



2 CONGRESSO
GERAL DE
ENERGIA NUCLEAR

24 A 29 DE ABRIL DE 1968

ANAIS - PROCEEDINGS

SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS INTERFERENTES NA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE LANTANÍDEOS EM
MATERIAIS GEOLÓGICOS

Mitiko Saiki

Divisão de Radioquímica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP - Brasil

SUMÁRIO

No presente trabalho foi desenvolvido um método para separação de elementos U, Th, Fe, Sc, Na, Ta e Mo que interferem na análise por ativação com nêutrons dos lantanídeos presentes em materiais geológicos. Esse método consiste na extração dos interferentes usando uma solução de tetraciclina em álcool benzílico. Os lantanídeos presentes na fase aquosa são depois coprecipitados em oxalato de cálcio ou hidróxido férrico para irradiação e posterior análise pela técnica de espectrometria de raios gama.

O método de separação proposto foi aplicado na análise de dois padrões geológicos internacionais (GSP-1 da USGS e GS-N da CRPG) e uma rocha vulcânica da região de Poços de Caldas, MG, Brasil. Determinou-se também a sensibilidade do método de análise por ativação para os elementos lantanídeos.

SUMMARY

A chemical procedure has been developed for the separation of U, Th, Fe, Sc, Na, Ta, and Mo which interfere in the neutron activation analysis of the lanthanide elements in geological materials. This procedure is based on the solvent extraction of interferents using a solution of tetracycline in benzyl alcohol. The lanthanide elements remaining in the aqueous phase are coprecipitated on calcium oxalate or ferric hydroxide for irradiation and subsequent determination by gamma ray spectrometry.

The chemical separation procedure was applied in the analysis of lanthanides in two international geological reference materials GSP-1 (USGS), GS-N (CRPG) and in the analysis of a volcanic rock from Poços de Caldas, MG, Brazil.

The sensitivities for all the lanthanides were determined.

INTRODUÇÃO

A análise por ativação com nêutrons constitui um dos métodos mais sensíveis para a determinação de lantanídeos. Devido a alta seção de choque para nêutrons, vários lantanídeos apresentam uma excelente sensibilidade.

A análise por ativação instrumental é a mais utilizada por apresentar baixos limites de detecção, sendo um método simples, preciso e exato para determinação de vários elementos da família simultaneamente.

Entretanto, em alguns casos essa técnica puramente instrumental não consegue resolver todos os problemas envolvidos principalmente quando se deseja analisar todos os lantanídeos. Torna-se imprescindível nesses casos executar uma separação química dos elementos interferentes.

O método instrumental de análise por ativação com nêutrons apresenta dificuldades quando ocorrem:

- saturação do equipamento devido à alta atividade induzida em alguns elementos da amostra,
- absorção da radiação gama pela amostra,
- interferências dos radioisótopos que emitem raios gama com energias muito próximas as dos lantanídeos, e
- interferências devidas à reação de fissão do urânio com a formação dos mesmos radionuclídeos daqueles formados na ativação dos lantanídeos.

Os elementos interferentes podem diferir de uma amostra para outra sendo que os que são desprezíveis em uma amostra podem ser importantes em outras.

Além disso é difícil definir se um dado elemento constitui realmente uma interferência ou não uma vez que isso dependerá do tipo e resolução do detetor e do algoritmo usado no cálculo da área do pico.

Fazendo-se a separação química é possível aumentar a sensibilidade e o número de elementos a serem analisados. Os processos de separação química são aplicados antes ou depois da irradiação e os mais usados são precipitação/ coprecipitação⁽¹⁻³⁾, extração com solventes⁽⁴⁾ e troca iônica⁽⁵⁾.

No presente trabalho foi estudada a separação dos interferentes U, Th, Fe, Sc, Na, Ta e Mo. Foram definidas as condições para extração dos interferentes utilizando-se uma solução de tetraciclina em álcool benzílico. Os lantanídeos presentes na fase aquosa são coprecipitados em oxalato de cálcio ou hidróxido ferrico para irradiação e posterior análise pela espectrometria de raios gama utilizando-se detetor de Ge(Li).

Para ter uma idéia da sensibilidade do método de análise por ativação para análise de lantanídeos determinaram-se os limites de determinação.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Desenvolvimento do método de pré-separação dos lantanídeos em rochas

A parte experimental consistiu em estabelecer as condições adequadas para a eliminação dos interferentes com a obtenção de resultados reprodutíveis para a análise de lantanídeos.

1.1. Dissolução das rochas - Adotou-se a técnica de digestão ácida. As rochas, pulverizadas em um almofariz de ágata a uma granulometria inferior a 100 mesh, foram dissolvidas em uma "bomba de teflon", utilizando-se para cerca de 100 mg de rocha, 2,5 ml de cada um dos ácidos HClO₄ 70%, HF 40% e HNO₃ 65%. A bomba

foi colocada em estufa a $\approx 120^{\circ}\text{C}$ por 4 h para a dissolução. A solução obtida foi evaporada à secura e retomou-se o resíduo em NH_4NO_3 0,10 M.

1.2. Estabelecimento das condições para a separação dos interferentes. A separação dos elementos interferentes foi estudada pelo método de extração com solventes usando uma solução de tetraciclina em álcool benzílico. Em trabalhos anteriores^(6,7) foi verificada que a tetraciclina apresenta uma boa perspectiva para aplicação nas separações químicas dos lantanídeos. No caso, os elementos interferentes são extraídos para a fase orgânica e os lantanídeos remanescentes na fase aquosa são coprecipitados em hidróxido férrico ou oxalato de cálcio para a irradiação.

A fase orgânica foi preparada dissolvendo-se o cloridrato de tetraciclina (Laborterápica Bristol SP) em álcool benzílico previamente saturado com água.

A fase aquosa foi preparada adicionando-se traçadores dos elementos (^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{182}Ta , ^{234}Th , ^{46}Sc , ^{99}Mo) à solução obtida na dissolução da rocha. Foram utilizados, para extração, 5 ml de cada uma das fases e o pH foi ajustado adicionando-se soluções de NH_4OH ou HNO_3 diluídos. O tempo de agitação das fases foi de 30 min a 25°C e a separação das fases foi feita por centrifugação.

Para determinar a distribuição dos elementos, 1 ou 2 ml de cada uma das fases foram pipetadas em recipientes adequados para a contagem. A determinação de urânio foi feita pela técnica de nêutrons epitérmicos⁽⁸⁾. Quando a solução continha apenas um radioisótopo foi utilizado um analisador monocanal ligada a um cristal de $\text{NaI}(\text{Tl})$ de 7,5 cm x 7,5 cm e para vários radioisótopos foi usado um detector de $\text{Ge}(\text{Li})$ ligado a um multianalisador de 4096 canais.

As curvas de extração dos elementos, apresentadas na Fig. 1, mostram que o pH adequado para isolar os lantanídeos dos interferentes está ao redor de 1,7. Neste pH, a extração do Eu , escolhido como representante dos lantanídeos, foi inferior a 0,5%, enquanto que para os demais elementos, com exceção do Ta as porcentagens de extração obtidas foram $> 50\%$. Para o Ta , ocorreram perdas de 30 a 80% devido à adsorção nas superfícies do vidro. A separação é favorecida para Th , U e Fe .

Por outro lado, os valores dos fatores de separação apresentados na Tabela 1 mostram também que não é possível eliminar completamente os interferentes da solução de lantanídeos por uma única operação. Em vista desses fatos foi adotada mais de uma operação de extração para isolar os interferentes.

A interferência do sódio só foi eliminada na coprecipitação em $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é feita para se obter os lantanídeos em um suporte sólido para a irradiação.

1.3. Determinação do rendimento da separação. O método de separação proposto consiste em extrair os interferentes de 25 ml da solução aquosa contendo os traçadores dos elementos estudados. A extração é feita em $\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$ com duas porções de 25 ml de tetraciclina 0,010 M em álcool benzílico. Os lantanídeos remanescentes na fase aquosa são coprecipitados na forma de oxalato de cálcio (10 mg Ca) ou em hidróxido férrico (10mg Fe).

A coprecipitação em oxalato de cálcio foi utilizada quando o Ce foi analisado pelo fotopico de 145 keV do ^{141}Ce , para evitar a interferência do ^{59}Fe (143 keV).

As porcentagens médias de recuperação foram $(85 \pm 3)\%$ e $(80 \pm 6)\%$ obtidas usando respectivamente o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e oxalato de cálcio como agentes coprecipitantes.

1.4. Aplicação do Método de Separação Proposto. O método foi aplicado na análise das rochas padrões GSP-1 (granodiorita) da U.S. Geological Survey e GS-N

(granito) do "Centre des Recherches Petrographiques et Geochimiques" - CPRG e na análise da rocha vulcânica oriunda da região de Poços de Caldas, MG, Brasil.

As soluções padrões dos lantanídeos foram preparadas a partir dos seus óxidos de grau p.a. de procedência "Johnson Matthey Chemicals Limited" ou de "The British Drug Houses Limited". Os óxidos foram dissolvidos com gotas de HNO_3 , a quente. Somente o CeO_2 exigiu além do HNO_3 o HF. Essas soluções foram pipetadas sobre tiras de papel de Whatman 42 e secadas com o auxílio de uma lâmpada de raios infra vermelhos. A massa do padrão utilizada variou entre 0,5 a 10,0 μg para cada lantanídeo.

A amostra obtida na forma de precipitado e o padrão foram irradiados no reator IEA-RI por 8h sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ncm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Após um tempo de resfriamento que variou de 1 a 10 d, as amostras e os padrões foram contados no detetor de Ge(Li) ligado a um multianalisador de raios gama de 4096 canais da marca Ortec modelo 6240B. A resolução do detetor foi de 2,7 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co . Os tempos de contagens variaram de 4000 a 40 000 s. Os radioisótopos utilizados para o cálculo das concentrações estão na Tabela 2.

1.5. Determinação da Sensibilidade do Método de Ativação para Análise de Lantanídeos. A determinação de limites de determinação foi feita pelo critério de Currie⁽⁹⁾ para os lantanídeos quando presentes livres de interferentes bem como na rocha padrão GSP-1.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a técnica de separação de senvolvida pode ser aplicada na análise de lantanídeos em rochas.

Os ensaios realizados para a dissolução das rochas indicaram que os ácidos e a bomba de teflon utilizados foram adequados para a "abertura" da amostra.

Por outro lado os experimentos de extração com solventes mostraram que por meio de duas operações de extração a pH 1,7 os interferentes U, Th, Fe, Mo, Sc, podem ser extraídos e separados dos lantanídeos que permanecem na fase aquosa. O tântalo apresentou comportamento anormal na extração devido à sua adsorção na superfície dos recipientes de vidro. O elemento sódio foi separado na coprecipitação em $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

As determinações das porcentagem de recuperação obtidas para diferentes lantanídeos mostraram que não há fracionamento na separação dos elementos desta série pelo método proposto. Os valores médios das porcentagens de recuperação foram considerados no cálculo das concentrações dos lantanídeos quando na análise de amostras reais.

A reprodutibilidade do método de separação foi examinada determinando-se, para o itérbio, oito valores de porcentagens de recuperação, onde se obteve um desvio padrão relativo de 6,5%.

Com a finalidade de examinar a exatidão e a precisão do método foram analisados os padrões geológicos GSP-1 (USGS), GS-N (CPRG) e a rocha vulcânica de Poços de Caldas, cujos resultados são dados na Tabela 3 juntamente com os dados da literatura para as rochas GSP-1 e GS-N.

Os desvios padrões relativos para vários lantanídeos analisados foram menores que 12%, geralmente considerado com um resultado satisfatório na análise de traços. Os resultados menos precisos com desvios padrões entre 16 a 23% foram obtidos para Lu. Isto se deve a baixa concentração desse elemento na amostra (< 1 ppm).

Os resultados das análises obtidas para as rochas GSP-1 e GN-N são concordantes com os valores da literatura(10,11). Com exceção do teor de Tb na rocha GS-N, os erros relativos foram inferiores a 10%.

Pelo método puramente instrumental de análise por ativação com nêutrons epitérmicos, na rocha de Poços de Caldas foram analisados somente os elementos La, Ce, Nd, Eu, Tb e Tm. O alto teor de urânio de (101 ± 3) ppm presente nesta rocha dificultou a análise de Sm e Lu. Os raios gama de 103keV do ^{153}Sm e 208 keV do ^{177}Lu sofrem, respectivamente, a interferência dos picos de 105 e 209 keV do ^{239}Np formado na ativação do urânio. O ^{169}Yb não foi detectado na análise instrumental.

Na Tabela 3 estão os limites de determinação obtidos para os lantanídeos numa rocha e também quando presentes livres de interferentes. Esses resultados mostram que a sensibilidade da análise por ativação não é função exclusiva do método em si, mas que depende do tipo de amostra. Numa amostra além das interferências espectrais pode ocorrer ainda a saturação do detetor pela alta atividade induzida na amostra que impede a realização das contagens logo após a ativação. Portanto a sensibilidade na rocha, foi determinada após um tempo de resfriamento superior a 2,9 d.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (Proc. 85/1546-5) pelo apoio financeiro. À Labor Terápica Bristol SP, pela doação de tetraciclina.

REFERÊNCIAS

1. BRUNFELT, A.O.; STEINNES, E.- Determination of Rare Earths in Silicate Rocks by Epithermal Neutron Activation and a Simple Group Separation
IN: J. Radioanal. Chem. 13: 11-20, 1973.
2. CSAJKA, M.- Fast Radiochemical Separation of Rare Earths From Rock Samples by Retention on Lanthanum Oxalate
IN: Radiochem. Radioanal. Letters 13 (2): 151-9, 1973.
3. DENECHAUD, E.B.; HELMKE, P.A.; HASKIN, L.A. Analysis for the Rare - Earth Elements by Neutron Activation and Ce(Li) Spectrometry.
IN: J. Radioanal. Chem. 6: 97-113, 1970.
4. WYTENBACH, A.; BAJO, S.; TOBLER, L.- Group Separation of Rare Earth Elements by Liquid - Liquid Extraction for the Neutron Activation Analysis of Silicate Rocks.
IN: J. Radioanal. Chem. 7B (2): 283-94, 1983.
5. MAY, S.; PINTE, G.- Dosage par Activation Neutronique des Terres rares dans des Roches Uranifères.
IN: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 81 (2): 273-81, 1984.
6. SAIKI, M.; NASTASI, M.J.C.; LIMA, F.W.- Use of Tetracycline as Complexing Agent in Radiochemical Separation.
IN: J. Radioanal. Chem. 64 (1-2): 83-116, 1983.
7. CUNHA, I.I.L.; NASTASI, M.J.C.- Solvent Extraction Studies Using Tetracycline as Complexing Agent. XIV Study of the Behaviour of Tetracycline as an Extracting Agent for Some Fission Products.
IN: J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles, 92 (1): 79-92, 1985.

8. ATALLA, L.T.; LIMA, F.W.- Determination of Uranium in Thorium Matrixes by Epithermal Neutron Activation Analysis.
IN: J. Radiomol. Chem. 20: 607-18, 1974.
9. CURRIE, L.A.- Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination
IN: Anal. Chem. 40 586-93, 1968.
10. GLADNEY, E.S.; BURNS, C.E.; ROELANDTS, I.- Compilation of Elemental Concentrations in Eleven United States Geological Survey Rock Standards.
IN: Geostand. Newsl., 7 (1): 3-226, 1983.
11. GOVINDARAJAU, K.- Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals.
IN: Geostand. Newsl. 8, Special Issue, 1984.

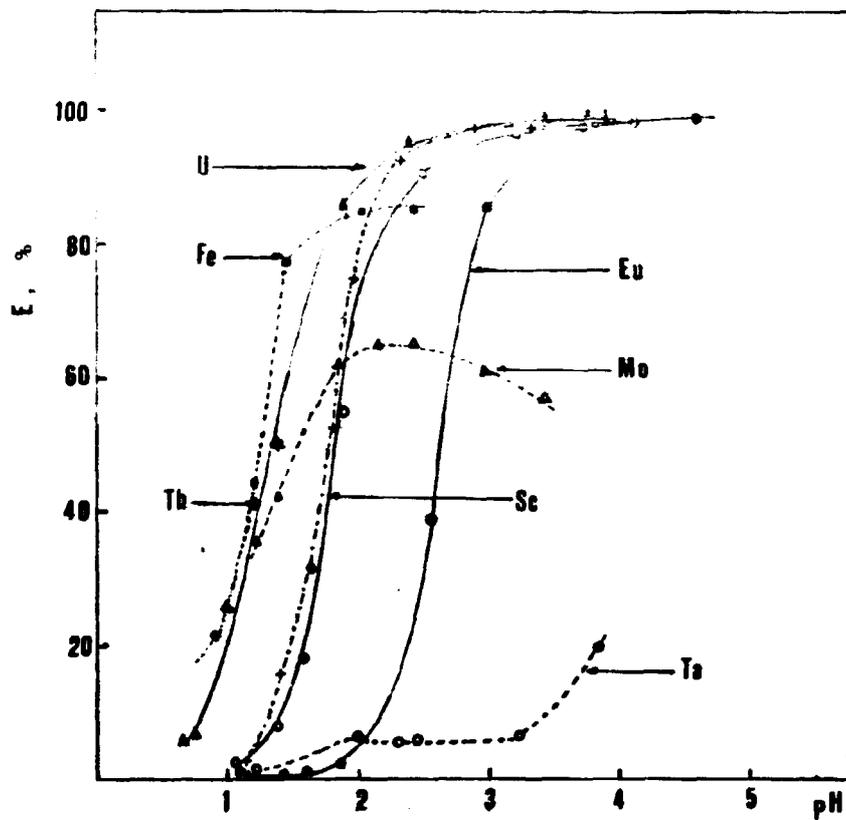


FIGURA 1: PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DE pH.

(Tetraciclina) = 0,010 M

(NH_4NO_3) = 0,10 M

TABELA 1 - Valores das Porcentagens de Extração, Razões de Distribuição dos Elementos e Fatores de Separação entre Európio e os Interferentes

ELEMENTOS	PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO, %	RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO	FATOR DE SEPARAÇÃO
Eu	0,49	0,0050	
Th	62,9	1,70	$3,4 \times 10^2$
U	80,0	4,00	$8,0 \times 10^2$
Mo	64,1	1,78	$3,5 \times 10^2$
Fe	85,0	5,67	$1,1 \times 10^3$
Sc	50,0	1,00	$2,0 \times 10^2$
Ta	3,9	0,0416	8,32

pH = 1,7

[Tetracilina]
= 0,010M

[elementos] - 10^{-3} a 10^{-5} M

TABELA 2 - Radioisótopos Utilizados na Análise de Rochas

Radioisótopo	Meia Vida	Energia dos Raios Gama (keV)
^{140}La	40,27 h	815,5 ; 1595,4
^{141}Ce	32,5 d	145,4
^{142}Pr	19,2 h	1575,5
^{147}Nd	11,06 d	91,4 ; 531,0
^{153}Sm	47,1 h	103,2
^{152}Eu	12,1 a	1408
^{160}Tb	73 d	298,6 ; 879,4
^{170}Tm	129 d	84,4
^{169}Yb	30,6 d	177,0 ; 197,8
^{177}Lu	6,75d	208,4

TABELA 3 - Resultados das Análises de Lantanídeos em Rochas GSP-1, GS-N e Rocha Vulcânica de Poços de Caldas. Valores em ppm.

Elemento	GSP-1		GS-N		Rocha Poços de Caldas	
	Este trabalho	Ref.(10)	Este trabalho	Ref.(11)	Este trabalho ^(*)	Este trabalho ^(**)
La	<u>176</u> +17 ^(a) (3,8)	183+13	<u>71</u> +5 (5,6)	<u>75</u>	<u>152</u> +5	154+6
Ce	<u>386</u> +23 (4,9)	406+20	<u>133</u> +12 (5,0)	<u>140</u>	<u>183</u> +28	202
Pr	-	<u>51</u> +8	-	-	<u>7,2</u> +1,9	-
Nd	<u>203</u> +15 (6,8)	190+17	<u>54</u> +6 (7,4)	50	<u>150</u> +7	192
Sm	<u>25,6</u> +2,5 (4,5)	26,8+2,5	<u>7,8</u> +0,4(4,9)	<u>8,2</u>	<u>5,0</u> +0,7	-
Eu	<u>2,35</u> +0,25 (0,4)	2,36+0,22	<u>1,7</u> +0,2(2,9)	<u>1,7</u>	<u>1,14</u> +0,08	1,31
Tb	<u>1,34</u> +0,14 (1,5)	1,36+0,14	<u>0,68</u> +0,04(14,1)	0,6	<u>0,70</u> +0,04	0,67
Tm	-	0,450+120	-	-	0,341	0,363
Yb	<u>1,57</u> +0,15 (7,6)	1,7+0,4	<u>1,8</u> +0,2 (5,9)	<u>1,7</u>	<u>2,54</u> +0,11	-
Lu	<u>0,212</u> +0,037(3,6)	0,220+0,050	<u>0,19</u> +0,03(4,0)	0,2	<u>0,930</u> +0,220	-

(*) - Análise com Separação Química

(**) - Análise Instrumental, Sem Separação Química

(a) - Desvio padrão individual

Os números entre parenteses correspondem aos erros relativos em comparação com os dados da literatura (valores recomendados estão sublinhados).

TABELA 4 - Sensibilidade do Método de Análise por Ativação para Lantanídeos.

Elemento	Radioisótopos, E (keV) medidos	Limite de determinação (µg)	
		(a)	(b)
La	^{140}La , 1596	3×10^{-3}	0,7
Ce	^{141}Ce , 145	0,6	57
	^{143}Ce , 293	0,4	53
Pr	^{142}Pr , 1575	0,10	50
Nd	^{147}Nd , 531	4,0	104
Sm	^{153}Sm , 103	6×10^{-4}	0,2
Eu	^{152}Eu , 1407	9×10^{-2}	1,3
Gd	^{153}Gd , 97	0,2	9,1
Tb	^{160}Tb , 879	0,1	1,4
Dy	^{165}Dy , 95	6×10^{-2}	-
Ho	^{166}Ho , 80	3×10^{-3}	1,0
Er	^{171}Er , 308	5×10^{-2}	311
Tm	^{170}Tm , 84	0,1	3,1
Yb	^{169}Yb , 198	7×10^{-2}	4,0
Lu	^{177}Lu , 208	6×10^{-3}	1,2

Tempo de irradiação = 9h ; Fluxo = $10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Tempo de resfriamento = 20h a 30d

Contagem: Detetor Ge(Li) ; Distância Amostra-Detetor = 3cm

(a) - livre de interferentes (b) - na rocha CSP-1 (m = 100mg)