

# **Determinação de elementos traços por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, com e sem amostrador por ablação a laser**

## **Determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, with and without laser ablation sampler**

**Wiler Batista da Silva Junior**  
Bolsista PCI, Químico, M.Sc.

**Arnaldo Alcover Neto**  
Supervisor, Químico, D.Sc.

### **Resumo**

Este trabalho teve foco na determinação da estimativa da incerteza de medição em métodos espectrométricos. Tendo em vista que o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) do CETEM está fora de operação há praticamente 1 ano, foi desenvolvido o método de cálculo de incerteza utilizando um equipamento disponível no Centro, no caso um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS). Uma vez que a metodologia esteja estabelecida, ela poderá ser aplicada aos dados gerados pelo ICP-MS quando o equipamento retornar à operação. Assim foi estimada a incerteza de medição do método de determinação de ferro total por F AAS, para o qual se obteve incerteza na ordem de  $\pm 1,5\%$ , além de ter-se podido observar numericamente que o preparo da amostra contribui com mais de 99% desse valor.

**Palavras chave:** incerteza de medição, espectrometria de absorção atômica com chama, metrologia química.

### **Abstract**

This work focused on determining the estimation of measurement uncertainty in spectrometric methods. Given that the CETEM inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) has been out of operation for almost 1 year, the uncertainty calculation method was developed using an equipment available at the Center, in this case a flame atomic absorption spectrometer (F AAS), since the methodology was established, it can be applied to data generated by ICP-MS when the equipment returns to operation. Thus, the measurement uncertainty of the total iron determination method by F AAS was estimated, for which  $\pm 1.5\%$  uncertainty was obtained, and it could be numerically observed that sample preparation contributes more than 99% of this value.

**Key words:** uncertainty measurement, flame atomic absorption spectrometry, chemical metrology.

## **1. Introdução**

Conforme descrito no Plano Diretor do CETEM 2017-2021, a pesquisa de minerais estratégicos para a indústria de alta tecnologia tais como lítio e elementos de terras raras (ETR), é fator preponderante para o país. Nesse contexto, o domínio e desenvolvimento de métodos analíticos de alta exatidão são fundamentais para promover a otimização do processamento de minerais e da recuperação de elementos estratégicos, muitas vezes ainda desprezados ou pouco explorados.

As determinações quantitativas de elementos químicos considerados estratégicos e portadores de futuro em amostras sólidas minerais envolvem, principalmente, as etapas de decomposição da amostra, seguida de separação de interferentes, se necessário, e a determinação quantitativa dos analitos. Ao expressar o resultado dessas determinações deve-se indicar quantitativamente a qualidade do resultado, permitindo avaliar sua confiabilidade (ISO GUM 2008).

Sem essa indicação de qualidade analítica, não se pode comparar os resultados de medição, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma. Essa indicação quantitativa da qualidade do resultado é denominada incerteza de medição (ISO GUM 2008).

Para avaliar corretamente a incerteza de uma medição se faz necessário que o analista observe atenta e amplamente todas as possíveis fontes de incerteza. Entretanto, um estudo preliminar nos permite identificar de forma mais rápida e eficaz as fontes de incerteza mais significativas considerando que o valor final obtido para a incerteza é quase que totalmente definido pelas contribuições majoritárias (guia Eurachem / CITAC CG4).

Sendo assim, seguindo os princípios do ISO GUM 2008 e do guia Eurachem / CITAC CG4, podemos estimar numericamente a contribuição de cada fonte de incerteza de um método analítico e compor a estimativa de incerteza do ensaio, evidenciando o grau de confiabilidade associado aos resultados do mesmo.

## **2. Objetivo**

### **2.1. Objetivo geral**

Aprimorar a qualidade analítica de dados gerados por técnicas espectrométricas em apoio aos projetos de minerais estratégicos do CETEM.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Avaliar os principais parâmetros de desempenho dos métodos espectrométricos comumente utilizados para a determinação da fração mássica de elementos estratégicos em minérios brasileiros, utilizando a determinação quantitativa de ferro por espectrômetro de absorção atômica como estudo de caso.

- Estimar as principais fontes de incerteza dos métodos utilizados para a determinação da concentração de ferro total pelo método clássico descrito no ISO GUM 2008 em associação ao método descrito no guia Eurachem / CITAC CG4;
- Comparar as incertezas de medição obtidas na determinação da concentração de ferro total no padrão DC14033 (hematita) com as referências encontradas.

### 3. Materiais e Métodos

Devido aos sinistros ocorridos nos laboratórios da COAMI, optamos por realizar avaliação da estimativa da incerteza dos ensaios de determinação de ferro por espectrometria de absorção atômica, deixando os métodos de análise por ICP-MS com e sem amostragem por ablação a laser para os próximos meses.

Conforme o ISO GUM 2008, a primeira etapa foi definir o mensurando avaliado e a função matemática que o define. Sendo a concentração do analito (ferro) o nosso mensurando, a função matemática que o define pode ser expressa como na Equação 1.

$$C = \frac{(A - b)}{a} \quad (1)$$

Onde:

C → concentração do analito na amostra [ $\text{mg L}^{-1}$ ];

A → absorvância da amostra;

b → coeficiente linear da curva de calibração;

a → coeficiente angular da curva de calibração [ $\text{L mg}^{-1}$ ].

Na etapa seguinte foram determinadas as fontes de incerteza capazes de afetar o resultado do ensaio. Essas fontes podem ser observadas no diagrama de Ishikawa apresentado na Figura 1.

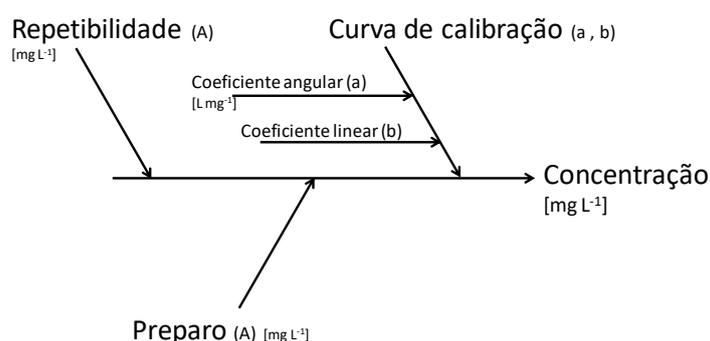


Figura 1. Diagrama de Ishikawa com as principais fontes de incerteza das análises espectrométricas.

Então foram estimadas a contribuição da curva de calibração (a qual aparece na Equação 1 sob a forma de “a” e “b”) segundo o guia Eurachem / CITAC CG4 (Equações 2 e 3) e a contribuição da repetibilidade da medição,

também chamada grau de concordância entre os resultados das medições sucessivas do mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição, (a qual aparece na Equação 1 sob a forma de “A”), conforme descrito no ISO GUM 2008 (Equação 4).

$$u_{curva} = \frac{S_e}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (2)$$

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (b + a \cdot C_i)]^2}{p - 2}} \quad (3)$$

$$u_{repetibilidade} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Onde:

$u_{curva}$  → incerteza referente à influência da curva de calibração [mg L<sup>-1</sup>];

$S_e$  → desvio residual (definido pela Equação 3);

$a$  → coeficiente angular da curva de calibração [L mg<sup>-1</sup>];

$p$  → número total de resultados utilizado para a determinação dos parâmetros da curva de calibração;

$n$  → número de repetições realizadas para determinar o resultado final (é designado por  $C_0$ );

$C_0$  → média dos resultados da concentração do analito na amostra [mg L<sup>-1</sup>] (é o resultado final do ensaio);

$\bar{C}$  → concentração média dos padrões utilizados para definir a curva de calibração [mg L<sup>-1</sup>];

$C_i$  → concentração individual de cada padrão utilizado para definir a curva de calibração [mg L<sup>-1</sup>];

$A_i$  → absorvância medida para cada padrão utilizado para definir a curva de calibração;

$b$  → coeficiente linear da curva de calibração;

$u_{repetibilidade}$  → incerteza referente à repetibilidade [mg L<sup>-1</sup>];

$S$  → desvio padrão dos resultados das medições realizadas para determinar o resultado final [mg L<sup>-1</sup>].

A contribuição do preparo foi estimada realizando-se o preparo da amostra em replicatas e avaliando-se o grau de concordância entre os resultados das medições dos diferentes preparados na forma de repetibilidade (Equação 4), considerando-se, entretanto, o desvio padrão e o número de repetições do preparo.

Levando-se em conta que todas as fontes de incerteza se encontram na mesma grandeza do mensurando, o coeficiente de sensibilidade das mesmas foi considerado 1 e todas foram combinadas conforme Equação 5.

$$u_C = \sqrt{u_{curva} + u_{repetibilidade} + u_{preparo}} \quad (5)$$

Onde:

$u_C$  → incerteza padrão combinada [mg L<sup>-1</sup>];

$u_{curva}$  → incerteza referente à influência da curva de calibração [mg L<sup>-1</sup>];

$u_{\text{repetibilidade}}$  → incerteza referente à repetibilidade [mg L<sup>-1</sup>];

$u_{\text{preparo}}$  → incerteza referente ao preparo [mg L<sup>-1</sup>].

A incerteza padrão combinada foi, por fim, expandida (Equação 6) com um fator de abrangência “ $k$ ” adequadamente escolhido da tabela da distribuição *t-Student* (William Sealy Gosset) para um nível de confiança de 95% e um número de graus de liberdade efetivo definido pela Equação 7.

$$U = u_c \cdot k \quad (6)$$

$$v_{ef} = \frac{u_c^4}{\frac{u_{\text{curva}}^4}{v_{\text{curva}}} + \frac{u_{\text{repetibilidade}}^4}{v_{\text{repetibilidade}}} + \frac{u_{\text{preparo}}^4}{v_{\text{preparo}}}} \quad (7)$$

Onde:

$U$  → incerteza expandida [mg L<sup>-1</sup>];

$u_c$  → incerteza padrão combinada [mg L<sup>-1</sup>];

$k$  → fator de abrangência.

$v_{ef}$  → número de graus de liberdade efetivo;

$u_{\text{curva}}$  → incerteza referente à influência da curva de calibração [mg L<sup>-1</sup>];

$v_{\text{curva}}$  → número de graus de liberdade da curva de calibração;

$u_{\text{repetibilidade}}$  → incerteza referente à repetibilidade [mg L<sup>-1</sup>];

$v_{\text{repetibilidade}}$  → número de graus de liberdade da repetibilidade;

$u_{\text{preparo}}$  → incerteza referente ao preparo [mg L<sup>-1</sup>];

$v_{\text{preparo}}$  → número de graus de liberdade do preparo.

#### 4. Resultados e Discussão

Após a elaboração da planilha de cálculo para a estimativa da incerteza, foi realizada a análise dos resultados da determinação do ferro total por espectrometria de absorção atômica (Tabela 1). Com esses dados se estimou a incerteza do ensaio em  $\pm 0,40$  mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 1. Resultados da concentração de ferro total no padrão DC14033 (hematita).

	Preparo 1	Preparo 2	Preparo 3
Alíquota 1	0,2389	0,2408	0,2375
Alíquota 2	0,2372	0,2401	0,241
Alíquota 3	0,2373	0,2405	0,2393
Absorbância média	0,2378	0,2405	0,2393
Desvio Padrão	0,0010	0,0004	0,0018
Concentração	27,6055 mg L <sup>-1</sup>	27,9261 mg L <sup>-1</sup>	27,7819 mg L <sup>-1</sup>
$u_{\text{repetibilidade;Ci}}$	$\pm 0,0006$ mg L <sup>-1</sup>	$\pm 0,0002$ mg L <sup>-1</sup>	$\pm 0,0011$ mg L <sup>-1</sup>

Tabela 2. Estimativa da incerteza para os resultados da Tabela 1.

Fonte	Estimativa	Contribuição para a $u_c$
$U_{\text{repetibilidade}}$	$\pm 0,0012 \text{ mg L}^{-1}$	1,26%
$U_{\text{preparo}}$	$\pm 0,0928 \text{ mg L}^{-1}$	99,68%
$U_{\text{curva}}$	$\pm 0,0074 \text{ mg L}^{-1}$	7,91%
$U_c$	$\pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$	
$v_{\text{ef}}$	$2,03 \text{ mg L}^{-1}$	
$k$ (N.C. = 95%)	$4,30 \text{ mg L}^{-1}$	
$\bar{C}$	$27,77 \text{ mg L}^{-1}$	
$U$	$\pm 0,40 \text{ mg L}^{-1}$ (1,5%)	

## 5. Conclusão

Conclui-se que o método em questão apresenta incerteza de medição bastante reduzida (1,5% do resultado obtido) se comparado ao encontrado em alguns artigos (a saber, 2,83% para F AAS com diluição gravimétrica e 7,49% para F AAS com diluição volumétrica Ávila *et al.*, 2004).

Também se pode concluir que para melhorar o método de análise a primeira contribuição a ser otimizada é o preparo da amostra, pois o mesmo representa mais de 99% do total da incerteza da medição.

## 6. Agradecimento

Agradeço ao CNPq, pela bolsa concedida, ao CETEM, pela infraestrutura disponibilizada, e à equipe da COAMI, por todo apoio técnico na realização do projeto.

## 7. Referências Bibliográficas

AGAZZI, A. & PIROLA, C. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchem. J.*, 67 (2000) 337-34.

ARRUDA, M.A.Z., SANTELLI, R.E. (1997). Mecanização no Preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. *Química Nova*, 20(6): 638-643.

FEDYUNINA, N.N., SEREGINA, I.F., BOLSHOV, M.A., OKINA, O.I., LYAPUNOV, S.M. (2012). Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Analytica Chimica Acta*, 713: 97-102.

LIMA, T. M; NEVES, C.A.R. (2015). Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM/DIPLAM, 135p.; il.; 29 cm

KRUG, F.J., ed. Métodos de decomposição de amostras. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., São Carlos (2000). 149p.

LAMBLE, K.J. & HILL, S.J. Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 123 (1998)103R-133R.

LOUREIRO, F.E.L. (2013). O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 216 p.: Il.

MARTINS, C., LIMA, P.C.R., TEIXEIRA, L.S., TEIXEIRA, M.P., FILHO, A.P.Q. (2014). Minerais estratégicos e terras-raras [recurso eletrônico] – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2014. 241p. – (Série estudos estratégicos, n. 3)

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 174-182.

PINTO, F.G., JUNIOR R.E., SAINT'PIERRE, T.D. (2012). Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. *Analytical Letters*, 45: 1537-1556.

Plano Diretor do CETEM 2017-2021 - <http://www.cetem.gov.br/images/gestao/pdu-2017-2021.pdf>.

YOKOYAMA, T., MAKISHIMA, A., NAKAMURA, E. (1999). Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, 157: 175-187.

AVALIAÇÃO DE DADOS DE MEDIÇÃO - Guia para a expressão da incerteza de medição - GUM 2008, 1ª edição brasileira da 1ª edição do BIPM, Inmetro: Rio de Janeiro, 2012.

EURACHEM / CITAC Guide CG4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd edition (2012).

ÁVILA, AKIE & ARAUJO, THIAGO & COUTO, PAULO & BORGES, R.. (2004). Comparação da Estimativa de Incerteza de Medição na Determinação de Cobre por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama por Diluição Gravimétrica e Volumétrica.