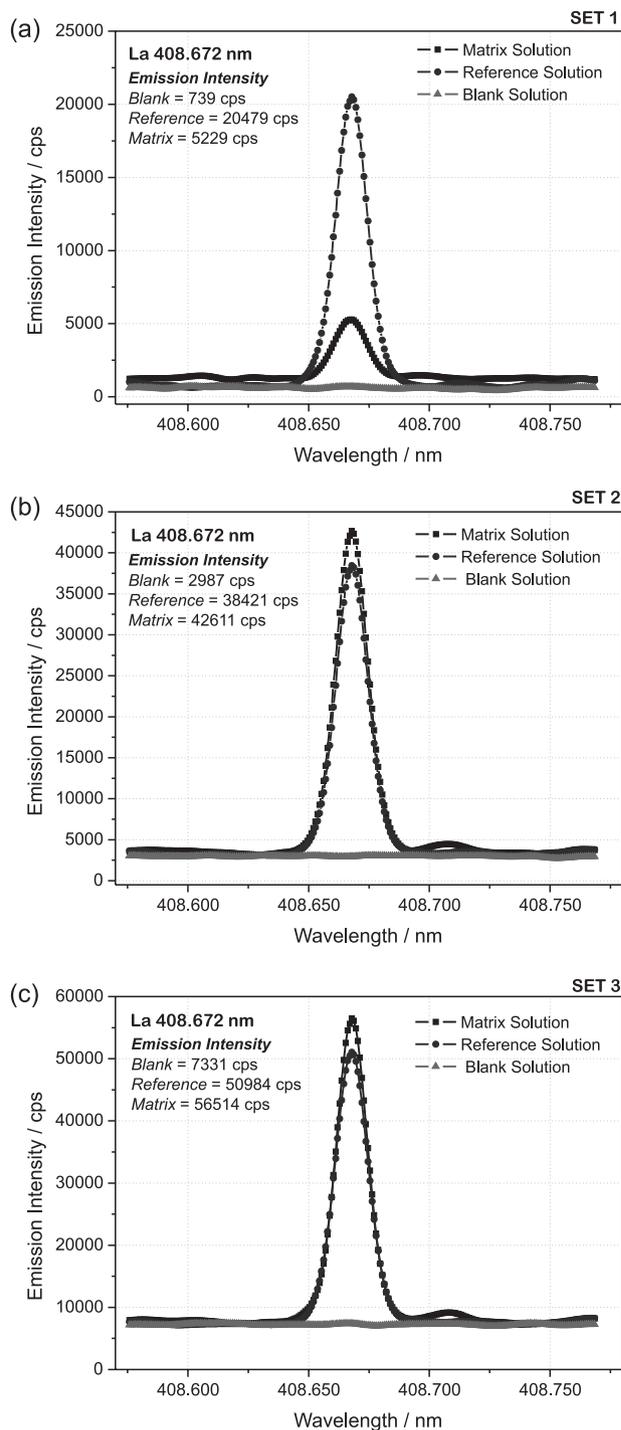
Parameter	Operating Conditions		
	(1) SBR 1100 W	(2) SBR 1250 W	(3) Robust 1350 W
RF applied power / W	1100	1250	1350
Nebulization gas flow rate / (L min <sup>-1</sup> )	0.90	0.90	0.90
Observation height / mm	14	14	13
Sample uptake rate / (mL min <sup>-1</sup> )	2	2	2
Mg II/Mg I ratio	3	7	10

atomization conditions and it should be considered during the optimization step. The behavior of the analytical signals (gross signal and background) for the REEs using the different sets of operating conditions were analyzed applying the emission line of La II 408.672 nm (Figure 4).

The samples analyzed consisted of a reference solution containing 1 mg L<sup>-1</sup> of each REE, a blank solution and a mixture of digests from geological samples spiked with 1 mg L<sup>-1</sup> of each REE. The pattern found for La II (408.672 nm) was also observed in others REEs emission lines. Considering the variation in the signal by reducing the RF applied power (1350 - 1100 W), it was also observed that the background signal suffers more influence when decreasing RF applied power. The analytical signal undergoes more change in Set 1 (1100 W), in fact it is a non-robust condition. Analyzing the matrix spectra (digest from geological samples spiked with REEs) the effect of decreasing the RF power was even more critical and the matrix effects were more significant.

Set 3 was considered a robust condition with lower SBR values and a considerable higher background signal (*ca.* 8000 cps, Figure 4 - Set 3). The results of the intermediate condition (Set 2) were clear in the spectrum; they displayed good sensitivity, low background emission and equivalent signals for reference and matrix solutions.

Table 5 shows the behavior of the 3 sets of operating conditions based on the values of limit of detection (LOD), SBR, relative standard deviation for 10 measurements of the blank solution ( $RSD_{\text{blank}}$ ), and recoveries (%) of REEs in reference solution (RS) and two certified reference materials, which were measured for the prominent lines considered in this work. The LOD was calculated using the background equivalent concentration (BEC) approach described by Thomsen *et al.*<sup>50</sup> The lowest background intensity was obtained in Set 1 (Figure 4), being *ca.* 10-fold and 4-fold lower than Sets 3 and 2, respectively, and hence better SBR values. However, this condition shows a higher  $RSD_{\text{blank}}$  and lower Mg II/Mg I ratio - non-robust condition (Table 4), thus this condition was not used. The robust condition (1350 W) shows the highest LOD, the  $RSD_{\text{blank}}$  is higher than the Set 2 and the SBR value drops by half. The limiting factor in Set 3 - robust condition - is the highest LOD that could difficult the analysis of some REEs due to their low relative abundances. Besides that the quantitative results obtained for two certified reference materials does not show significant improvements in recoveries when comparing Set 2 and Set 3. Some interferences problems were not overcome regardless of the robust or better SBR condition, for example Gd and Er. Consequently, alternative approaches need to be investigated (standard additions method, internal standardization, mathematical



**Figure 4.** Spectral scan of La 408.672 nm at different sets of operating conditions. Set 1: 1100 W; Set 2: 1250 W; Set 3: 1350 W.

corrections, etc.). So a detailed study of interferences in terms of major constituents of geological samples is ongoing and results will be presented later. Thus considering LOD, background signal and the need for interference correction regardless of the condition (robust or better SBR), it was clear that an intermediate condition between the robustness (Mg II/Mg I) and sensitivity (SBR) would be a good choice

**Table 5.** Limits of detection, SBR, relative standard deviation (RSD) of the blank solution for some REEs lines (ICP OES, Spectro Ciros CCD radially viewed) and recoveries (%) of REEs in reference solution (RS) and two certified reference materials

Line and set of operating condition		LODs / ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	SBR	RSD <sub>blank</sub>	Recovery / %		
					RS	AC-E	GBW07309
La 408 nm	1350 W	5.9	6.42	1.27	100.6	103.1	104.0
	1250 W	1.4	12.89	0.62	100.8	105.8	98.63
	1100 W	2.8	42.76	3.99	99.62	112.4	106.4
Nd 406 nm	1350 W	22.2	1.65	1.22	104.4	162.2	101.2
	1250 W	6.7	3.49	0.78	105.0	105.5	108.2
	1100 W	7.6	12.10	3.09	103.2	105.8	111.2
Eu 412 nm	1350 W	2.1	18.57	1.28	108.5	105.3	101.3
	1250 W	0.6	37.70	0.72	108.0	102.9	103.8
	1100 W	0.7	107.6	2.41	107.4	109.7	113.0
Gd 342 nm	1350 W	5.7	4.68	0.90	102.0	117.7	294.2
	1250 W	2.4	8.32	0.68	103.0	125.6	297.1
	1100 W	4.2	16.43	2.28	100.3	135.2	311.2
Dy 353 nm	1350 W	2.9	8.95	0.86	97.40	102.3	96.82
	1250 W	0.9	19.87	0.60	95.40	104.2	99.02
	1100 W	0.8	72.29	1.83	97.00	100.4	123.1
Er 369 nm	1350 W	7.5	4.62	1.15	108.0	97.46	52.82
	1250 W	1.3	9.67	0.43	104.8	94.80	73.54
	1100 W	1.6	29.46	1.58	107.6	95.31	85.35
Yb 328 nm	1350 W	0.6	57.93	1.10	99.84	92.54	87.75
	1250 W	0.3	107.6	1.05	100.9	95.23	81.36
	1100 W	0.8	287.3	7.27	101.0	98.16	92.04

RS: reference solution (La, Nd 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  and Eu, Gd, Dy, Er, Yb 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

for analysis affording good LOD and SBR values, a low RSD<sub>blank</sub> value and suitable recoveries.

## Conclusions

This study focused on the optimization of the ICP OES aiming for better emission signals of REEs. The optimization process was based on two different responses: Mg II/Mg I line intensity ratio and SBR values, considering robustness and sensitivity. Robustness is a quite common response function in ICP OES optimization studies. Using different response functions for the optimization process of the operating conditions, such as robustness and sensitivity, the optimum conditions are not necessarily the same. An analytical judgment may be necessary to select the best operating conditions for complex samples. In the case of the REEs, it is very important to recognize their behavior in different conditions. Three different sets of operating conditions can be identified at first as: robust, semi-robust and best SBR. The RF applied power is the most critical parameter and lower applied power improved the sensitivity as it leads to lower background signals that can be crucial in trace analysis of complex matrices. A preliminary evaluation based on LOD, SBR and RSD<sub>blank</sub> indicates that the semi-robust condition is more suitable for the determination of REEs by ICP OES.

## Acknowledgments

Financial support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – PPM-00433-10) is gratefully acknowledged. ICP OES facilities were made available at the Laboratório de Geoquímica (LGqA/DEGEO/UFOP) by Dr. Hermínio Arias Nalini Junior.

## References

- Sapkota, A.; Krachler, M.; Scholz, C.; Cheburkin, A. K.; Shoty, W.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *540*, 247.
- Navarro, M. S.; Ulbrich, H. H. G. J.; Andrade, S.; Janasi, V. A.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 40.
- Jaron, I.; Kudowska, B.; Bulska, E.; *At. Spectrosc.* **2000**, *21*, 105.
- Trevizan, L. C.; Nóbrega, J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 678.
- Tatro, M. E.; Amarasiriwardena, D. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2008, p. 12.
- Khorge, C. R.; Chakraborty, P.; Saran, R.; *At. Spectrosc.* **2000**, *21*, 220.
- Hoenig, M.; Docekalová, H.; Baeten, H.; *Analisis* **2000**, *28*, 419.

8. Cornell, D. H.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2453.
9. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 111.
10. USGS; *Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology*, U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02, 2002. <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
11. Balaram, V.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 475.
12. Verma, S. P.; Santoyo, E.; Velasco-Tapia, F.; *Int. Geol. Rev.* **2002**, *44*, 287.
13. Velitchkova, N.; Velichkov, S.; Daskalova, N.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 386.
14. Olesik, J. W.; Williamsen, E. J.; *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 1223
15. Romero, X.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 495.
16. Mermet, J.M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 419.
17. Brenner, I. B.; Zischka, M.; Maichin, B.; Knapp, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 1257.
18. Chan, G. C. Y.; Hieftje, G. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2006**, *61*, 642
19. Rao, T. P.; Kala, R.; *Talanta* **2004**, *63*, 949.
20. Galley, P. J.; Horner, J. A.; Hieftje, G. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1995**, *50*, 87.
21. Grotti, M.; Magi, E.; Frache, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 89.
22. Mermet, J. M.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 85.
23. Chan, G. C. Y.; Hieftje, G. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 181.
24. Nölte, J.; *ICP Emission Spectrometry - A Practical Guide*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, 2003.
25. Walsh, J. N.; Buckley, F.; Barker, J.; *Chem. Geol.* **1981**, *33*, 141.
26. Petry, C. F.; Pozebon, D.; Bentlin, F. R. S.; *At. Spectrosc.* **2005**, *26*, 19.
27. Väisänen, A.; Illander, A.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *570*, 93.
28. Velitchkova, N.; Pentcheva, E. N.; Daskalova, N.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2004**, *59*, 871.
29. da Luz Lopes, W.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; de Carvalho, M. F. B.; Bezerra, M. A.; *Talanta* **2009**, *79*, 1276.
30. Pozebon, D.; Martins, P.; *At. Spectrosc.* **2002**, *23*, 111.
31. Huang, B.; Ying, H.; Yang, P.; Wang, X.; Gu, S.; Zhang, Z.; Zhuang, Z.; Sun, Z.; Li, B.; *An Atlas of High Resolution Spectra of Rare Earth Elements for ICP-AES*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2000.
32. Ralchenko, Y.; Kramida, A. E.; Reader, J.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2011. <http://physics.nist.gov/asd3> accessed in October 2011.
33. Moutte, J.; *Analysis of Geological Materials by ICP-AES in Department of Geology, Saint-Etienne School of Mines*; <http://www.emse.fr/~moutte/enplasma/IcpReportEng.pdf> accessed in August 2011.
34. Santos, J. S.; Teixeira, L. S. G.; Araújo, R. G. O.; Fernandes, A. P.; Korn, M. G. A.; Ferreira, S. L. C.; *Microchem. J.* **2011**, *97*, 113.
35. Ferreira, S. L. C.; Korn, M. G. A.; Ferreira, H. S.; da Silva, E. G. P.; Araújo, R. G. O.; Souza, A. S.; Macedo, S. M.; Lima, D. C.; de Jesus, R. M.; Amorim, F. A. C.; Bosque-Sendra, J. M.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2007**, *42*, 475.
36. Novotny, I.; Farinas, J. C.; Jia-Liang, W.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, *51*, 1517.
37. Brenner, I. B.; Zander, A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, *55*, 1195.
38. Silva, F. V.; Trevizan, L. C.; Silva, C. S.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, *57*, 1905.
39. Capelle, R.; Mermet, J. M.; Robin, J.; *Appl. Spectrosc.* **1982**, *36*, 102.
40. Trevizan, L. C.; Vieira, E. C.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 575.
41. van Veen, E. H.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 831.
42. Romero, X.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 487.
43. Ivaldi, J. C.; Tyson, J.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1995**, *50*, 1207.
44. Mermet, J. M.; Poussel, E.; *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 12A.
45. Chausseau, M.; Poussel, E.; Mermet, J.M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 1293.
46. Jarvis, I.; Jarvis, K. E.; *Chem. Geol.* **1985**, *53*, 335
47. Gásquez, J. A.; DeLima, E.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; de la Guardia, M.; *Talanta* **2005**, *67*, 824.
48. Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 627.
49. Poussel, E.; Mermet, J.-M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, *51*, 75.
50. Thomsen, V.; Roberts, G.; Burgess, K.; *Spectroscopy* **2000**, *15*, 33.

Submitted: October 6, 2011

Published online: March 15, 2012