

B09431703

ISSN 0101.3084



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM ÓXIDO  
PURIFICADO DE NEODÍMIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO  
ATÔMICA COM PLASMA DE ACOPLAMENTO INDUTIVO (ICP-AES)

Luiz Carlos de Paula REINO, Fabíola Andrea Chofard ADAMI e Antonio Roberto LORDELLO

IPEN-Pub-302

JUNHO/1993

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM ÓXIDO PURIFICADO  
DE NEODÍMIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM  
PLASMA DE ACOPLAMENTO INDUTIVO (ICP-AES)**

**Luiz Carlos de Paula REINO, Fabíola Andrea Chofard ADAMI e Antonio Roberto LORDELLO**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.20**

**SAMARIUM  
EUROPIUM  
LANTHANUM  
GADOLINIUM  
DYSPROSIUM  
HOLMIUM  
TERBIUM  
YTTRIUM  
RARE EARTHS  
NEODYMIUM OXIDES  
EMISSION SPECTROSCOPY  
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS  
PLASMA**

---

**IPEN-Doc-4614**

**Aprovado para publicação em 01/04/93**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM ÓXIDO PURIFICADO  
DE NEODÍMIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA  
DE ACOPLAMENTO INDUTIVO (ICP-AES)**

**Luiz Carlos de Paula REINO, Fabíola Andrea Chofard ADAMI e  
Antonio Roberto LORDELLO**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05422-970 - SÃO PAULO - BRASIL**

**RESUMO**

Foi desenvolvido um método para a determinação de terras raras em óxido de neodímio com pureza superior a 99% pela técnica de espectrometria de emissão com fonte de plasma. O limite de determinação para os elementos Eu, Dy, Gd, Tb, Ho e Y na matriz sólida é de 0,005% e para o Sm e La 0,01%. Calculou-se a precisão do método e os desvios padrões relativos estão na faixa de 3 a 7%, aproximadamente, para a maioria dos elementos lantanídicos estudados. Apenas o lantânio apresentou uma imprecisão mais alta ao redor de 13%. A simplicidade na preparação das amostras aliada aos desvios padrões relativos obtidos viabilizam o procedimento apresentado como uma forma rápida e precisa de análise de concentrados de óxido de neodímio.

**ANALYSIS OF NEODYMIUM OXIDE FOR RARE EARTH IMPURITIES BY  
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY**

**Luiz Carlos de Paula REIND, Fabíola Andrea Chofard ADAMI and  
Antonio Roberto LORDELLO**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR -- SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05422-970 - SÃO PAULO - BRASIL**

**ABSTRACT**

A procedure for the determination of the rare earths elements in neodymium oxide with purity grade above 99% by inductively coupled plasma optical emission spectrometry is described. Determination limits were 0,005% for the elements Eu, Dy, Gd, Tb, Ho and Y and 0,01% for Sm and La. The precision of the method was evaluated through the relative standard deviation (RSD) for individual rare earth elements. The values lie in the range of 3 - 7% for most of them but lanthanum, has shown 13% RSD. The simple chemical preparation of the samples and reasonable precision for most of the measured elements make this method a reliable indication for fast analysis of neodymium oxide concentrates.

## INTRODUÇÃO

Os elementos conhecidos como terras raras ou lantanídeos, entre os quais costuma-se incluir o ítrio, constituem uma família com propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes.

No Brasil o mineral explorado é principalmente a monazita, proveniente das areias monazíticas das praias.

A separação individual dos elementos lantanídicos é tarefa muito complexa. Todavia, existem tecnologias apropriadas para a sua realização (extração com solventes, troca iônica e precipitação fracionada).

Esses elementos e seus compostos apresentam um grande número de aplicações tais como produção de ligas especiais, cristais para lasers, cerâmicas refratárias e cerâmicas supercondutoras, absorção de neutrons no controle de reatores nucleares, aplicação clínica na terapia de tumores no cérebro etc.

é necessário, pois, desenvolver métodos analíticos cada vez mais sensíveis e exatos para análise e caracterização de concentrados purificados de terras-raras.

A literatura apresenta alguns trabalhos sobre a aplicação da espectrometria de emissão com plasma na determinação de alguns lantanídeos em óxidos purificados de terras raras. Murty<sup>(1)</sup> determina por espectrometria de plasma Sm, Eu, Gd e Dy em óxido de ítrio, Y, Sm, Eu e Dy em óxido de gadolínio e Y, Sm, Eu e Gd em óxido de disprósio. O limite de determinação para os elementos lantanídicos é de 50 µg/g.

Reino<sup>(2)</sup> determina os elementos Sm, Eu, La, Gd, Dy, Pr, Ho, Nd, Tb e Y em óxidos de lantânio, de samário e de gadolínio purificados. O limite de determinação é de 100 µg/g para a maior parte dos elementos e de 500 µg/g ou 1000 µg/g para alguns lantanídeos na matriz de samário ou gadolínio.

## INTERFERÊNCIAS

As interferências alteram o comportamento de emissão, aumentando ou diminuindo o sinal de intensidade da linha espectral.

Em espectroscopia de emissão existe sempre a possibilidade de interferências do tipo espectral e não espectral.

A interferência espectral ocorre quando a radiação emitida pelo elemento interferente se dá na região do comprimento de onda próximo ou coincidente a do elemento a ser analisado. Qualquer radiação que incida nessa região será interpretada pela fotomultiplicadora como radiação emitida pelo analito.

Interferências não espectroscópicas referem-se a todas as etapas do processo de excitação; as etapas de nebulização, transporte, dessolvatação e vaporização estão associadas à mudança na velocidade com que a amostra é transportada para a fonte de excitação. Assim deve-se levar em consideração a viscosidade, tensão superficial e presença de sólidos em suspensão.

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho, refere-se a determinação de Sm, Eu, La, Gd, Dy, Ho, Tb e Y a nível de traços em matriz de óxido de neodímio pela técnica de espectrometria de emissão com plasma de argônio induzido.

## INSTRUMENTOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

### ESPECTRÔMETRO

- Plasma de Argônio Induzido (ICP) fabricado pela Jarrell-Ash, AtomComp, Series 800

### TOCHA DO PLASMA

- Fluxo de Argônio: 20L. min<sup>-1</sup> (resfriamento) e 1L. min<sup>-1</sup> (fluxo auxiliar)
- Nebulizador: fluxo cruzado (não ajustável)  
Argônio de Arraste: 0,5L. min<sup>-1</sup>
- Altura de Observação: 16mm acima da bobina de indução

### GERADOR DE RÁDIO FREQUÊNCIA

- Opera numa frequência de 27.2Mhz com uma potência 1100W
- Computador: PDP 8/a Digital
- Impressora: Teletipo, Teletype Corporation

### SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA

As soluções de referência são diluídas a partir de soluções estoque individuais, preparadas na concentração de 1mg/mL do elemento, das terras raras Sm, Eu, La, Gd, Dy, Ho, Tb e Y.

Utiliza-se a matriz Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na concentração de 1mg/mL como branco (Solução de Referência I) em meio HCl.

Na preparação das soluções são utilizados óxidos de pureza espectrográfica da Johnson Matthey.

A solução de referência II (10 µg/mL) é preparada pela adição de uma alíquota de 1mL de cada solução estoque das terras raras a um balão volumétrico de 100mL, completando a volume com a solução matriz de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na concentração de 1mg/mL. As soluções de referência III, IV, V e VI são preparadas segundo procedimento semelhante. A composição completa dessas soluções é apresentada na Tabela I.

As soluções I e II são utilizadas no procedimento de calibração. As soluções IV, V e VI foram empregadas no estabelecimento dos limites de determinação e a solução III foi usada na medida da precisão do procedimento proposto.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ESTUDOS DA INTERFERÊNCIA DA MATRIZ

Para a realização desse estudo prepararam-se soluções de óxido de neodímio nas concentrações (m/V) de 1%, 0,5% e 0,1%.

Os sinais interferentes produzidos pelas soluções de 1% e 0,5% são demasiadamente intensos e comprometem sobremaneira os limites de determinação dos vários elementos ensaiados. Nesse aspecto, a solução de 0,1% ou 1mg/mL é a mais adequada das três. Soluções mais diluídas também resultam em um prejuízo para os limites de determinação.

Para verificar o sinal interferente, a calibração foi feita com água bideionizada (branco) e uma solução não matrizada contendo 10 µg/mL das terras raras.

As maiores interferências causadas pela matriz foram 4,9 µg/mL para o elemento Sm, 4,8 µg/mL para o La e 2,8 µg/mL para o Dy (Tabela II).

Para a calibração propriamente dita, estabeleceu-se o uso de um branco e de uma solução de 10 µg/mL das terras raras, ambas matrizadas com óxido de neodímio na concentração de 1mg/mL para minimizar as interferências; dessa forma, o sinal obtido para o branco é zerado e a solução de referência de 10 µg/mL das terras raras apresenta um sinal praticamente sem a interferência da matriz.

### PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

**ÓXIDO DE NEODÍMIO:** Colocam-se 100mg da amostra, após calcinação a 900°C, em um béquer de vidro e adicionam-se 20mL de HCl (1:1). O béquer é tampado e aquecido até completa dissolução da amostra. Transfere-se a solução para um balão volumétrico de 100mL e completa-se o volume com água bideionizada.

## CURVAS ANALÍTICAS

O programa denominado NEOD mobiliza oito canais analíticos. As soluções de referência I e II (Tabela I) necessárias para a calibração foram denominadas ND01 e ND02.

As amostras são introduzidas no espectrômetro para as medidas de intensidade relativa.

Os valores de intensidade são interpolados nas curvas analíticas e processados automaticamente para o cálculo das concentrações ( $\mu\text{g/mL}$ ).

Para se obter os teores ( $\mu\text{g/g}$ ) dos elementos em matriz sólida, multiplicam-se por um fator 1000 os resultados obtidos em concentração ( $\mu\text{g/mL}$ ) das soluções analisadas. Para se obter os teores em unidades % (M/M) dividem-se por um fator 10 os resultados obtidos em concentração  $\mu\text{g/mL}$ .

## LIMITES DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO

O limite de detecção de um elemento estabelece a quantidade mínima que pode ser medida a partir do fundo espectral (B.G.). Costuma ser definido como duas ou três vezes o desvio padrão do B.G., segundo a expressão:

$$L.D. = \frac{n (S_B) (C_S)}{\bar{X}_S - \bar{X}_B}$$

onde:

L.D. = limite de detecção

n = 2 ou 3

$S_B$  = desvio padrão do branco (para cada comprimento de onda)

$C_S$  = concentração da solução de referência usada

$\bar{X}_S$  = intensidade média da linha

$\bar{X}_B$  = intensidade média do branco

No limite de detecção associa-se um desvio padrão relativo de  $\pm 50\%$ .

O limite de determinação é um parâmetro cujo valor estabelece a quantidade mínima de um elemento que pode ser medida em termos práticos obedecendo-se a limites de erro, definidos previamente, de imprecisão de inexatidão da medida. Define-se esse erro, em geral, a valores máximos de 10% e 20% para concentrações da ordem de  $\mu\text{g/mL}$  e  $\text{ng/mL}$ , respectivamente.

No estudo dos limites de determinação, foram usadas as soluções de referência IV, V e VI (Tabela I), para que se pudesse constatar até que ponto os valores nominais destas soluções não se alteram na presença da matriz.

Para os elementos Eu, Dy, Gd, Tb, Ho e Y a solução de referência 0,05  $\mu\text{g/ml}$  apresentou resultados praticamente sem qualquer interferência da matriz de óxido de neodímio, podendo-se estabelecer os limites de determinação para esses elementos em 0,005% (M/M) ou 50  $\mu\text{g/mL}$ .

Para o La e Sm devido a uma pequena interferência da matriz na medida da solução de referência 0,05  $\mu\text{g/mL}$  fixou-se o limite de determinação em 0,01% (M/M) ou 100  $\mu\text{g/mL}$ .

Os erros obtidos no limite de determinação para os elementos estudados foram inferiores a 10%.

Os limites de determinação assim como as faixas úteis de determinação dos elementos lantanídicos em matriz de óxido de neodímio encontram-se na Tabela III.

#### PRECISÃO DO MÉTODO

Na medida da precisão do procedimento estabelecido foram feitos cálculos para a precisão interna e externa.

Para a precisão interna foram realizadas 12 (doze) determinações de cada elemento a partir da solução de referência III; os desvios padrões relativos estão em uma faixa de 0,01 a 3%. Nesse estudo mede-se apenas a precisão das medidas inerentes ao equipamento usado.

No cálculo da precisão externa foram preparadas seis soluções de referência, idênticas à solução de referência III, contendo 1  $\mu\text{g/mL}$  das terras raras, matrizadas com óxido de neodímio na concentração de 1mg/mL. Os desvios padrões relativos estão em uma faixa de 2 a 13%.

Todos esses dados estão apresentados na Tabela IV.

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectrometria de plasma tem mostrado ser uma técnica rápida e simples para a determinação das terras raras em concentrados desses elementos.

Os limites de determinação obtidos neste trabalho são compatíveis com os encontrados na literatura embora os dados existentes sejam muito escassos.

O uso da matriz como branco foi o que permitiu que se chegasse aos limites de determinação de 0,05 e 0,1 $\mu\text{g/mL}$ , dependendo do elemento considerado, porque boa parte do sinal interferente é corrigida. Os limites de 0,05 e 0,1  $\mu\text{g/mL}$  correspondem a 0,005% e 0,01% na matriz sólida de óxido de neodímio.

Os valores de imprecisão permitem utilizar a técnica com alto grau de confiabilidade, estando dentro de uma faixa esperada 2 a 7%, exceto para o lantânio 13%.

Com este procedimento analisaram-se alguns concentrados de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com pureza superior a 99%, provenientes da unidade piloto da Coordenadoria de Tecnologia Química do IPEN (Tabela V).

**AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Comissão Nacional de Energia Nuclear, e ao Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela possibilidade de realização deste trabalho.

Os autores agradecem à secretária da Coordenadoria de Caracterização de Materiais, Laurelisa Nolla pelo trabalho de datilografia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. REINO, L.C.P.; LORDELLO, A.R. *Determinação de Elementos Lantanídicos em óxidos Purificados de Lantânio, de Samário e de Gadolínio por Espectrometria de Emissão com Plasma*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Set/1990 (Publicação IPEN 317).
  
02. MURTY, P.S.; BISWAS, S.S. *Determination of Some Rare Earth Elements in High Purity  $Y_2O_3$ ,  $Bd_2O_3$  and  $Dy_2O_3$  by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1988. (BARC-1430).

TABELA I. COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS MATRIZADAS COM ÓXIDO DE NEODÍMIO

I	SOLUÇÕES II	DE III	REFERÊNCIA IV	V	VI
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (branco) 1mg/mL	1mg/mL	1mg/mL	1mg/mL	1mg/mL	1mg/mL
Eu, Gd, Sm, Tb, La, Ho, Y, Dy	10 µg/mL	1,0 µg/mL	0,5 µg/mL	0,1 µg/mL	0,5 µg/mL

TABELA II. ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS PRODUZIDAS PELA MATRIZ Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO ESPECTROGRAFICAMENTE PURA DESSE ELEMENTO

INTERFERENTE (1mg/mL) Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	INTERFERIDOS (Sinal µg/mL)							
	Eu	Dy	Gd	Sm	Tb	La	Ho	Y
	2,2	2,8	1,6	4,9	1,0	4,8	0,98	0,35

**TABELA III. COMPRIMENTOS DE ONDA, LIMITES DE DETERMINAÇÃO E FAIXAS ÚTEIS DE DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM MATRIZ DE ÓXIDO DE NEODÍMIO**

<b>ELEMENTO DETERMINADO</b>	<b>COMPRIMENTO DE ONDA (nm)</b>	<b>LIMITE DE DETERMINAÇÃO (µg/mL)</b>	<b>FAIXA ÚTIL DE DETERMINAÇÃO (%) (M/M)</b>
Eu	381,90	0,05	0,005 - 1
Dy	353,17	0,05	0,005 - 1
Gd	302,76	0,05	0,005 - 1
Sm	442,40	0,10	0,01 - 1
Tb	350,91	0,05	0,005 - 1
La	379,47	0,10	0,01 - 1
Ho	345,66	0,05	0,005 - 1
Y	371,00	0,05	0,005 - 1



TABELA IV. PRECISÃO DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM ÓXIDO DE NEODÍMIO

ELEMENTO	PRECISÃO INTERNA (a) RSD (%)	PRECISÃO EXTERNA (b) RSD (%)
Eu	1,5	5,2
Dy	2,3	6,1
Gd	1,2	3,7
Sm	1,3	7,5
Tb	0,31	3,0
La	3,5	13
Ho	3,0	2,6
Y	0,01	5,4

(a) 12 (doze) determinações de cada elemento a partir da solução de referência III

(b) Determinação de cada elemento em 6 (seis) soluções preparadas de forma idêntica à solução de referência III

RSD : desvio padrão relativo

sendo: 
$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

S = desvio padrão

$\bar{X}$  = média aritmética das determinações

**TABELA V. ANÁLISE QUANTITATIVA DE CONCENTRADOS PURIFICADOS DE ÓXIDO DE NEODÍMIO, OBTIDOS NO IPEN/CNEN-SP\***

ELEMENTO	AMOSTRA	T E O R E S ( % )			
		Nd-1	Nd-2	Nd-3	Nd-4
Eu		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Dy		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Gd		0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Sm		1,26	0,35	0,62	<0,01
Tb		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
La		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ho		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Y		<0,005	<0,005	<0,05	<0,005

\* Amostras cedidas pelo grupo de Troca Iônica da Coordenadoria de Tecnologia Química do IPEN/CNEN-SP