

ATTENTION MICROFICHE USER,

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfections that reduce full comprehension or some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The failures may be:

- missing or illegible pages/figures;
- wrong pagination;
- poor overall printing quality, etc...

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or page) from the national INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microfiching such documents is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If the incorrectnesses are not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be required.

The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

- missing pages/figures numbered:
- wrong pagination
- poor overall printing quality: page 12 (bottom)
- combinations of the above
- other

INIS Clearinghouse
I.A.E.A.
P.O. Box 100
A-1400, VIENNA
AUSTRIA

BR 9127 153

115-BB-2647

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

**ESTUDO PARA A DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS DE TERRAS
RARAS EM MATRIZES DE ÓXIDOS DE SAMÁRIO, TÉRBIUM E
DISPRÓSIUM POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
COM FORNO DE GRAFITA**

ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora:

Dra. Laura Tognoli Atalla

São Paulo
1990



Ao

Jose Maia

Jose Guilherme e

Carissa

AGRADECIMENTOS

A *Dra. Laura Tognoli Stalla* pela orientação, confiança e amizade durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente, *Dr. Eladio Rodrigues*.

Aos *M^{Sc}. Luiz Carlos de Paula Reino* e *M^{Sc}. Carlos Alberto da Silva Queiroz* pelo fornecimento dos padrões das terras raras.

A *Dra. Maria Aparecida Faustino Pires*, *Dra. Yumi Sugawara* e *Dra. Maria Jose Coutinho Nastasi* pelas sugestões, apoio e amizade.

A *Maria Aparecida Alves* pelo apoio e colaboração.

A *Marta Yoshiko Maekawa*, pela elaboração dos desenhos.

A todos os amigos e colegas pelo incentivo e estímulo.

ESTUDO PARA A DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS DE TERRAS RARAS EM MATRIZES DE ÓXIDOS DE SAMÁRIO, TÉRBIO E DISPRÓCIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITA.

ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS

RESUMO

Apresenta-se um método para a determinação de traços de neodímio, európio, térbio, disprósio e ítrio em óxido de samário; de samário, európio, disprósio, holmio, érbio e ítrio em óxido de térbio e de európio, térbio, holmio, érbio e ítrio em óxido de disprósio usando a técnica de absorção atômica com forno de grafita.

Foram determinadas as melhores temperaturas de pirólise e de atomização para cada elemento.

Construíram-se as curvas de calibração para os elementos puros, em misturas binárias com o lantanídeo que constitui a matriz e, também, em misturas complexas de todos os lantanídeos que constituem o grupo e a matriz. Este estudo foi feito para verificar a interferência de outras terras raras no comportamento do lantanídeo puro, em particular, a falta de linearidade das curvas de calibração, observada em alguns casos.

Com o auxílio das curvas de calibração obtidas determinaram-se os limites de detecção e de determinação. Os limites de detecção variaram de 0,002 a 0,3% conforme o elemento considerado.

Apresenta-se, também, a precisão do método expressa em termos de desvio padrão relativo para cada elemento nas diferentes matrizes consideradas.

O método pode ser aplicado para a determinação dos elementos citados, nos óxidos de samário, de térbio e de disprósio com pureza de até 99,50%.

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF RARE EARTH ELEMENTS IN
SAMARIUM, TERBIUM AND DYSPROSIUM OXIDES BY GRAPHITE FURNACE
ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY.

ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS

ABSTRACT

A graphite furnace atomic-absorption spectro-
metry method for the determination of neodimium, europium, ter-
bium, dysprosium and yttrium at trace level in samarium oxide;
of samarium, europium, dysprosium, holmium, erbium and yttrium
in terbium oxide and of europium, terbium, holmium, erbium and
yttrium in dysprosium oxide was established. The best pyrolysis
and atomization temperatures were determined for each lanthani-
de considered.

Calibration curves were obtained for the pure
elements, for binary mixtures formed by the matrix and each of
the lanthanides studied and, finally, for the complex mixtures
constituted by the matrix and all the other lanthanide of the
group under scrutiny.

This study has been carried out to examine the
interference of the presence of one lanthanide on the behaviour
of the other, since a lack of linearity on the calibration cur-

ves has been observed in some cases.

Detection and determination limits have been determined as well. The detection limits encountered were within the range 0.002 to 0.3% for different elements.

The precision of the method expressed as the relative standard deviation was calculated for each element present in each of the matrixes studied.

The conclusion arrived at is that the method can be applied for determining the above mentioned lanthanides present in the matrixes studied with purity up to 99.50%.

SUMÁRIO

	Página
CAPITULO I	
<i>INTRODUÇÃO.....</i>	1
I.1 OBJETIVO.....	4
CAPITULO II	
<i>QUÍMICA ANALÍTICA DAS TERRAS RARAS.....</i>	5
II.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
II.1.1 ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA.....	8
II.1.2 ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITA.....	12
CAPITULO III	
<i>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A ESPECTROMETRIA DE AB- SORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITA.....</i>	16
III.1 HISTÓRICO.....	19
III.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO.....	21
III.3 APARELHOS COMERCIAIS.....	22
III.4 VANTAGENS DO FORNO DE GRAFITA.....	23
III.5 EFEITO DA MATRIZ.....	26
III.6 CORRETORES DE RADIAÇÃO DE FUNDO.....	28
III.6.1 MÉTODOS DE CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO.....	29
III.7 PLATAFORMA DE L'VOV.....	33
III.8 FORNO DE PLATAFORMA COM TEMPERATURA ESTABILI-	

	Página
	ZADA (STPF)..... 37
III.9	ASPECTOS TEÓRICOS DA ESPECTROMETRIA DE ABSOR- ÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITA..... 39
III.9.1	CONSIDERAÇÕES BASEADAS NA TERMO- DINÂMICA..... 40
III.9.2	CONSIDERAÇÕES BASEADAS NA CINE- TICA..... 42
 CAPITULO IV	
	<i>MATERIAIS E MÉTODOS</i> 46
IV.1	EQUIPAMENTO..... 46
IV.2	MATERIAIS..... 46
IV.3	REAGENTES..... 46
IV.4	PREPARO DAS SOLUÇÕES..... 47
IV.5	PROCEDIMENTO..... 47
IV.5.1	OTIMIZAÇÃO DAS ETAPAS DE TEMPERA- TURA NO FORNO DE GRAFITA..... 47
IV.5.2	DETERMINAÇÃO DA MASSA CARACTERIS- TICA..... 48
IV.5.3	VERIFICAÇÃO DA LINEARIDADE ENTRE A MASSA ANALISADA E A ABSORBÂNCIA 54
IV.5.4	CURVAS DE CALIBRAÇÃO..... 56
IV.5.5	LIMITES DE DETERMINAÇÃO E DETEC- ÇÃO..... 57
IV.6	PRECISÃO DO MÉTODO..... 58

CAPITULO V

<i>RESULTADOS</i>	60
V.1 MASSA CARACTERISTICA.....	60
V.2 VERIFICAÇÃO DA LINEARIDADE ENTRE A MASSA ANALISADA E A ABSORBANCIA.....	60
V.2.1 ELEMENTOS PUROS.....	60
V.2.2 MATRIZ E ELEMENTO.....	63
V.2.3 MATRIZ COMPLEXA E ELEMENTO.....	63
V.3 LIMITES.....	63
V.3.1 LIMITES DE DETERMINAÇÃO E DETECÇÃO.....	63
V.3.2 LIMITE SUPERIOR DE DETERMINAÇÃO..	76
V.4 PRECISÃO DO MÉTODO.....	76

CAPITULO VI

<i>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES</i>	83
VI.1 MASSA CARACTERISTICA.....	84
VI.2 LINEARIDADE ENTRE MASSA E ABSORBANCIA.....	84
VI.2.1 MATRIZ DE ÓXIDO DE SAMÁRIO.....	85
VI.2.2 MATRIZ DE ÓXIDO DE TERBIO.....	93
VI.2.3 MATRIZ DE ÓXIDO DE DISPRÓCIO.....	102
VI.2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO DAS MATRIZES.....	109
VI.3 PRECISÃO DO MÉTODO.....	110
VI.4 CONCLUSÕES.....	114
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	116

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os elementos das terras raras (TR), de números atômicos 57 a 71, entre os quais se incluem o ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 21), constituem uma família de elementos com propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes.

Nos últimos anos, o emprego das terras raras tem aumentado exponencialmente em várias indústrias como, por exemplo, na metalurgia, na de vidro e cerâmica, na de fibras ópticas, na de componentes eletrônicos e na nuclear. São usadas também na manufatura de catalisadores, estimuladores, fósforos, telas de TV colorida, supercondutores, dispositivos lasers, ligas magnéticas, materiais de construção, etc⁴⁵. A grande variedade de usos dos elementos desse grupo é mostrada na Tabela I.1⁴¹.

As terras raras têm, também, um importante papel em geoquímica, principalmente para elucidar os processos geológicos.

O perfil de consumo das terras raras vem mudando significativamente desde o começo da década atual, devido, sobretudo, ao desenvolvimento de novos mercados para esses

TABELA L1

Principais usos das Terras Raras

Aplicação	Elementos ou compostos de TR
Absorvedores de neutrons	Eu, Gd
Absorvedores de radiação ultra violeta	Ce
Antireflectores	Pr_6O_{11}
Armazenadores de informação	Gd
Capacitores dielétricos	Nd, La
Catalisadores de craquea- mento	Todos os elementos
Catalisadores de oxidação	CeO_2
Condutores	Y_2O_3
Condutores eletrônicos	La
Corantes de vidro	Ce, Pr, Nd, Er
Descolorantes de vidro	Compostos ricos em Ce
Dosímetros	Ce
Emissores de elétrons	La
Fósforos	Y_2O_3 , Eu, Ce, Tb, La, Tm
Granadas	Y_2O_3
Lasers	Nd, Sm, Er, Ho
Lentes de vidro	La
Magnetos permanentes	Sm, Nd
Microondas	Y e todos os lantanídios
Polimento de vidros	Toda mistura de TR
Resistência mecânica a altas temp. (partes estruturais, ferramentas para cortes, materiais resistentes a des- gaste)	Ce, Y
Resistores	Todos os lantanídios
Sensores	Y_2O_3
Super refratários	Ce, Y
Suporte de catalisadores	Todos os óxidos das TR
Termistores	La, Y
Transparência aos Raios X	La, Y_2O_3 , La_2O_3
Varistores	Pr_6O_{11}

elementos com alto teor de pureza⁵¹.

A demanda cada vez maior para a utilização do óxido de samário em magnetos e, também, para a dos óxidos de ítrio e de európio em materiais fosforescentes e lâmpadas fluorescentes é largamente responsável pela mudança de comportamento no consumo das terras raras.

Os magnetos de samário-cobalto superam em quatro vezes o poder magnético dos tradicionais magnetos "alnico". A tendência à miniaturização e à redução de peso em todas as áreas de manufaturados faz com que os magnetos permanentes de terras raras se tornem ideais para o emprego em equipamentos de som estereofônico e de vídeo, de eletricidade e de computadores, mercado em expansão crescente desde o início da década atual⁵¹.

Num centro de pesquisas nucleares, o envolvimento de pesquisadores com os elementos das terras raras é intenso e variado. Comumente, este envolvimento se faz por grupos, isto é, os estudos e aplicações das terras raras reúnem os pesquisadores de acordo com os seus interesses¹. Por exemplo, o grupo de físicos preocupa-se com as medidas das secções de choque das terras raras para nêutrons e com o estudo das propriedades paramagnéticas. Os radioquímicos estudam a sua separação da mistura dos produtos de fissão e usam os seus radioisótopos como traçadores. Já os químicos buscam a separação e purificação dos óxidos das terras raras individuais.

I-1 OBJETIVO

No IPEN, encontra-se em desenvolvimento um método de obtenção de óxidos de terras raras de elevada pureza utilizando a troca iônica e o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) tamponado com ácido acético como eluente, dispensando o uso de ion cislhador⁴¹.

Com isso, tornou-se necessário estabelecer métodos para o controle analítico das diversas fases da separação e purificação das terras raras individuais.

Para atender a essa finalidade estuda-se, neste trabalho, a determinação de traços de Nd, Eu, Tb, Dy e Y em óxido de samário; de Eu, Tb, Ho, Er e Y em óxido de disprósio; e de Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y em óxido de térbio, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafita, visto que há grande interesse na purificação desses três óxidos.

CAPITULO II

QUÍMICA ANALÍTICA DAS TERRAS RARAS

A determinação individual das terras raras é muito difícil por métodos analíticos clássicos (volumetria e gravimetria), por causa da grande semelhança de suas propriedades químicas.

Com o desenvolvimento das técnicas instrumentais, foi possível resolver muitos problemas analíticos relacionados com esses elementos. Dentre essas técnicas podem-se citar: a espectrofotometria, a espectrometria de massa, a análise por ativação (instrumental e radioquímica), a espectrofluorimetria, a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, a fluorescência de raios X, a espectrografia de emissão e a espectrometria de absorção atômica com chama e com forno de grafita.

A ESPECTROFOTOMETRIA é extremamente útil em análises de rotina, para o estabelecimento de faixas de pureza para um elemento específico e para acompanhar procedimentos de fracionamento das terras raras. Com exceção dos íons La^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} , todos os demais possuem bandas de absorção livres de interferência das demais terras raras³³.

As soluções de perclorato são preferidas, uma

vez que o perclorato não absorve na região espectral mais utilizada para as terras raras e nem modifica o espectro do elemento quando ocorre a complexação⁵⁴.

Vickery⁵⁴ fornece os principais parâmetros para a análise espectrofotométrica das terras raras.

A ESPECTROMETRIA DE MASSA permite a determinação de traços de terras raras e outros elementos em vários compostos de terras raras. O método é particularmente favorável para a análise de metais, porém, é utilizado também para analisar óxidos⁴⁵.

Esse método permite a determinação de traços de todas as terras raras e traços de cerca de 40 outros elementos em óxidos de terras raras em teores de 10^{-5} - $10^{-6}\%$ ⁴⁵.

A alta sensibilidade da espectrometria de massa torna essa técnica bastante promissora para o acompanhamento analítico na produção de compostos de terras raras, mas o seu uso em rotina não é muito cogitado, devido à complexidade da aparelhagem e custo bastante elevado, além da dificuldade de se obter reprodutibilidade e exatidão satisfatórias nos resultados⁴⁵.

A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO também é empregada na química analítica das terras raras^{3,35,48,57}, uma vez que se pode analisar um grande número desses elementos simultaneamente. A análise por ativação é dividida em duas categorias³⁵: radioquímica (RNAA) e instrumental (INAA). A maioria dos

métodos de análise por ativação utiliza a separação prévia em grupos, por meio da extração com solventes ou da troca iônica e, posteriormente, é feita a espectrometria de raios gama. Infelizmente, como no caso da espectrometria de massa, fica difícil o uso dessa técnica em análises de rotina, devido à necessidade de se dispor de um reator atômico e ao alto custo da aparelhagem; além disso, os resultados não são de interpretação simples e rotineira³³.

A ESPECTROFLUORIMETRIA é uma técnica sensível para a determinação de algumas terras raras principalmente em matrizes de tório⁸ e urânio⁹. Quando em meio carbonato, é possível determinar Eu, Gd, Tb, Dy e Tm em matrizes de terras raras; a sensibilidade, porém, não é muito alta, sendo o limite de determinação geralmente da ordem de 3%¹².

A técnica de ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM PLASMA INDUZIDO (ICP-AES) permite a determinação rápida das terras raras com limites de detecção entre 0,001 e 0,3 µg/mL para amostras de 100µL⁶⁰. Uma das principais desvantagens de se utilizar essa técnica é o grande volume de argônio gasto na operação.

A análise por FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X é feita geralmente em concentrados de terras raras, misturas de óxidos de terras raras e outros produtos⁴⁵. Tal como na espectrofluorimetria em meio carbonato, a sensibilidade da análise por fluorescência de raios X não é muito alta, estando o limite de determinação em torno de 5%.

A ABSORÇÃO ATÔMICA (AA) tanto com chama como com forno de grafita é outra técnica que apresenta bastante sensibilidade para a determinação das terras raras. Naturalmente, a atomização eletrotérmica (forno de grafita) é bem mais sensível que a atomização com chama.

Por ser esta uma das técnicas mais sensíveis para a determinação das terras raras e por haver a disponibilidade do equipamento no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP, optou-se pela sua aplicação para o acompanhamento analítico da purificação dos óxidos de samário, disprosio e térbio.

II.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresenta-se a seguir um resumo dos principais trabalhos desenvolvidos para a determinação dos elementos das terras raras utilizando tanto a absorção atômica com chama quanto o forno de grafita.

II.1.1 Absorção atômica com chama

HINGLE¹⁸ estudou o uso da chama da mistura de óxido nitroso/acetileno para a determinação dos elementos das terras raras. Ele mediu as intensidades relativas das principais linhas atômicas que esses elementos emitem nessa chama. Estudou ainda a influência do etanol sobre a sensibilidade de determinação.

JAWOROWSKY²⁰ comparou os desempenhos dos queimadores desenvolvidos por Amos e por Knisely com o queimador laminar padrão, utilizado na maioria dos trabalhos em absorção. Relata ainda os efeitos da adição de solventes orgânicos, fluxo da solução e fontes de luz com espectro contínuo sobre a sensibilidade de determinação das terras raras e elementos refratários. Foram estudados: Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Dy, Y, V, Cr, Al e Zr.

VAN LOON²⁴ descreveu um procedimento para a determinação de Y, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em zircônio e silicatos de cálcio-terras raras. Ele comparou os resultados obtidos com a absorção atômica com chama com os dados fornecidos pela espectroscopia de fluorescência de raios X. Van Loon cita também o efeito do aumento da absorbância das terras raras causado pelo Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg assim como o efeito supressor na absorbância, causado pelo Zr e Al e o uso do lantânio como tampão para corrigir essas interferências.

OOGHE e VERBEECK³⁸ descreveram a determinação de 12 lantanídios e Y, utilizando a técnica de adição de padrão para eliminar as interferências químicas causadas pela ionização e pela matriz. Os lantanídios e o Y foram determinados em bastnasita, monazita e gadolinita. As análises foram feitas em soluções com 80% de metanol e tamponadas com íons alcalinos (K ou Na) para aumentar a sensibilidade da determinação.

ISHIZUKA e SUNAHARA¹⁹ estudaram o efeito de vários ácidos inorgânicos, íons metálicos e álcoois na determi-

nação de Tb e Dy na presença de óxidos de terras raras com resultados bastante satisfatórios.

THOMERSON e PRICE⁵² estudaram o comportamento de algumas terras raras (Dy, Gd, Nd, Sm e Y) assim como o limite de detecção e a sensibilidade para a determinação desses elementos por absorção atômica com chama. Eles forneceram também parâmetros instrumentais tais como altura do queimador e fluxo de gases. Esses autores também utilizaram um sal de potássio (KCl) como tampão para evitar a ionização dos átomos aumentando assim a sensibilidade da medida.

SZAPLONCZAY⁵⁰ estudou o efeito dos ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico e perclórico na absorção atômica das seguintes terras raras: Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. Concluiu que esses elementos podem ser divididos em 2 grupos de acordo com o seu comportamento frente aos 4 ácidos.

Os elementos do grupo I (Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) mostram ligeira mudança na absorção, quando na presença destes ácidos, mas nenhuma mudança quando a concentração do ácido varia de 0,1 a 0,5M. Y, Gd e Tb, do grupo II, são sensíveis ao tipo de ácido utilizado.

O ácido sulfúrico causa uma supressão bastante grande na absorção enquanto que o ácido nítrico tem um efeito menos acentuado. A supressão causada pelos íons nitrato e sulfato não é eliminada pelo uso de agentes que aumentam a sensibilidade (sais de K ou Na), devendo portanto ser removidos antes da determinação dos elementos. Os elementos do grupo II

podem ser determinados em ácido clorídrico ou perclórico em concentrações de 0,1 a 0,5M.

GUPTA¹⁵ descreveu o aumento da sensibilidade na determinação das terras raras por AA quando uma solução dos seus percloratos em etanol absoluto é aspirada em uma chama provocada pela combustão de uma mistura de óxido nitroso e acetileno.

Gupta também utilizou lantânio como tampão espectroscópico para eliminar interferências e aumentar a sensibilidade. Seus estudos indicam ainda que a maioria das terras raras pode ser determinada diretamente, sem separação química.

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de certos lantanídeos e Y numa variedade de rochas, incluindo rochas de referência de procedência canadense e alguns minerais tais como britolita, cenosita, cheviqunita, alanita e apatita.

Como pode-se notar, por serem os elementos das terras raras bastante refratários, há a necessidade de se utilizar alguns artificios para aumentar a sensibilidade e diminuir as interferências.

Um desses artificios é a utilização do tampão espectroscópico (sais de La, K, Cs ou Na) para diminuir a ionização da amostra na chama e portanto aumentar a população de átomos neutros. Outro artifício bastante utilizado é a adição de solventes orgânicos miscíveis com a água (metanol, etanol ou

acetona). Nesse caso, o ganho na sensibilidade depende de fatores como: diminuição da tensão superficial e menor natureza endotérmica do solvente⁴².

A adição de tempo espectroscópico associado ao uso de solventes orgânicos melhora a sensibilidade da determinação das terras raras em relação ao uso isolado de um ou de outro, como pode-se notar pelos resultados apresentados na Tabela II.1.

Pode-se notar também, que a AA com chama não é muito sensível para a determinação de traços de terras raras, exceto para alguns elementos.

II.1.2 Absorção atômica com forno de grafita

A atomização eletrotérmica realizada por meio de dispositivos tais como plataforma de tântalo, haste de carbono e forno de grafita aumentou grandemente os limites de detecção da espectrometria de absorção atômica.

Essa técnica foi aplicada também para a determinação das terras raras.

MAZZUCOTELLI e FRACHE³¹ estudaram a determinação de európio em silicatos utilizando forno de grafita. Foi estudada a interferência dos componentes que estão em quantidade maior, menor e como traços na matriz de silicatos, de maneira a obter as melhores condições analíticas para futu-

TABELA II

Efeito da adiç3o de tamp3es espectrosc3picos e solventes org4nicos sobre a sensibilidade da determinaç3o das terras raras por absorç3o at3mica com chama.

Elemento	Sensibilidade (ppm/1% absorç3o)			
	Ooghe ³⁸	Van Loon ²⁴	Gupta ¹⁵	Jaworowski ²⁰
	80% meta- nol+Na,K	La	perclorato+ etanol absoluto	80% metanol [*] 80% etanol ^{**}
La	14,80	-	-	-
Pr	12,70	-	-	-
Nd	3,20	-	9,40	20,0 [*]
Sm	2,50	-	7,60	20,0 ^{**}
Eu	0,17	0,7	0,35	1,5 [*]
Gd	9,30	-	-	-
Tb	6,60	10,0	-	-
Dy	0,60	1,0	0,40	4,0 ^{**}
Ho	0,54	2,0	0,67	-
Er	0,41	0,8	0,46	2,0 [*]
Tm	0,27	1,0	0,21	-
Yb	0,09	0,3	0,07	-
Lu	-	30,0	-	-
Y	-	1,8	3,20	4,0 ^{**}

tubo de grafita sem cobertura pirolítica, foi de 100 pg de Eu.

MAZZUCOTELLI e FRACHE³² estudaram ainda a determinação de Yb, Ho, Dy e Tm em silicatos, utilizando, porém, haste de carbono. Os limites de detecção encontrados, utilizando haste de carbono não pirolítico, foram 5 pg de Dy, 3 pg de Ho e Tm e 0,4 pg de Yb.

MONTASER E MEHRABZADEH³⁴ investigaram a possibilidade de se utilizar fios de carbono para a determinação, dentre outros elementos, de Er e Eu. O limite de detecção encontrado foi de 10 pg a 1 ng.

GUPTA¹⁶ desenvolveu um método para a determinação de traços de Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em rochas por atomização eletrotérmica utilizando tubo de grafita pirolítico. Para evitar interferências de matriz, as terras raras são separadas dos outros elementos utilizando a coprecipitação com Ca e Fe como carreadores. Dependendo do elemento, a sensibilidade é da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} g.

GUPTA¹⁷ desenvolveu ainda um método para a determinação das terras raras em silicatos e materiais relacionados. O método que envolve a separação desses elementos por troca iônica, seguida pela determinação em forno de grafita, é mais rápido que o método baseado na coprecipitação com Ca. Foi conseguida uma sensibilidade maior (cerca de 10 a 40 vezes) para a determinação de La, Ce, Pr, Gd, Tb e Lu, utilizando uma cobertura de tântalo no tubo de grafita ao invés da cobertura pirolítica.

CAIRES⁶ desenvolveu um trabalho, no IPEN, para a determinação de terras raras com impurezas em óxido de gadolínio, usando a absorção atômica com forno de grafita. A técnica utilizada resolveu satisfatoriamente o problema analítico que, então, era de grande interesse porque pretendia-se produzir óxido de gadolínio puro. Uma das observações feitas no trabalho foi a falta de linearidade entre massa e absorbância, provocada pela presença de algumas terras raras.

Por ser a utilização do forno de grafita uma técnica relativamente recente, não existem muitos trabalhos na literatura sobre a determinação das terras raras com forno de grafita, principalmente em matrizes de terras raras.

CAPITULO III

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITA.

Em 1955, Alan Walsh descobriu que o fenômeno responsável pelas linhas de Fraunhofer poderia ser utilizado para a determinação de concentrações baixas de elementos metálicos⁵⁶.

O método desenvolvido baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, no estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver as radiações com comprimentos de onda iguais aos que ela emite quando excitada aos níveis energéticos mais altos. Na AA, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, através da qual se faz passar, então, um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido.

A lâmpada de catodo oco é a fonte de radiação mais usada. Contém neônio ou argônio a uma pressão de alguns milímetros de Hg, e possui um catodo feito ou coberto com o elemento que se quer analisar, na forma de um pequeno cilindro fechado em uma extremidade, e um anodo na forma de fio. Quando a corrente flui através da lâmpada, átomos do elemento são projetados pelo catodo e colidem com ions do gás nobre; uma parte

daqueles átomos é excitada e, conseqüentemente, emite radiações características do elemento.

O processo mais correntemente usado para a atomização consistia em introduzir a solução da amostra, em forma de aerosol, em uma chama apropriada. A energia térmica da chama provocava a atomização da amostra.

Em meados de 1960, L'vov²⁶ propôs o uso de um forno aquecido eletricamente em lugar da chama para a atomização das amostras. Embora a publicação mostrasse claramente a alta sensibilidade do método, o projeto era complexo e a maioria dos pesquisadores estava muito ocupada na exploração das possibilidades da absorção atômica com chama, recém descobertas, para dar a devida atenção ao trabalho de L'vov.

Somente dez anos depois, em 1970, surgiu o primeiro trabalho²⁹ utilizando o forno.

De 1970 para cá, segundo L'vov²⁸, o progresso na espectrometria de AA deve-se principalmente ao grande uso da atomização eletrotérmica. Essa afirmação é corroborada pelas tendências das publicações sobre AA com forno e com chama nos anos 70.

Como pode ser visto pela Figura III.1, a partir de 1970, o desenvolvimento da espectrometria de AA com forno de grafita pode ser dividido em 3 estágios. O primeiro período, (1970 - 1974), pode ser atribuído ao aparecimento do equipamento comercial e um interesse crescente em um novo

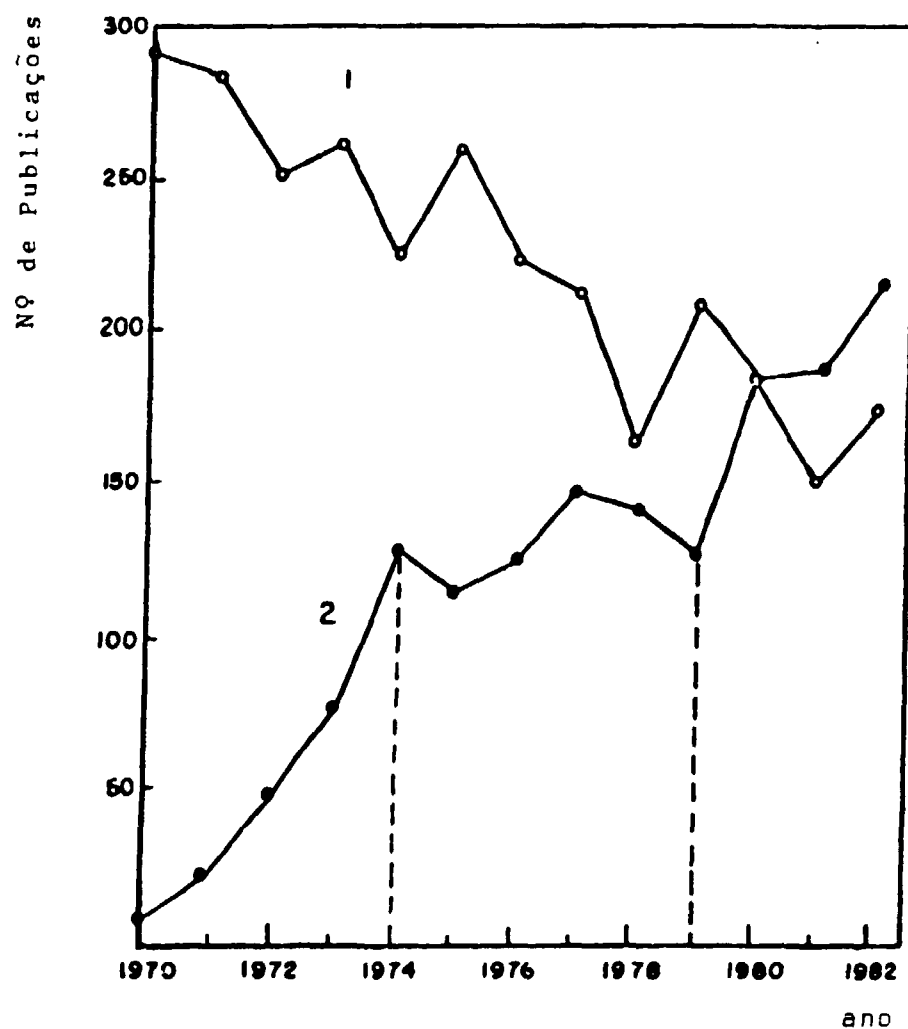


FIGURA 111.1 - Desenvolvimento da espectrometria de AA desde 1970²⁰;
1. con chana
2. con forno de grafita

método bastante sensível. No segundo período, (1974 - 1979), há um declínio no interesse com a descoberta das limitações do forno. No terceiro período, (de 1980 em diante) surge uma nova onda de entusiasmo devido aos melhoramentos introduzidos nas técnicas de atomização as quais terminaram ou diminuíram as limitações do forno.

Visto sob esse contexto, o decréscimo no número de publicações relativas à técnica de chama, deve-se principalmente ao aumento de popularidade do forno.

A atomização eletrotérmica criou para a espectrometria de AA a reputação de um dos melhores métodos para a caracterização de elementos traços em vários materiais inclusive amostras extremamente complexas, de interesse clínico e do meio ambiente, a níveis centenas de vezes menores que os obtidos pela técnica de chama. A atomização com forno é promissora em análise de traços pela maior eficiência em combinar a absorção atômica com as técnicas de extração, eletrodeposição e cromatografia²⁸.

III.1 HISTÓRICO

O desenvolvimento dos atomizadores eletrotérmicos^{14,23} está ligado aos trabalhos de A.S. King em 1905 e 1908. King projetou um atomizador eletrotérmico aquecido por uma resistência elétrica de maneira a obter espectros de emissão de átomos e moléculas que estivessem livres dos efeitos

de condução elétrica que ocorrem no vapor atômico produzido por um arco ou centelha e das reações químicas desconhecidas que ocorrem no vapor atômico produzido pela chama.

No entanto, não houve aplicação do princípio da atomização eletrotérmica para análises quantitativas até 1959, quando L'vov²⁶ publicou seu primeiro trabalho utilizando o atomizador eletrotérmico para análises quantitativas por absorção atômica.

Posteriormente, Woodriff e Ramelow⁶⁰ descreveram outro tipo de forno. Nenhum desses modelos teve, porém, uma aceitação muito grande pois o trabalho de L'vov coincidiu com a descoberta das novas potencialidades da chama de acetileno - óxido nitroso para absorção atômica com chama e o forno projetado por Woodriff era muito complexo e grande.

Em 1968, Massman introduziu um modelo muito mais simples de forno que, com as devidas modificações, tornou-se a base dos modelos comerciais atuais²². O modelo de Massman era similar aos de L'vov e Woodriff quanto à sensibilidade analítica alcançada, mas ele diferia no fato de ser aquecido ciclicamente ao invés de ter uma temperatura alta constante. O aquecimento cíclico da temperatura simplificou o modelo, reduzindo o consumo de energia.

Vários outros modelos estão descritos na literatura, destacando-se os de West e Williams⁵⁹ que em 1969 publicaram um trabalho onde apresentam um filamento de carbono como atomizador para absorção e fluorescência atômicas. O de-

envolvimento de atomisadores de filamento continuou em 1969 com os de Pt e W, apresentados por Bratzel⁵.

Os modelos básicos de fornos de grafita sofreram muitas modificações até os modelos atuais e certamente novos refinamentos serão sugeridos.

III.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO

Os princípios de operação dos fornos de grafita são bastante simples²². Um forno tubular aquecido eletricamente é colocado no caminho óptico de um aparelho de absorção atômica. O tubo, usualmente de grafita com cobertura pirolítica é aquecido por meio de resistências através de contactos refrigerados a água. Ele é protegido da oxidação devida à atmosfera por meio de um gás inerte, usualmente argônio, que passa pela superfície do tubo ou através de uma câmara fechada. As dimensões típicas de um tubo são 3 a 8 mm de diâmetro interno e 10 a 30 mm de comprimento. A resistência elétrica é baixa. Usam-se 5 a 50 µl de amostra que são colocados no interior do tubo, o qual é aquecido em 3 ou mais estágios.

Um programa típico para a temperatura inclui os seguintes estágios:

1. Secagem: para remover o solvente e ácidos voláteis.
2. Pirólise: para queimar matéria orgânica e/ou vaporizar constituintes voláteis da amostra.
3. Atomização: para vaporizar o elemento de interesse na for-

ma de átomos e medir a absorção atômica.

4. Limpeza: para vaporizar os constituintes menos voláteis da amostra e remover qualquer resíduo condensado nas partes mais frias do tubo.

Cada um desses estágios inclui um tempo de "rampa" e um tempo de espera. Usualmente, seleciona-se uma taxa de aquecimento baixa para os estágios de secagem e pirólise enquanto que se aplica a taxa de aquecimento mais alta possível para a atomização. Alguns desses estágios, particularmente a secagem e a pirólise, podem ter mais de um passo, cada um deles com tempo de "rampa" e espera otimizados.

O estágio mais crítico do programa inteiro é a pirólise. Nesse estágio todos os constituintes da amostra que podem causar qualquer interferência devem ser destruídos ou removidos. Isso significa que a temperatura nesse estágio deve ser tão alta quanto possível. A temperatura máxima aplicável para a pirólise depende, porém, da volatilidade do elemento analisado. Este deve ser retido no tubo quantitativamente e sua volatilidade depende da forma química em que está presente na amostra.

III.3 APARELHOS COMERCIAIS

A linha de atomizadores eletrotérmicos da Perkin Elmer (Heated Graphite Atomizer (HGA)) foi introduzido em 1970 com um projeto baseado principalmente no trabalho de Massman³⁰.

O forno utilizado no presente trabalho foi o modelo HGA-400 juntamente com o espectrofotômetro de absorção atômica modelo 5000 da Perkin Elmer.

Na Figura III.2 mostra-se o forno modelo HGA-400 e na Figura III.3 um corte transversal do mesmo.

Uma característica muito importante do HGA-400 é o poder de aquecimento máximo ("Maximum Power Heating") que permite que o tubo de grafita seja aquecido numa razão de rampa rápida até a temperatura de atomização pré-selecionada. Esse fato permite a formação mais rápida de átomos, o que aumenta a sua população na zona de medida. O final da subida rápida é detectado por um sensor óptico e a temperatura isotérmica é mantida por controle de voltagem.

III.4 VANTAGENS DO FORNO DE GRAFITA³⁹

1. O HGA permite a obtenção de resultados com maior sensibilidade e limites de detecção de 100 a 1000 vezes menores que a chama para a maioria dos metais. Isso permite, por exemplo, a determinação de muitos elementos em água, em concentrações menores que 10 µg/L sem necessidade de preconcentrar a amostra.
2. O volume de amostra necessário para a análise pode ser bem pequeno, sendo típicos volumes entre 5 e 100 µL.
3. O HGA pode ser utilizado para analisar suspensões homogêneas e emulsões que obstruiriam em sistema nebulizador convencional.
4. Amostras sólidas, por exemplo, plásticos, papéis, folhas, etc. podem frequentemente ser analisadas sem tratamento prévio.

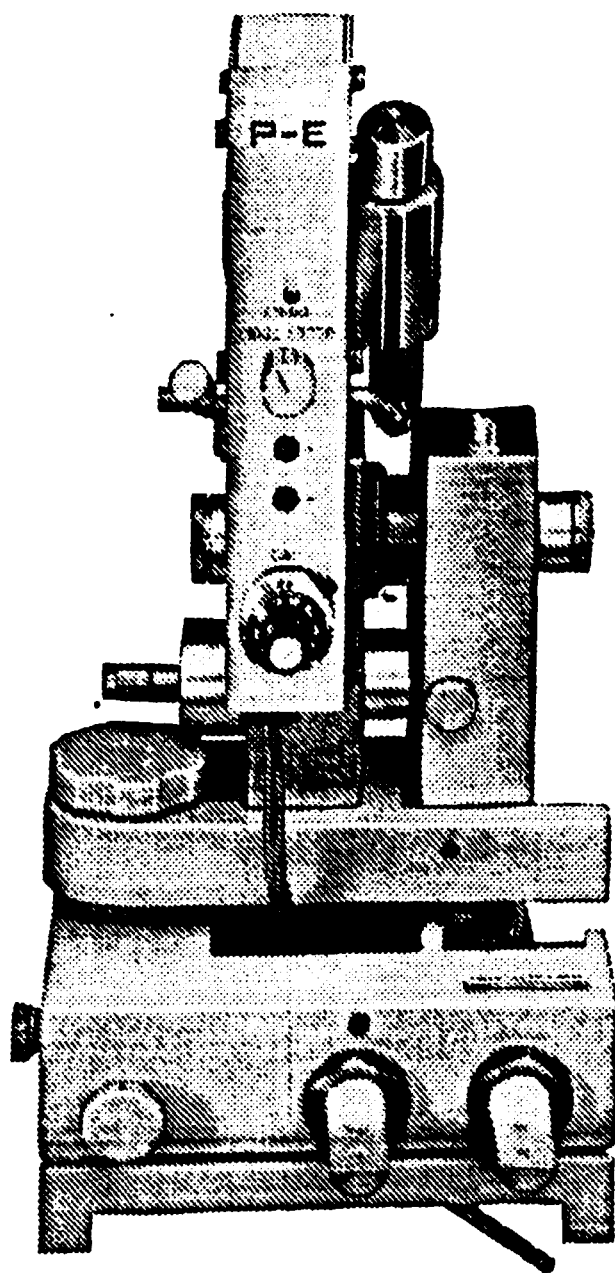


FIGURA III.2 - Forno de grafita modelo HGA-400 Perkin Elmer.

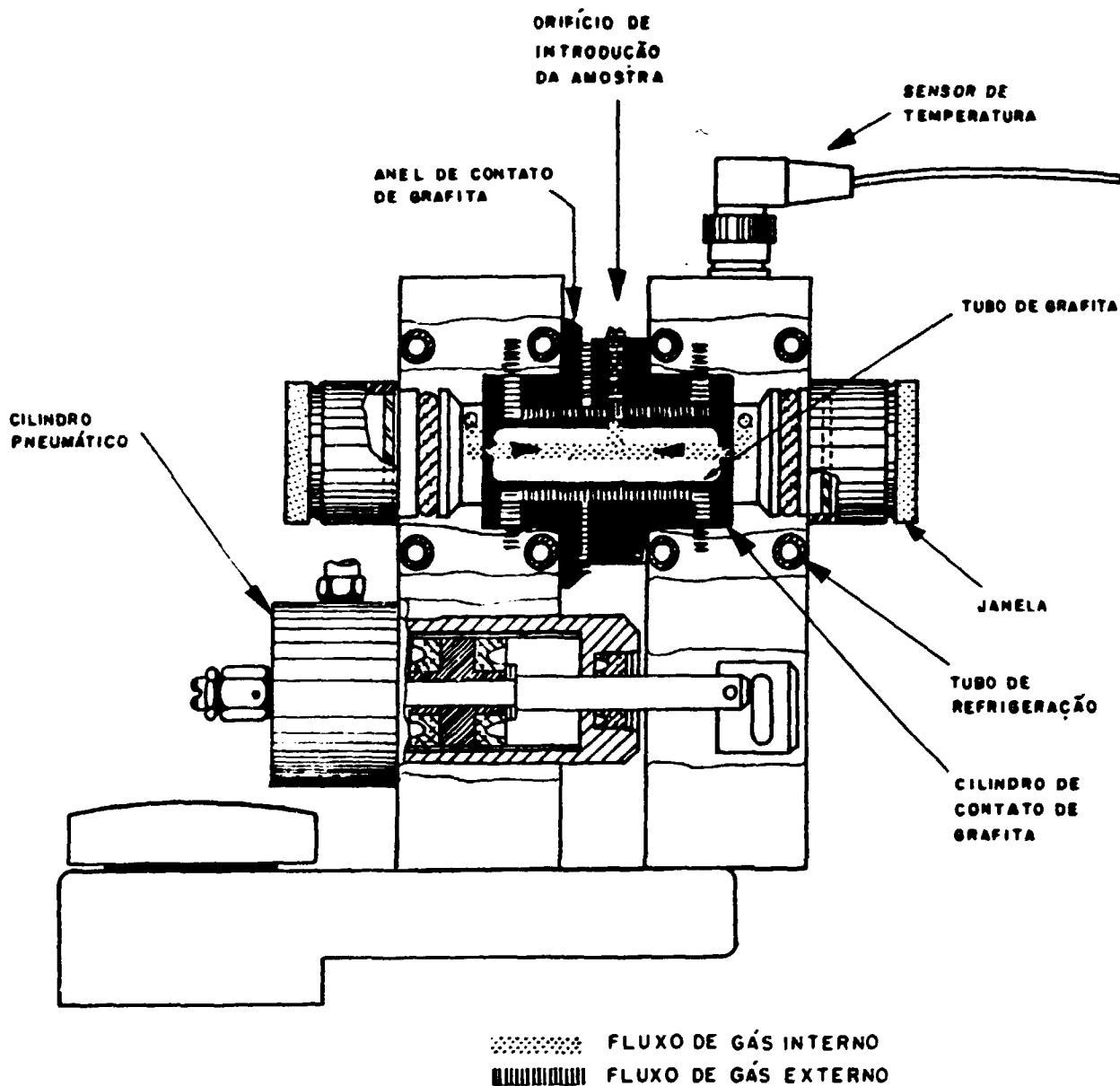


FIGURA III.3 - Corte transversal do forno de grafita.

Existem, entretanto, circunstâncias em que o forno não pode ser escolhido no lugar da chama. Assim, quando a amostra está na forma de solução e contém concentração suficientemente alta dos elementos em estudo, ou em amostras sólidas, nas quais o elemento de interesse é o seu maior componente, como por exemplo, na determinação de sílica em rocha, o forno não deve ser usado por causa da sua alta sensibilidade.

3.5 EFEITO DA MATRIZ

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafita é um dos métodos mais promissores para a determinação de elementos traços devido à sua alta sensibilidade e especificidade. Entretanto, surgem problemas quando se analisam amostras de composição complexa. Existem várias maneiras de reduzir tais interferências.

Uma das maneiras mais utilizadas é a dos modificadores de matriz que foi introduzida por Ediger¹³ em 1974. Essa técnica consiste no uso de agentes químicos os quais, quando adicionados à amostra, alteram os processos de pirólise e atomização de maneiras diferentes.

Primeiro, compostos tais como NH_4NO_3 , tem sido usados para formar espécies mais voláteis com os constituintes da matriz, particularmente os haletos, ajudando assim a eliminar os interferentes durante a pirólise.

Segundo, a adição de modificadores

específicos, tais como ácido fosfórico e dihidrogenofosfato de amônio, permite o uso de temperaturas de pirólise altas pela redução da volatilidade do analito que forma compostos mais estáveis termicamente com o modificador.

Tem sido usados também modificadores orgânicos²². Foi sugerido que a destruição térmica de uma solução aquosa, contendo um material orgânico solúvel em água, produziria uma mistura de carbono e amostra a qual ajudaria na formação do vapor atômico.

Há uma grande variedade de modificadores químicos propostos na literatura, porém, o nitrato de paládio, particularmente quando misturado com nitrato de magnésio, parece ser o modificador químico que pode ser aplicado a um número grande de elementos em vários tipos de amostras^{37,44}.

Outro artifício para reduzir a interferência da matriz é a utilização de gases quimicamente ativos no fluxo interno de gás do sistema. O oxigênio tem sido usado para ajudar no processo de pirólise. O seu uso causa, porém, uma demora na atomização do analito porque o oxigênio é quimicamente adsorvido nos sítios ativos do forno de grafita, conforme foi demonstrado por Salmon e Holcombe⁴³.

O carbono tem um papel importante na redução de óxidos metálicos no forno. Porém, alguns analitos formam carbetos refratários que reduzem a sensibilidade da medida. Nesses casos, o uso de modificadores de matriz ou gases quimicamente ativos não resolve o problema¹⁰.

Têm sido pesquisadas superfícies recobertas com carbeto metálicos para aumentar a eficiência de atomização. Superfícies de carbeto de Mo, Ta, Zr e La tem sido aplicadas com sucesso no recobrimento dos tubos, reduzindo o contacto físico entre o analito e a parede do tubo. Tem sido usado também o recobrimento com grafita pirolítica para aumentar a eficiência de atomização.

16 CORRETORES DE RADIAÇÃO DE FUNDO^{25,40}

Em espectrometria de absorção atômica com forno de grafita surge um problema em potencial quando a radiação de fundo ou efeitos de espalhamento somam absorbâncias falsas à absorbância atômica de interesse.

O espalhamento de luz é causado por névoa ou fumaça formados pela recondensação da matriz nos terminais mais frios do tubo ou por partículas de carbono ejetadas das paredes do forno. O efeito de espalhamento de luz aumenta rapidamente na direção de comprimentos de onda menores de acordo com a lei de Rayleigh.

Bandas de absorção molecular são causadas por espécies moleculares formadas ou vaporizadas no atomizador durante o passo de atomização, particularmente por haletos alcalinos e alcalino-terrosos.

A quantidade de luz incidente desviada ou absorvida por espécies não atômicas deve ser medida para obter-

se a absorvância devida aos átomos do analito.

Na atomização eletrotérmica, a distribuição espacial e temporal dos átomos e a das espécies geradoras da radiação de fundo podem ser inteiramente diferentes. A correção perfeita da radiação de fundo pode ser obtida somente quando a absorvância devida a essa radiação corresponde exatamente, em espaço, tempo e comprimento de onda, à medida da absorção atômica.

Uma vez que é impossível a coincidência dos 3 parâmetros, costuma-se dar prioridade à igualdade no espaço e fazer a diferença, no tempo e/ou no comprimento de onda, tão pequena quanto possível.

III.6.1 Métodos de correção da radiação de fundo²⁵

Em todos os sistemas de correção da radiação de fundo, são feitas duas medidas: da absorvância total e da devida à radiação de fundo. A absorvância total dos átomos e das espécies não atômicas é medida no comprimento de onda da linha de ressonância emitida pela lâmpada de cátodo oco. Deve-se alternar rapidamente, com essa medida, a medida da radiação de fundo. Esse fato é especialmente importante na espectrometria de absorção atômica com forno de grafita na qual o passo da atomização dura somente alguns segundos.

Existem muitas maneiras de estimar a absorção

das espécies não atômicas no comprimento de onda de ressonância, a saber:

1. Método das 2 linhas: a absorvância total é medida na linha de ressonância emitida pela lâmpada de catodo oco e a absorvância não específica é medida numa linha próxima daquela emitida pela lâmpada, na qual os átomos do analito não absorvem. Para a maioria dos elementos, a distância entre as 2 linhas é de cerca de 10 nm.

2. Método da fonte contínua: neste caso, a absorvância total também é medida na linha de ressonância emitida pela lâmpada de catodo oco. A absorvância não específica é medida com uma fonte contínua de radiação e então é tirada uma média sobre a largura da banda espectral do sistema óptico, a qual é da ordem de 1 mm. A largura da linha de absorção atômica é de 100 a 1000 vezes menor que a largura da banda do monocromador de maneira que a absorção da fonte contínua pelo analito pode ser negligenciada. As lâmpadas contínuas comumente usadas para a correção de radiação de fundo, na faixa de comprimento de onda de 190 a 320 nm, são o arco de deutério e a lâmpada de catodo oco de deutério. Em comprimentos de onda maiores, usa-se uma lâmpada de halogênio.

3. Método pelo efeito Zeeman⁴⁰: uma linha espectral atômica, emitida (ou absorvida) na presença de um campo magnético, é dividida em três ou mais componentes polarizados como é ilustrado na Figura III.4. O componente π situa-se no comprimento de onda original e os dois componentes σ são deslocados em intervalos de comprimentos de onda iguais, acima e abaixo da li-

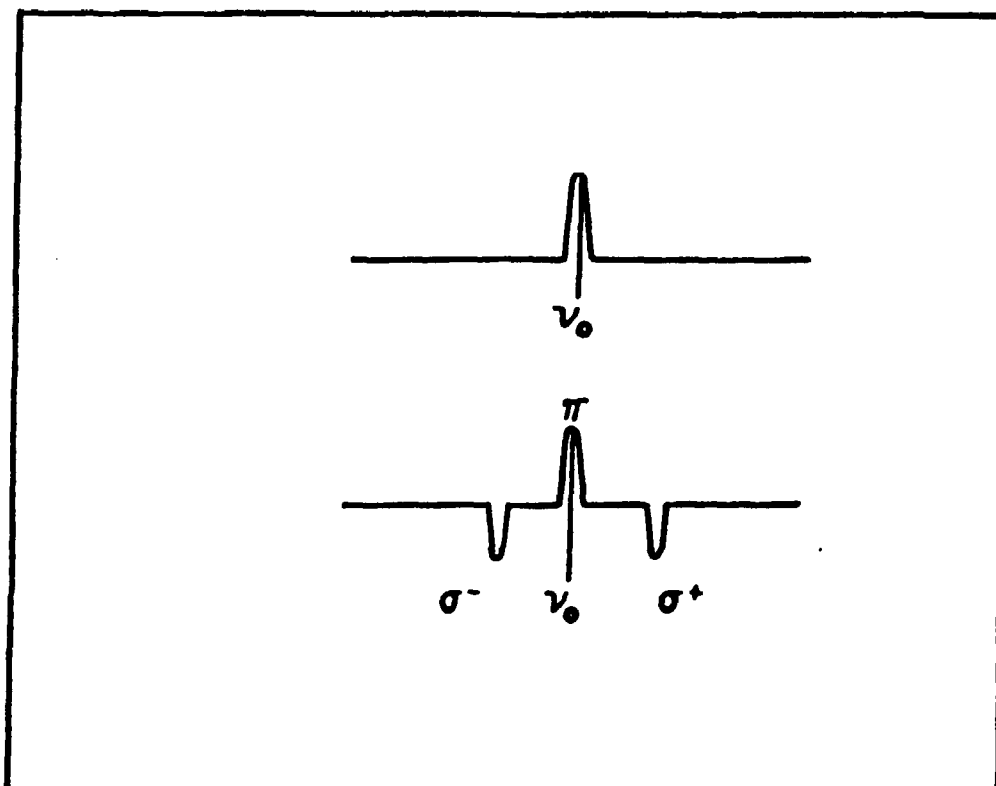


FIGURA 111.4 - Ilustração do efeito Zeeman.

nha original. Esses componentes são simétricos e a soma de componentes σ^+ , σ^- e Π é equivalente à intensidade da linha não afetada.

Os componentes também são polarizados pelo campo magnético. O componente Π é polarizado num plano paralelo ao campo magnético, e os componentes σ são polarizados num plano perpendicular ao campo magnético.

O componente Π é usado para medir a absorvância total do analito mais a radiação de fundo e os componentes σ são usados para medir a absorvância da radiação de fundo. A correção da radiação de fundo é feita a cerca de 0,01 nm do comprimento de onda de ressonância.

4. Correção da radiação de fundo baseada na lâmpada de catodo oco pulsada²⁵: a absorvância total é medida com a lâmpada de catodo oco operando com corrente normal (cerca de 10 mA). Durante pulsos curtos (0,3 ms), a lâmpada é operada numa corrente muito maior (200 a 400 mA); assim a linha da fonte é alargada e auto absorvida e, como consequência, há uma divisão da linha como no efeito Zeeman. Esse método para medir a absorvância da radiação de fundo, foi proposto por Smith e Hieftje.

5. Técnica de modulação de onda: a combinação de uma fonte contínua de alta intensidade com um monocromador de alta resolução pode ser usada para corrigir as interferências da radiação de fundo por um esquadramento rápido, para trás e para frente, no intervalo da linha espectral que é de cerca de 0,1 nm. São rejeitados os sinais de absorção devidos às bandas alargadas e

radiação de fundo com inclinação linear.

Atualmente o sistema de correção de radiação de fundo mais utilizado é o do efeito Zeeman.

III.7 PLATAFORMA DE L'VOV

No forno de grafita projetado originalmente por L'vov²⁶, a amostra era secada na ponta de um filamento de grafita e então introduzida em um tubo de grafita preaquecido que não sofria variação na temperatura.

No modelo de Massman³⁰, base da maioria dos fornos comerciais, a amostra é depositada diretamente na parede do tubo antes do aquecimento. Entretanto, esse modelo simplificado torna impossível o controle independente da temperatura aparente e da temperatura dos gases da fase de vapor.

A variação da temperatura com o tempo num forno de Massman é representada na Figura III.5 pela curva superior.

Numa temperatura apropriada à amostra e à matriz, a amostra é vaporizada, atomizada e é produzido um sinal pelo elemento a ser determinado, representado pelo pico à esquerda.

Se é queimada outra amostra diferente, esta pode ser vaporizada e atomizada numa temperatura que pode ser maior ou menor que a anterior. Esse fato causa uma mudança do

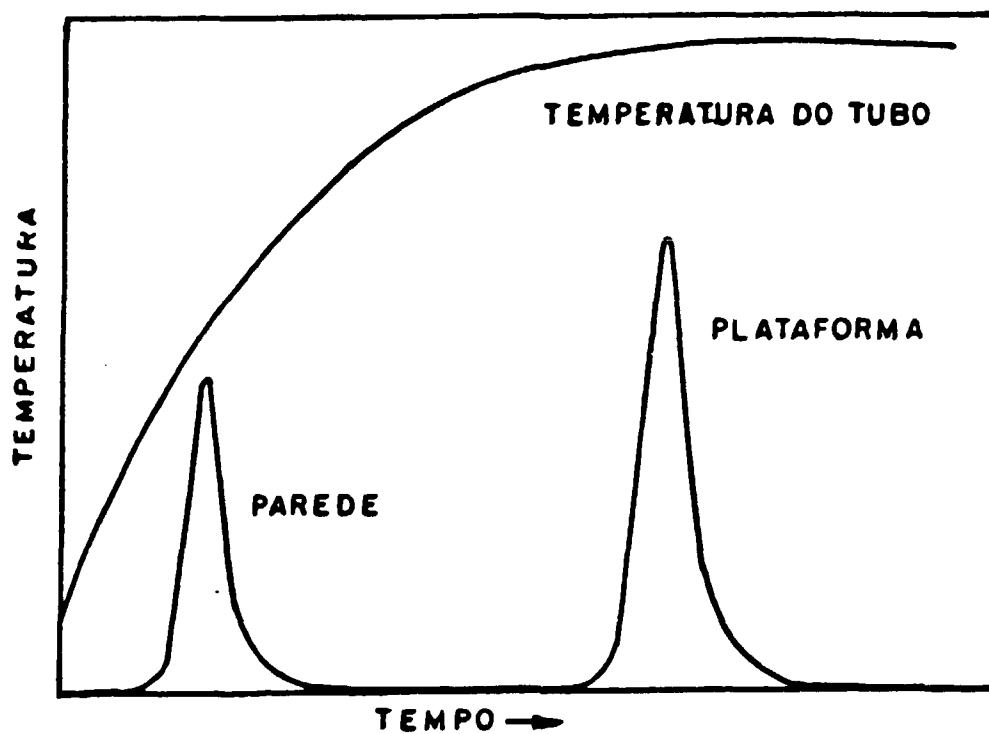


FIGURA III.5 - Curva esquemática de aquecimento do tubo de grafita (curva superior) e evolução do sinal do analito a partir da parede do tubo e da plataforma de L'vov.

pico de absorbância ao longo do eixo do tempo.

O sinal de absorbância depende, dentre outras variáveis, do tempo de residência dos átomos livres no tubo e então da temperatura. Esse efeito pode ser a causa da diferença do sinal de absorbância entre as duas amostras, embora a concentração do elemento seja a mesma. Esse fato é verdadeiro independentemente de se estar utilizando a altura do pico ou a área do pico para medir a absorbância.

Se se esperar que o tubo de grafita alcance uma temperatura de equilíbrio, representado pelo pico de absorbância à direita na Figura III.5, um ligeiro desvio no tempo de volatilização não terá efeito no sinal integrado da absorbância.

L'vov²⁷ sugeriu que a amostra fosse depositada numa pequena plataforma de grafita introduzida dentro do tubo (Figura III.6).

Enquanto o tubo de grafita é aquecido por uma corrente elétrica que passa através dele, a plataforma é aquecida pela radiação emitida pelas paredes do tubo. Portanto, existe um intervalo de tempo entre o aquecimento do tubo e a plataforma.

Com isso, a vaporização é retardada até que a atmosfera alcance uma temperatura alta e aproximadamente constante. A temperatura alta leva a uma decomposição eficiente das moléculas e reduz os efeitos de variação na temperatura de

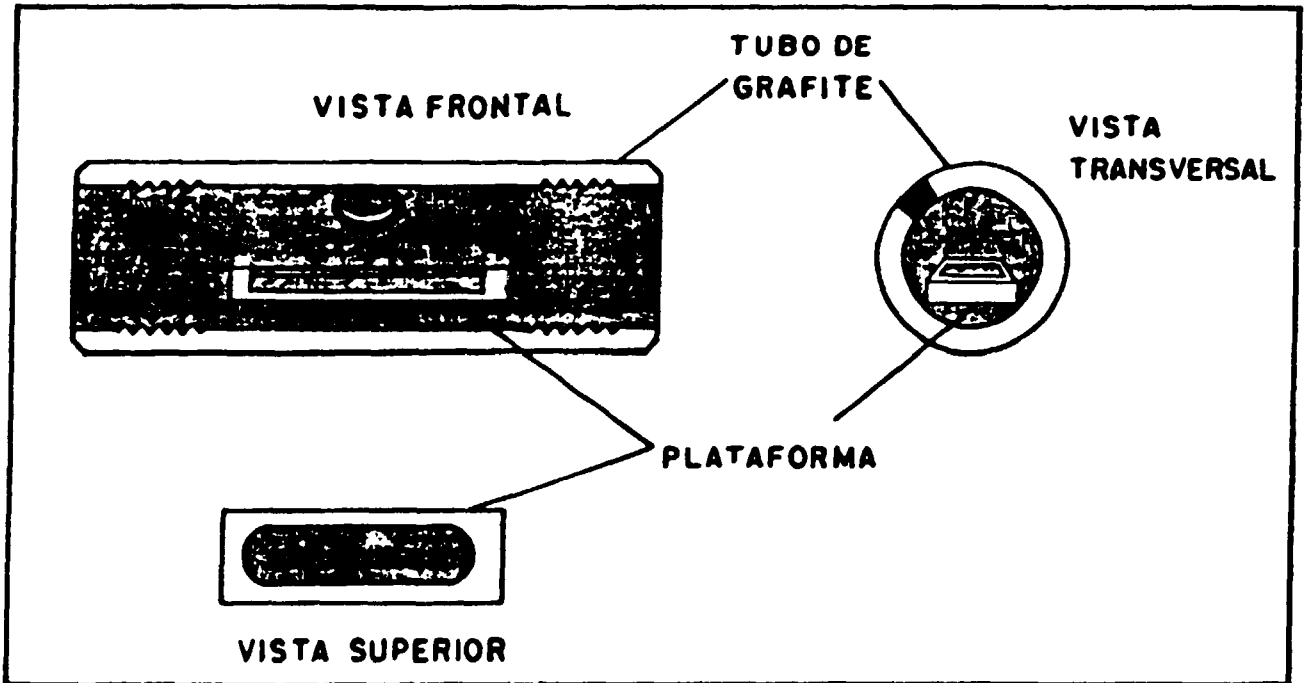


FIGURA 111.6 - Plataforma de L'vov.

atomização devidos à matriz.

8 Forno de Plataforma com Temperatura Estabilizada (STPF)

O sistema STPF, assim denominado por Slavin e Carnrick⁴⁶, se assemelha muito a um forno com temperatura estabilizada antes da pirólise e conseqüente atomização da amostra.

O simples uso da plataforma de L'vov no forno de grafita não produz necessariamente o sistema STPF; o seu uso, porém, irá quase sempre melhorar as condições analíticas em relação àquelas obtidas com a deposição direta da amostra na parede do tubo.

As características que um sistema STPF deve ter são as seguintes:

a) Plataforma de L'vov. Esta plataforma, por ser aquecida pela radiação originada na parede do tubo, retarda a vaporização do analito até que a parede e o gás no interior do tubo estejam numa temperatura relativamente estável. É muito importante que a taxa de aquecimento do tubo seja bastante grande.

b) Sinal integrado de absorbância. Este é um fator bastante importante nessa técnica porque torna a medida mais confiável.

c) Tubos de grafita com cobertura pirolítica. Recomenda-se o seu uso porque o material de que é constituído o tubo não deve,

idealmente, reagir com o analito ou com a matriz; sabe-se, porém, que o carbono é bastante reativo a altas temperaturas.

d) Correção da radiação de fundo utilizando o efeito Zeeman.

Essa correção, é de particular importância quando se utiliza o sistema STPF, pois conduz a uma situação analítica mais independente do tamanho e características da matriz. O coeficiente angular das curvas de calibração não parece variar quando são analisadas soluções aquosas de matrizes que apresentam radiação de fundo bastante alta.

e) Modificadores de matriz. Muitos analitos requerem um modificador de matriz para estabilizá-los até que as condições térmicas se tornem praticamente constantes.

Resumindo, para obter uma determinação por espectrometria de absorção atômica com forno de grafita com um mínimo de interferências, é preciso utilizar as condições estabelecidas para o sistema STPF e que são⁵⁸:

- Atomização da amostra a partir da plataforma de L'vov.
- Razão de aquecimento maior que 1000°C/s no estágio de atomização.
- Não haver fluxo de gás através do tubo no estágio de atomização.
- Uso de um modificador químico para estabilizar o analito.
- Uso da absorbância integrada na quantificação da amostra.
- Uso de um instrumento de absorção atômica com eletrônica rápida para evitar distorção do sinal.
- Uso de um sistema eficiente de correção da radiação de fun-

do tal como o que utiliza o efeito Zeeman.

III.9 ASPECTOS TEÓRICOS DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITA

Os mecanismos dos processos que ocorrem nos atomizadores eletrotérmicos têm sido estudados por diversos pesquisadores^{2,4,7,14,47,49,53,55}. Existem as seguintes teorias sobre o mecanismo de atomização: considerações baseadas na termodinâmica^{14,49}, na cinética¹⁴, na termodinâmica e cinética combinadas⁵³ e uma teoria empírica baseada nos estudos de curvas de atomização/decomposição⁵⁵.

Discutem-se aqui somente os modelos termodinâmico e cinético.

III.9.1 *Considerações baseadas na termodinâmica*

Para um melhor entendimento da teoria da atomização envolvendo considerações termodinâmicas, é necessário conhecer as várias reações que podem ocorrer no atomizador. Para simplificar o problema, assumir-se-á que os sais metálicos obtidos no atomizador, após a secagem da solução da amostra, são relativamente instáveis e portanto são decompostos a seus óxidos metálicos antes que ocorra qualquer atomização significativa. As reações possíveis podem ser resumidas como segue:

a) Evaporação do óxido metálico antes da atomização

Alguns óxidos metálicos têm pressão de vapor alta em temperaturas superiores àquela em que se observa a atomização.

Assumindo que uma equação simples da lei dos gases seja válida, é possível mostrar que a pressão de vapor exercida, por exemplo, por 1 ng de óxido metálico ($PM = 100$) vaporizado completamente num volume de 0,1 mL, em uma temperatura T K, é de $6 \times 10^{-6} T$ mm Hg.

Se a pressão de vapor do óxido metálico é maior que esse valor, na temperatura mínima de atomização, é de se esperar uma perda significativa do óxido metálico, devido à evaporação molecular, antes da atomização. Esse problema poderá ser muito maior se houver haletos metálicos no atomizador.

b) Dissociação térmica do óxido metálico

O grau de dissociação, α , dos óxidos metálicos pode ser calculado a partir das equações III.1 e III.2:

$$- \Delta G = RT \ln K_p \quad (III.1)$$

$$\alpha = K_p / [K_p + \sqrt{P(O_2)}] \quad (III.2)$$

onde $P(O_2)$ é a pressão parcial do O_2 , ΔG é a energia livre e K_p é a constante de dissociação do óxido metálico MO , conforme mostra a equação III.3:



Nos atomizadores de carbono, existem dois fatores controladores adicionais que são os equilíbrios existentes entre o oxigênio e o carbono.



São esses equilíbrios que controlam efetivamente o valor de $P(O_2)$.

c) Redução do óxido metálico

O processo de redução pode ser descrito pela equação III.6:



A variação da energia livre da reação, ΔG° , pode ser obtida a partir da diferença entre a soma das energias livres de formação dos produtos e a dos reagentes.

Utilizando os vários valores de energia livre para produtos e reagentes, numa determinada faixa de temperatura, é possível calcular a temperatura na qual se torna possível a formação do metal livre no estado gasoso, isto é, quando ΔG° torna-se negativo.

d) Formação de carbetos

Da mesma maneira que as variações de energia livre podem ser calculadas para a redução do carbono pelos óxidos metálicos, é possível calcular as variações na energia livre que ocorrem na formação de carbetos estáveis:



Os cálculos demonstram frequentemente que o óxido metálico decompõe-se para formar carbetos estáveis em temperaturas abaixo das quais ocorre a redução pelo carbono. Essa temperatura é menor também, muitas vezes, que a temperatura de atomização.

III.9.2 *Considerações baseadas na cinética*

Existem dois modelos cinéticos básicos propostos na literatura:

a) Atomização sob temperatura crescente, proposto primeiramente por L'vov²⁷ e depois, por Torsi e Tessari⁵³ e por Johnson²¹.

b) Atomização sob condições isotérmicas, proposto por Fuller¹⁴.

Nenhum deles é inteiramente satisfatório embora cada um tenha suas vantagens. Discutem-se, a seguir, o modelo de L'vov²⁷ e o de Fuller¹⁴.

a) Atomização sob temperatura crescente

De acordo com L'vov²⁷, a taxa de variação da quantidade de átomos, N , no atomizador, pode ser expressa pela equação:

$$dN/dT = n_1(t) - n_2(t) \quad (\text{III.8})$$

onde $n_1(t)$ é a quantidade de átomos que entra no sistema e $n_2(t)$ é a quantidade de átomos que sai do sistema na unidade de tempo.

Para um aumento constante da temperatura de atomização e com $A = dT/dt$ tem-se:

$$n_1(t) = At \quad (\text{III.9})$$

e

$$\int_{n=0}^{t_1=\tau_1} n_1(t) dt = N_0 \quad (\text{III.10})$$

onde τ_1 é o tempo necessário para transferir o número total de átomos, N_0 , para o sistema. Portanto,

$$n_1(t) = (2N_0 t)/\tau_1^2 \quad (\text{III.11})$$

Supondo que os átomos sejam removidos do sistema por difusão de vapor, tem-se:

$$n_2(t) = N/\tau_2 \quad (\text{III.12})$$

onde τ_2 é o tempo médio de residência dos átomos no sistema.

Substituindo-se as equações III.11 e III.12 na equação III.8 tem-se:

$$dN/dT = 2N_0 t/\tau_1^2 - (N/\tau_2) \quad (\text{III.13})$$

Essa equação pode ser integrada para duas situações:

1) Para $t \leq \tau_1$

$$N = 2N_0 \tau_2^2 \left[(t/\tau_2) - 1 + \exp(-t/\tau_2) \right] / \tau_1^2 \quad (\text{III.14})$$

2) Para $t \geq \tau_1$

$$N = 2N_0 \tau_2^2 \left\{ \left[(\tau_1/\tau_2) - 1 + \exp(-t/\tau_2) \right] \exp(\tau_1 - t)/\tau_2 \right\} / \tau_1^2 \quad (\text{III.15})$$

As equações III.14 e III.15 juntas descrevem o número de átomos N , no sistema, num tempo t .

b) Atomização sob condições isotérmicas¹⁴

Partindo da equação III.8 e admitindo condições isotérmicas para o forno, tem-se:

$$n_1(t) = k_1 [N_0 - N_t] \quad (\text{III.16})$$

onde N_t é a quantidade atomizada até o tempo t e k_1 é a constante de velocidade para o processo de atomização.

N_1 pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$N_1 = N_0[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{III.17})$$

logo:

$$n_1(t) = k_1 N_0 \exp(-k_1 t) \quad (\text{III.18})$$

A taxa de perda de átomos no forno depende do processo de difusão e da velocidade do gás que passa pelo forno, logo:

$$n_2(t) = k_2 N \quad (\text{III.19})$$

onde k_2 é a constante de velocidade para a remoção de átomos do forno.

Por substituição das equações III.18 e III.19 na equação III.8, obtém-se:

$$dN/dt = k_1 N_0 \exp(-k_1 t) - k_2 N \quad (\text{III.20})$$

Integrando a equação III.20 obtém-se:

$$N = [k_1 / (k_2 - k_1)] N_0 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (\text{III.21})$$

que representa a concentração dos átomos em qualquer tempo.

CAPITULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 EQUIPAMENTO

Foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica modelo 5000 da Perkin Elmer acoplado a um forno de grafita modelo HGA-400 da Perkin Elmer.

IV.2 MATERIAIS

- Tubos de grafita não pirolítico Perkin Elmer.
- Lâmpadas de catodo oco Jarrel Ash, Juniper e Perkin Elmer.
- Micropipetas com ponteiros descartáveis Kacil 10, 20 e 25 μ L.
- Gás argônio White Martins.

IV.3 REAGENTES

- óxidos de terras raras e ítrio de pureza espectrográfica Johnson Matthey Co. e Alfa Products, empregados na preparação dos padrões.
- Acido clorídrico grau p.a. Merck S.A.
- Agua destilada.

IV.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente os óxidos das terras raras foram submetidos a um tratamento térmico em mufla a 800°C durante uma hora para eliminar a umidade e o gás carbônico.

Foi pesada uma massa conveniente de cada óxido de maneira que a concentração final do elemento fosse de aproximadamente 1 e 10 mg/mL (10 mg no caso da matriz). Essa massa foi dissolvida na menor quantidade de HCl concentrado possível. As soluções foram levadas a volume com HCl 1% (v/v).

As soluções estoque assim obtidas foram guardadas em frascos de polietileno e as demais soluções foram preparadas por diluições convenientes dessas soluções estoque, com HCl 0,2% (v/v), imediatamente antes da análise.

IV.5 PROCEDIMENTO

IV.5.1 *Otimização das etapas de temperatura no forno de grafita*

O forno HGA-400 permite programar até 8 etapas de temperatura, das quais utilizaram-se 4 para as seguintes operações: secagem, pirólise, atomização e limpeza do tubo.

Portanto, uma análise realizada com forno de

grafita requer um tempo maior que a análise por chama e requer uma seleção cuidadosa da temperatura de cada etapa para assegurar que cada passo seja levado a efeito efetivamente.

Para se obter a maior sensibilidade na determinação de qualquer elemento, necessita-se adotar procedimentos para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização.

Para a otimização da temperatura de atomização, fixa-se a temperatura de pirólise; no nosso caso, essa temperatura foi fixada em 1200°C por 30 segundos, e variou-se a temperatura de atomização. Uma vez estabelecida a temperatura ótima de atomização, fixou-se esta temperatura e variou-se a temperatura de pirólise.

Nas Figuras IV.1 e IV.2 encontram-se as curvas típicas de atomização e pirólise. Nas Tabelas IV.1 a IV.3 estão as condições operacionais e os parâmetros instrumentais considerados ótimos para a análise das terras raras por absorção atômica com forno de grafita.

IV.5.2 Determinação da massa característica

$$(M_0)^{11}$$

A massa característica (M_0) em absorção atômica com forno de grafita é definida como a massa do analito, em picogramas, necessária para produzir um sinal de absorbância de 0,0044 (1% absorção) e pode ser calculada de

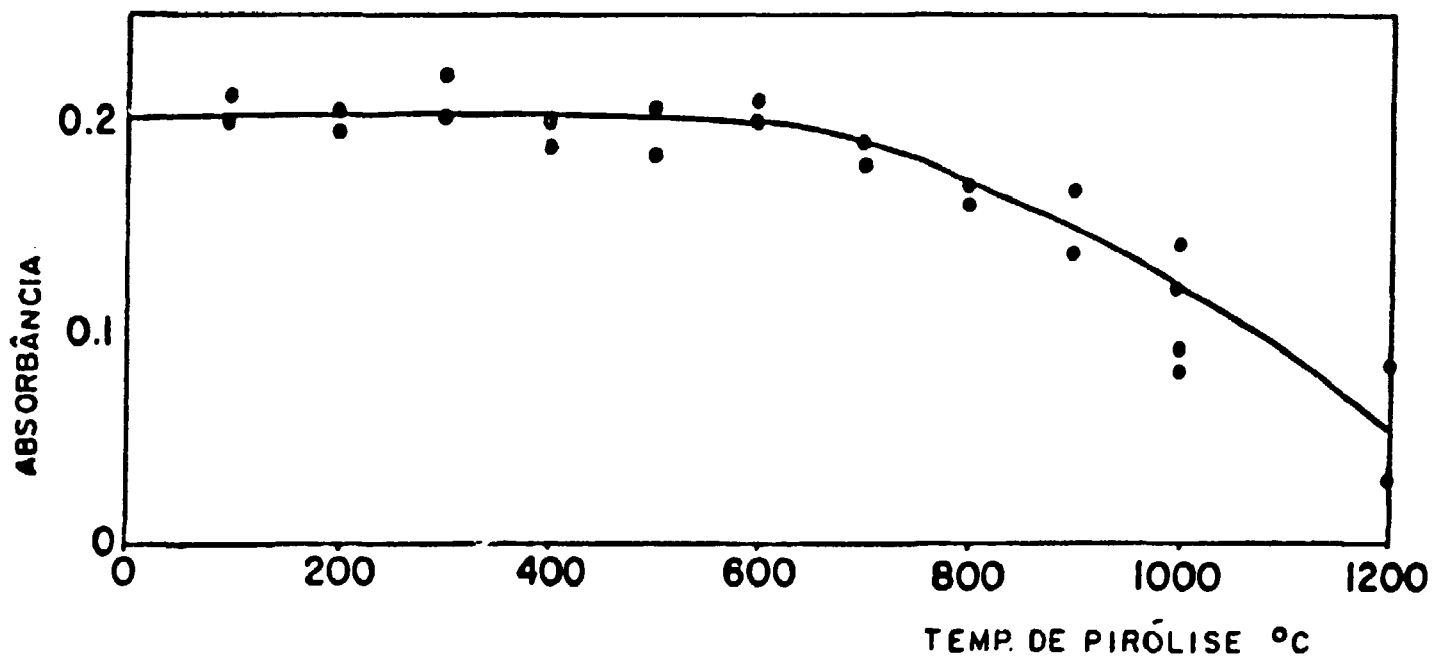


FIGURA IV.1 - Curva típica de otimização da temperatura de pirólise.

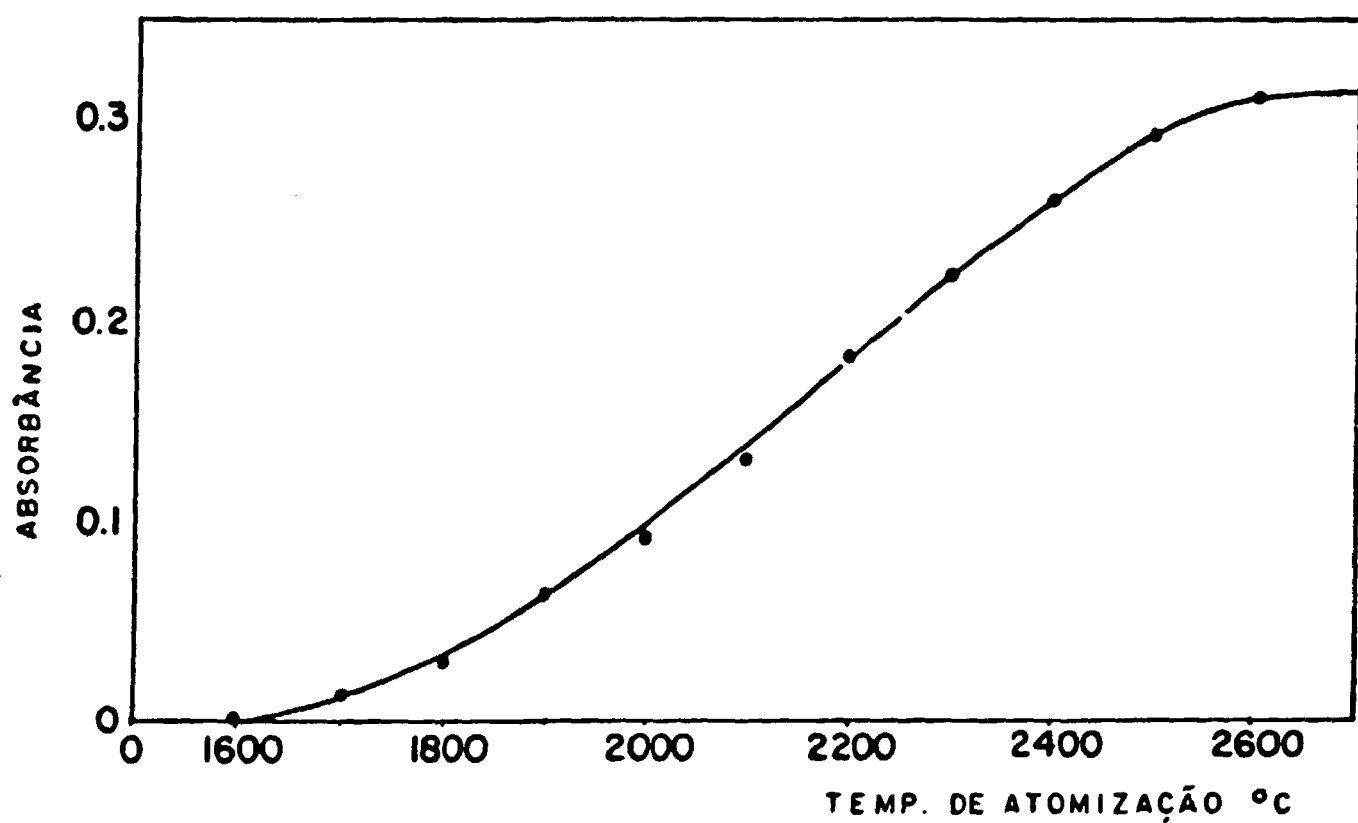


FIGURA IV.2 - Curva típica de otimização da temperatura de atomização.

TABELA IV.1

Condições operacionais do forno de grafita HGA-400.

Passo	Secagem	Pirólise	Atomização	Limpeza
Temperatura (°C)	120	variável*	2650	2700
Rampa aquecimento (seg.)	10	10	0	0
Tempo de isoterma (seg.)	20	30	5	3
Fluxo interno de gás (mL/min)	300	300	0	300

* variável de acordo com a Tabela IV.2.

TABELA IV.2

Temperaturas ótimas de pirólise e atomização dos elementos em estudo.

Elemento	Temp. pirólise (°C)	Temp. atomização (°C)
Nd	900	2650
Sm	1000	2650
Eu	1200	2650
Tb	1200	2650
Dy	1000	2650
Ho	1200	2650
Er	1200	2650
Y	1200	2650

TABELA IV.3

Parâmetros instrumentais usados na determinação das TR por absorção atômica com forno de grafita.

Elemento	λ (nm)	Fonte (lamp.cat.oco)	Corrente (mA)	Largura de fenda (nm)
Nd	492,5	Perkin Elmer	30	0,7
Sm	429,7	Jarrel Ash	20	0,7
Eu	459,4	Jarrel Ash	10	0,7
Tb	432,7	S&J Juniper	15	0,7
Dy	421,2	Perkin Elmer	30	0,7
	416,0*			
Ho	410,4	Jarrel Ash	15	0,7
Er	400,8	Jarrel Ash	15	0,7
Y	410,2	Jarrel Ash	12	0,7

*No caso da matriz de óxido de térbio, foi estudada a absorvância do Dy em 416,0 nm, devido à interferência da matriz sobre a linha de ressonância mais intensa do Dy, em 421,2 nm.

acordo com a equação abaixo¹¹:

$$M_o = \frac{V \times C \times 0,0044}{A} \quad (\text{IV.1})$$

onde

V = volume de amostra utilizado (μL)

C = concentração da amostra ($\mu\text{g/mL}$)

A = absorvância

IV.5.3 Verificação da linearidade entre a massa analisada e a absorvância

Estudou-se o comportamento das terras raras quanto à absorvância em função da massa, em três condições diferentes, a saber:

a) Elemento puro

Foram atomizadas, no forno, alíquotas de soluções de concentrações diferentes e anotadas as absorvâncias correspondentes. O intervalo de concentração variou de elemento para elemento por causa da diferença de sensibilidade. A alíquota atomizada foi sempre de 20 μL .

Foram estudados os seguintes elementos: Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er e Y.

b) Elemento na matriz (Mistura binária)

Prepararam-se soluções do elemento que constitui a matriz (óxidos de Sm, de Tb ou de Dy) e adicionaram-se quantidades crescentes do elemento de interesse. Procedeu-se como no caso anterior, sendo sempre de 10 μg a massa do elemento da matriz injetada no forno. Para simplificar a apresentação dos resultados, estas matrizes também foram denominadas "matriz simples".

c) Elemento na matriz complexa

Denomina-se matriz complexa à solução do elemento que constitui a matriz (óxido de samário, de térbio ou de disprósio) e que contém 0,2% (m/m) de cada elemento do grupo, elementos supostamente interferentes. A estas soluções adicionaram-se massas crescentes do elemento que se quer analisar. Adotou-se o acréscimo de 0,2% de cada elemento em relação ao samário, térbio ou disprósio da matriz, porque o propósito do trabalho é poder analisar óxidos em pureza de pelo menos 99%.

Nestes experimentos, a massa do elemento da matriz, injetada no forno, também foi sempre de 10 μg .

Foi utilizada a altura de pico para as medidas de absorvância e foram realizadas cinco (05) medidas para cada ponto.

IV.5.4 Curvas de calibração

Construíram-se curvas da massa (x_i) em função da absorbância (y_i) para todos os casos do item anterior. Calculou-se o fator de correlação linear, r , de acordo com a equação IV.2, para confirmar a linearidade dos n pontos experimentais que, visualmente, pertencem a uma reta. Para simplificar, foram suprimidos os índices i de x e y , nas equações.

$$r = \frac{n \sum yx - \sum x \cdot \sum xy}{\left[\left(n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2 \right) \cdot \left(n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2 \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{IV.2})$$

Aplicou-se o método dos mínimos quadrados para obter as equações das retas que relacionam a absorbância com a massa e que melhor se adaptam aos resultados experimentais. Os coeficientes linear (a) e angular (b) das retas foram calculados de acordo com as equações IV.3 e IV.4.

$$a = \frac{\sum x^2 \cdot \sum y - \sum x \cdot \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (\text{IV.4})$$

IV.5.5 Limites de determinação e detecção

Calcularam-se os limites de determinação (x'), a partir das equações das retas obtidas para as curvas de calibração e da equação deduzida por Nalimov³⁶:

$$x' = \frac{(y' - a)}{b} = \frac{5 S_o}{b} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y' - \bar{y})^2}{b^2 (\sum x^2 - nx^2)} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.5})$$

onde:

y' = absorbância obtida para o lantanídio no limite de determinação.

\bar{x} = valor médio das massas usadas.

\bar{y} = valor médio das absorbâncias.

S_o = desvio padrão da regressão.

n = número de pontos experimentais

m = número de medidas para cada ponto.

a = coeficiente linear da reta.

b = coeficiente angular da reta.

Os limites de determinação foram admitidos como sendo os valores correspondentes a 5 vezes o desvio padrão, ou seja, admitiu-se uma imprecisão de 20% para esses limites quando se usa a curva de calibração.

Para calcular os limites de detecção substituiu-se o fator 5 por 2 na equação IV.5, isto é, admitiu-se como positiva qualquer resposta correspondente a 2 vezes o des-

vio padrão, ou seja, aceita-se uma imprecisão de 50% nas análises.

Foram calculados os limites de determinação e detecção dos elementos puros, na presença da matriz (óxidos de samário, de térbio ou de disprósio) e na presença da matriz complexa.

IV.6 PRECISÃO DO MÉTODO

Para estabelecer a precisão do método proposto prepararam-se amostras contendo quantidades conhecidas de padrão da terra rara em estudo; fez-se a sua determinação utilizando o método da curva de calibração. Fizeram-se cinco medidas da absorbância para cada ponto e realizou-se a análise de sete amostras.

Calculou-se a média \bar{x} dos sete resultados e o desvio padrão s_x de acordo com as seguintes equações:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{IV.6})$$

$$s_x = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

onde:

x_i = são os resultados obtidos

n = é o número de resultados

A precisão foi dada em termos de desvio padrão relativo.

CAPITULO V

RESULTADOS

V.1 MASSA CARACTERÍSTICA (M_0)

Os valores da massa característica (M_0) obtidos para os elementos estudados e calculados de acordo com a equação IV.1 encontram-se na Tabela V.1. A título de comparação foram incluídos nessa Tabela os valores obtidos por Gupta¹⁷ quando usou tubos de grafita com cobertura pirolítica e tubos de grafita com cobertura de tântalo.

V.2 VERIFICAÇÃO DA LINEARIDADE ENTRE A MASSA ANALISADA E A ABSORBÂNCIA

V.2.1 Elementos puros

Os parâmetros das curvas de calibração obtidas de acordo com o item IV.5.4 para os elementos puros encontram-se na Tabela V.2. No caso do Dy foram obtidas duas curvas de calibração em comprimentos de onda diferentes (421,2 nm e 416,0 nm), porque, como foi mencionado na Tabela IV.3, o térbio interfere na linha de ressonância mais intensa do Dy, em 421,2 nm.

TABELA V.1

Valores da massa característica obtidos para os elementos estudados e valores publicados na literatura.

Elemento	Esse trabalho (grafita não pirolítica) ($g \times 10^{11}$)	Gupta ¹⁷ (grafita pirolítica) ($g \times 10^{11}$)	Gupta ¹⁷ (grafita com co bert. tântalo) ($g \times 10^{11}$)
Nd	670	150	20
Sm	29	80	7
Eu	2,9	3,4	0,4
Tb	340	410	3
Dy	6,7	14	2
Ho	18	28	3
Er	43	28	1
Y	180	130	28

TABELA V.2

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) dos elementos puros (Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Y).

Elemento	a ($\times 10^4$)	b ($\times 10^6$)	r
Nd	-22,4	1,1	0,999
Sm	- 1,4	9,1	0,999
Eu	44,0	283,4	0,998
Tb	-43,3	1,4	0,999
Dy(421,0 nm)	70,0	63,0	0,998
(416,0 nm)	-34,0	2,1	0,999
Ho	7,3	24,2	0,999
Er	71,7	9,7	0,999
Y	11,4	2,2	0,999

Só foram considerados, para o cálculo dos parâmetros, os pontos que, visualmente, pertencem ao trecho retilíneo das curvas.

V.2.2 Matriz e elemento (mistura binária)

Seguiu-se o procedimento indicado em IV.5.4. Os parâmetros das curvas de calibração obtidos para os elementos nas 3 matrizes estão nas Tabelas V.3, V.4 e V.5.

V.2.3 Matriz complexa e elemento

De acordo com o indicado em IV.5.4 obtiveram-se os parâmetros apresentados nas Tabelas V.6, V.7 e V.8.

V.3 LIMITES

Foram determinados os limites de determinação, detecção e limite superior de determinação.

V.3.1 Limites de determinação e detecção

Os limites de determinação e detecção, calculados de acordo com o item IV.5.5, encontram-se nas Tabelas V.9 a V.14.

TABELA V.3

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) de cada elemento (Nd, Eu, Tb, Dy, e Y) na presença da matriz de óxido de samário.

Massa de samário analisada: 10 μg

Elemento	a ($\times 10^4$)	b ($\times 10^6$)	r
Nd	-17,4	0,8	0,997
Eu	- 1,7	15,9	0,999
Tb	- 8,2	0,8	0,996
Dy	41,0	91,9	0,991
Y	- 4,1	10,7	0,999

TABELA V.4

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) de cada elemento (Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y) na presença da matriz de óxido de térbio.

Massa de térbio analisada: 10 μg

Elemento	a ($\times 10^4$)	b ($\times 10^6$)	r
Sm	356,4	10,4	0,999
Eu	50,0	195,0	0,999
Dy	37,7	4,1	0,999
Ho	31,5	44,0	0,999
Er	-2,5	4,1	0,999
Y	820,0	1,3	0,999

TABELA V.5

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) de cada elemento (Eu, Tb, Ho, Er e Y) na presença da matriz de óxido de disprosio.

Massa de disprosio analisada: 10 μg

Elemento	a ($\times 10^4$)	b ($\times 10^6$)	r
Eu	-1,1	229,9	0,999
Tb	27,5	3,3	0,997
Ho	62,5	4,2	0,996
Er	60,5	3,6	0,995
Y	61,2	17,1	0,998

TABELA V.6

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) de cada elemento (Nd, Eu, Tb, Dy e Y) na presença da matriz de óxido de samário complexa.

Massa de samário analisada: 10 μg

Elemento	a ($\times 10^3$)	b ($\times 10^6$)	r
Nd	9,2	1,1	0,997
Eu	-25,3	13,8	0,999
Tb	20,5	1,5	0,999
Dy	83,5	121,8	0,996
Y	-6,8	9,4	0,997

TABELA V.7

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) de cada elemento (Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y) na presença da matriz de óxido de térbio complexa.

Massa de térbio analisada: 10 μg

Elemento	a ($\times 10^3$)	b ($\times 10^6$)	r
Sm	19,1	11,1	0,999
Eu	-11,7	257,2	0,999
Dy	-1,9	4,3	0,999
Ho	7,0	46,3	0,999
Er	9,9	13,7	0,999
Y	90,9	1,0	0,998

TABELA V.8

Parâmetros obtidos para as curvas de calibração (absorbância em função da massa) de cada elemento (Eu, Tb, Ho, Er e Y) na presença da matriz de óxido de disprósio complexa.

Massa de disprósio analisada: 10 μg

Elemento	a ($\times 10^2$)	b ($\times 10^6$)	r
Eu	2,5	197,6	0,999
Tb	4,4	2,5	0,997
Ho	2,0	3,9	0,998
Er	2,1	3,5	0,999
Y	11,6	3,3	0,993

TABELA V.9

Limites de detecção calculados para os elementos Nd, Eu, Tb, Dy e Y, quando puros, na presença da matriz de óxido de samário e na presença da matriz complexa de óxido de samário.

Massa de samário analisada: 10 µg

Elemento	Limites de detecção [‡]		
	Elemento puro (g×10 ¹⁰)	Na matriz simples (g×10 ¹⁰)	Na matriz complexa (g×10 ¹⁰)
Nd	28	122	70
Eu	0,3	3,2	5,7
Tb	52	102	29
Dy	1,1	2,3	1,6
Y	12	7,7	19

[‡] Pela definição do limite de detecção (item IV.5.5) os números da tabela estão afetados por um erro de ± 50%.

TABELA V.10

Limites de detecção calculados para os elementos Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y, quando puros, na presença da matriz de óxido de térbio e na presença da matriz complexa de óxido de térbio.

Massa de térbio analisada: 10 µg

Elemento	Limites de detecção*		
	Elemento puro (g×10 ¹⁰)	Na matriz simples (g×10 ¹⁰)	Na matriz complexa (g×10 ¹⁰)
Sm	5,6	5,6	7,7
Eu	0,3	0,2	0,3
Dy	1,1	4,0	5,5
Ho	1,4	1,2	3,6
Er	3,8	5,8	4,8
Y	12	48	86

* Pela definição do limite de detecção (item IV.5.5) os números da tabela estão afetados por um erro de ± 50%.

TABELA V.11

Limites de detecção calculados para os elementos Eu, Tb, Ho, Er, e Y, quando puros, na presença da matriz de óxido de disprósio e na presença da matriz complexa de óxido de disprósio.

Massa de térbio analisada: 10 μg

Elemento	Limites de detecção*		
	Elemento puro ($\text{g} \times 10^{10}$)	Na matriz simples ($\text{g} \times 10^{10}$)	Na matriz complexa ($\text{g} \times 10^{10}$)
Eu	0,3	0,3	0,5
Tb	52	28	33
Ho	1,4	39	26
Er	3,8	55	8,6
Y	12	11	43

* Pela definição do limite de detecção (item IV.5.5) os números da tabela estão afetados por um erro de $\pm 50\%$.

TABELA V.12

Limites de determinação calculados para os elementos Nd, Eu, Tb, Dy e Y, quando puros, na presença da matriz de óxido de samário e na presença da matriz complexa de óxido de samário.

Massa de samário analisada: 10 μg

Elemento	Limites de determinação*		
	Elemento puro ($\text{g} \times 10^{10}$)	Na matriz simples ($\text{g} \times 10^{10}$)	Na matriz complexa ($\text{g} \times 10^{10}$)
Nd	60	274	163
Eu	0,7	7,7	13
Tb	129	235	71
Dy	2,6	4,8	3,4
Y	12	19	43

* Pela definição do limite de determinação (item IV.5.5) os números da tabela estão afetados por um erro de $\pm 20\%$.

TABELA V.13

Limites de determinação calculados para os elementos Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y, quando puros, na presença da matriz de óxido de térbio e na presença da matriz complexa de óxido de térbio.

Massa de térbio analisada: 10 μg

Limites de determinação [*]			
Elemento	Elemento puro ($\text{gx}10^{10}$)	Na matriz simples ($\text{gx}10^{10}$)	Na matriz complexa ($\text{gx}10^{10}$)
Sm	14	13	18
Eu	0,7	0,5	0,3
Dy	2,6	9,9	13
Ho	3,5	3,0	8,1
Er	9,5	14	11
Y	12	116	200

* Pela definição do limite de determinação (item IV.5.5) os números da tabela estão afetados por um erro de $\pm 20\%$.

TABELA V.14

Limites de determinação calculados para os elementos Eu, Tb, Ho, Er, e Y, quando puros, na presença da matriz de óxido de disprósio e na presença da matriz complexa de óxido de disprósio.

Massa de disprósio analisada: 10 µg

Limites de determinação			
Elemento	Elemento puro (g×10 ¹⁰)	Na matriz simples (g×10 ¹⁰)	Na matriz complexa (g×10 ¹⁰)
Eu	0,7	0,7	1,2
Tb	129	62	76
Ho	3,5	86	59
Er	9,5	119	21
Y	12	26	92

* Pela definição do limite de determinação (item IV.5.5) os números da tabela estão afetados por um erro de ± 20%.

V.3.2 Limite superior de determinação

O limite superior de determinação de cada elemento, isto é, o limite imposto pela linearidade dos pontos, foi determinado experimentalmente tanto para os elementos puros, como na presença da matriz simples e na presença da matriz complexa. Os resultados estão nas Tabelas V.15 a V.17.

V.4 PRECISÃO DO MÉTODO

A precisão do método em termos de desvio padrão relativo é apresentada nas Tabelas V.18 a V.20.

TABELA V.15

Limites máximos observados para a linearidade entre a massa e a absorvância dos elementos puros, na presença da matriz simples e da matriz complexa de óxido de samário.

Massa de samário analisada: 10 μg

Limites máximos de linearidade			
	Elemento puro ($\text{g} \times 10^9$)	Na matriz simples ($\text{g} \times 10^9$)	Na matriz complexa ($\text{g} \times 10^9$)
Nd	160	160	160
Eu	0,9	15	15
Tb	400	200	200
Dy	3,0	2,5	2,5
Y	55	50	45

TABELA V.16

Limites máximos observados para a linearidade entre a massa e a absorvância dos elementos puros, na presença da matriz simples e da matriz complexa de óxido de térbio.

Massa de térbio analisada: 10 μg

	Limites máximos de linearidade		
	Elemento puro ($\text{gx}10^9$)	Na matriz simples ($\text{gx}10^9$)	Na matriz complexa ($\text{gx}10^9$)
Sm	30	20	30
Eu	0,9	0,9	0,9
Dy	60	40	30
Ho	8,0	12	8,0
Er	45	60	15
Y	70	210	210

TABELA V.17

Limites máximos observados para a linearidade entre a massa e a absorvância dos elementos puros, na presença da matriz simples e da matriz complexa de óxido de disprósio.

Massa de disprósio analisada: 10 μg

Elemento	Limites máximos de linearidade		
	Elemento puro ($\text{g} \times 10^{\circ}$)	Na matriz simples ($\text{g} \times 10^{\circ}$)	Na matriz complexa ($\text{g} \times 10^{\circ}$)
Eu	0,9	1,5	2,7
Tb	40	40	40
Ho	8	50	50
Er	45	60	60
Y	50	30	40

TABELA V.18

Precisão do método proposto para a matriz de óxido de samário, baseada em sete análises paralelas, utilizando o método da curva de calibração.

Elemento	Massa adicionada ($g \times 10^3$)	Massa determinada ($g \times 10^3$)	Desvio padrão relativo (%)
Nd	6,0	$5,9 \pm 0,3$	5,1
Eu	0,3	$0,38 \pm 0,01$	2,6
Tb	10,0	$11,0 \pm 0,5$	4,5
Dy	0,2	$0,26 \pm 0,02$	7,7
Y	12,5	$12,2 \pm 0,6$	4,9

TABELA V.19

Precisão do método proposto para a matriz de óxido de térbio, baseada em sete análises paralelas, utilizando o método da curva de calibração.

Elemento	Massa adicionada (g $\times 10^3$)	Massa determinada (g $\times 10^3$)	Desvio padrão relativo (%)
Sm	2,0	2,1 \pm 0,2	9,5
Eu	0,1	0,101 \pm 0,005	5,0
Dy	1,0	1,1 \pm 0,2	18,0
Ho	0,3	0,23 \pm 0,02	8,7
Er	0,5	0,48 \pm 0,01	8,3
Y	10,0	11 \pm 1	9,1

TABELA V.20

Precisão do método proposto para a matriz de óxido de disprósio baseada em sete análises paralelas, utilizando o método da curva de calibração.

Elemento	Massa adicionada (gx10 ³)	Massa determinada (gx10 ³)	Desvio padrão relativo (%)
Eu	0,2	0,15±0,03	1,9
Tb	2,0	1,61±0,08	5,0
Ho	2,0	2,09±0,07	3,3
Er	2,0	2,0±0,2	10,0
Y	4,0	4,12±0,03	0,7

CAPITULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Adotou-se como norma nesse trabalho, o uso da massa de 10 μg de matriz nas análises, para evitar um número excessivo de ciclos de limpeza do forno que seriam necessários se fossem usadas massas maiores. Essa medida foi adotada para aumentar a duração dos tubos de grafita. Por esse motivo, todos os resultados, quanto ao limite de detecção e determinação nas matrizes estudadas, poderão ser melhorados com a injeção de massas maiores do elemento da matriz, no forno.

A temperatura de atomização usada para todas as terras raras estudadas foi determinada como sendo 2650°C (Tabela IV.2). A necessidade de uma temperatura tão alta se explica pelo fato, já bem conhecido, das terras raras serem muito refratárias.

A largura de fenda (0,7 nm) usada nas análises é uma das maiores permitidas pelo equipamento. Foi preciso adotar essa medida para se obter uma energia razoável para as medidas de absorbância, visto que as lâmpadas usadas são bastante antigas.

VI.1 MASSA CARACTERÍSTICA (M_0)

Na Tabela V.1 comparam-se os valores da massa característica obtidos para os elementos estudados neste trabalho com os conseguidos por Gupta¹⁷, que utilizou tubos de grafita com cobertura pirolítica e de folha de tântalo. Pode-se notar pela Tabela, que o tubo de grafita com cobertura de folha de tântalo alcança uma sensibilidade bem maior que os tubos com e sem cobertura pirolítica. Nota-se, também, que não há grandes diferenças na sensibilidade quando se comparam os tubos de grafita com e sem cobertura pirolítica.

Conclui-se, portanto, que a utilização de tubos de grafita com cobertura de folha de tântalo é realmente importante quando se quer otimizar a sensibilidade das análises.

VI.2 LINEARIDADE ENTRE MASSA E ABSORBÂNCIA

Com os resultados experimentais traçaram-se as curvas de absorvância em função da massa, apresentadas nas Figuras VI.1 a VI.16. Para visualizar a influência da matriz simples e da matriz complexa no comportamento de cada elemento, as tres curvas foram colocadas na mesma figura. Como essa influência varia com o elemento e com a matriz, discutem-se os casos isoladamente.

VI.2.1 Matriz de óxido de samário

As impurezas mais prováveis do óxido de samário são: praseodímio, neodímio, európio, gadolínio, térbio, ítrio e disprósio. Não foi possível estudar o comportamento do praseodímio e do gadolínio por não haver disponibilidade das respectivas lâmpadas. O estudo dos outros cinco elementos é suficiente para mostrar que a presença da matriz provoca um efeito imprevisível na resposta da absorbância em função da massa do elemento.

a) Neodímio

Observa-se na Figura VI.1 que o comportamento da absorbância do elemento puro é linear para massas de até $1,6 \times 10^{-7}$ g de Nd. Essa linearidade se verifica também no caso da matriz simples e da matriz complexa. Deve-se observar, porém, que as curvas de calibração do neodímio, nas duas matrizes não passam pela origem. Não se pode, portanto, admitir a sua linearidade aquém do primeiro ponto experimental. Como consequência, os limites de detecção e de determinação (Tabelas V.9 e V.12) não podem ser admitidos como sendo menores do que $1,5 \times 10^{-8}$ g de Nd.

Nota-se também, que a presença de samário (matriz simples) provoca o efeito de diminuir a absorbância do neodímio e que os outros elementos presentes na matriz complexa provocam um efeito oposto.

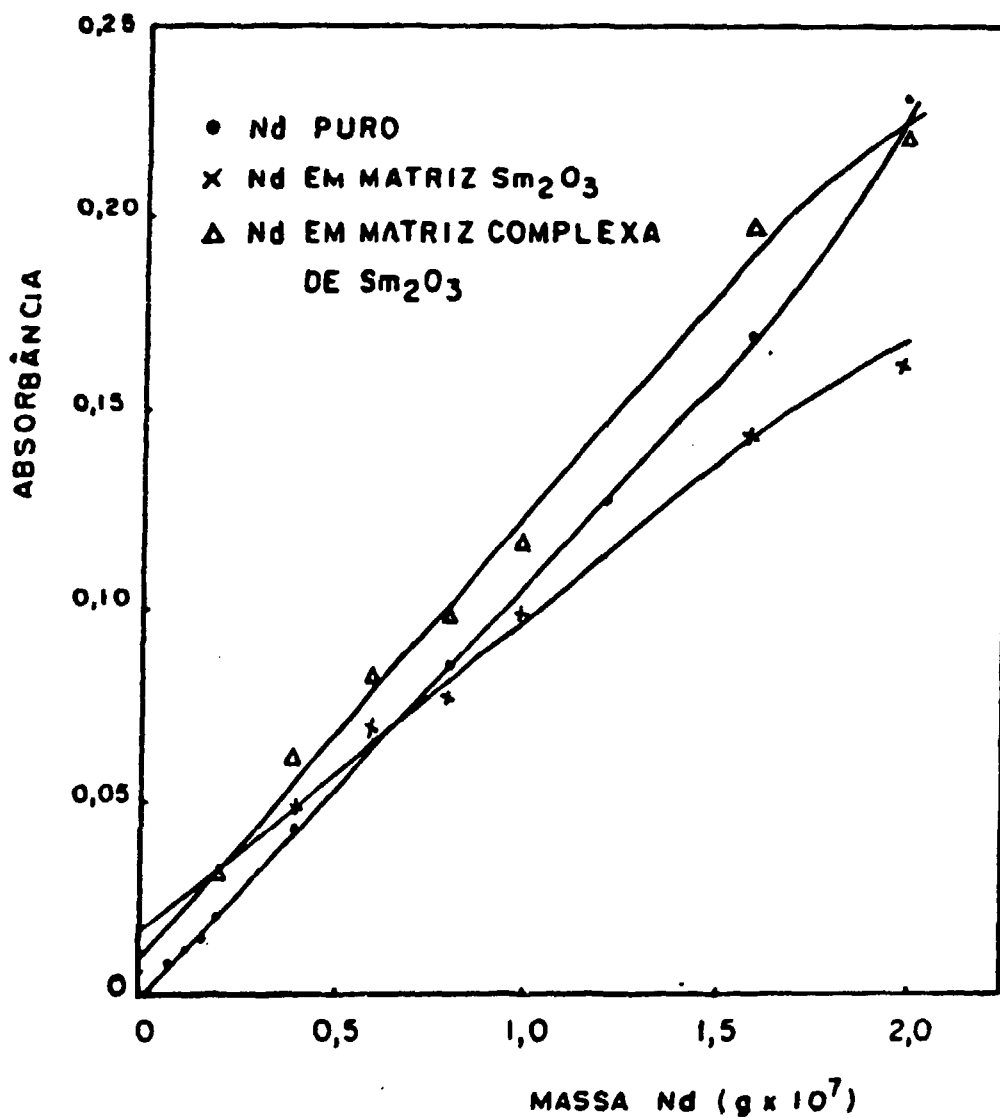


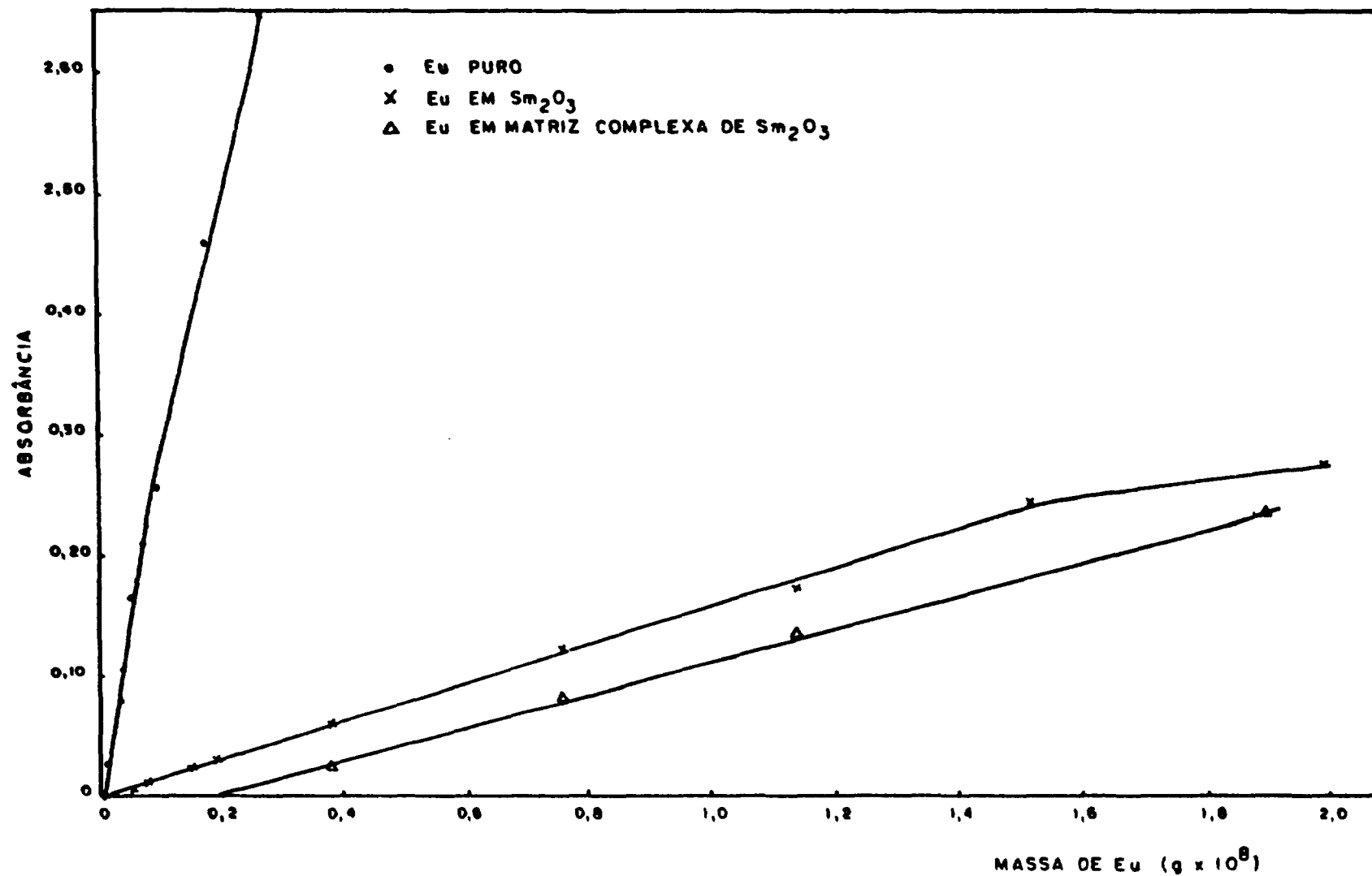
FIGURA VI.1 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para NEODÍMIO puro, na matriz de óxido de samário e na matriz complexa de óxido de samário.

b) Európio

Na Figura VI.2, pode-se observar que, para o elemento puro, a linearidade entre absorvância e massa ocorre até 9×10^{-10} g de Eu, e que a sensibilidade da técnica é muito elevada para esse elemento. A presença da matriz de samário diminui consideravelmente a absorvância e a linearidade se mantém até $1,5 \times 10^{-8}$ g de Eu. No caso da matriz complexa, a sensibilidade torna-se menor ainda, mas a linearidade se mantém até o último ponto obtido experimentalmente ($1,9 \times 10^{-8}$ g de Eu). A linearidade da absorvância em função da massa de európio na matriz complexa, só pode ser considerada a partir de $0,38 \times 10^{-8}$ g primeiro ponto experimental, porque a curva não passa pela origem.

c) Térbio

Para o elemento puro, a absorvância varia linearmente com a massa até o último ponto experimental que corresponde a 4×10^{-7} g de Tb, (Figura VI.3). O efeito da matriz de óxido de samário é diminuir a absorvância e interferir na linearidade dos pontos experimentais. A matriz complexa apresenta a mesma influência na linearidade dos pontos (até $2,0 \times 10^{-7}$ g de Tb), mas a absorvância do térbio nessa matriz é praticamente igual à do elemento puro. Observa-se também, que as curvas correspondentes ao térbio na matriz simples e na matriz complexa não passam pela origem, indicando uma falta de linearidade entre a absorvância e massas de térbio muito pequenas. Esse limite na linearidade foi admitido como sendo o correspondente a $0,2 \times 10^{-7}$ g de Tb que é o primeiro ponto obtido exper-



CURA VI.2 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para EURÓPIO puro, na matriz de óxido de samário e na matriz complexa de óxido de samário.

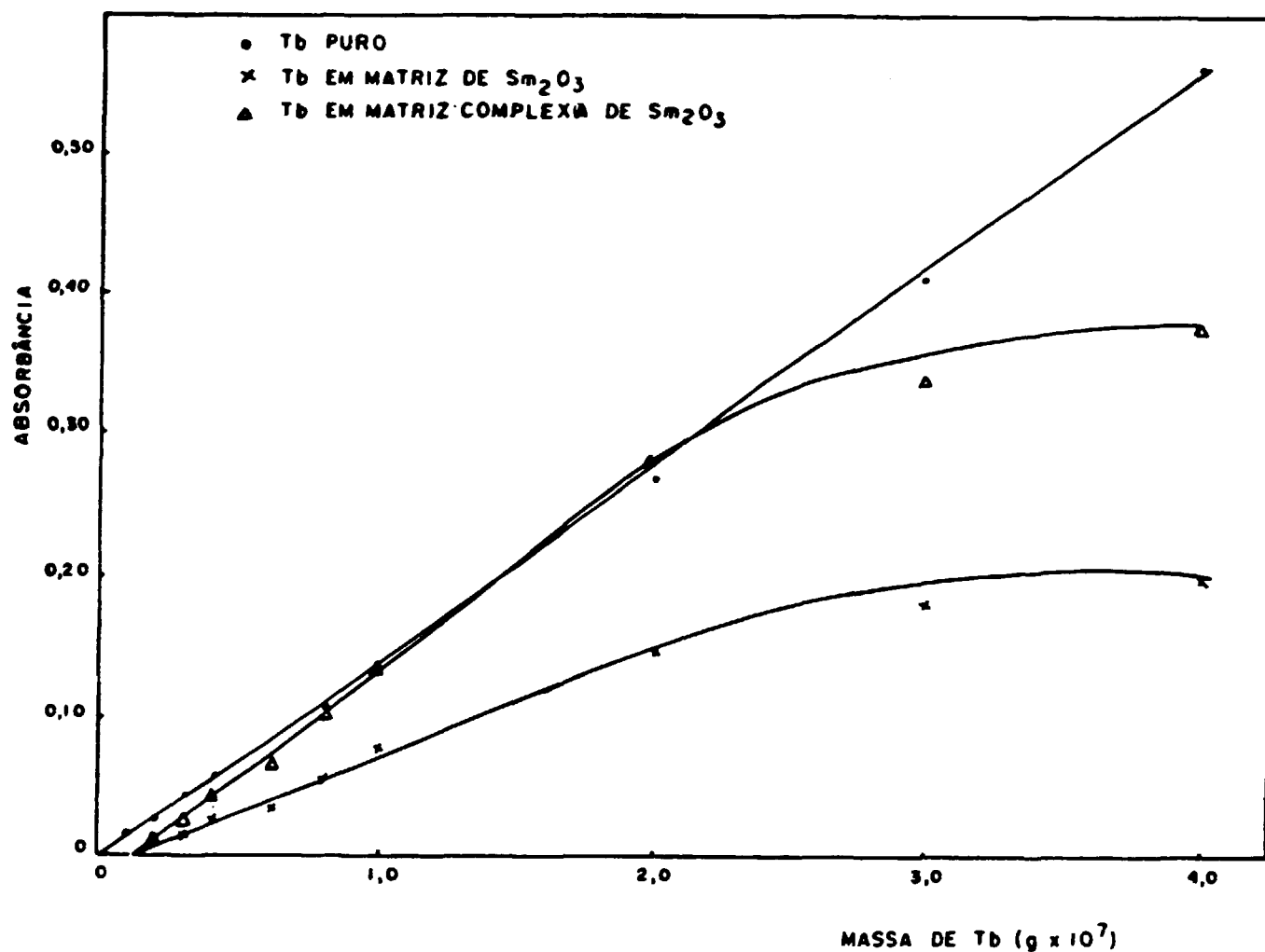


FIGURA VI.3 - Valores da absorvância em função da massa obtidos para TÉRBIO puro, na matriz de óxido de samário e na matriz complexa de óxido de samário.

rimentalmente.

d) Disprósio

A sensibilidade dessa técnica é extremamente alta para a determinação do disprósio. A linearidade entre massa e absorvância se observa até $2,0 \times 10^{-9}$ g do elemento puro (Figura VI.4). Esse mesmo valor também é válido para as curvas de calibração do disprósio nas duas matrizes. O efeito da matriz simples é aumentar a absorvância do disprósio e o aumento é mais acentuado na presença da matriz complexa. Não se pode afirmar que haja linearidade para massas menores do que $0,5 \times 10^{-9}$ g de Dy porque as três retas não passam pela origem. Essa massa deve ser então considerada como limite de detecção e determinação.

e) Ítrio

A linearidade da absorvância em função da massa de ítrio se verifica até $5,0 \times 10^{-9}$ g de Y, tanto no caso do elemento puro como na matriz simples (Figura VI.5). Na presença da matriz complexa, a curva é linear até $4,5 \times 10^{-9}$ g de Y. No caso das matrizes não se pode afirmar que a curva é linear para massas inferiores a $0,7 \times 10^{-9}$ g de Y, primeiro ponto experimental. Por esse motivo, os valores calculados para os limites de detecção e determinação, (Tabelas V.9 e V.12), devem ser revistos.

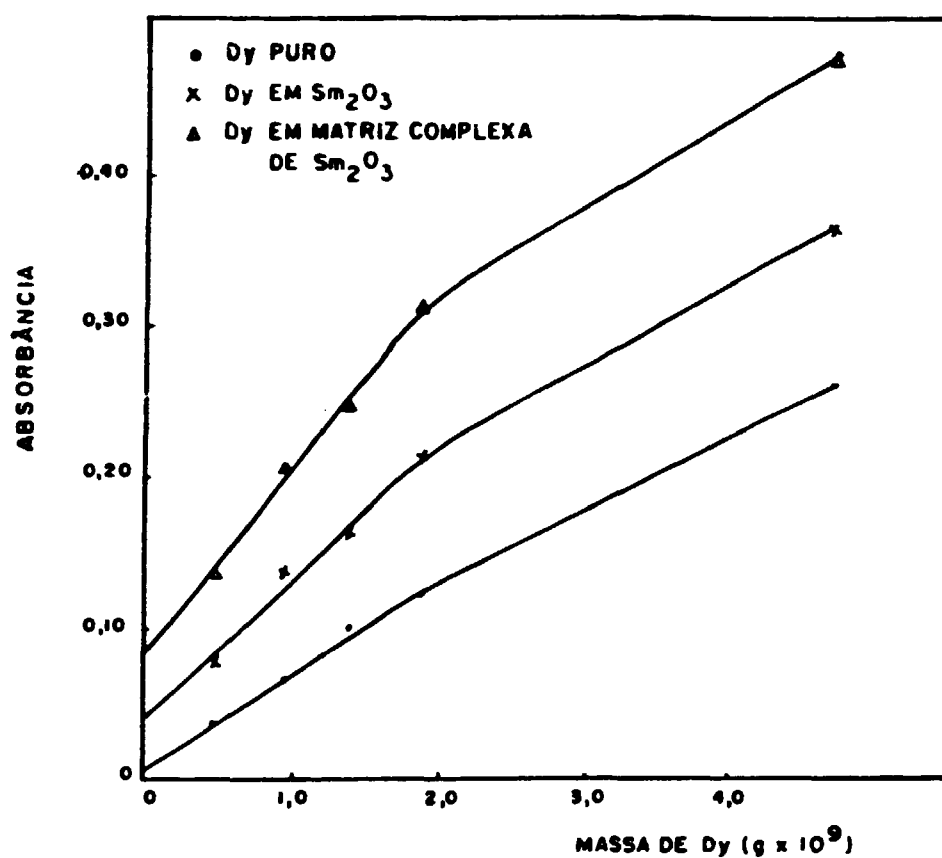


FIGURA VI.4 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para DISPRÓCIO puro, na matriz de óxido de samário e na matriz complexa de óxido de samário.

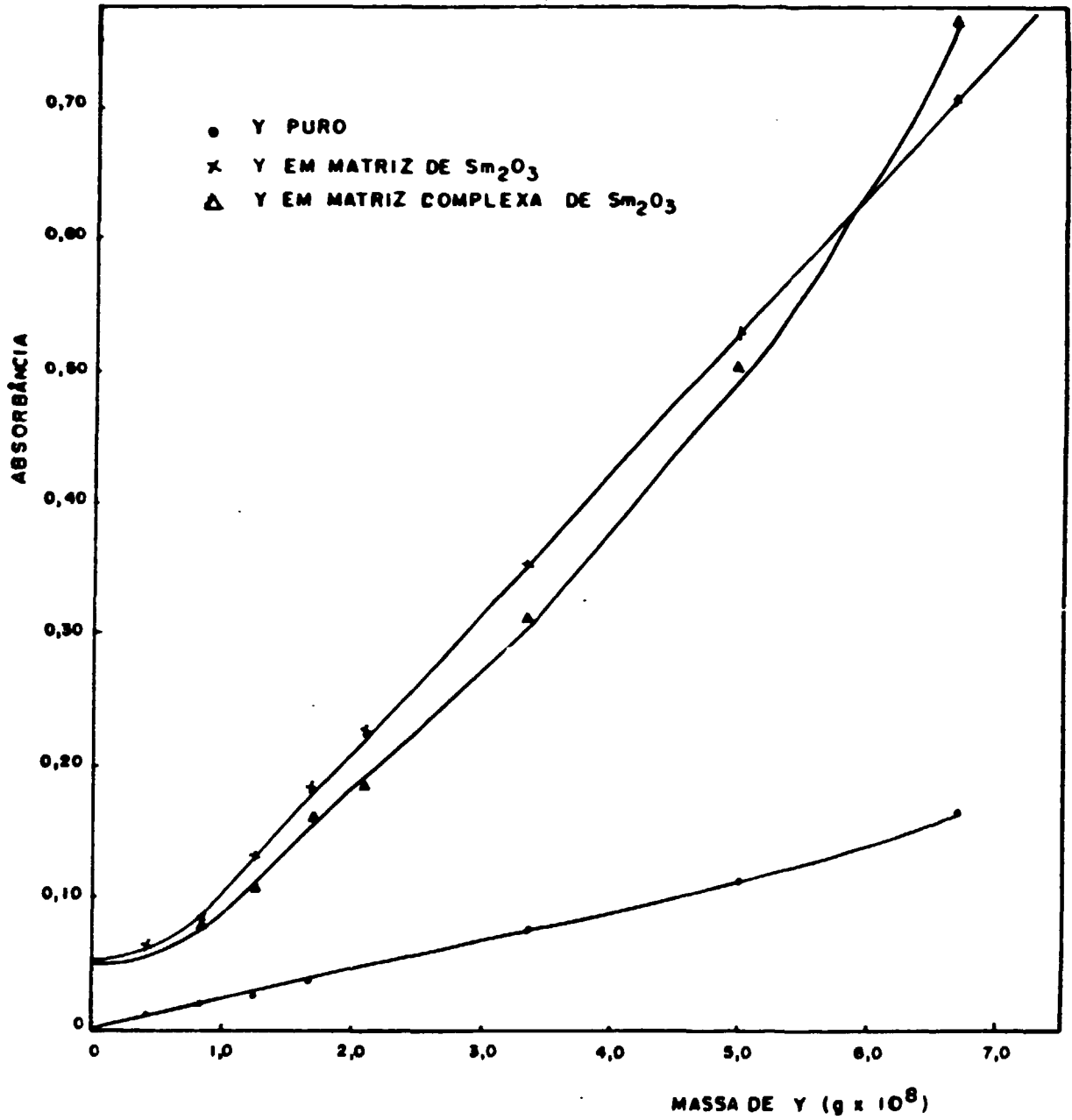


FIGURA VI.5 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para ÍTRIO puro, na matriz de óxido de samário e na matriz complexa de óxido de samário.

VI.2.2 Matriz de óxido de térbio

Estudou-se a determinação de samário, európio, disprósio, holmio, érbio e itrio por serem elementos de número atômico próximos ao do térbio e, portanto, impurezas geralmente presentes nessa matriz. O gadolínio também é uma impureza provável, mas não foi estudado pela razão já exposta.

Pode-se observar, nas Figuras VI.6 a VI.11 que a matriz de térbio, simples e complexa, interfere muito na absorbância dos elementos estudados.

a) Samário

Verifica-se, na Figura VI.6 que a linearidade da absorbância em função da massa vai até $3,0 \times 10^{-8}$ g de Sm, tanto no caso do samário puro como no da matriz complexa. A parte linear para o samário na matriz de óxido de térbio simples vai só até $2,0 \times 10^{-8}$ g de Sm. A parte linear das três curvas é quase coincidente, mas as curvas de calibração do Sm nas duas matrizes não passam pela origem. Não podem ser aceitos, portanto, valores menores do que $0,4 \times 10^{-8}$ g de Sm, nas análises.

b) Európio

A parte linear das três curvas, conforme pode ser visto na Figura VI.7, vai até $0,9 \times 10^{-8}$ g de Eu. Verifica-se também, que as duas matrizes tem o efeito de diminuir a absorbância do európio. A curva de calibração do európio na ma-

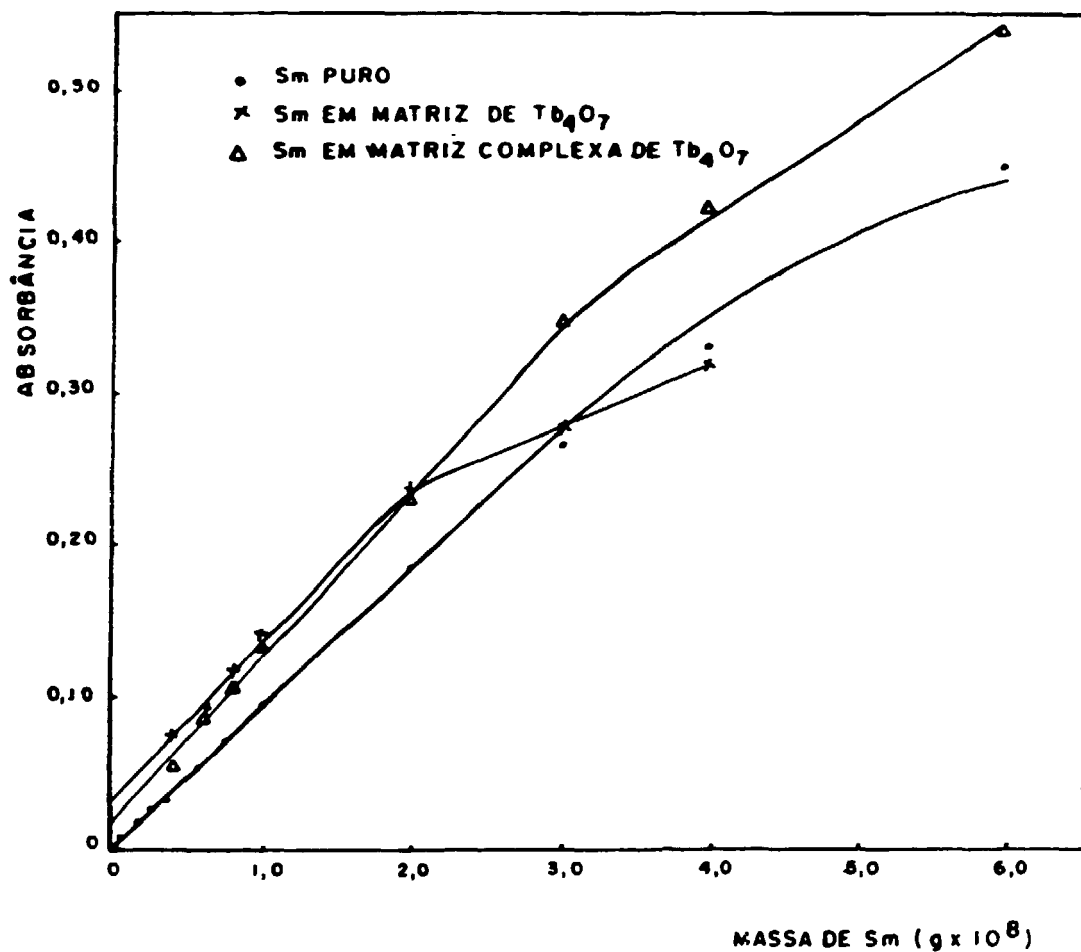


FIGURA VI.6 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para SAMÁRIO puro, na matriz de óxido de térbio e na matriz complexa de óxido de térbio.

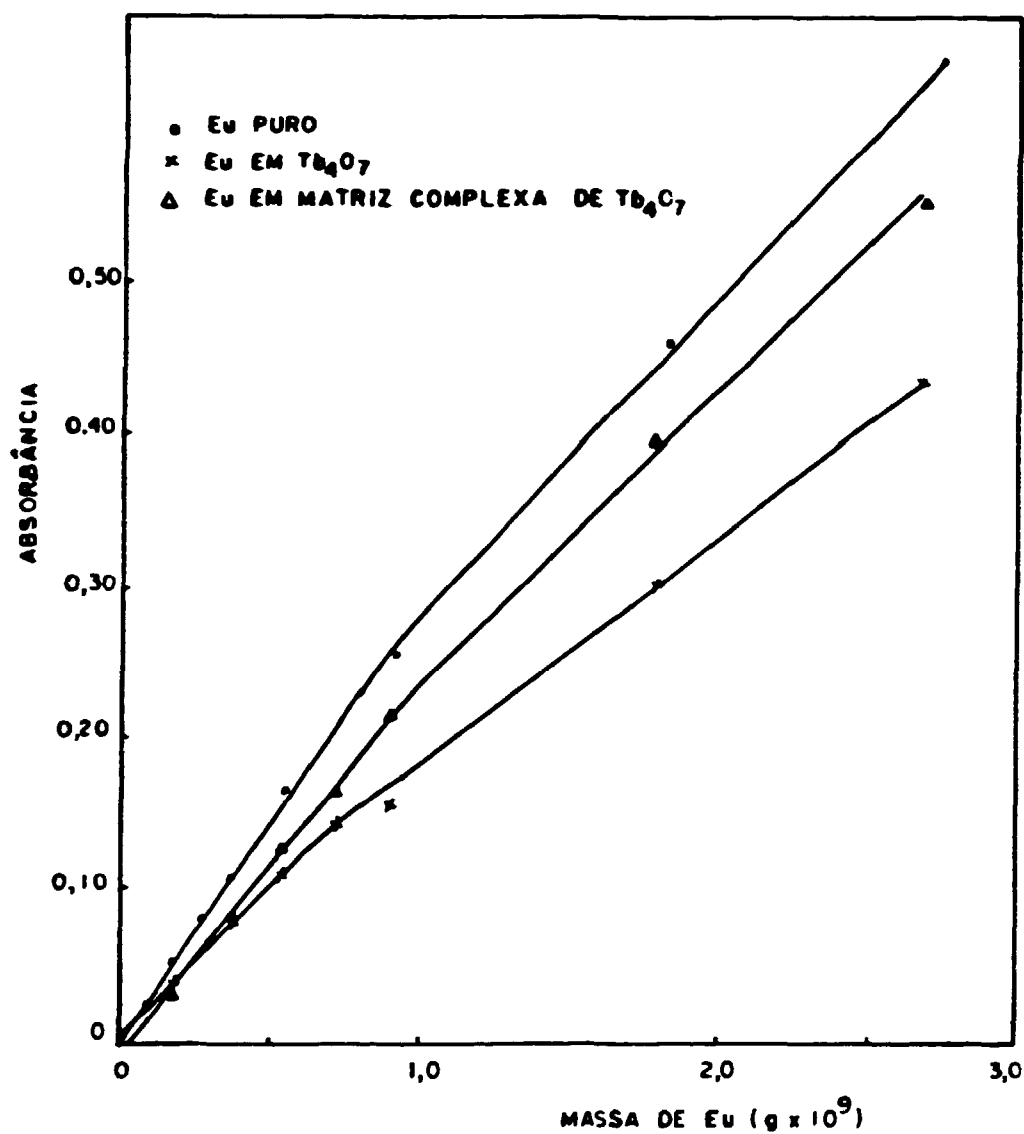


FIGURA VI.7 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para EURÓPIO puro, na matriz de óxido de térbio e na matriz complexa de óxido de térbio.

triz complexa não passa pela origem o que torna impossível, com os pontos experimentais obtidos, determinar massas menores do que $0,2 \times 10^{-9}$ g de Eu.

c) Disprósio

Como pode ser visto na Figura VI.8, as três curvas de calibração não passam pela origem, limitando assim a possibilidade de determinação a $0,2 \times 10^{-8}$ g de Dy.

A linearidade para a absorvância do disprósio, quando puro, se observa até $6,0 \times 10^{-8}$ g de Dy. Para as curvas de calibração do Dy nas matrizes simples e complexa, a parte linear é um pouco menor, isto é, $4,0 \times 10^{-8}$ g de Dy e $3,0 \times 10^{-8}$ g de Dy, respectivamente. A absorvância do disprósio nas duas matrizes é maior do que para o disprósio puro.

d) Holmio

O comportamento da absorvância em função da massa é linear até $8,0 \times 10^{-9}$ g de Ho, para o elemento puro (Figura VI.9). Para o holmio na matriz simples, a linearidade se observa até o último ponto experimental, 12×10^{-9} g de Ho, enquanto que, para a matriz complexa, a parte linear é a mesma observada para o elemento puro.

As curvas de calibração do holmio nas duas matrizes são quase coincidentes até $8,0 \times 10^{-9}$ g de Ho e não passam pela origem. O limite de determinação deve ser considerado como sendo o valor da massa correspondente à do primeiro

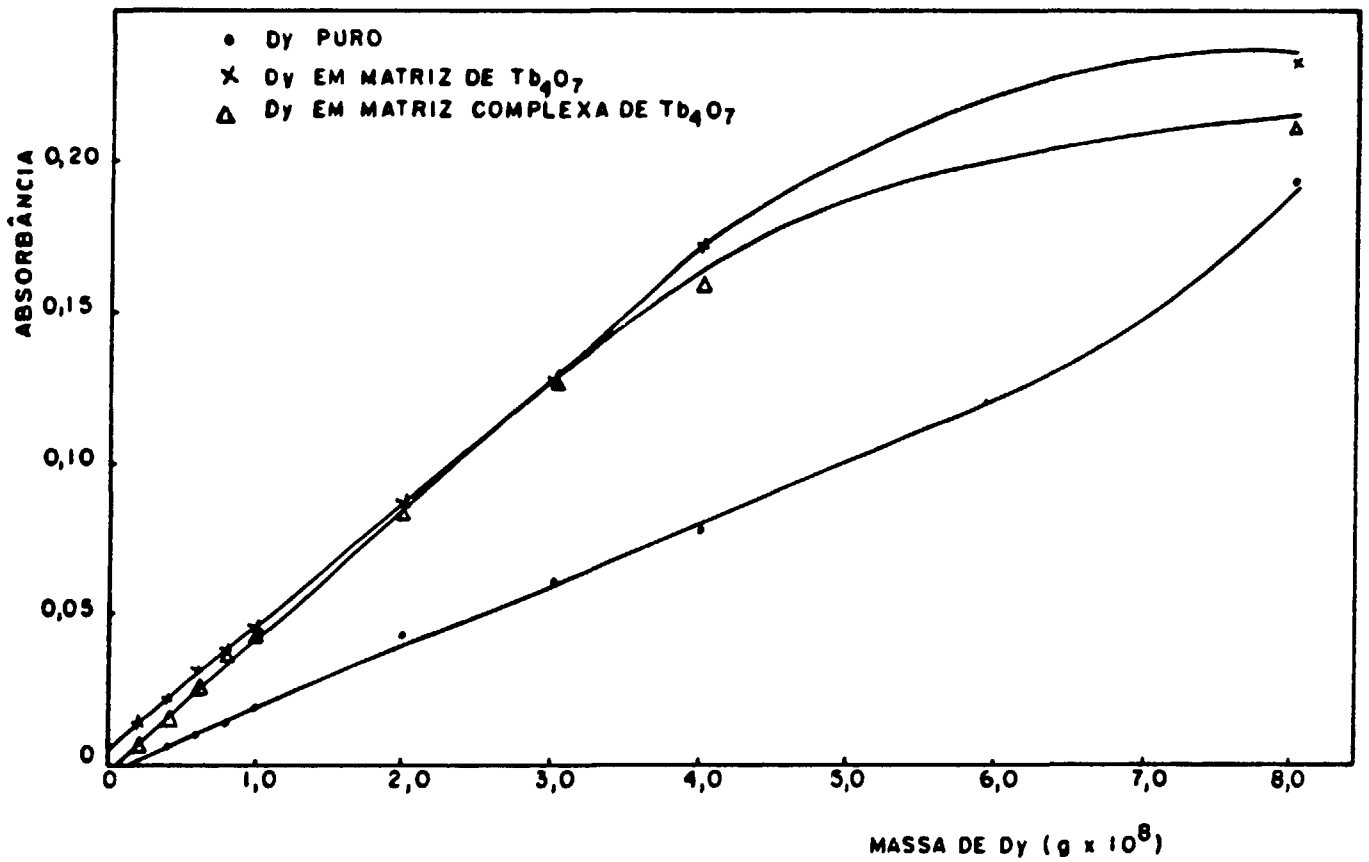


FIGURA VI.8 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para DISPRÓCIO puro, na matriz de óxido de térbio e na matriz complexa de óxido de térbio.

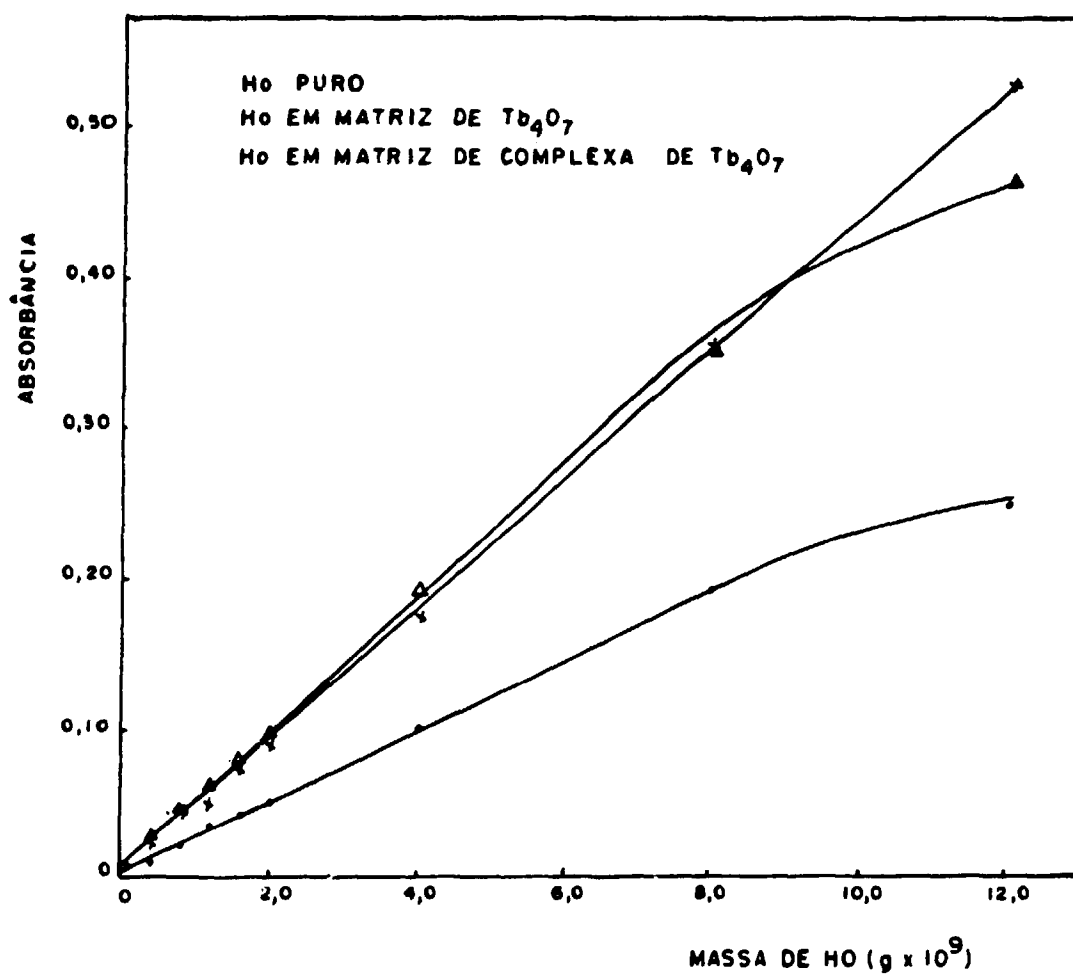


FIGURA VI.9 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para HOLMIO puro, na matriz de óxido de térbio e na matriz complexa de óxido de térbio.

ponto experimental, isto é, $0,4 \times 10^{-9}$ g de Ho. O efeito provocado pela presença das matrizes tanto simples como complexa, é aumentar a absorbância do holmio.

e) Érbio

A curva de calibração do érbio puro (Figura VI.10) é linear até $4,5 \times 10^{-8}$ g de Er. A linearidade se observa até o último ponto experimental, $6,0 \times 10^{-8}$ g de Er, na matriz simples e até $1,5 \times 10^{-8}$ g de Er na matriz complexa. A absorbância é diminuída até quase a metade, na presença da matriz simples. Verifica-se que a presença dos outros elementos na matriz complexa aumenta consideravelmente a absorbância do érbio. Como as três curvas passam pela origem, os limites de detecção e determinação apresentados nas Tabelas V.10 e V.13 são válidos experimentalmente.

f) Ítrio

De acordo com a Figura VI.11, a linearidade da absorbância em função da massa do elemento puro se observa até $0,5 \times 10^{-9}$ g de Y, enquanto que para o ítrio, nas duas matrizes, a linearidade se mantém até o último ponto experimental que corresponde a $2,1 \times 10^{-7}$ g de Y.

Os limites de detecção e determinação de ítrio nas matrizes devem ser considerados como sendo $0,4 \times 10^{-7}$ g de Y, visto que as respectivas curvas de calibração não passam pela origem. O efeito das matrizes é diminuir a absorbância do ítrio.

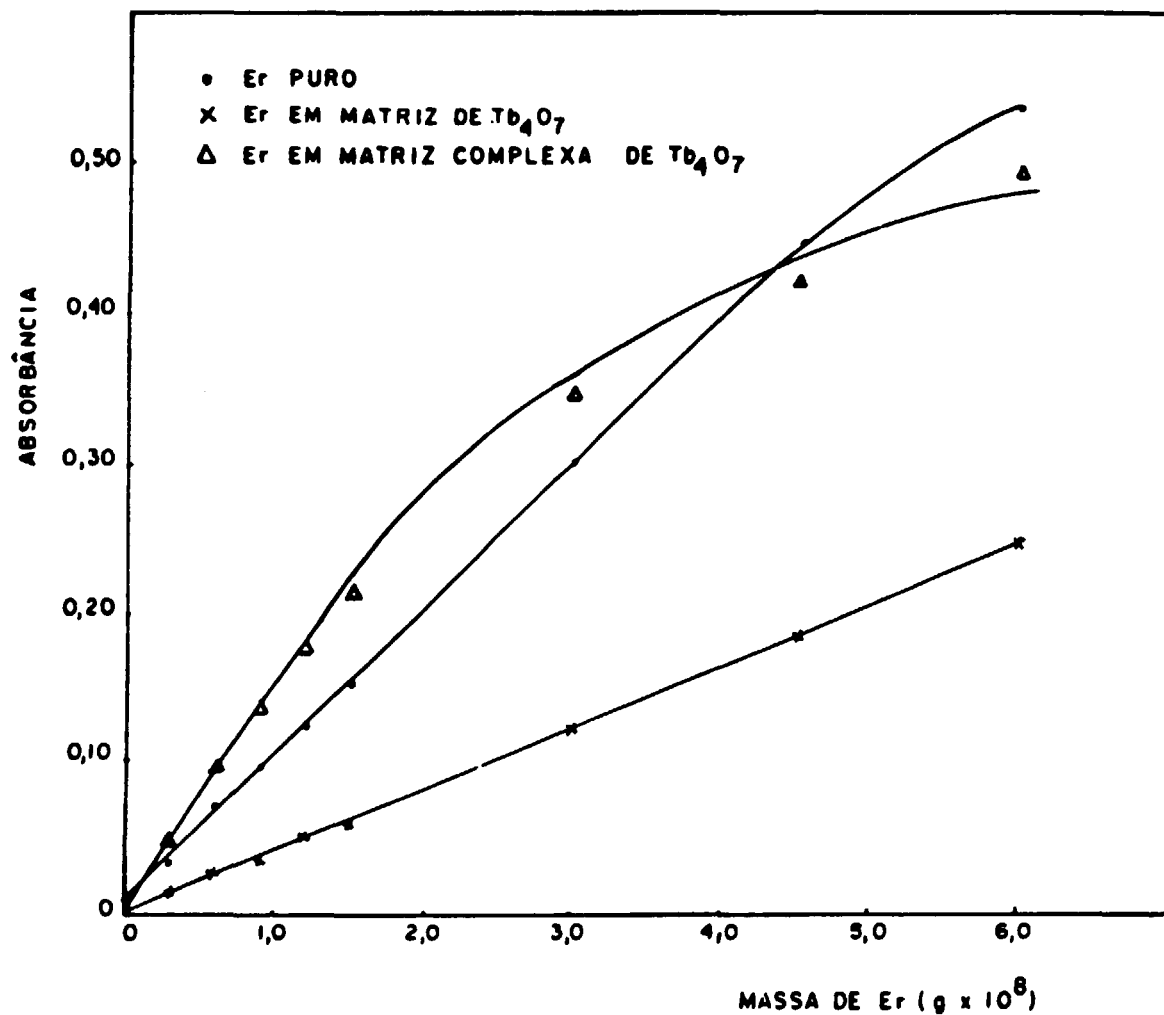


FIGURA VI.18 - Valores da absorvância em função da massa obtidos para ÉRBIO puro, na matriz de óxido de térbio e na matriz complexa de óxido de térbio.

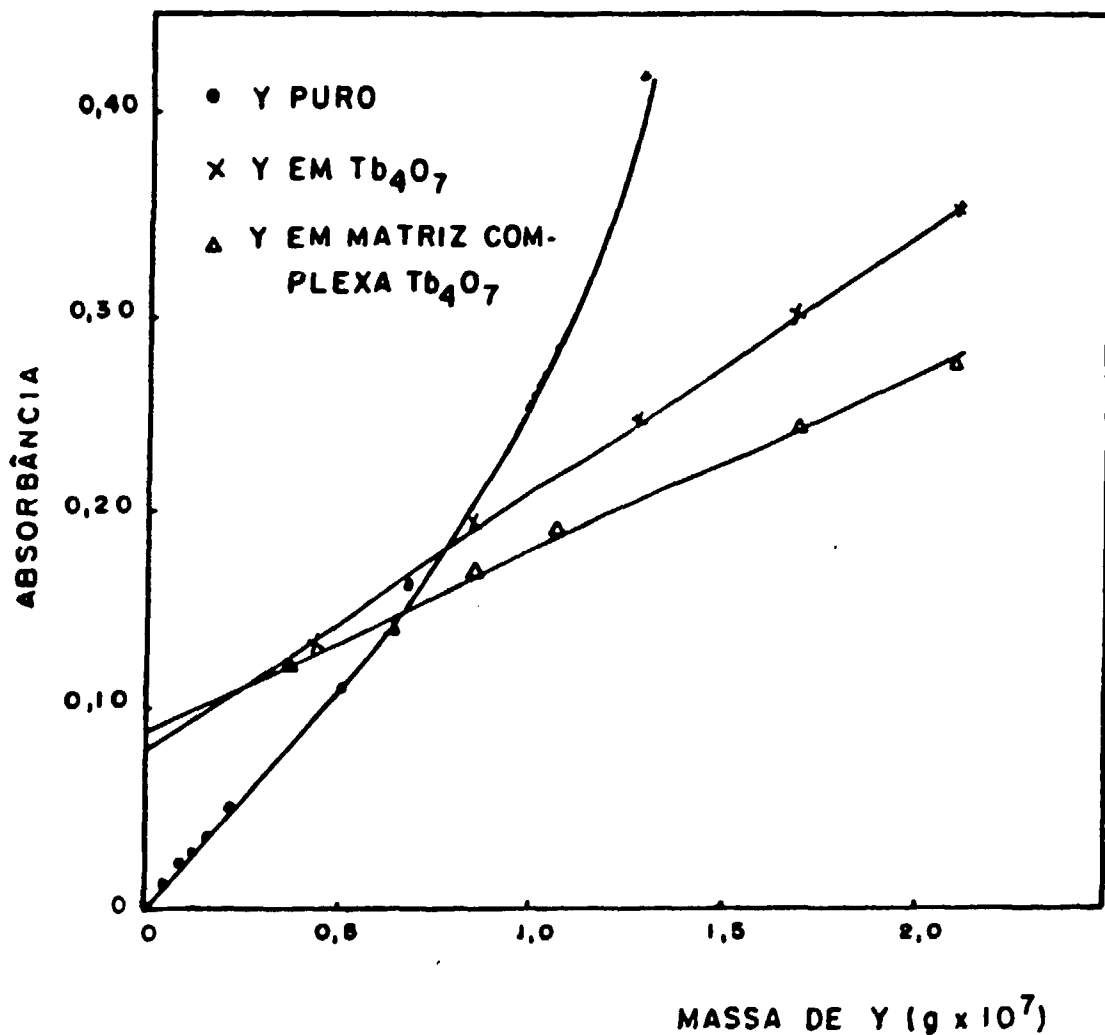


FIGURA VI.11 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para ÍTRIO puro, na matriz de óxido de térbio e na matriz complexa de óxido de térbio.

VI.2.3 Matriz de óxido de disprósio

Os elementos európio, térbio, holmio, érbio e itrio são impurezas esperadas nessa matriz por causa da proximidade na tabela periódica. Outro elemento cuja presença é muito provável é o gadolínio, que não pôde ser determinado.

a) Európio

A linearidade da absorbância em função da massa, como já foi visto, se conserva até $0,9 \times 10^{-9}$ g de Eu. No caso da matriz simples, essa linearidade se verifica até aproximadamente $1,5 \times 10^{-9}$ g de Eu e, no caso da matriz complexa, a curva é linear até o último ponto experimental, $2,7 \times 10^{-9}$ g de Eu (Figura VI.12).

Como na maioria dos casos examinados, as curvas de calibração do európio nas matrizes não passam pela origem e deve-se tomar como limite de detecção e determinação a massa de $0,2 \times 10^{-9}$ g de Eu. Observa-se também, que a absorbância do európio é diminuída pela presença das matrizes.

b) Térbio

A curva de calibração do elemento puro é linear até $4,0 \times 10^{-9}$ g de Tb (Figura VI.13). Esse mesmo valor também é válido para as curvas de calibração do térbio nas duas matrizes. Como essas duas curvas não passam pela origem, os limites de detecção e determinação para o térbio nas matrizes são de $1,0 \times 10^{-9}$ g de Tb. Observa-se uma grande influência das

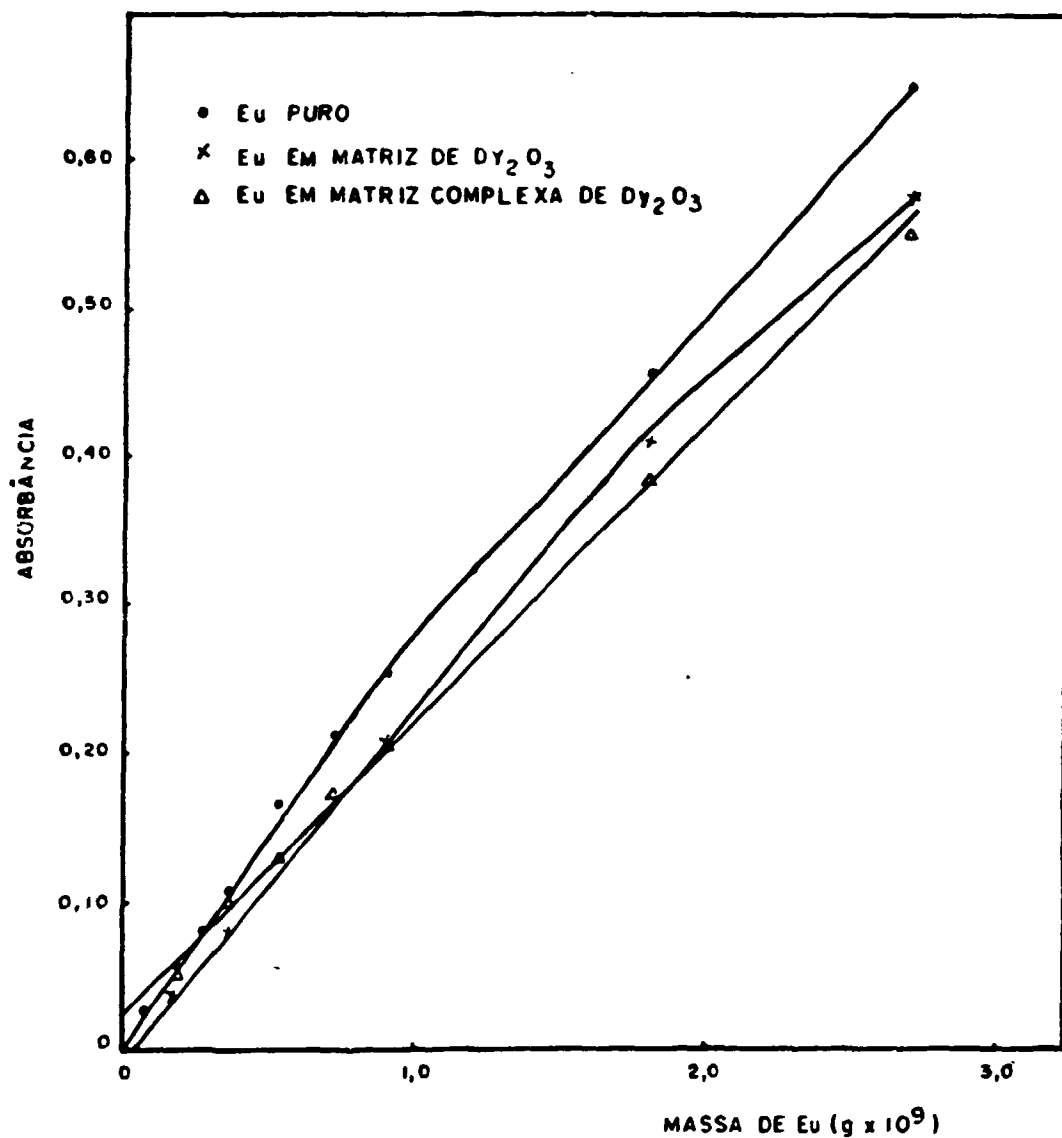


FIGURA VI.12 - Valores de absorbância em função da massa obtidos para EURÓPIO puro, na matriz de óxido de disprósio e na matriz complexa de óxido de disprósio.

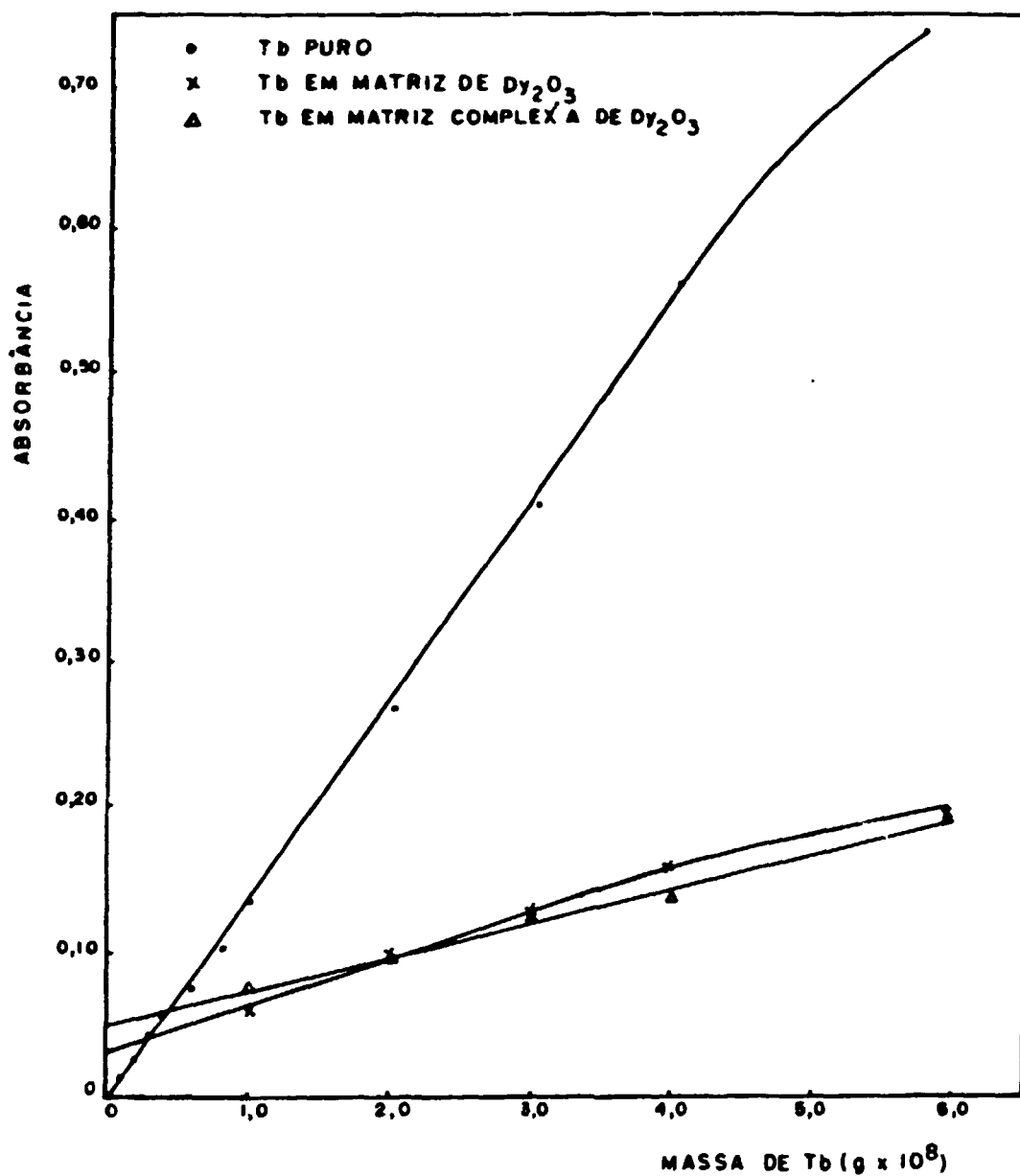


FIGURA VI.13 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para TÉRBIO puro, na matriz de óxido de disprósio e na matriz complexa de óxido de disprósio.

matrizes no sentido de reduzir a absorvância do térbio.

c) Holmio

Na Figura VI.14, verifica-se que a linearidade da curva de calibração do elemento puro vai até $0,8 \times 10^{-8}$ g de Ho. Na presença das matrizes, as curvas são praticamente coincidentes, há grande redução da absorvância do holmio, observando-se linearidade até $4,8 \times 10^{-8}$ g de Ho. Como as curvas de calibração não passam pela origem, deve-se admitir que os limites de detecção e determinação coincidem com o primeiro ponto experimental que corresponde a $1,2 \times 10^{-8}$ g de Ho.

d) Érbio

A absorvância em função da massa de elemento puro é linear até $4,5 \times 10^{-8}$ g de Er (Figura VI.15). A linearidade das curvas de calibração do érbio nas matrizes se observa até $6,0 \times 10^{-8}$ g de Er; as duas curvas são praticamente paralelas na parte linear e não passam pela origem, sendo $1,5 \times 10^{-8}$ g de Er a massa correspondente ao primeiro ponto experimental. A presença das matrizes reduz a absorvância do érbio, sendo esse efeito mais pronunciado para a matriz complexa.

e) Ítrio

A curva de calibração do ítrio puro é linear até $5,0 \times 10^{-8}$ g de Y (Figura VI.16), conforme já foi visto. Na matriz simples a curva é linear até $3,0 \times 10^{-8}$ g de Y e, na matriz complexa, a linearidade se observa até $4,0 \times 10^{-8}$ g de Y

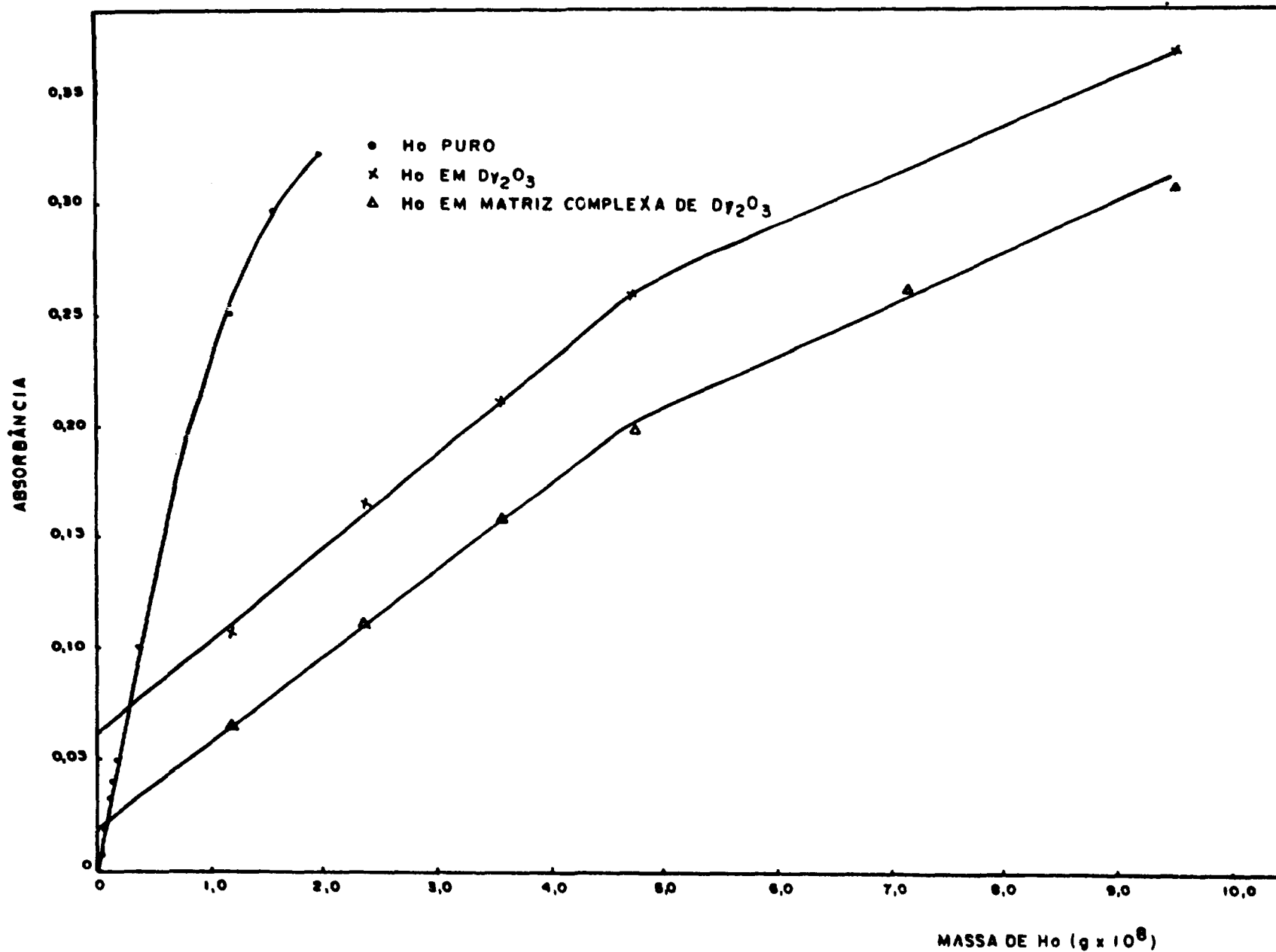


FIGURA VI.14 - Valores da absorvância em função da massa obtidos para HOLMIO puro, na matriz de óxido de disprósio e na matriz complexa de óxido de disprósio.

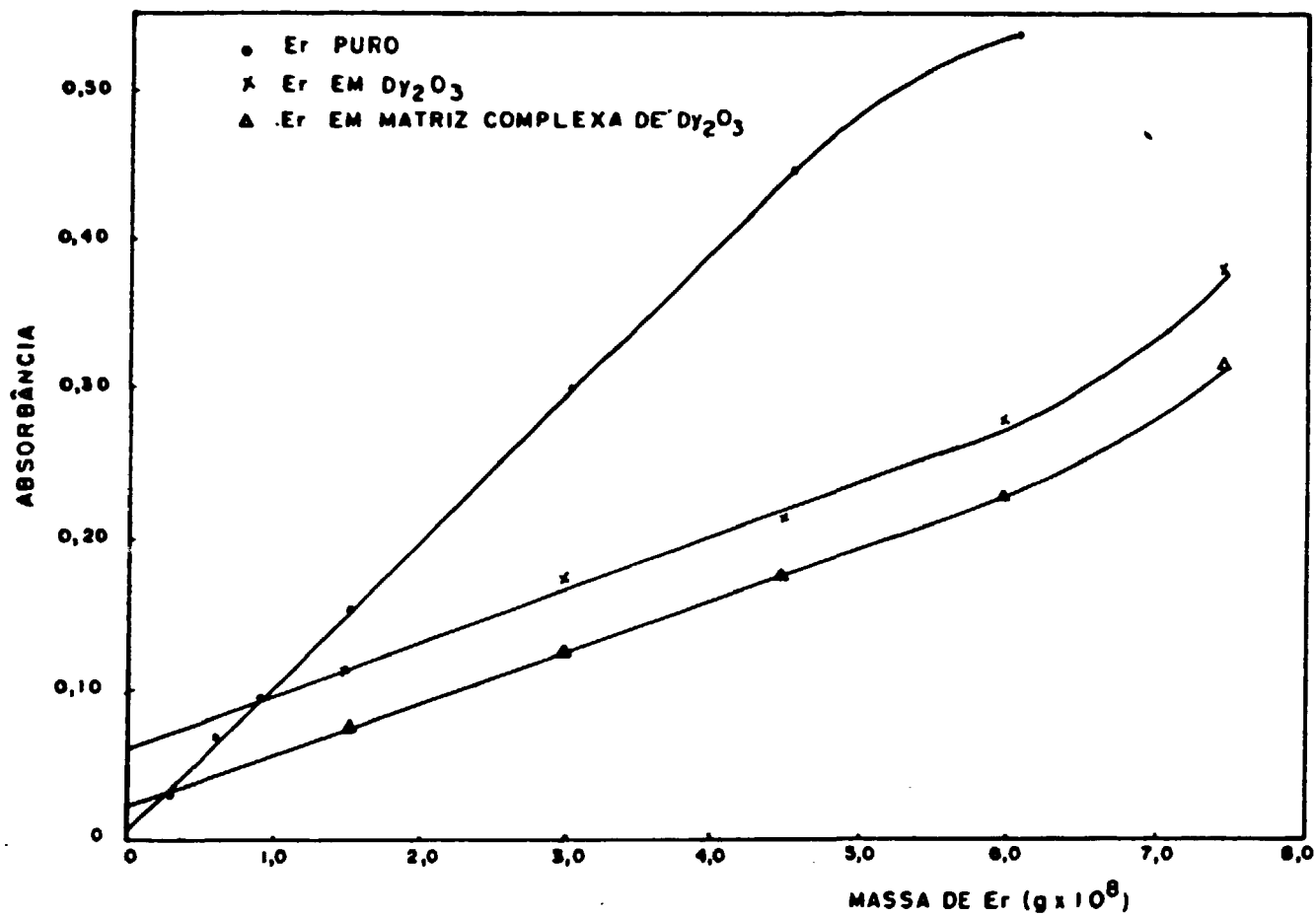


FIGURA VI.15 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para ÉRBIO puro, na matriz de óxido de disprósio e na matriz complexa de óxido de disprósio.

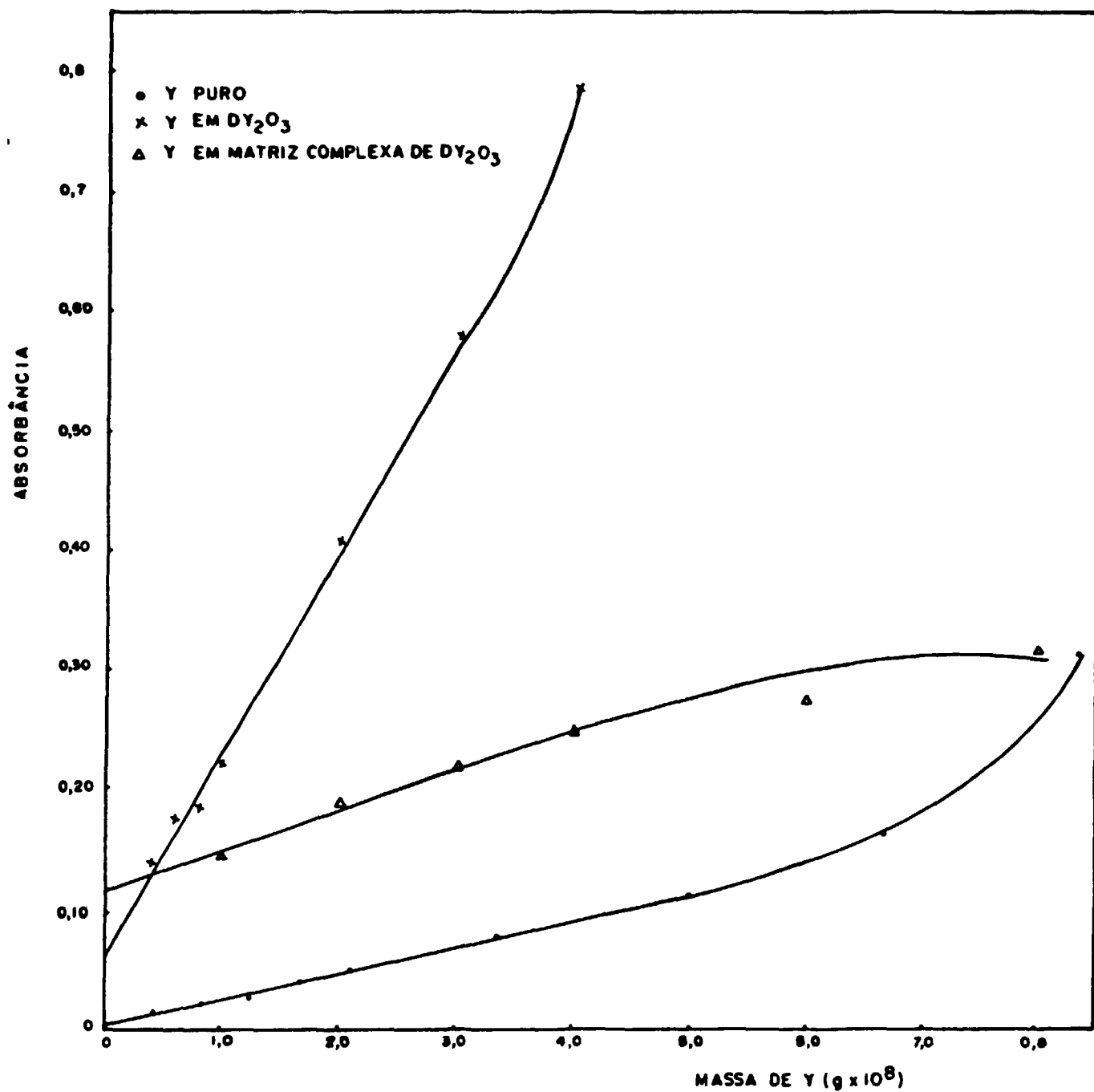


FIGURA VI.16 - Valores da absorbância em função da massa obtidos para ÍTRIO puro, na matriz de óxido de disprósio e na matriz complexa de óxido de disprósio.

As curvas correspondentes às matrizes não passam pela origem; deve-se portanto, considerar a massa de $0,4 \times 10^{-8}$ g de Y, primeiro ponto experimental, como limite de determinação.

A absorvância do ítrio, na presença da matriz de disprósio, é cerca de cinco vezes maior do que a do ítrio puro; a presença dos outros elementos na matriz complexa reduz muito a absorvância do ítrio.

VI.2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO DAS MATRIZES

Como pode ser notado, uma influência bastante marcante da matriz e demais elementos sobre o comportamento do elemento puro, é o aumento ou diminuição da absorvância.

O aumento da absorvância pode ser devido ao fato da matriz, uma das impurezas ou um conjunto delas, funcionar como um tampão espectroscópico, semelhante ao lantânio e sódio que são comumente utilizados para aumentar a sensibilidade de certos elementos^{15,19}.

O fato de a matriz emitir nos comprimentos de onda do elemento analisado pode explicar a diminuição observada na absorvância, havendo então, uma competição entre a absorção do elemento e a emissão da matriz. Porém, em certos casos em que estão presentes o aumento e a diminuição da absorvância, há uma compensação ou neutralização dos efeitos quando da adição

das impurezas (exemplo: Tb e Nd na matriz de óxido de Sm, Figuras VI.1 e VI.3).

De acordo com MAZZUCOTELLI³², uma maneira de estudar esses efeitos de aumento e diminuição da absorvância seria levar em consideração todas as reações químicas que podem ocorrer a altas temperaturas na presença de grandes quantidades de carbono.

A emissão da matriz poderia explicar também a razão das retas não passarem pela origem. Outra explicação é a formação de dímeros na fase de vapor durante a atomização, o que diminuiria o número de átomos livres.

Como consequência desse comportamento, os limites de detecção e determinação, calculados pelas curvas de calibração (Tabelas V.9 a V.14) não são válidos experimentalmente e deve-se admitir o mesmo valor para os dois limites.

Levando-se em conta a linearidade das curvas, apresentam-se, nas Tabelas VI.1 a VI.3 os intervalos de determinação dos vários elementos nas três matrizes.

VI.3 PRECISÃO DO MÉTODO

Pelos resultados apresentados nas Tabelas V.18 a V.20 pode-se observar que o método de absorção atômica com forno de grafita pode ser aplicado na determinação das terras

TABELA VI.1

Intervalos de determinação, obtidos experimentalmente, para Nd, Eu, Tb, Dy e Y na presença das matrizes simples e complexa de óxido de samário.

Massa de samário usada nos experimentos: 10 μg

	Intervalo de determinação	
	Na matriz simples ($\text{gx}10^7$) [*]	Na matriz complexa ($\text{gx}10^7$) [*]
Nd	0,40 - 1,6	0,20 - 1,6
Eu	0,006 - 0,15	0,04 - 0,19
Tb	0,30 - 2,0	0,20 - 2,0
Dy	0,005 - 0,020	0,005 - 0,020
Y	0,08 - 0,67	0,07 - 0,35

* Como a massa de samário usada foi de 10 μg , os valores tabelados correspondem também ao intervalo percentual em relação à amostra.

TABELA VI.2

Intervalos de determinação, obtidos experimentalmente, para Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y na presença das matrizes simples e complexa de óxido de térbio.

Massa de térbio usada nos experimentos: 10 μg

	Intervalo de determinação	
	Na matriz simples ($\text{g} \times 10^7$) [*]	Na matriz complexa ($\text{g} \times 10^7$) [*]
Sm	0,04 - 0,20	0,04 - 0,30
Eu	0,002 - 0,009	0,002 - 0,009
Dy	0,02 - 0,40	0,02 - 0,30
Ho	0,004 - 0,12	0,004 - 0,04
Er	0,03 - 0,60	0,03 - 0,15
Y	0,40 - 2,1	0,40 - 2,1

* Como a massa de térbio usada foi de 10 μg , os valores tabelados correspondem também ao intervalo percentual em relação à amostra.

TABELA VI.3

Intervalos de determinação, obtidos experimentalmente, para Eu, Tb, Ho, Er e Y na presença das matrizes simples e complexa de óxido de disprósio.

Massa de disprósio usada nos experimentos: 10 μg

	Intervalo de determinação	
	Na matriz simples ($\text{gx}10^7$) [*]	Na matriz complexa ($\text{gx}10^7$) [*]
Eu	0,002 - 0,018	0,002 - 0,027
Tb	0,1 - 0,40	0,10 - 0,40
Ho	0,12 - 0,50	0,12 - 0,50
Er	0,15 - 0,60	0,15 - 0,60
Y	0,04 - 0,30	0,10 - 0,40

* Como a massa de disprósio usada foi de 10 μg , os valores tabelados correspondem também ao intervalo percentual em relação à amostra.

raras estudadas, presentes em quantidades traços nas três matrizes (Sm_2O_3 , Tb_4O_7 e Dy_2O_3), com boa sensibilidade. O desvio padrão relativo, devido à imprecisão das análises, varia de 0,7 a 18%, dependendo do elemento e da matriz.

VI.4 CONCLUSÕES

- Para aumentar os limites de detecção e determinação dos elementos estudados deve-se aumentar a massa de matriz analisada (10 μg) e utilizar tubos de grafita com cobertura de folha de tântalo.
- É possível a determinação de Nd, Eu, Tb, Dy e Y em óxido de samário com um erro de, no máximo, 8% devido à imprecisão das análises. O Dy é o elemento mais sensível nessa matriz enquanto que o Tb e o Nd são os menos sensíveis.
- Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y podem ser determinados em óxido de térbio com um erro de, no máximo, 18% devido à imprecisão das análises. Eu e Ho são os elementos que apresentam os valores mais baixos para os limites de detecção e determinação e o Y é o elemento menos sensível.
- O európio é o elemento que apresenta os valores mais baixos para os limites de detecção e determinação na matriz de óxido de disprósio. O método oferece boa precisão (desvio padrão relativo menor que 10%) para a determinação dos elementos estudados nessa matriz.

- O Eu é o elemento, dentre os estudados, que apresenta maior sensibilidade para a determinação por absorção atômica com forno de grafita independentemente da matriz.

O método proposto pode ser aplicado para a determinação das impurezas de terras raras estudadas nos óxidos de samário, térbio e disprósio, com pureza de até 99,5%, com boa precisão. O limite de 99,5% pode ser ampliado desde que sejam modificadas algumas condições como massa de matriz analisada e utilização de tubos de grafita com cobertura de folha de tântalo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ABRÃO, A. Pesquisa e aplicações de terras raras no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Simpósio anual: anais do 6º ... realizado em São Paulo, 9-11 novembro, 1981. v.1: Química das terras raras. São Paulo, 1982. p.72-109. (Publicação ACIESP, vol.36).
02. AGGET, J. & SPROTT, A.J. Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 72:49-56, 1974.
03. AHMAD, S.; CHAUDHRY, M.S.; QURESHI, I.H. Determination of rare earth elements impurities in high purity uranium. J. Radioanal. Nucl. Chem., 83(2):201-8, 1984.
04. AKMAN, S.; GENÇ, O.; ÖZDURAL, A.R.; BALKIS, T. Theoretical analysis of atom formation time curves for HGA-74. Spectrochim. Acta, part B, 35:373-8, 1980.
05. BRATZEL, M.P.; DAGNALL, R.M.; WINEFORDNER, J.D. A new simple atom reservoir for atomic fluorescence spectrometry. Anal. Chim. Acta, 48:197-203, 1969.
06. CAIRES, A.C.F. Estudo para a determinação de samário, európio, térbio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio por espectrofotometria de absorção

- atômica em forno de grafita. São Paulo, 1985.
(Dissertação de mestrado, IPEN, Univ. São Paulo).
07. CAMPBELL, W.C. & DTTAWAY, J.M. Atom-formation processes in carbon-furnace atomizers used in atomic-absorption spectrometry. Talanta, 21:837-44, 1974.
08. CAZOTTI, R.I. & ABRAO, A. Direct spectrofluorimetric determination of cerium and other rare earth elements in thorium solution. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-294).
09. CAZOTTI, R.I. & ABRAO, A. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides on to alumina column. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-295).
10. CHAKRABARTI, C.L.; CHANG, S.B.; ROY, S.E. The role of carbon in atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta, Part B, 38(3):447-54, 1983.
11. CHUNG, C.H.; IWAMOTO, E.; YAMAMOTO, Y. Periodic trends in sensitivity and its dependence on the properties of pyrolytic and non-pyrolytic graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Talanta, 34:927-32, 1987.
12. DANTAS, E.S.K. & ABRAO, A. Caracterização e estudo da determinação dos carbonatos complexos de terras raras por espectrofluorimetria. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA

DE QUIMICA. Química: anais do 23º congresso brasileiro de..., realizado em Blumenau, 10-15 outubro, 1982.
s.n.t.

13. EDIGER, R.D.; PETERSON, G.E.; KERBER, J.D. Application of the graphite furnace to saline water analysis. At. Absorp. Newsl., 13(3):61-4, 1974.
14. FULLER, C.W. Electrothermal atomization for atomic absorption spectrometry. London, The Chemical Society, 1977.
15. GUPTA, J.G.S. Determination of lanthanides and yttrium in rocks and minerals by atomic-absorption and flame emission spectrometry. Talanta, 23:343-8, 1976.
16. GUPTA, J.C.S. Determination of the rare earths, yttrium and scandium in silicate rocks and four new geological reference materials by electrothermal atomization from graphite and tantalum surfaces. Talanta, 32(1):1-6, 1985.
17. GUPTA, J.C.S. Determination of yttrium and rare earth elements in rocks by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Talanta, 28:31-6, 1981.
18. HINGLE, D.N.; KIRKBRIGHT, G.F.; WEST, T.S. The atomic emission spectroscopy of the rare earth elements in a separated nitrous oxide-acetylene flame. Analyst, 94:864-70, 1969.

19. ISHIZUKA, T. & SUNAHARA, H. Determination of terbium and dysprosium by atomic absorption spectrometry. Anal. chim. Acta, 66:343-9, 1973.
20. JAWOROWSKI, R.J.; WEBERLING, R.P.; BRACCO, D.J. Atomic absorption studies on rare earth and refractory metals. Anal. Chim. Acta, 37:284-94, 1967.
21. JOHNSON, D.J.; SHARP, B.L.; WEST, T.S.; DAGNALL, R.M. Some observations on the vaporization and atomization of samples with a carbon filament atomizer. Anal. Chem., 47(8):1234-40, 1975.
22. KOIRTYOHANN, S.R. & KAISER, M.L. Furnace atomic absorption. A method approaching maturity. Anal. Chem., 54(14):1514A-24A, 1982.
23. LITTLEJOHN, D. & OTTAWAY, J.M. Mechanism of atom excitation in carbon furnace atomic emission spectrometry. Analyst, 104:208-33, 1979.
24. LOON, J.C. van; GALBRAITH, J.H.; AARDEN, H.M. The determination of yttrium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium in mineral by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, 96:47-50, 1971.
25. LOOS-VOLLEBREGT, M.T.C. Fundamentals of background correction. Principles, technical realization, limits.

- JANEIRO. Furnace atomic absorption spectrometry: symposium on... held in Rio de Janeiro, 18-23 September, 1988. s.n.t.
26. L'VOV, B.V. The analytical use of atomic absorption spectra. Spectrochim. Acta, 17:761-76, 1961.
27. L'VOV, B.V. Electrothermal atomization-the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. Spectrochim. Acta, Part B, 33:153-93, 1978.
28. L'VOV, B.V. Twenty-five years of furnace atomic absorption spectroscopy. Spectrochim. Acta, Part B, 39(2/3):149-57, 1984.
29. MANNING, D.C. & FERNANDEZ, F. Atomization for atomic absorption using a heated graphite tube. At. Absorp. Newsl., 9(3):65-70, 1970.
30. MASSMANN, H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphit kuvette. Spectrochim. Acta, Part B, 23:215-26, 1968.
31. MAZZUCOTELLI, A. & FRACHE, R. Behaviour of trace amounts of europium in a silicate matrix in atomic absorption spectrophotometry with electrothermal atomization. Analyst, 105:497-501, 1980.
32. MAZZUCOTELLI, A. & GALLI, M. Interactions of major, minor and trace elements on the carbon rod atomic

absorption spectrophotometric determination of micro amounts of ytterbium, holmium, dysprosium and thulium. Analyst, 107:104-9, 1982.

33. MOELLER, T. The chemistry of lanthanides. New York, Reinhold, 1963.
34. MONTASER, A. & MEHRABZADEH, A.A. Determination of Ca, Er, Eu, Ga, In, K, Na, Mo e W by atomic absorption spectrometry with an electrothermal graphite braid atomizer. Anal. Chim. Acta., 111:297-300, 1979.
35. NADKARNI, R. Feasibility study for rare earths determination in rocks by instrumental neutron activation analysis. Radiochem. Radioanal. Lett., 25(3):159-72, 1976.
36. NALIMOV, V.V The application of mathematical statistics to chemical analysis. London, Pergamon, 1963.
37. NIZHE-MING & XIAD-QUAN, S. The reduction and elimination of matrix interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta, Part B, 42:937-49, 1987.
38. OOGHE, W. & VERBEEK, F. Atomic absorption spectrometry of the lanthanides in minerals and ores. Anal. Chim. Acta, 73:87-95, 1974.
39. PERKIN-ELMER, HGA-400 graphite furnace. (Catalogo commercial).

40. PERKIN ELMER. Interference-free trace metal determination with graphite furnace AAS. (Catálogo comercial).
41. QUEIROZ, C.A.S. Terras raras: fracionamento, purificação e controle analítico. São Paulo, 1988. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Univ. São Paulo).
42. ROBINSON, J.W. Effect of organic and aqueous solvents of flame photometric emission and atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 23:479-87, 1960.
43. SALMON, S.G. & HOLCOMBE, J.A. Alteration of metal release mechanisms in graphite furnace atomizers by chemisorbed oxygen. Anal. Chem., 54:630-4, 1982.
44. SCHLEMMER, G. & WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta, Part B, 41(11):1157-65, 1986.
45. SHMANENKOVA, G.I. Analytical monitoring methods in rare earth production. (review). s.n.t.
46. SLAVIN, W. & CARRICK, G.R. The possibility of standardless furnace atomic absorption spectroscopy. Spectrochim. Acta, Part B, 39(2/3):271-82, 1984.

47. SLAVIN, W. & MANNING, D.C. The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis. Spectrochim. Acta, Part B, 35:701-14, 1980.
48. SOUZA, M.A.; MARQUES, L.S.; ATALLA, L.T. Determinação de neodímio e gadolínio em amostras geológicas por meio de análise por ativação com neutrons. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1982. (IPEN-Pub-46).
49. STURGEON, R.E.; CHAKRABARTI, C.L.; LANGFORD, C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic spectrometry. Anal. Chem., 48(12):1792-806, 1976.
50. SZAPLONCZAY, A.M. The effect of various acids in the atomic absorption of rare earths. Analyst, 97:29-35, 1972.
51. TERRAS raras: mercado e tecnologia atrapaalham novos produtores. Min. extração proc., 108:63-6, 1986.
52. THOMERSON, D.R. & PRICE, W.J. Observations on the atomic absorption behaviour of some of the rare earth elements. Anal. Chim. Acta, 72:188-93, 1974.
53. TORSI, G. & TESSARI, G. Influence of heating rate on analytical response in flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 45(11):1812-6, 1973.

54. VICKERY, R.G. Analytical chemistry of the rare earths.
Oxford, Pergamon, 1961.
55. WAHAB, H.S. & CHAKRABARTI, C.L. Mechanism of yttrium
atom formation in electrothermal atomization from
metallic and metal-carbide surfaces of a heated
graphite atomizer in atomic absorption spectrometry.
Spectrochim. Acta, Part B, 36(5): 475-81, 1981.
56. WALSH, A. The application of atomic absorption spectra
to chemical analysis. Spectrochim. Acta, 7:108-17,
1955.
57. WANDLESS, G.A. & MORGAN, J.W. Analysis of low levels of
rare earths by radiochemical neutron activation
analysis. J. Radioanal. Chem., 92(2): 273-82, 1985.
58. WELZ, B. Chemical interferences in graphite furnace
AAS. In: PONTIFICIA UNIVERSIDADE CATOLICA DO RIO DE
JANEIRO. Furnace atomic absorption spectrometry:
symposium on... held in Rio de Janeiro, 18-23,
September, 1988. s.n.t.
59. WEST, T.S. & WILLIAMS, Y.K. Atomic absorption and
fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom
reservoir. Part I. Construction and operation of atom
reservoir. Anal. Chim. Acta, 45:27-41, 1969.
60. WOODRUFF, R. & RAMELOW, G. Atomic absorption spec-
troscopy with a high-temperature furnace. Spectro-
chim. Acta, Part B, 23:665-71, 1968.

61. YOSHIDA, K. & HARAGUCHI, H. Determination of rare earth elements by liquid chromatography, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 56:2580-5, 1980.