



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

AGENTES COMPLEXANTES NA SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL DAS TERRAS RARAS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS SEM SUPRESSÃO

Maria Aparecida Faustino Pires
Alcídio Abrão
Departamento de Engenharia Química
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN/SP

SUMÁRIO

Apresenta-se um estudo sobre a aplicação da cromatografia de íons sem supressão, com detecção condutométrica, para a separação e determinação individual dos lantanídeos e ítrio em concentrados de terras raras e óxidos mistos de U e Gd. Utilizou-se coluna catiônica pelicular sulfonada de baixa capacidade e eluentes contendo agentes complexantes (tartarato de etilenodiamina e α -hidroxiisobutirato de etilenodiamina). Observou-se que excessos molares de 100 vezes de um dos lantanídeos causam uma grande limitação na detecção de alguns dos elementos lantanídicos e, que para a quantificação de todas as terras raras há a necessidade de se trabalhar em duas etapas distintas. Discute-se a linearidade das curvas de calibração e a seletividade para cada par de terra rara.

COMPLEXING AGENTS FOR THE SEPARATION AND THE DETERMINATION OF RARE EARTH BY MEANS OF A SINGLE COLUMN ION CHROMATOGRAPHY**ABSTRACT**

The present work concerns a single column ion chromatography with conductometric detection as analytical technique for the separation and the individual determination of the lanthanide elements and yttrium in rare-earth concentrates and mixed-oxide of U and Gd. A column containing pelicular cationic resin in the SO_3^- form and complexing agents (ethylenediammonium tartarate or ethylenediammonium hydroxiisobutyrate) as eluents were used. The presence of a molar surplus of about a hundred times of one of the rare earth elements may cause a large restriction in some of the lanthanide elements detection. The requirement of working in two steps in order to quantify all the elements were observed. The linearity of the calibration curves as well as the selectivity for each rare-earth pair are discussed.

INTRODUÇÃO

A separação e determinação dos lantanídeos é muitas vezes um problema analítico complexo. É difícil a determinação individual destes em matrizes ou misturas como também é difícil a determinação de traços de outras terras raras numa matriz de alta pureza (elemento ou óxido). Em muitos casos, sua determinação exige a separação de cada um dos lantanídeos, o que não é um procedimento químico simples por causa da semelhança de suas propriedades. A técnica denominada cromatografia de íons (IC), proposta em 1975 por Small, Stevens e Bauman(1) possibilitou a resolução de muitos problemas relacionados com a determinação de íons em solução. Essa técnica combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutométrica que é ideal para acompanhar as separações, devido à sua resposta universal. A dependência linear do sinal condutométrico com a concentração do íon em estudo é observada, de um modo geral, num intervalo de concentração relativamente grande (0,01 a 100 mg/L) possibilitando determinar tanto micro quanto macroquantidades em uma amostra. Em vista das características da cromatografia de íons, procurou-se neste trabalho, como principal objetivo, estabelecer as condições que favoreçam a separação dos lantanídeos e sua determinação.

CROMATOGRAFIA DE ÍONS

I. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

A cromatografia de íons (IC) é uma técnica sensível e seletiva para a separação, detecção e quantificação de uma ou mais espécies iônicas em solução. Fundamenta-se no fenômeno de troca iônica, podendo usar apenas uma coluna simples ou duas colunas em série. No primeiro caso diz-se cromatografia de íons com coluna separadora simples (SCIC-Single Column Ion Chromatography) e no outro caso uma das colunas é dita supressora e a técnica é a cromatografia de íons com coluna supressora (SIC). A coluna supressora tem como função diminuir quimicamente a condutividade dos íons do eluente (supressão do sinal de fundo, "BG") que saem da coluna separadora e, ao mesmo tempo, converter as espécies de interesse numa forma mais condutiva, como ácidos ou bases, que são então monitorados pela célula condutométrica. O cromatograma é obtido por meio de registrador e/ou integrador. Os resultados quantitativos são obtidos por cálculo da área ou altura do pico, que são proporcionais à concentração da espécie a ser determinada. No sistema de cromatografia de íons sem supressão(2), a coluna analítica é ligada diretamente à célula condutométrica e exige-se, como pré-requisito, que o trocador tenha baixa capacidade de troca para que o eluente também tenha baixa força iônica e baixa condutividade. Para esse tipo de sistema desenvolveu-se a preparação de resinas macroporosas(3,4), de baixa capacidade (0,007 - 0,09 meq/g) com alto grau de cruzamento utilizando XAD-1 como substrato. O copolímero XAD-1 foi inicialmente cloro metilado e depois sua superfície foi aminada com trietilamina/metanol. Como eluentes, são empregados os ácidos benzóico, ftálico ou sulfobenzóico na faixa de concentração de 0,1 a 0,4 mM. Os mais recentes desenvolvimentos sobre cromatografia de íons podem ser encontrados nas revisões de Shmuckler(5), Nickless(6), Shpigum e Zolotov(7), Weiss(8) e Wetzel(9).

II. PARTE EXPERIMENTAL

- a) Equipamento:
Cromatógrafo de íons, Dionex-10, equipado com detector de condutividade e colunas catiônicas (HPIC - CS1).
- b) Reagentes :
Ácido tartárico, ácido α -hidroxi-isobutírico, etilenodiamina , ácido clorídrico, ácido nítrico e hidróxido de lítio.
O pH dos eluentes foi acertado com uma solução de hidróxido de lítio.

PROCEDIMENTO

1. ENSAIOS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA PELICULAR (HPIC-CS1)

Fizeram-se, no presente trabalho, vários estudos com colunas contendo resina catiônica pelicular e, como eluentes, usaram-se agentes complexantes (tartarato de etilenodiamina e α -hidroxiisobutirato de etilenodiamina). Utilizaram-se colunas formadas por um tubo de poliestireno com 200 mm de comprimento por 3,5 mm de diâmetro interno, contendo resinas do tipo pelicular de superfície sulfonada, com partículas de 20 μ m de diâmetro, 2% cruzamento e capacidade de troca ao redor de 0,005 meq/g, denominadas HPIC CS1. Injetaram-se soluções contendo lantanídeos individuais no cromatógrafo de íons. Utilizaram-se traçadores radioativos para acompanhar o trajeto dos elementos no sistema cromatográfico e, também, para confirmar que o pico obtido no cromatograma era na realidade o do elemento estudado (Figura 1). Para acompanhar a eluição dos lantanídeos desconectou-se o sistema de saída do eluente para permitir a coleta de alíquotas em tubos de contagens. Mediu-se a atividade total em cada alíquota num detector de NaI(Tl). Na Tabela 1 apresentam-se os resultados. Comparando-se o cromatograma obtido para o európio (Figura 1) com a Tabela 1 pode-se verificar que o segundo pico cromatográfico negativo (tempo de retenção = 16 min) que corresponde à alíquota número 8, é o pico do $^{152-154}$ Eu. Testes de troca com alíquotas do primeiro pico ($t_r = 2-4$ min) identificaram-no como sendo de cloreto. Fez-se, também, um estudo sobre a condutividade dos eluentes em diferentes concentrações e valores de pH pois existe uma faixa de condutividade que pode ser suprimida eletronicamente (800 a 900 μ S.cm⁻¹); a partir desse valor, tem-se muita oscilação na linha de base e, como seu valor é elevado, há perda de sensibilidade.

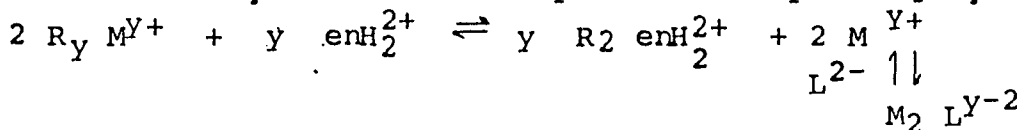
2. ESCOLHA DO ELUENTE PARA A SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

A princípio fizeram-se estudos usando o complexante EDTA como eluente, o qual não apresentou resultados satisfatórios na separação das terras raras. Eluentes complexantes têm sido amplamente aplicados em HPLC mostrando-se seletivos para cátions susceptíveis de serem medidos por condutividade. Para a separação dos lantanídeos, usando a cromatografia de íons, escolheram-se o ácido tartárico e o HIBA como geradores de ânions complexantes e a etilenodiamina como complexante catiônico. Uma vez identificado os picos por meio dos traçadores radioativos (Fig. 1), variaram-se os diversos parâmetros para se estabelecer as condições que permitissem uma boa separação. As condições experimentais do equipamento foram mantidas constantes no decorrer de todo o estudo do ajuste do tempo de retenção. As colunas separadoras (HPIC-CS1), uma ou duas em série) foram condicionadas com os eluentes até que a linha de base permanecesse constante. A vazão no condicionamento da coluna foi de 2,0 mL/min. O volu

me de resina de uma coluna é de cerca de 4,2 mL. O volume fixo ("loop") de injeção de amostra foi de 100 µL. A amostra é introduzida no sistema de injeção com uma seringa hipodérmica descartável de 1 mL. A concentração de cada elemento injetado no cromatógrafo foi de 50 µg/mL. A temperatura da sala foi mantida constante a 25°C. A vazão do eluente em todos os experimentos estudados foi mantida constante, ao redor de 1,53 mL/min. À medida que os resultados eram obtidos, fez-se uma seleção das condições de eluição para uma separação mais eficiente das terras raras. Com isso, o tipo de eluente, sua concentração e o pH eram variados. Deve-se lembrar que devido à grande diferença entre os valores das constantes de estabilidade das terras raras com o ácido tartárico e com o HIBA, os respectivos tempos de retenção são bem distintos.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observou-se que eluentes contendo tartarato de amônio e nenhum sal de etilenodiamina são ineficientes para a separação das terras raras (Tabela 2). O mesmo ocorre com relação ao HIBA no eluentes (Tabela 3). Verificou-se, também, que o tempo de retenção dos analitos diminui com o aumento de pH do eluente, (Figuras 2 e 3) mantendo-se as demais condições constantes. O efeito dos parâmetros de eluição podem ser vistos mais nitidamente considerando o equilíbrio das reações de troca representadas pela equação:



onde : enH_2^{2+} : etilenodiamina protonada
 L^{2-} : tartarato

Na dissociação do ácido tartárico ($pK_1 = 3,02$ e $pK_2 = 4,54$) quanto menor o pH, menor a concentração de íons livres, sendo 3,0 o valor limite de pH. O mesmo ocorre com HIBA. A protonação da etilenodiamina é que delimita o limite superior de pH para valores de pH superiores a 5, a protonação já é incompleta. Outro fator limitante de pH é a perda de sensibilidade, quanto menor o valor do pH do eluente, maior a condutividade de fundo. A presença de tartarato de etilenodiamina no eluente levou a uma boa resolução das terras raras leves (Figura 4), o que não aconteceu com a terras raras pesadas que apresentaram um fator de separação próximo a unidade. Com HIBA no eluente teve-se uma separação efetiva das terras raras pesadas (Figura 5), sendo as leves, principalmente Pr, Ce e La, muito retidas. Comparando-se as constantes de estabilidade dos lantanídeos com esses ligantes verifica-se que os valores referentes a tartarato são muito maiores do que para o hidroxibutirato, o que explica o comportamento observado.

IV. ANÁLISES QUANTITATIVAS E RESPECTIVOS LIMITES DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO

Construíram-se curvas de calibração para se estabelecer a faixa em que a resposta do detector é linear com a concentração dos íons em estudo. A faixa linear obtida para todos os lantanídeos está, aproximadamente, no intervalo de 5 a 200 µg/mL, sendo pouco mais sensível para as terras raras pesadas principalmente ao se utilizar HIBA no eluente. Pr, Ce e La não são eluídos da coluna com HIBA. Calculou-se os limites de detecção e de determinação para as terras raras aplicando a equação de Nalimov (11). Tomou-se como base para cálculo dos limites de determinação valores correspon-

dentos a 5 vezes o desvio padrão relativo (imprecisão de 20%) e/ para cálculo dos limites de detecção admitiu-se um valor correspondente a 2 vezes desvio padrão (imprecisão de 50%). Os resultados estão na Tabela 5.

V. CONCLUSÕES

Observou-se que a quantificação dos lantanídeos é afetada por complexantes como EDTA, fluoreto e fosfato, que interferem na altura do pico cromatográfico, devendo ser eliminados. Cátions como os metais alcalinos, alcalino-terrosos, Cd, Ni, Zn, Mn e o íon uranilo, não interferem na quantificação das terras raras sendo eluídos primeiro. Excessos molares de 100X de terras raras causam grande limitação na detecção de algumas das terras raras, principalmente para as terras raras adjacentes. Analisaram-se diferentes concentrações de cloretos de terras raras pela técnica proposta e comparou-se os resultados pela técnica de espectrometria de emissão por plasma induzido. Os resultados (Tabela 6) mostraram boa concordância. O método proposto apresenta uma nova alternativa para a determinação das terras raras principalmente em óxido misto de urânio e gadolínio.

Tabela 1 - Identificação do picos utilizando traçador
 Volume recolhido: 3 mL/aliquota
 traçador : $^{152-154}\text{Eu}$ (75 $\mu\text{g/mL}$)
 Eluente : 2mM en/2mM tar, pH 4,0
 condições: 2 colunas HPIC-CS1

aliquota	cpm*
1	56
2	53
3	00
5	12
6	16
7	00
8	978
9	455
10	111
11	90
12	13

(*) : contagem líquida

Tabela 2 - Estudo do tempo de retenção das terras raras em função da concentração de tartarato no eluente.

Condições : etilenodiamina - 2mM

pH 4,5

Sistema com duas colunas HPIC CS1

Cation/Tart (mM)	Tempo de Retenção (min)				
	0,0	1,0	1,5	3,0	4,0
La ³⁺	-	*	44,4	35,0	30,2
Ce ³⁺	-	*	28,0	23,0	19,8
Pr ³⁺	-	*	20,0	15,4	13,6
Nd ³⁺	-	~39,6	16,4	11,2	9,6
Sm ³⁺	-	~29,6	14,8	8,4	8,0
Eu ³⁺	**	~29,6	14,8	8,4	8,0
Gd ³⁺	**	-	14,8	8,4	8,0
Tb ³⁺	**	25,6	14,8	8,4	8,0
Dy ³⁺	**	21,6	14,2	8,2	7,0
Ho ³⁺	**	19,0	13,0	8,0	7,0
Er ³⁺	**	16,0	12,6	8,0	7,0
Tm ³⁺	22,6	16,0	10,8	-	-
Yb ³⁺	18,2	14,2	9,0	-	-
Lu ³⁺	14,8	10,8	8,0	-	-

(*) : longo tempo de eluição

(**): cátion muito retido, pico não definido

Tabela 3 - Estudo do tempo de retenção das terras raras e ítrio em função da concentração de etilenodiamina no eluente.

Condições : HIBA - 2,5 mM

pH 4,5

Sistema com duas colunas HPIC CS1

Cation/ en (mM)	Tempo de Retenção (min)					
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
La ³⁺	-	-	-	-	-	-
Ce ³⁺	-	-	-	-	-	-
Pr ³⁺	-	-	-	-	-	-
Nd ³⁺	-	-	-	-	-	-
Sm ³⁺	-	-	-	-	-	-
Eu ³⁺	-	-	-	-	46,0	> 45
Gd ³⁺	-	-	-	-	-	36,4
Tb ³⁺	~73	~46	~32	28,4	24,0	19,9
Dy ³⁺	~48	30,0	22,0	19,6	16,6	14,2
Ho ³⁺	33,6	24,0	17,6	15,6	13,6	11,6
Er ³⁺	28,4	18,6	15,5	12,6	11,4	9,6
Tm ³⁺	23,2	15,4	12,4	10,6	9,8	8,4
Yb ³⁺	18,0	12,4	10,0	9,0	8,4	7,2
Lu ³⁺	16,2	11,4	8,8	8,4	7,8	6,8
Y ³⁺	~50	-	-	21,6	16,5	14,5

Tabela 4 - Limites de determinação e detecção dos lantanídeos puros em diferentes condições

Condições	En 2 mM HIBA 2mM		En 2mM HIBA 2mM		En 2 mM TART 2mM		En 2 mM TART 2mM	
	pH 3,5 1 coluna		pH 4,5 1 coluna		pH 3,5 2 coluna		pH 4,5 1 coluna	
Câtion	DT	DC	DT	DC	DT	DC	DT	DC
Lu	3,9	1,3	3,1	1,0	0,9	0,6	*	*
Yb	6,0	2,6	1,9	0,8	1,9	0,8	*	*
Tm	5,1	2,2	1,7	0,7	3,9	1,7	*	*
Er	8,2	3,6	4,7	2,1	4,9	2,4	*	*
Ho	6,9	3,5	5,0	2,3	8,0	3,0	*	*
Y	6,0	4,2	3,4	1,5	4,2	2,3	*	*
Dy	7,6	3,6	5,5	2,5	9,1	3,7	*	*
Tb	11,8	5,4	8,3	4,1	9,8	4,3	*	*
Gd	-	-	7,0	3,2	12,4	5,6	*	*
Eu	-	-	6,1	3,0	16,9	8,5	*	*
Sm	-	-	6,7	3,5	20,0	9,0	*	*
Nd	-	-	-	-	14,0	6,0	5,0	2,5
Pr	-	-	-	-	17,0	8,3	5,4	2,6
Ce	-	-	-	-	21,0	10,0	7,2	3,1
La	-	-	-	-	27,0	12,0	11,5	5,0

DT : Limite de determinação em µg/mL

DC : Limite de detecção em µg/mL

* : não determinado

Tabela 5 - Comparação entre a determinação de terras raras em seus concentrados por IC e ICP/AES

Amostra Técnica		Concentração (µg/mL)									
		Y	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La
A	I.C.	15,1	-	< 5	17,7	< 5	30,0	175,0	-	-	220,0
	PLASMA	16,2	0,6	3,0	17,3	1,3	29,3	170,0	53	-	237,7
DPR(%)		3,5			3,2		1,8	1,9			2,4
B	I.C.	13,4	-	< 5	17,3	< 5	46,0	217,2	-	-	374,2
	PLASMA	11,1	0,8	4,0	18,6	2,0	44,8	209,5	69	-	359,6
DPR(%)		2,9			2,4		3,5	1,8			1,9

DPR : Desvio padrão relativo com base em 4 determinações

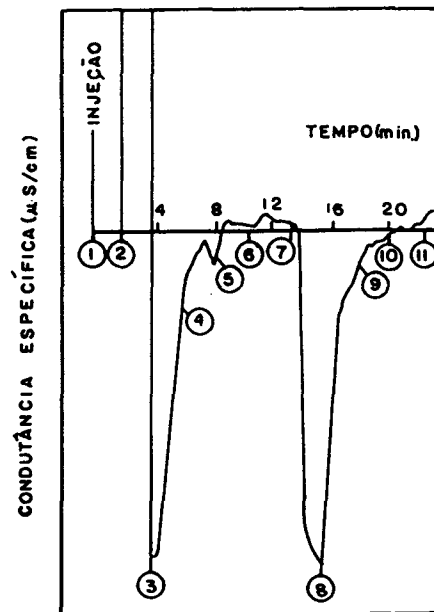


FIGURA 1 - Cromatograma do európio
concentração de európio $75\mu\text{g/mL}$
condições : as mesmas da tabela 1.
O = número da alíquota

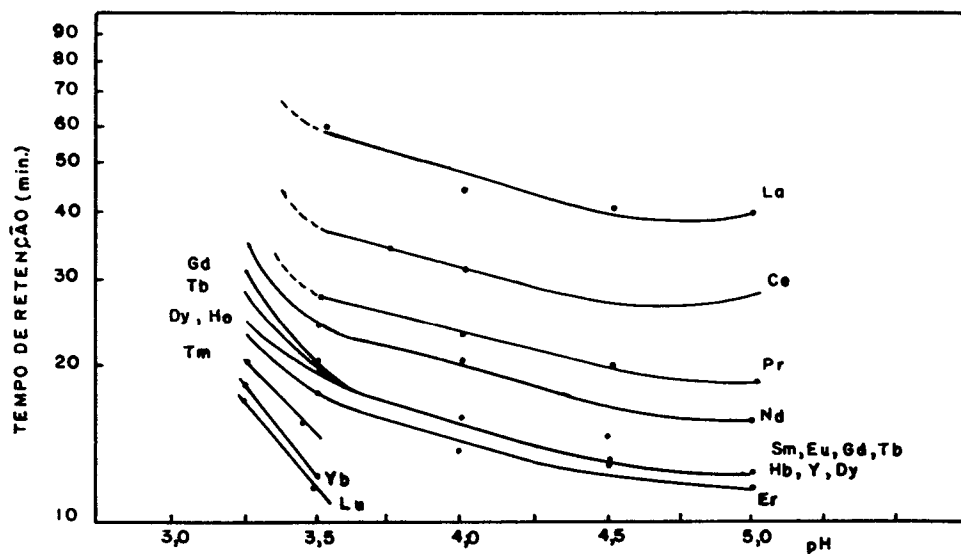


FIGURA 2 - Variação do tempo de retenção das terras raras e do ítrio em função do pH do eluente.
 Condições : etilenodiamina - 2,0 mM
 tartarato - 2,0 mM
 Sistema com duas colunas HPIC CS 1

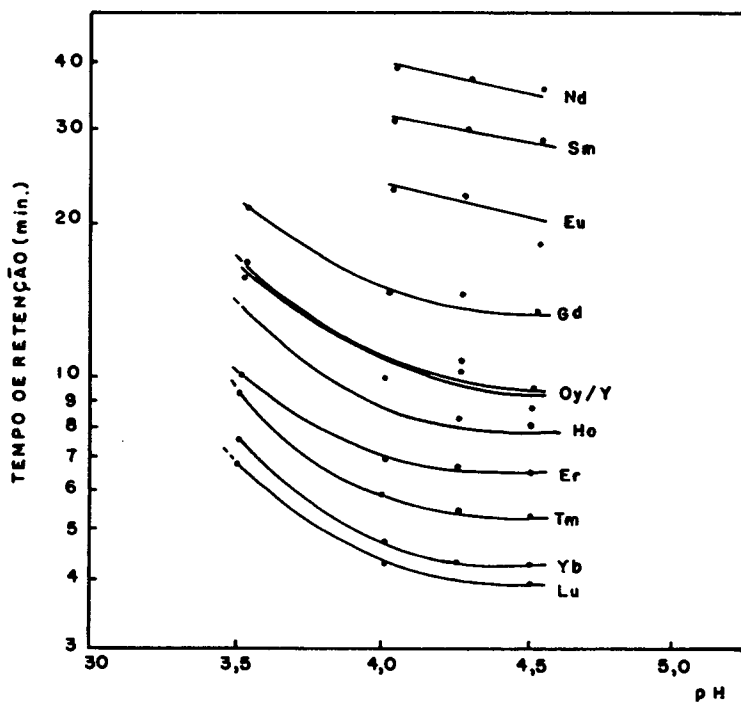


FIGURA 3 - Variação do tempo de retenção das terras raras e do ítrio em função do pH do eluente
 Condições : HIBA - 2,5 mM
 etilenodiamina - 2,0 mM
 Sistema com uma coluna HPIC CS 1

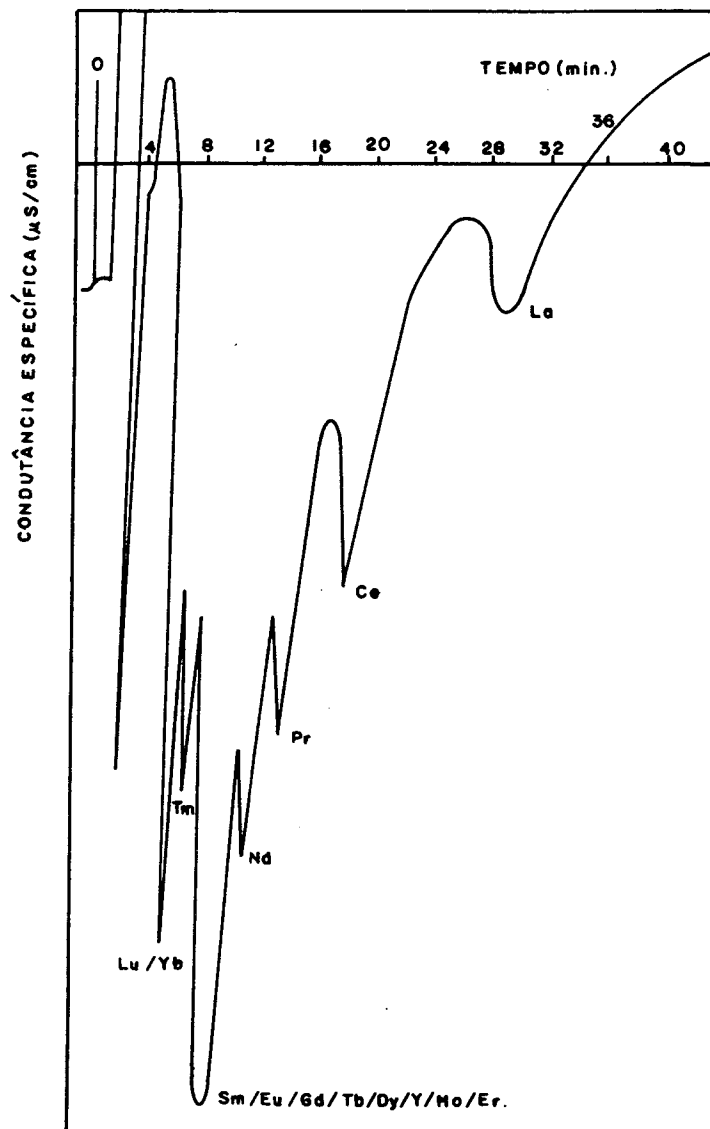


FIGURA 4 - Cromatograma de uma mistura de terras raras
 concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(80), Tm(75), Ho(80),
 Gd(90), Eu(75), Nd(80),
 Pr(80), Ce(60), La(75)

Condições : eluente - tart. 2,0 mM/en 2,2mM/pH 4,5
 sistema com uma coluna HPIC CS 1
 sensibilidade do detector - $10\mu\text{S}$
 ajuste do registrator-500mV
 vazão do eluente : 2,3 mL/min
 número de pratos teóricos : 778

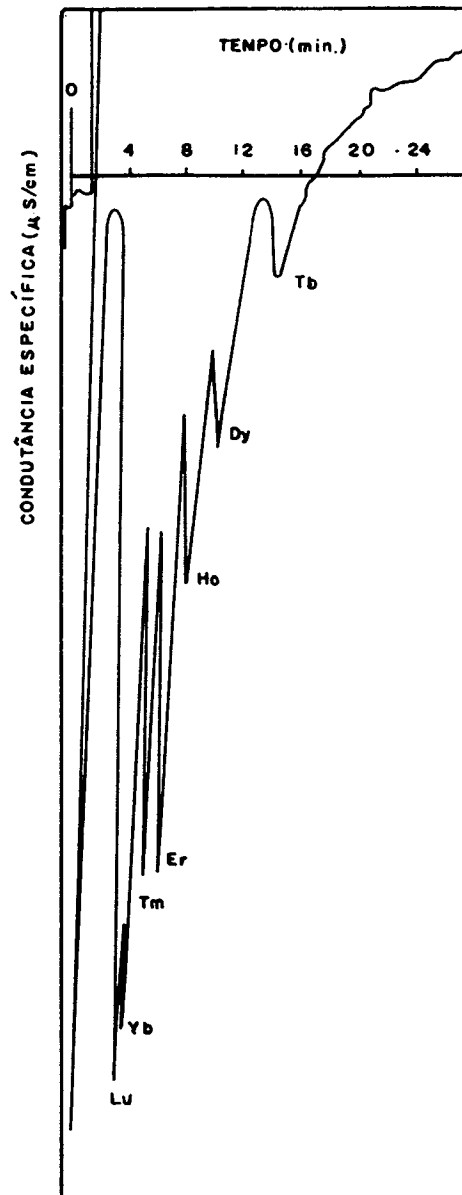


FIGURA 5 - Cromatograma de uma mistura de terras raras pesadas

concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(30), Yb(30), Tm(30),
Er(40), Ho(30), Dy(40),
Tb(40)

condições . eluente - HIBA 2,0mM/en 2,5mM/pH 4,0
Sistema com uma coluna HPIC
CS 1

sensibilidade do detector-10 μS
número de pratos téoricos : 1230

BIBLIOGRAFIA

1. SMALL, H. & STEVENS, T.V.; BAUMAN, W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. Anal. Chem., 47: 1801-9, 1975.
2. GJERDE, D.T. & SCHMUCKLER, G.; FRITZ, J.S. Anion chromatography with low-conductivity eluents II. J.Chromatogr., 187:35-45, 1980.
3. GJERDE, D.T & SCHMUCKLER, G. Anion chromatography with low-conductivity eluents: J.Chromatogr., 186: 509 - 19, 1979.
4. FRITZ, J.S. & STONY, J.N.; Selectivity behavior of low capacity, partially sulfonated, macroporous resins beads. J. Chromatogr., 90: 267-74, 1974.
5. SCHMUCKLER, G. Recent developments in ion chromatography. J. Chromatogr., 313 : 47-57, 1984.
6. NICKLESS, G. Trace metal determination by chromatography: J. Chromatogr., 313: 129-59, 1985.
7. SHPIGUN, O.A. & ZOLOTOV, Y.A. Ion chromatography-fast and selective method for in determination (review). Ind. Lab, 48 : 833-45, 1982.
8. WEISS, J. Handbook of ion chromatography. Sunnyvale, Ca., Dionex Corporation, June, 1986.
9. WETZEL, R.A.; POHL, C.A. RIVIELLO, J.M. Ion chromatography in inorganic chromatographic analysis. In: MACDONALD, J.C.; Inorganic chromatographic analysis . New York, J. Wiley, 1985, cap 9, p. 355-414.
10. PIRES, M.A.F. & ABRÃO, A. Determinação de gadolínio em pós e pastilhas de (U,Gd)O₂ por cromatografia de íons sem supressão. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 29, São Paulo, SP, 9-13 outubro, 1989. Anais .../s.l./Associação Brasileira de Química , 1989.
11. NALIMOV, V.V.; The application of mathematical statistic to chemical analysis. London, Pergamon, 1963.