



**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS  
EM CONCENTRADOS DE TERRAS RARAS PELA TÉCNICA  
DA ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO**

**Roberto Friedmann, A. R. Lordello e Alcídio Abrão**

**PUBLICAÇÃO IEA 505  
CEU - ADMIN 74**

**MARÇO/1973**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS  
EM CONCENTRADOS DE TERRAS RARAS PELA TÉCNICA  
DA ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO**

*Roberto Friedmann, A. R. Lordello e Alcídio Abrão*

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
Área de Outros Materiais de Interesse Nuclear**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO - BRASIL**

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM FEVEREIRO/1978**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinach - Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
SÃO PAULO - BRASIL

# DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS EM CONCENTRADOS DE TERRAS RARAS PELA TÉCNICA DA ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO

Roberto Friedmann, A. R. Lordelio e Alcídio Abrão

## RESUMO

Apresenta-se um método espectroquímico para a determinação de Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Y em óxido de lantânio purificado, de Gd, La, Dy, Sm, Y e Nd em óxido de cério purificado e de La, Sm, Dy, Gd, Y e Eu em óxido de neodímio purificado.

O método envolve a excitação, em arco de corrente contínua, de uma amostra constituída da mistura, em partes iguais, de óxido de lantanídeos e grafita em pó. Utilizou-se um dispositivo para controle de atmosfera na região do arco, empregando-se a mistura gasosa composta de 80% de argônio e 20% de oxigênio, cuja principal finalidade é evitar a formação de bandas de cianogênio.

A faixa de concentração varia, aproximadamente, de 0,002 a 2%, dependendo da matriz ( $\text{La}_2\text{O}_3$  0,6 a 0,0025%,  $\text{CeO}_2$  2 a 0,005% e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  1 a 0,005%) e do elemento lantanídico a ser analisado.

## INTRODUÇÃO

Os métodos químicos usuais de análise por via úmida não podem ser aplicados a todos os lantanídeos, dadas suas propriedades químicas semelhantes. Embora tenham sido desenvolvidos métodos gravimétricos, usando oxalatos, quelantes como o ácido etilendiaminotetracético (EDTA) e um indicador adequado<sup>(9)</sup>, para a determinação das terras raras totais presentes em uma amostra, os métodos não são suficientemente específicos, para determinar um elemento lantanídico na presença dos outros.

Para a análise dos lantanídeos individuais, as determinações devem basear-se nas propriedades físicas dos elementos. Em geral as propriedades consideradas são os espectros de absorção, de emissão óptica, de emissão de raios-x e de massa. Menciona-se também a determinação por ativação neutrônica, que vem sendo aplicada amplamente nos últimos vinte anos.

A espectrografia de emissão é uma das técnicas mais satisfatórias para a determinação de lantanídeos em concentrados de terras raras. Embora existam problemas de interferência espectral, a análise espectrográfica permite determinar individualmente os elementos lantanídicos com boa sensibilidade.

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura, referentes à análise espectroquímica de lantanídeos, menciona a utilização da técnica de mistura dos óxidos dos elementos lantanídicos com grafita em pó, em proporções variadas e excitações de amostras em arco de corrente contínua. FASSEL e colaboradores<sup>(5,6)</sup>, ISHIDA<sup>(16)</sup>, KNISELEY<sup>(19)</sup>, GRAMPHUROIT<sup>(11,12)</sup>, MURTY<sup>(23)</sup> e GHODGAONKAR<sup>(10)</sup> analisaram alguns lantanídeos em matriz de óxidos de lantanídeos purificados, utilizando a técnica de mistura, em partes iguais, com grafita em pó e excitação em arco de corrente contínua. ISHIDA<sup>(15)</sup> utilizou a relação 1:3, em massa, dos óxidos e grafita em pó, na análise de oxalatos de terras raras por excitação com descarga de centelha. O manual do Laboratório Analítico da National Lead Company of Ohio<sup>(24)</sup> recomenda a utilização de uma mistura na proporção de uma parte

de oxido das terras raras para duas vezes e meia de u'a mistura tambem constituída de sulfato de amônio e grafita na proporção 1:1, preparada previamente; faz-se a excitação por meio de um arco de corrente contínua em eletrodos de grafita. FASSEL<sup>(4)</sup>, utilizou u'a mistura constituída de óxidos de terras raras (amostra), óxido de cério e grafita, na proporção 1:4:5, respectivamente, para a determinação de misturas complexas de lantanídios.

Outros pesquisadores fizeram uso de amostras na forma de solução, em muitos casos evaporadas nos próprios eletrodos. SELWOOD<sup>(26)</sup> determinou lantanídios em soluções concentradas de neodímio e ítrio, evaporadas em eletrodos de grafita e excitação com um arco de corrente contínua. McCARTHY et alii<sup>(21)</sup> determinaram algumas terras raras em soluções concentradas de lantânio e neodímio, na presença de óxido de magnésio, evaporadas em eletrodos de grafita. GRISHINA<sup>(13)</sup> impermeabilizou eletrodos de cobre com uma película de poliestireno e evaporou alíquotas de soluções contendo algumas terras raras em matrizes de prasodímio, neodímio, samário, térbio, disprósio, hólmio, érbio e túlio e fez a excitação por meio de descarga de centelha.

Uma das dificuldades encontradas na investigação dos elementos lantanídicos, pela técnica da espectrografia de emissão, é a profusão de linhas emitidas pelos elementos. Sempre que se utilizam eletrodos de grafita para a excitação das amostras, esta situação agrava-se pelo aparecimento de bandas de cianogênio no espectro. A formação das bandas se deve à excitação do radical cianogênio (CN) formado no plasma do arco pela reação entre o carbono do eletrodo e o nitrogênio do ar. Ocorrem na região de 3500 a 4800 Å. Estas bandas, por possuírem muitas linhas, bem próximas umas das outras, mascaram diversas regiões de interesse analítico, onde estão situadas muitas das melhores linhas espectrais dos elementos lantanídicos.

Pesquisadores tentaram, muitas vezes, controlar a formação destas bandas. Uma alte nativa para evitar esta situação seria a não utilização de eletrodos de grafita. FRED<sup>(8)</sup> apresenta as inúmeras vantagens da utilização de eletrodos de cobre e excitação por uma centelha de alta tensão. Um fator negativo, quanto ao uso de eletrodos de cobre, é a menor sensibilidade em comparação com a que se obtém com eletrodos de grafita em arco de corrente contínua. Uma outra alternativa é a utilização de certos sais alcalinos que agem como supressores das bandas. KEENAN e WHITE<sup>(17)</sup> empregaram cloreto de lítio como supressor das bandas de cianogênio na tentativa de estabelecer um método geral para elementos cujas melhores linhas analíticas se encontram na região das bandas. Uma terceira possibilidade é o controle da atmosfera na região do arco e da temperatura do plasma.

Uma vez que o cianogênio é formado como produto da reação entre o carbono dos eletrodos e o nitrogênio presente no ar, o uso de outra atmosfera que não o ar, envolvendo os eletrodos na região do plasma do arco, pode eliminar a formação das referidas bandas. THIERS<sup>(27)</sup> apresenta um resumo das vantagens do emprego de uma atmosfera controlada na supressão das bandas de cianogênio; afirma ele que a escolha apropriada de um gás para uso como atmosfera inerte deve ser feita experimentalmente.

Vários autores experimentaram gases como o dióxido de carbono, o argônio, o hélio, o vapor d'água e suas misturas. Um dos primeiros trabalhos de aplicação do controle da atmosfera foi feito por WIGGINS<sup>(30)</sup> que usou uma atmosfera de vapor d'água na identificação das linhas mais sensíveis dos lantanídios. FELDMAN e ELLENBURG<sup>(7)</sup> empregaram misturas de argônio e oxigênio na proporção 4:1, respectivamente, como amostra inerte, em um método de excitação por centelha de alta tensão, para a determinação de terras raras em amostras de urânio e tório. POPE et alii<sup>(26)</sup> também usaram a mistura com 80% de argônio de oxigênio para eliminar a formação das bandas na análise de óxido de érbio purificado. ISHIDA<sup>(16)</sup>, utilizando-se da mesma mistura gasosa, determinou algumas terras raras em óxido de ítrio, de itérbio, de hólmio e de neodímio.

## OBJETIVO

Com o contínuo desenvolvimento da produção de terras raras de elevado grau de pureza, dedicam-se cada vez mais esforços no sentido de aperfeiçoar os métodos e técnicas de análise e controle de qualidade já existentes.

O objetivo deste trabalho foi o estabelecimento de métodos espectrográficos diretos para o controle analítico de algumas frações de lantanídeos provenientes das separações dos diversos componentes de terras raras em uma unidade semi-piloto instalada no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, em São Paulo. Estudou-se, especificamente, a determinação de algumas terras raras nos concentrados enriquecidos de lantânio, cério e neodímio<sup>(28,29)</sup>.

Os métodos estudados aplicam-se, da mesma forma, ao controle analítico de terras raras com elevado grau de pureza, utilizadas na preparação de padrões para análise espectrográfica, para análises químicas diversas ou como matéria prima nas indústrias.

Para cada um dos métodos estabelecidos visou-se atingir limites de detecção suficientemente baixos que permitissem efetuar os diversos controles analíticos com um mínimo de erro, compatível com a técnica empregada e suas limitações.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1 – EQUIPAMENTOS, ACESSÓRIOS E MATERIAIS UTILIZADOS

#### 1.1 – Espectrógrafo de Emissão

Utilizou-se o modelo Mark-IV, fabricado pela Jarrell-Ash Co., montagem Ebert de 3,4 metros. Este aparelho de precisão está equipado com um retículo plano de difração, com cerca de 600 linhas por milímetro, que produzem uma dispersão linear recíproca de aproximadamente 2,47Å por milímetro, em espectros de 2ª ordem.

#### 1.2 – Fontes de Excitação

Fonte variável da Jarrell-Ash Co., modelo Standard Varisource 19 300.

#### 1.3 – Microfotômetro Compactor

Utilizou-se o modelo 21 000 fabricado pela Jarrell Ash Co., sem Registrador, que permite leituras das transmitâncias e absorbâncias das linhas espectrais, bem como comparação visual das linhas por justaposição dos espectros das amostras e dos padrões de referências.

#### 1.4 – Fotoprocessador

O equipamento de revelação usado é um fotoprocessador modelo 34-300 fabricado pela Jarrell-Ash Co., equipado com controle termostático. Os reagentes utilizados são de fabricação da Eastman Kodak (revelador, fixador e banho paralizador).

#### 1.5 – Placas Fotográficas

Utilizaram-se placas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1), com 10 cm de largura por 25 cm de comprimento. Estas placas caracterizam-se pela sensibilidade moderada, granulação muito fina, poder de resolução elevado e alto contraste. Seu uso é recomendado para análises na região espectral de 2500 a 4400 Å.

#### 1.6 – Eletrodos de Grafita

Utilizaram-se eletrodos de grafita, grau AGKSP, da Union Carbide Co., de elevada cristalinidade, produzidos e controlados dentro de limites restritos. Oferecem ótimas propriedades para aplicações espectroscópicas pois têm condutividade térmica maior do que os fabricados com material de outro grau, além de possuírem geometria uniforme.

O tipo de eletrodo utilizado foi o AGKSP-4031, de cratera rasa, fabricado especialmente para queima total da amostra, com profundidade de 1,58 mm; possui geometria uniforme favorecendo a reprodutibilidade e a sensibilidade das análises. A figura 1 apresenta o esquema do eletrodo (anodo), do suporte e do contra eletrodo (catodo).

### 1.7 - Filtro Óptico

O filtro óptico utilizado, modelo 16-830 da Jarrell Ash Co., possui sete escalões com transmitâncias de 100 - 62,3 - 42,1 - 27,7 - 18,1 - 11,9 e 7,5%. Um dispositivo rotacional permite que se utilizem todos os escalões na vertical ao mesmo tempo ou apenas um de cada vez, no sentido horizontal.

### 1.8 - Rotâmetros

Para controle da vazão da mistura gasosa, utilizaram-se rotâmetros Lambda tipo R-O SG, de diâmetro 1/4", fabricados pela OMEL S.A., especialmente calibrados para medida de vazões de 1 a 10 litros por minuto da mistura gasosa constituída de 80% de argônio e 20% de oxigênio, com erro máximo de 3% na leitura.

### 1.9 - Câmara de Atmosfera Controlada

Projetou-se uma câmara para utilização de atmosferas controladas, simples e de baixo custo de fabricação, tendo sido construída nas oficinas do Centro de Projetos e Oficinas do Instituto de Energia Atômica; permite um excelente aproveitamento da mistura gasosa nela utilizada.

A figura 11 apresenta as características e dimensões da câmara, enquanto que o dispositivo completo montado na casa do arco do espectrógrafo está na Figura 3.

Basicamente, suas partes principais são: uma base suporte (A) totalmente construída em latão, constituindo o insuflador de gás. Seu interior é oco para permitir a distribuição do gás em toda a extensão da base. Possui vários orifícios (B) de 1/32" (0,8 mm) de diâmetro dispostos em três círculos concêntricos, através dos quais flui a corrente gasosa.

A parte superior da câmara é constituída de um cilindro de vidro Pyrex (F) contendo uma abertura (E), de cerca de 10 mm de largura por 15 mm de altura, para passagem do feixe luminoso. A tampa superior é de latão com um furo central para passagem do contra-eletrodo (catodo) e diâmetro externo igual ao diâmetro do cilindro.

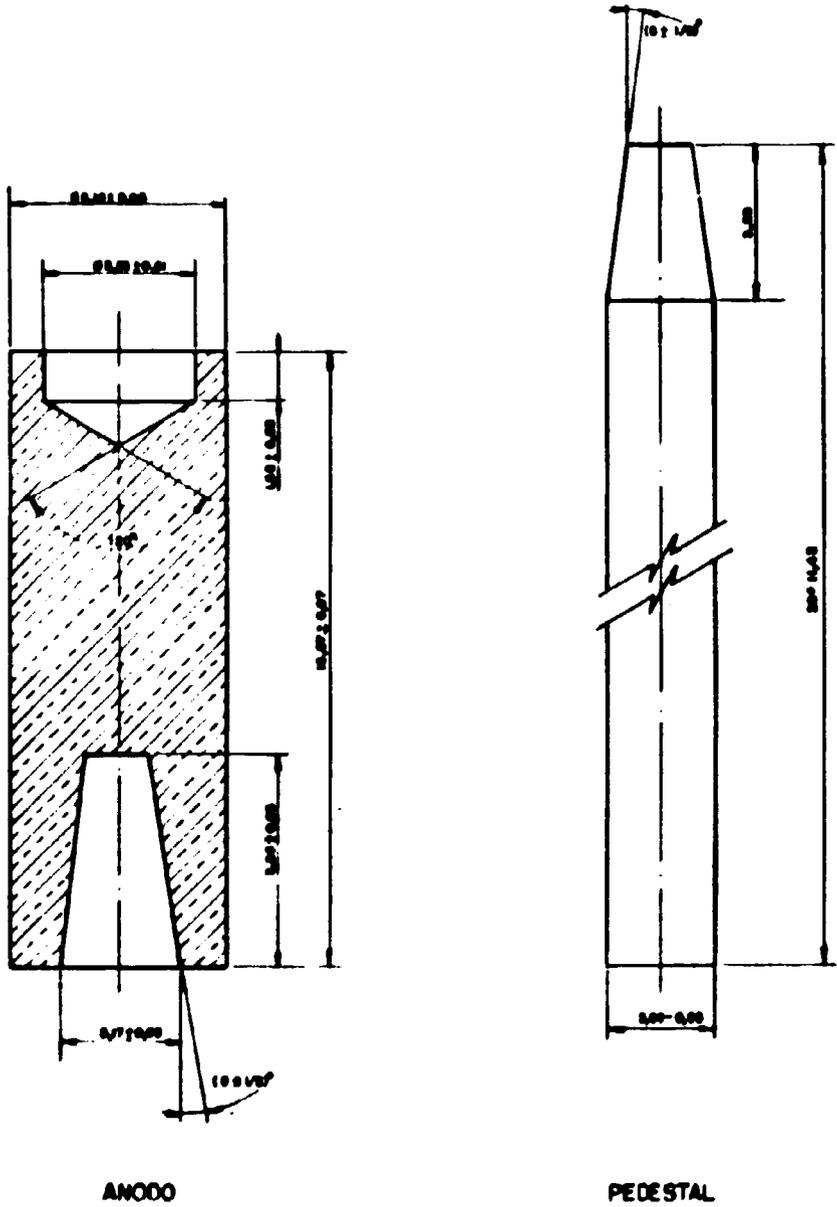
O eletrodo contendo a amostra (anodo) é sustentado por uma barra de grafita (pedestal) encaixada no pino suporte (C), cuja extremidade oposta é presa firmemente nas garas da casa do espectrógrafo.

A posição do eletrodo está cerca de 25 mm acima da base suporte (A), de tal forma que a região entre o catodo e o anodo (cerca de 4 mm) fique centralizada em relação à janela (E), voltada para a fenda do espectrógrafo.

## 2 - PREPARAÇÃO DE PADRÕES E AMOSTRAS

Preparam-se os padrões e partir de óxidos de pureza espectrográfica fabricados pela Johnson Matthey Chem. Ltda., London.

A primeira fase da preparação envolve o aquecimento destes óxidos em uma estufa, a 120°C, durante cerca de 1 hora, para remover a umidade.



ANODO

PEDESTAL

Figura 1 - Geometria dos Eletrodos de Grafite Utilizados

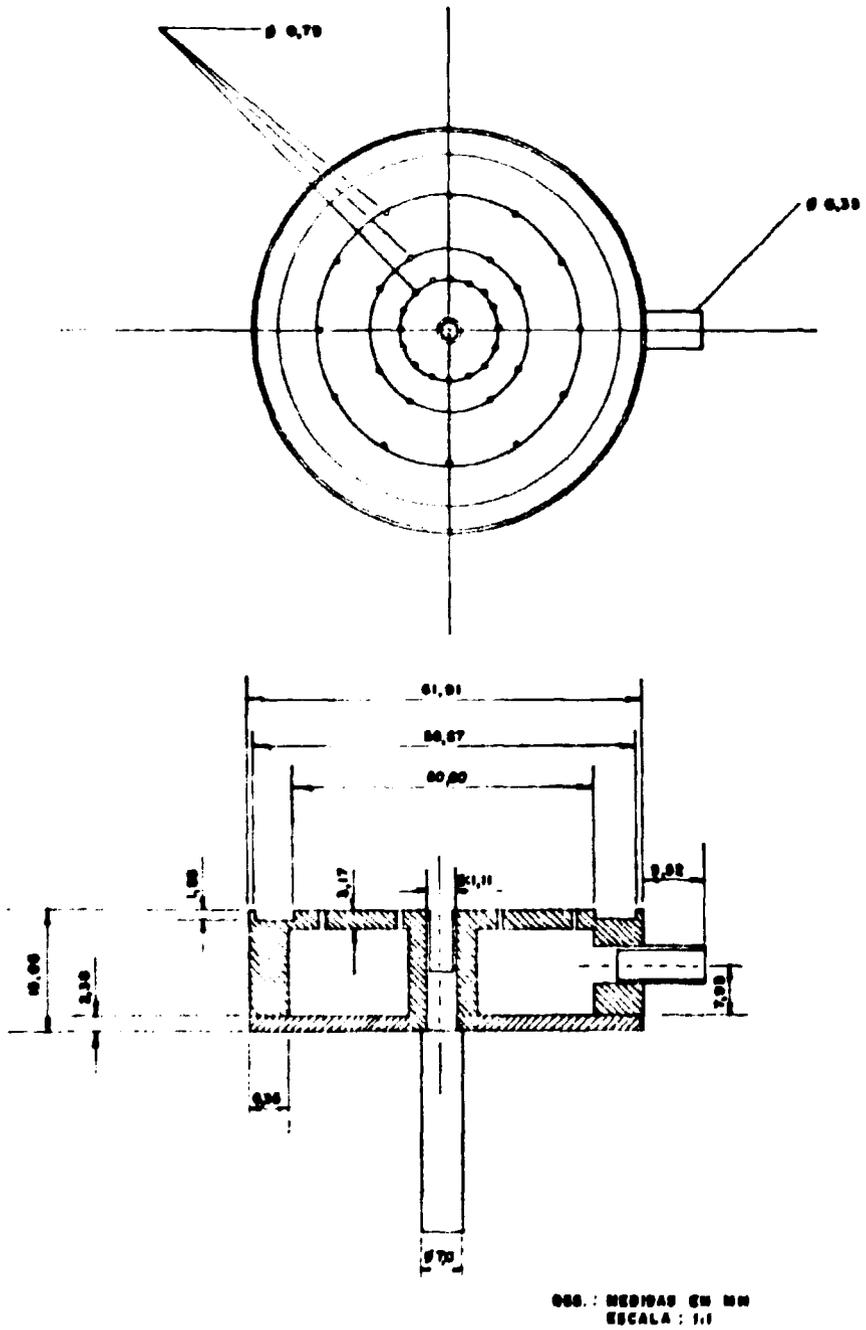


Figura 2 - Câmara de Atmosfera Controlada.

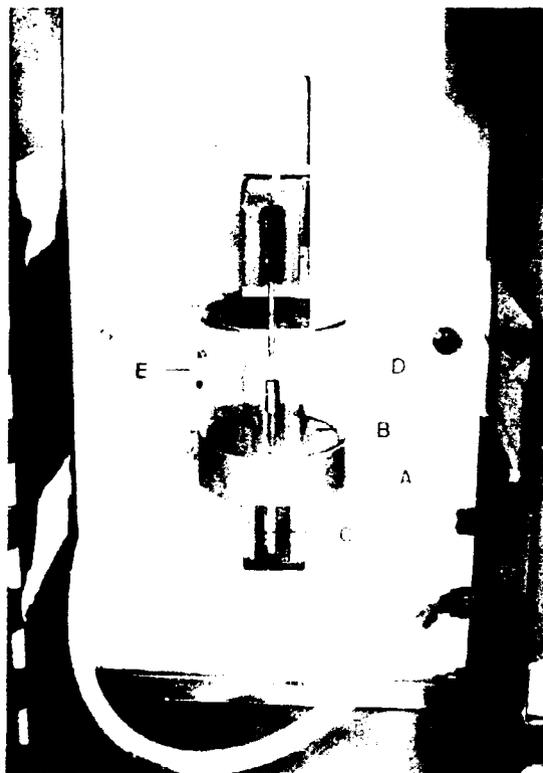


Figura 3 - Dispositivo para Excitação em Atmosfera Controlada, Montado na Casa do Arco do Espectrógrafo.

Procede-se, então, à pesagem de quantidades pré-estabelecidas dos óxidos de lantânio, cério e neodímio, para cada um dos padrões. Dissolve-se cada um destes óxidos com ácido clorídrico a quente (60°C).

No caso específico da matriz de cério ( $\text{CeO}_2$ ) faz-se o ataque com ácido clorídrico e gotas de uma solução a 5% de ácido fluorídrico. Adiciona-se água bi-distilada à massa assim obtida, procedendo-se da mesma forma para com as três matrizes.

Após a dissolução dos óxidos, adicionam-se, individualmente, alíquotas conhecidas de soluções previamente preparadas, das terras raras a serem determinadas como impurezas.

O fato de se trabalhar com soluções diminui um importante fator de erro que é a não homogeneidade dos padrões.

Em seguida, precipitam-se os lantanídeos com excesso de uma solução saturada de ácido oxálico (15%), deixando-se o precipitado em digestão durante 6 horas. Decorrido este tempo, filtra-se e transfere-se cada precipitado, juntamente com o papel de filtro, para um cadinho de porcelana. Seca-se, ressecando sob lâmpada de raios infravermelho e, em seguida, na chama de bico de gás. Calcinam-se em mufla a 900°C por uma hora e meia, a fim de transformar os oxalatos em óxidos de terras raras.

A composição de cada padrão preparado da maneira descrita anteriormente está indicada na Tabela I.

Cada um dos óxidos, assim obtidos, é misturado e homogeneizado, em um agitador mecânico com igual massa de grafita em pó de pureza espectrográfica.

A preparação das amostras a analisar segue exatamente o esquema descrito na preparação dos padrões. As amostras são calcinadas a óxidos, atacadas com ácido clorídrico 1:1 a quente, diluídas, precipitadas com excesso de ácido oxálico a 15%; o precipitado é secado e calcinado, misturado com igual quantidade, em massa, de grafita em pó e homogeneizado.

### 3. ESTUDOS PRELIMINARES

O desenvolvimento de um método de análise espectroquímica de emissão envolve o estudo de um conjunto de parâmetros que devem ser combinados entre si para apresentar as melhores condições de excitação e, conseqüentemente, boa sensibilidade, precisão e exatidão de resultados. Os ensaios realizados incluem estudos de tempos espectrográficos, carga no eletrodo, filtros ópticos, placa de exposição continuada e padrão interno.

#### 3.1 – Tempos Espectrográficos

##### 3.1.1 – Mistura com Cloreto de Prata e Cloreto de Prata + Grafita

O cloreto de prata tem sido empregado com êxito na determinação de elementos lantanídicos em matriz de óxido. BRITO<sup>(2)</sup> utilizou 2% de cloreto de prata na determinação de algumas terras raras em óxido de tório, após enriquecimento prévio dos lantanídeos. DEPPE<sup>(3)</sup> concluiu, após estudar várias concentrações, que 2% de cloreto de prata é a condição mais favorável para a determinação daqueles elementos em matriz de óxido de tório. Os óxidos de terras raras, assim como óxidos de tório, são matrizes refratárias. Desta forma, considerou-se a possibilidade do emprego do cloreto de prata para facilitar a volatilização de elementos lantanídicos em matrizes de óxidos de terras raras, segundo a técnica de destilação com corrente<sup>(2,3)</sup>.

Ensaïaram-se algumas misturas dos óxidos de terras raras com 2% de cloreto de prata e também

**Tabela I**  
**Padrões Sintéticos de Óxidos de Lantanídeos Preparados Segundo o Procedimento Descrito em 3.2.**

<b>Matriz La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						
<b>Padrão</b>	<b>Lantanídeos Adicionados</b>					
	<b>% Pr</b>	<b>% Sm</b>	<b>% Eu</b>	<b>% Dy</b>	<b>% Gd</b>	<b>% Y</b>
I	5	2	0,5	0,5	0,5	1
II	1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2
III	0,5	0,2	0,05	0,05	0,05	0,1
IV	0,25	0,1	0,025	0,025	0,025	0,05
V	0,1	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
VI	0,05	0,02	0,005	0,005	0,005	0,01
VII	0,025	0,01	0,0025	0,0025	0,0025	0,005
VIII	0,01	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002

<b>Matriz CeO<sub>2</sub></b>						
<b>Padrão</b>	<b>Lantanídeos Adicionados (%)</b>					
	<b>% La</b>	<b>% Nd</b>	<b>% Sm</b>	<b>% Y</b>	<b>% Gd</b>	<b>% Dy</b>
I	2	2	1	1	0,5	0,5
II	0,8	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2
III	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
IV	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05
V	0,05	0,05	0,025	0,025	0,025	0,025
VI	0,025	0,025	0,01	0,01	0,01	0,01
VII	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005
VIII	0,004	0,005	0,002	0,001	0,002	0,002

<b>Matriz Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						
<b>Padrão</b>	<b>Lantanídeos Adicionados</b>					
	<b>% La</b>	<b>% Sm</b>	<b>% Y</b>	<b>% Dy</b>	<b>% Gd</b>	<b>% Eu</b>
I	3	1	1	0,5	0,5	0,5
II	1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
III	0,5	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05
IV	0,1	0,1	0,05	0,025	0,025	0,025
V	0,05	0,04	0,025	0,01	0,01	0,01
VI	0,025	0,02	0,01	0,005	0,005	0,005
VII	0,01	0,01	0,005	0,0025	0,0025	0,0025
VIII	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001

com 2% de uma mistura, em partes iguais, de cloreto de prata e grafita em pó. Contrariamente ao que se esperava, os resultados não indicaram uma boa volatilização dos elementos lantanídicos.

### 3.1.2 – Mistura com Sulfato de Amônio

O sulfato de amônio pode ser usado como material condutor juntamente com grafita em pó, pois quando excitados no arco não produzem espectros nas regiões visível e ultravioleta, utilizadas na análise espectrográfica da maioria dos elementos.

O emprego de sulfato de amônio e grafita, na proporção de 1:1, em mistura com igual quantidade de óxidos das terras raras, não apresentou resultado satisfatório, pois a volatilização da mistura tampão é muito rápida e não acompanha a volatilização das terras raras.

### 3.1.3 – Mistura com Pó de Grafita, em Proporções Variadas

A ação da grafita consiste, principalmente, em estabilizar o arco, causando uma volatilização mais regular dos óxidos das terras raras.

Ensaíram-se misturas dos óxidos de terras raras com grafita nas proporções 1:1, 1:2 e 1:4, respectivamente. Para diluições na proporção 1:2 e mesmo 1:4 ocorre perda na sensibilidade, constituindo sério problema em se tratando de terras raras. Muitas das linhas mais intensas dos espectros desses elementos interterem umas com as outras, resultando em uma escolha de linhas menos intensas e que não sofram interferências. Por este motivo, o fator de diluição com grafita não deve ser elevado.

A relação 1:1, óxidos de terras raras: grafita, foi a que apresentou os melhores resultados para as matrizes de óxido de lantânio, óxido de cério e óxido de neodímio.

## 3.2 – Carga e Tipos de Eletrodos

Como a intensidade das linhas do espectro de um elemento é proporcional ao número de átomos excitados deste elemento no arco, fez-se um estudo variando a carga nos eletrodos.

Um dos eletrodos utilizados foi o AGKSP-9066, cujas dimensões da cratera, 4 mm de diâmetro por 7,4 mm de profundidade, permitiram acomodar massas de 120 mg de óxido de cério contendo 2% de cloreto de prata. Ensaiou-se também, óxido de cério (120 mg) contendo 2% de uma mistura constituída de cloreto de prata e grafita em proporções iguais (item 3.1.1.).

Um outro eletrodo usado nos experimentos, confeccionado no próprio laboratório, possui as dimensões seguintes: diâmetro de 6,15 mm por 13 mm de comprimento, cratera de 4 mm de diâmetro por 3,75 mm de profundidade. Este tipo de eletrodo permitiu o uso de massas de 30 mg, tendo sido utilizado com a matriz de óxido de lantânio, misturada, em partes iguais, com grafita em pó.

Os dois ensaios descritos não apresentaram bons resultados, mesmo quando se trabalhou com massas relativamente elevadas de amostra (120 e 30 mg). O fato pode ser explicado, pelo menos em parte, pela profundidade da cratera do eletrodo; deve-se lembrar que os materiais estudados são, refratários e, portanto, de volatilização difícil.

Baseando-se nestes resultados, todos os ensaios passaram a ser conduzidos com um tipo especial de eletrodo pré-fabricado (AGKSP-4031) utilizado normalmente na técnica de combustão total (item 1.6.). Dada a pequena profundidade da cratera neste tipo de eletrodo, o efeito da volatilização dos elementos é muito maior e, consequentemente, também a sensibilidade. Foram experimentadas variações na carga dos eletrodos, de 10 a 15 mg, para as matrizes dos óxidos de lantânio, cério e neodímio. As cargas finais, utilizadas para cada matriz, estão indicadas nas Condições Experimentais (item 5).

### 3.3 – Filtros Ópticos

O número elevado de linhas nos espectros produzidos pela excitação dos elementos lantanídicos provoca muitas interferências e também um fundo espectral excessivo na placa fotográfica. Para atenuar estes efeitos utiliza-se um filtro óptico que apresenta sete escalões de transmitâncias.

O uso do filtro óptico, embora atenuar os efeitos da interferência e do fundo espectral, pode comprometer a sensibilidade. Portanto, a escolha do filtro adequado deve ser feita com critério, a fim de que se possa atingir o melhor resultado em função do compromisso entre todos estes fatores.

Apesar de a matriz de óxido de neodímio ser a que apresenta maior interferência sobre as linhas dos elementos adicionados como impurezas, estabeleceu-se, para todas as matrizes, a posição do filtro óptico que proporciona 27,7% de transmitância.

### 3.4 – Estudo da Placa de Exposição Contínua

Quando qualquer amostra é excitada, cada elemento presente tende a volatilizar-se seletivamente, da cavidade do eletrodo até a câmara do arco. A vaporização seletiva pode ser examinada pelos registros fotográficos que mostram as mudanças nas intensidades da linha espectral em intervalos de tempo consecutivos, durante o processo de excitação.

Os óxidos dos elementos lantanídicos são refratários, apresentando pontos de ebulição elevados. Torna-se, pois, difícil, a volatilização desses elementos sem o uso de uma corrente elétrica elevada. Em geral, aplicam-se correntes da ordem de 18 a 20 ampères. Neste trabalho, utilizou-se um arco de corrente contínua de 17 ampères, sendo de 230 V a tensão estabilizada no circuito primário da fonte de excitação do espectrógrafo.

A fim de estabelecer os tempos de exposição e de pré-exposição para as matrizes de lantânio, neodímio e cério, fez-se individualmente, uma placa de exposição continuada com um padrão concentrado de cada uma das matrizes. Os espectros obtidos indicaram as variações no comportamento de volatilização de cada um dos elementos lantanídicos presentes nos padrões. Observou-se que para as condições de excitação aplicadas o aparecimento das linhas espectrais daqueles elementos na placa fotográfica deu-se, de maneira pronunciada, já nos cinco segundos iniciais da queima. Este fato, verificado com as três matrizes estudadas, determinou que o estabelecimento de um intervalo de tempo pré-exposição seria prejudicial à sensibilidade do método. O uso de pré-exposição ou pré-arco é comum quando se deseja eliminar tanto parte da radiação de fundo como a instabilidade do arco que tem origem nos instantes iniciais da queima.

Estabeleceram-se, então, os tempos de exposição para cada uma das matrizes, de acordo com os resultados obtidos no estudo de exposição continuada, para a matriz de óxido de lantânio: 60 segundos, para a matriz de óxido de cério: 60 segundos e para a matriz de óxido de neodímio: 30 segundos, em arco de corrente contínua de 17 ampères.

### 3.5 – Uso de Atmosfera Controlada

Fêz-se o controle da atmosfera na região do plasma do arco com auxílio da câmara descrita no item 1.9. Sua principal finalidade foi a de introduzir em seu interior uma atmosfera isenta de nitrogênio. Desta forma, evita-se a formação das bandas de oxigênio, diminui-se a radiação de fundo e a queima é mais estável, resultando uma baixa concentração de átomos no arco.

Inicialmente experimentou-se o gás "Argônio III", fornecido pela Oxigênio do Brasil S.A. Observou-se, particularmente, para a matriz de óxido de lantânio, a ausência das bandas e uma diminuição nas intensidades das linhas espectrais.

Substituiu-se o argônio por uma mistura constituída de 20% de oxigênio e 80% de argônio. Desta feita, a partir da vazão de 2,5 litros por minuto pode-se observar que houve uma quase total supressão das bandas de cianogênio e da radiação de fundo. Como consequência, houve uma melhor definição das linhas espectrais, inclusive as situadas nas regiões das bandas.

Com auxílio de um rotâmetro especialmente construído (item 1.8) e calibrado para medida de vazões de 0 a 10 litros por minuto da mistura em questão, foi possível estudar as várias vazões, a partir de dois litros por minuto e os efeitos produzidos nos espectros.

Fizeram-se diversos experimentos a fim de determinar a melhor vazão da mistura gasosa, estabelecendo-se para a matriz de óxido de lantânio a vazão de 3,5 litros por minuto e para as matrizes de óxido de cério e óxido de neodímio, 4 litros por minuto.

### 3.6 -- Estudo do Padrão Interno

Mantendo-se constantes os parâmetros inerentes a um determinado método espectrográfico, existem ainda vários fatores difíceis de controlar, que produzem alterações nas intensidades das raiais do espectro. Estes fatores podem afetar a precisão e a exatidão do método. Os mais importantes são: a temperatura e a altura do arco, flutuações da projeção do arco sobre a fenda, pequenas variações no tempo de exposição, falta de uniformidade na técnica de revelação das placas fotográficas e pequenas perdas de amostra durante a excitação.

O padrão interno é um elemento presente, na mesma concentração, na amostra e nos padrões utilizados na construção da curva analítica. Poderá ser o maior componente da amostra ou um material puro, que se adiciona em igual quantidade à amostra e aos padrões e que não introduza contaminantes.

O princípio do padrão interno baseia-se no fato de que a relação entre as intensidades de uma linha analítica e outra do padrão interno deve ser insensível a pequenas variações nas condições de excitação. Para satisfazer esta condição as duas linhas devem ser de mesma natureza, isto é, atômicas ou iônicas.

No caso de excitação por corrente contínua, quando pode ocorrer uma destilação fracionada, a escolha do padrão interno deve ser feita levando-se em consideração sua volatilidade e a dos elementos a serem determinados. Assim, o elemento padrão interno deve apresentar um comportamento de volatilização muito semelhante ao dos elementos em análise. AHRENS<sup>(1)</sup> apresenta um conjunto de fatores de maior e menor importância na escolha do padrão interno adequado.

Os primeiros ensaios com padrão interno foram realizados com o elemento itérbio, o qual, além de não ter sido detectado na matriz de óxidos de lantânio, não se incluía entre os outros lantanídeos a serem determinados. Realizaram-se testes com 1 e 2% de óxido de itérbio sobre a matriz de óxido de lantânio. Estudou-se também, pelas mesmas razões, a possibilidade de se utilizar o elemento érbio como padrão interno, nas concentrações de 0,5 e 1% sobre a mesma matriz. Em ambos os casos os resultados não foram adequados, em vista das múltiplas interferências espectrais que normalmente ocorrem quando da mistura de diversas terras raras. A fim de evitar esta introdução adicional de padrão interno, estudou-se a possibilidade de utilização das próprias matrizes para tal propósito. Um dos requisitos, já mencionado anteriormente, é que a concentração do padrão interno deve ser constante em todas as amostras e nos padrões. Evidentemente, como a quantidade total de terras raras a ser determinada varia de um padrão para outro, a concentração da matriz (óxidos de lantânio, de neodímio e de cério) não é constante. Essa concentração sendo muito elevada, para pequenas variações da mesma não há modificações na intensidade do espectro da matriz. Baseando-se nestas condições, escolheu-se como padrão interno, para os elementos lantanídeos a própria matriz.

Pesa-se uma alíquota de 15 mg de cada um dos padrões e transfere-se para eletrodos de grafita, tipo AGKSP-4031 (figura 1), com o auxílio de um funil construído especialmente para este fim. Comprime-se levemente o material dentro do eletrodo com uma vareta de aço polido.

Faz-se o alinhamento dos eletrodos, contidos dentro da câmara de atmosfera controlada, por meio de um comando externo mantendo-se durante toda a queima a distância de 4 mm entre os eletrodos; a janela da câmara deve estar também centralizada em relação ao feixe óptico.

Estabelece-se a passagem da mistura gasosa através do dispositivo de atmosfera controlada, observando-se um tempo de espera de aproximadamente um minuto antes do início da excitação da amostra.

## 5 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os parâmetros e condições de excitação estabelecidos são os seguintes:

**ATMOSFERA** Mistura de oxigênio (20%) argônio (80%), fornecida pela Oxigênio do Brasil.

**VAZÃO DE GÁS** Para matriz de  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 3,5 litros/minuto  
 $\text{CaO}_2$  - 4 litros/minuto  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - 4 litros/minuto

**TEMPO DE PRÉ-EXPOSIÇÃO** - zero segundo

**EXCITAÇÃO** Arco de corrente contínua de 17 ampères, estabilizada para 230 V.

**TEMPO DE EXPOSIÇÃO** Para matriz de:  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 60 segundos  
 $\text{CaO}_2$  - 60 segundos  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - 30 segundos

**ELETRODOS** Catodo - AGKSP L-3803  
 Anodo - AGKSP-4031  
 Pedestal - L-3919

**CARGA DE ELETRODOS** mistura dos óxidos das terras raras e grafita em pó (grau SP-2, da Union Carbide Co.) na proporção de 1:1.  
 Para a matriz de  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 15 mg da mistura  
 $\text{CaO}_2$  - 15 mg da mistura  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - 10 mg da mistura

**DISTÂNCIA PARA ELETRODOS** 4 mm

**DISTÂNCIA DOS ELETRODOS A FENDA DO ESPECTRÓGRAFO** 60 cm

**ABERTURA DA FENDA** 10  $\mu$

**REDE DE DIFRAÇÃO** 600 linhas por milímetro, com máscara de 3 cm de abertura sobre a rede em toda a sua extensão.

**POSIÇÃO DA REDE** 13:00

**REGIÃO DO ESPECTRO** 2970 a 4100 Å, em 2ª ordem.

**PLACAS FOTOGRÁFICAS** 2 Kodak Spectrum Analysis nº 1

**FILTRO ÓPTICO** 27,7% de transmitância para as três matrizes.

**REVELAÇÃO** 3 minutos em revelador D-19 (Kodak) a 18°C

30 segundos em banho paralizador (Stop Bath)

3 minutos no banho fixador (Fixer Kodak)

15 minutos para lavagem em água corrente.

## 6 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRAFICA

Construíram-se quatro curvas de calibração segundo as regiões de comprimentos de onda das linhas analíticas utilizadas. Procedeu-se desta maneira, porque a resposta fotográfica, correspondente a uma determinada intensidade de radiação, varia, dependendo do comprimento de onda considerado. A curva de calibração relaciona respostas fotográficas (transmitâncias, densidades, função Seidel) com valores relativos da intensidade da radiação. Obtêm-se esses valores relativos com um setor rotatório de sete escalões, o qual permite obter uma relação de intensidade entre escalões adjacentes:  $I_0/I = 2$ . No processo de calibração utiliza-se normalmente o espectro emitido pelo elemento ferro. Como resposta fotográfica empregou-se a função Seidel. A transformada de Seidel  $(100/T - 1)$ , onde T é o valor da transmitância, é muito útil quando se trabalha com baixas concentrações. O emprego desta função permite um aumento na parte linear da curva na região correspondente ao pé ou início da curva, onde estão situados os valores das intensidades relativas para as concentrações mais baixas.

A placa fotográfica Kodak Sa-1 apresenta um contraste quase constante entre 2500 e 3100 Å. Para a maior parte das placas fotográficas utilizadas em análises espectrográficas o "gama" (inclinação da porção reta da curva de calibração), que é a medida do contraste, varia de 1 a 2. Um valor superior de gama reduz a escala de concentrações. Por outro lado, os valores do gama não devem ser inferiores à unidade pois, apesar da possibilidade de aumentar-se a escala de concentrações, as variações nas medidas de intensidade não serão precisas dada a pequena resposta da emulsão fotográfica em relação à variação de intensidade da radiação.

A tabela II indica os comprimentos de onda das linhas dos elementos analisados em cada matriz, das linhas respectivas utilizadas como padrão interno e das linhas do elemento ferro utilizadas na calibração, para cada região de interesse.

Tabela II

Linhas Analíticas dos Elementos e das Matrizes, com as Respectivas Linhas de Ferro Utilizadas na Calibração da Emulsão Fotográfica

Linha de Fe (Å)	Linhas da Matriz e dos Elementos (Å)		
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3306,35	La 3349,70	Ce 3396,72	Nd 3410,26
	Gd 3350,52	La 3380,91	La 3380,91
		Gd 3362,23	Gd 3422,47
3640,33	La 3596,50	Ce 3596,73	Nd 3659,94
	La 3728,90	Dy 3531,70	Dy 3645,41
	Dy 3531,70	Sm 3592,60	Sm 3693,99
	Sm 3568,27	Y 3633,12	Y 3633,12
	Y 3710,30		
3887,05	La 3939,90	Ce 3929,26	Nd 3926,62
	Eu 3907,10	Dy 3944,70	Eu 3930,48
	Pr 3909,43		
4109,80		Ce 4063,92	
		Eu 4061,09	

## 7 – CURVAS ANALÍTICAS

A análise espectrográfica dos elementos lantanídicos exige do pesquisador uma certa habilidade e experiência para a identificação das linhas espectrais de cada um destes elementos. No decorrer do desenvolvimento dos numerosos métodos espectrográficos para análise de lantanídios, um conjunto de discordâncias quanto aos valores apresentados nas tabelas de comprimentos de onda dos elementos<sup>(14)</sup> chamou a atenção de diversos autores. Estas discrepâncias constituem-se em identificações errôneas dos comprimentos de onda ou mesmo das intensidades das linhas espectrais, ocasionadas, aparentemente, por um não reconhecimento da existência de outras terras raras nos espectros dos lantanídios investigados.

Vários autores examinaram espectrogramas de elementos lantanídicos de elevada pureza a fim de estabelecer se as linhas espectrais em questão foram corretamente identificadas. Um trabalho excelente publicado por KNISELEY et alii<sup>(18)</sup> apresenta um grande número de erros destas tabelas, os comprimentos de onda com as correções determinadas por estes autores e as prováveis interferências.

Estabeleceu-se um critério rigoroso para a seleção das linhas analíticas apresentadas neste trabalho, optando-se pelas mais intensas e com menor probabilidade de interferência.

As curvas analíticas para os elementos Pr, Eu, Gd, Dy e Y em matriz de óxido de lantânio, para La, Nd, Sm, Gd, Dy e Y em matriz de óxido de cério e para La, Sm, Gd, Y, Eu e Dy em matriz de óxido de neodímio (figuras 4, 5 e 6) foram obtidas a partir da excitação, para cada matriz, de seis séries completas dos padrões sintéticos (tabela I), segundo as condições experimentais descritas no item 5. Cada ponto indicado nas curvas analíticas resulta, pois, da média aritmética das intensidades das linhas obtidas pela queima de seis padrões iguais.

Estas curvas relacionam a razão das intensidades relativas, entre a linha analítica e a linha do padrão interno, com as concentrações dos elementos. Os valores das intensidades relativas foram obtidos das curvas de calibração da emulsão fotográfica.

A correção do fundo espectral, quando necessária, foi feita por meio de diferença entre a intensidade relativa da linha e a intensidade do fundo, medida ao lado da mesma linha.

Quando necessário, fez-se a correção de concentrações residuais pelo método gráfico das aproximações sucessivas descrito por DUFFENDACK et alii<sup>(11)</sup>.

## 8 – PROCEDIMENTO PARA A ANÁLISE DE LANTANÍDIOS EM MATRIZES DE TERRAS RARAS

Dissolve-se a amostra (óxido de lantânio ou óxido de neodímio) com ácido clorídrico 1:1 a quente. No caso de óxido de cério, além do ácido clorídrico, adicionam-se também algumas gotas de ácido fluorídrico (item 2). Fêz-se a precipitação, em pH=1, com excesso de uma solução saturada de ácido oxálico (15%), deixando-se o precipitado em repouso durante seis horas. Filtra-se e transfere-se o precipitado em papel de filtro para um cadinho de porcelana. Faz-se a secagem sob lâmpada de raios infravermelhos e, em seguida na chama do bico de gás, calcina-se o precipitado em mufla, a 800°C, por uma hora e meia. Mistura-se e homogeneiza-se a amostra calcinada com igual massa de grafita em pó de pureza espectrográfica. Pesam-se alíquotas de 15 mg da mistura e transferem-se para os eletrodos de grafita (item 4). O material dentro do eletrodo é levemente comprimido, com o auxílio de uma vareta de aço inoxidável, de modo a formar uma pastilha com superfície plana. Monta-se o eletrodo na câmara de atmosfera controlada (item 4) utiliza-se, como gás inerte, mistura de 80% de argônio e 20% de oxigênio, com fluxo de 4 litros por minuto para as matrizes de óxido de cério e óxido de neodímio e 3,5 litros por minuto para a matriz de óxido de lantânio. A excitação se faz com um arco de corrente contínua de 17 ampères (item 5).

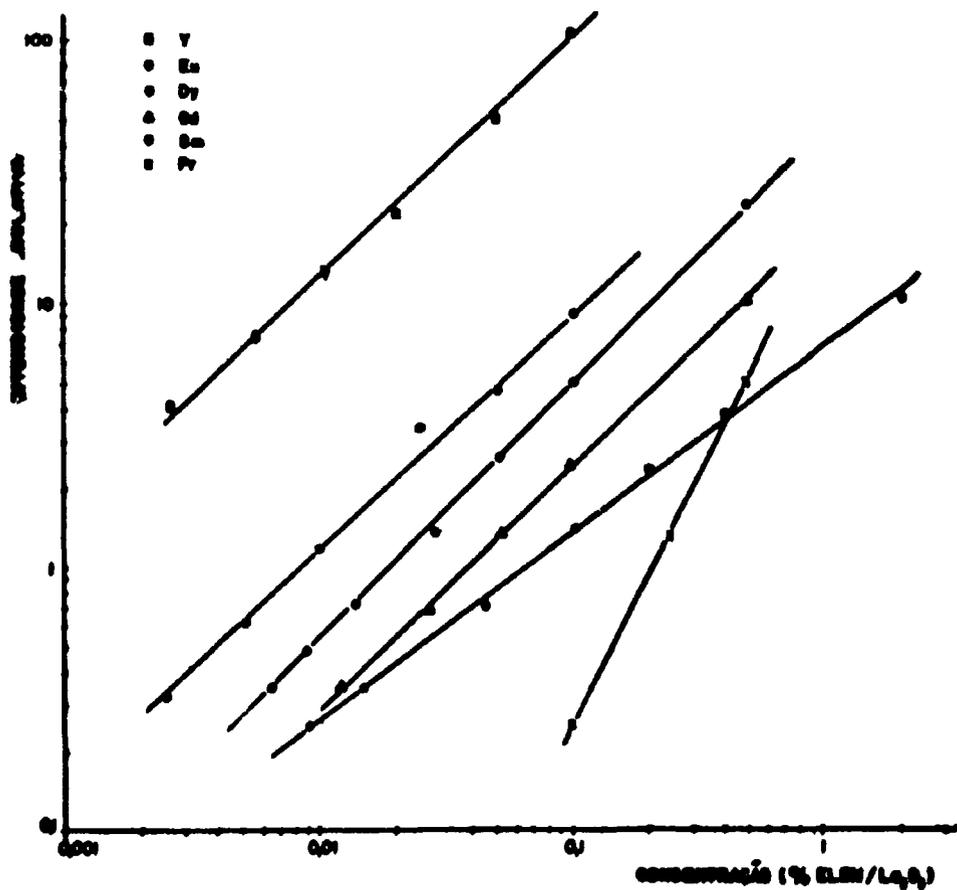


Figura 4 - Curvas Analíticas para os Elementos Y, Eu, Dy, Gd, Sm e Pr em Matriz de Óxido de Lantânio.

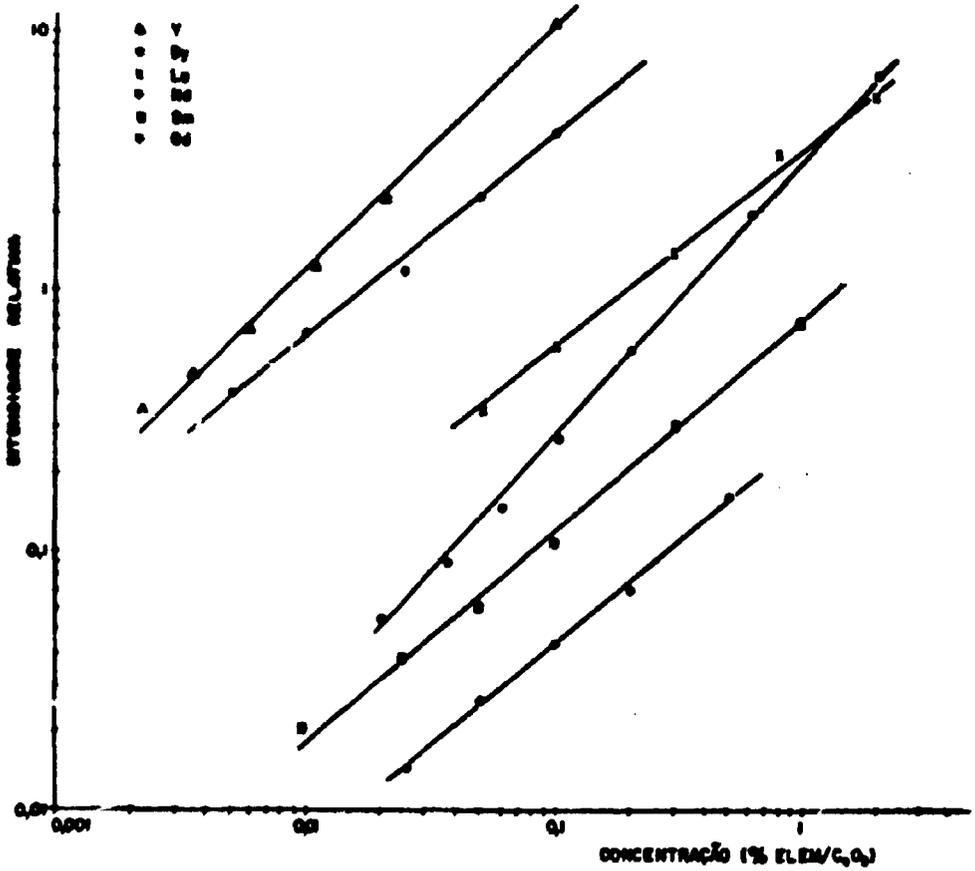


Figura 5 - Curvas Analíticas para os Elementos Y, Dy, La, Nd, Sm e Gd em Matriz de Óxido de Cério.

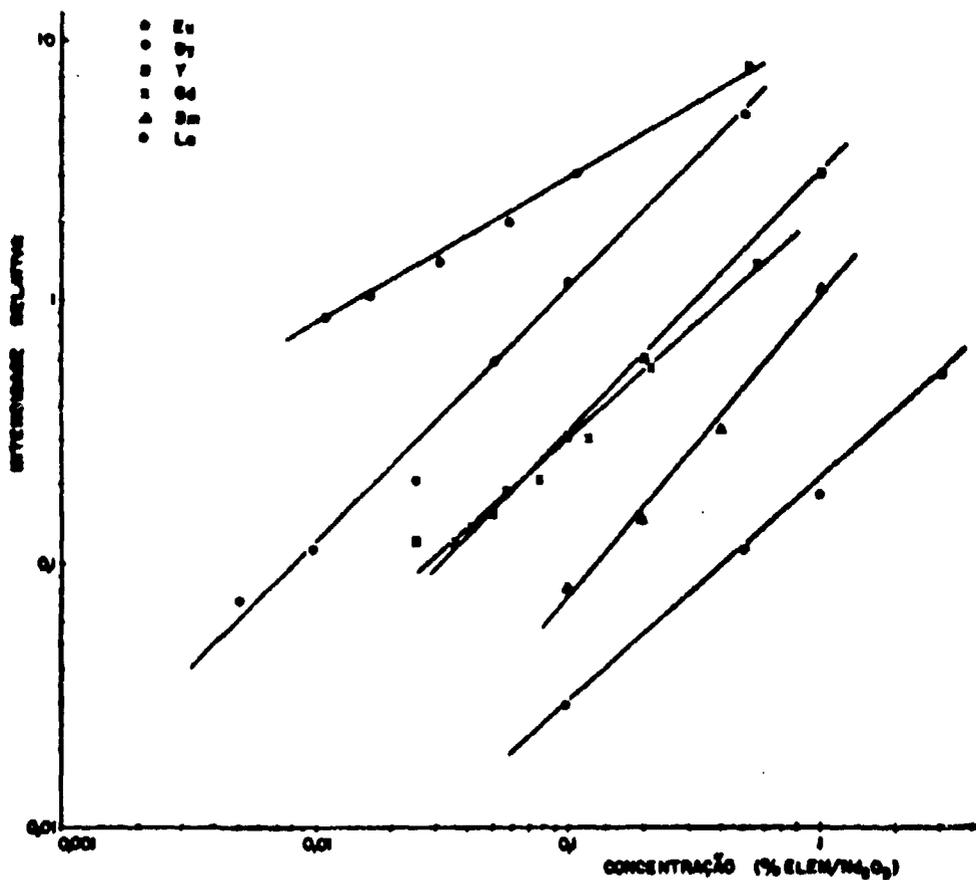


Figure 8 - Curves Analíticas para os Elementos Fu, Dy, Y, Gd, Sm e La em Matriz de Óxido de Neodímio.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

### 1 - O MÉTODO ESPECTROGRÁFICO

A técnica com arco de corrente contínua em eletrodos de grafita, dada sua alta sensibilidade, é mais utilizada quando os elementos de interesse são microconstituintes. No caso deste trabalho, na determinação de microquantidades de terras raras em concentrados de lantanídeos de elevada pureza, a sensibilidade é prejudicada pela natural dificuldade apresentada pelos elementos lantanídicos quando em concentrações muito baixas.

Na determinação espectrográfica dos elementos lantanídicos em concentrados de terras raras, onde a separação individual é muito difícil, existem principalmente duas possibilidades: a evaporação de soluções dos lantanídeos em eletrodos de grafita ou o emprego de amostras sólidas (óxidos) na forma de pó, colocadas na cratera dos eletrodos de grafita; faz-se a excitação, em ambos os casos por meio de um arco de corrente contínua.

A técnica da evaporação de soluções em eletrodos de grafita é muito laboriosa e a impermeabilização dos eletrodos de grafita nem sempre é perfeita. Obtém-se resultados melhores com o uso mais freqüente da excitação de amostras sólidas pulverizadas, em eletrodos de grafita, sob arco de corrente contínua.

Como se sabe, os óxidos das terras raras são muito refratários e exigem, para sua volatilização, a aplicação de correntes elevadas - isto pode conduzir a queimas irregulares, afetando a precisão do método. Por esta razão, empregam-se, comumente, misturas de terras raras com certos tampões, entre os quais a grafita. Esta, na qualidade de tampão espectrográfico, tem a propriedade de manter o arco mais estável em temperaturas relativamente elevadas (3000 a 4000°C), ao contrário de certos sais. Alguns sais, principalmente os de metais alcalinos e alcalino-terrosos, são bons tampões com relação à estabilidade do arco elétrico; entretanto, dado que o potencial de excitação destes sais é muito baixo, a temperatura no arco será inferior à necessária para que ocorra uma volatilização razoável dos lantanídeos.

A técnica empregada assemelha-se à técnica de "queima total", onde a amostra é excitada em eletrodos de grafita com cratera pouco profunda, proporcionando um consumo total da amostra. Neste trabalho, entretanto, houve necessidade de proceder a queima apenas parcial da amostra, pois, após a volatilização dos lantanídeos a serem determinados, o prosseguimento no processo de excitação até sua queima total, provoca volatilização adicional da matriz, desnecessária e prejudicial.

A tentativa de empregar-se a técnica da destilação com carreadores (item 3.1.1) não apresentou bons resultados, senão os lantanídeos poderiam ser determinados sem a interferência de matriz. Esta técnica é utilizada com resultados excelentes na determinação de elementos voláteis e de volatilidade intermediária em matrizes refratárias. Em alguns casos, entretanto, consegue-se um certo fracionamento entre as impurezas de volatilidade baixa e a matriz refratária; é o caso da determinação de terras raras em compostos de tório<sup>(2,3)</sup>.

Os ensaios realizados em eletrodos de cratera com dimensões de valores intermediários entre os tipos usados na destilação com carreadores (AGKSP-9066) e de queima total (AGKSP-4031), também não apresentaram resultados satisfatórios. Embora o tipo de eletrodo, confeccionado especialmente para este fim, permita acomodar uma carga maior de amostra, visando maior sensibilidade, a volatilização dos lantanídeos é pequena.

Considerando a maneira na qual a volatilização e a excitação da amostra participam na descarga do arco, é interessante comparar o anodo da grafita a um pequeno forno cilíndrico. O calor é transmitido à amostra em pó na cratera por condução através das paredes de grafita, por radiação emanada destas paredes e da descarga luminosa e, por colisões de moléculas, átomos ou íons em movimento rápido que se difundem na amostra vindos da região do arco.

Podemos considerar os fenômenos de volatilização, excitação e ionização como sendo de natureza fundamentalmente térmica resultante de colisões com átomos e moléculas em movimento rápido e não uma seqüência do campo elétrico presente. É importante, também, observar que a profundidade da cratera no anodo e altura que alcança a amostra pulverizada dentro da cratera, devem ser cuidadosamente consideradas em relação à volatilidade dos materiais refratários e das impurezas procuradas.

Um fator importante em qualquer análise espectroquímica diz respeito à preparação de padrões e amostras. No presente trabalho fez-se a preparação por meio de soluções, dissolução dos sólidos e adições de soluções para obter cada padrão. Este procedimento proporciona uma excelente homogeneização. A precipitação dos oxalatos em meio ácido é específica para os lantanídeos, eliminando a maioria das impurezas que podem interferir na análise.

## 2 – APLICAÇÃO DO MÉTODO

Realizaram-se várias aplicações do método aqui descrito, em análises quantitativas de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras, provenientes do fracionamento de terras raras individuais em uma unidade semipiloto montada no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica e em concentrados de terras raras purificados pelo laboratório da antiga ORQUIMA S/A (hoje NUCLEMON, empresa da NUCLEBRÁS). Alguns dos resultados destas análises são apresentados na tabela III.

Tabela III

Análise Quantitativa de Alguns Concentrados de Lantanídeos

Amostra Elemento	Concentrados de óxido de lantânio (%Ln/óxido)				
	Orquima	KV-15	KV-13	KV-12	KVI-8
Gd	0,019	0,015	0,019	—	0,053
Dy	0,048	0,069	—	—	0,007
Sm	0,023	0,064	0,042	0,01	0,14
Y	0,175	0,004	0,005	0,002	0,004
Pr	—	—	—	—	1,45
Eu	—	—	—	—	0,01

Amostra Elemento	Concentrados de óxido de cério (%Ln/óxido)						
	1	2	3	4	5	6	7
Gd	0,39	0,53	0,39	0,16	0,36	0,18	0,02
La	2,38	1,5	0,87	0,58	1,4	1,19	0,08
Dy	0,29	0,29	0,29	0,25	0,19	0,1	—
Sm	2,32	2,34	0,36	0,37	1,05	0,57	0,035
Y	0,26	0,26	0,11	0,08	0,13	0,085	0,004
Nd	3,25	4,08	3,57	2,49	4,04	3,33	0,15

O método aqui apresentado, demonstrado para três matrizes com bons resultados, pode ser estendido para a aplicação a qualquer concentrado de lantânio, cério ou neodímio, desde que as concentrações dos lantanídeos a serem determinados estejam dentro da escala de concentrações apresentada, bem como a outros concentrados de terras raras, como é o caso de uma unidade semipiloto de fracionamento de lantanídeos.

O método apresenta sensibilidade satisfatória, sendo possível atingir, para alguns elementos lantanídicos, um limite de detecção de até 0,002% (20 µg/g) elemento/Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados conseguidos são compatíveis com alguns dos encontrados na literatura. Os limites satisfazem as exigências necessárias para um controle de impurezas nas frações obtidas da unidade piloto.

Uma das dificuldades sentidas no julgamento dos resultados conseguidos é a escassez de trabalhos específicos para as matrizes de óxido de lantânio e de cério, tendo sido encontrados apenas alguns trabalhos para a matriz de neodímio. A maior parte dos trabalhos determina apenas uma ou duas terras raras em matriz de lantanídeos de pureza elevada.

Observou-se que o elemento cério apresenta poucas linhas suficientemente sensíveis quando se procura determiná-lo como impureza. Na forma de matriz, entretanto, apresenta linhas com intensidade média que podem ser aproveitadas como linhas de padrão interno.

### 3 - LIMITES DE DETECÇÃO

Diversos fatores podem melhorar os limites de detecção espectrográficos dos elementos em geral: escolha correta da emulsão fotográfica, superposição de várias exposições em uma placa fotográfica de alto contraste, uso de grande dispersão, tempo correto de exposição a fim de que sejam registrados apenas as intensidades máximas de emissão, escolha de tamanho, forma e cavidade ideais dos eletrodos, escolha de uma substância que aumente a intensidade de emissão para um desejado elemento e uso de correntes elevadas, entre outros<sup>(1)</sup>. Assim, um método que envolva a determinação simultânea de um grupo de elementos, provavelmente não apresenta tão bons resultados quanto um método desenvolvido especificamente para um elemento único.

No caso dos lantanídeos, entretanto, por possuírem propriedades muito semelhantes, é possível o estabelecimento de um método geral para sua determinação conjunta. Neste trabalho estudou-se basicamente, as mesmas condições para as três matrizes analisadas.

Os limites de detecção adotados alcançados e as escalas úteis de concentração para cada um dos elementos analisados em cada uma das matrizes consideradas estão na tabela IV.

### 4 - PRECISÃO, EXATIDÃO E ACEITABILIDADE DO MÉTODO PROPOSTO

Na análise da precisão do método proposto, calculou-se o Desvio Padrão (s) e o Desvio Padrão Relativo (ou Coeficiente de Variação (N)). Avaliou-se a Exatidão por meio de padrões conhecidos e caracterizaram-se os resultados pela diferença entre a média e o valor nominal, segundo McFARREN<sup>(22)</sup>.

Conseguiram-se os valores dos parâmetros acima mencionados e ilustrados na tabela V, por intermédio de vinte determinações de um mesmo padrão conhecido, para cada um dos elementos analisados. Aplicado o teste de aceitabilidade<sup>(20)</sup> aos resultados obtidos, notou-se que para quase todos os elementos impurezas, muitos dos valores foram desprezados por serem considerados aberrantes. Dado este fato, nota-se na tabela V, que o número de determinações (n) varia de quatorze a vinte.

Analisando-se novamente a referida tabela, nota-se que os valores do erro total individual de todos os elementos estudados variando aproximadamente de 18 a 48%, não ultrapassaram 50%, o que assegura a aceitabilidade do método proposto<sup>(22)</sup>.

Tabela IV

Limites de Detecção e Escala Útil de Concentração para cada Elemento Lantanídico,  
Segundo os Resultados do Presente Trabalho

Elemento	Limite de Detecção (% elemento/Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Escala Útil (% elemento/Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>Matriz de óxido de Lantânio</b>		
Pr	0,1	0,1 – 0,5
Y	0,0026	0,0026 – 0,1
Dy	0,006	0,006 – 0,5
Sm	0,009	0,009 – 2
Eu	0,0025	0,0025 – 0,1
Gd	0,0125	0,0125 – 0,5
<b>Matriz de óxido de Cério</b>		
La	0,05	0,05 – 2
Gd	0,025	0,025 – 0,5
Sm	0,005	0,005 – 1
Y	0,02	0,02 – 1
Nd	0,02	0,02 – 2
Dy	0,005	0,005 – 0,2
<b>Matriz de óxido de Neodímio</b>		
Y	0,05	0,05 – 1
Gd	0,04	0,04 – 0,5
Dy	0,005	0,005 – 0,5
Sm	0,1	0,1 – 1
Eu	0,01	0,01 – 0,5
La	0,05	0,05 – 3

Tabela V

Valores Obtidos para os Parâmetros **PRECISÃO, EXATIDÃO e ACEITACÃO,**  
para cada um dos Elementos **Lantânio, Oxido de Lantânio**

Determinados nas Matrizes de Oxido de Lantânio, Oxido de Cério e Oxido de Neodímio

Elemento	Nº de Determinações (n)	Média dos Resultados $\bar{x}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	Valor Exato u ( $\mu\text{g/g}$ )	Desvio Padrão $\sigma$ ( $\mu\text{g/g}$ )	Desvio Padrão Relativo $\nu$ (%)	Erro Médio d ( $\mu\text{g/g}$ )	Erro Relativo e (%)	Erro Total $E_r$ (%)	PRECISÃO	EXATIDÃO	ACEITACÃO
<b>Matriz de oxido de Lantânio</b>											
Gd	20	266	275	24	9	9	3,3	21,3			
Dy	18	323	280	26	8	33	11,5	27,5			
Sm	20	1245	1050	161	13	195	16,5	44,5			
Y	15	400	506	42	10,5	106	21	42			
Eu	20	246	250	36	14,5	4	1,5	30,5			
Pt	20	2442	2500	393	16	57	2,5	34,5			

<b>Matriz de oxido de Cério</b>											
Gd	20	967	1000	72	7,5	33	3,5	18,5			
La	20	2567	3000	178	7	432	14,5	28,5			
Dy	15	901	1000	170	19	99	10	48			
Sm	20	917	1000	90	10	83	8,5	28,5			
Y	20	1007	1100	123	12,5	93	8,5	33,5			
Nd	20	1984	2100	243	12	116	5,5	29,5			

<b>Matriz de oxido de Neodímio</b>											
Er	14	1729	2000	66	3,5	271	13,5	20,5			
Y	15	1091	1000	89	8,5	91	9	26			
Gd	15	464	500	84	18	36	7	42			
Eu	14	444	500	64	12	66	11	35			
Y	15	517	500	49	9,5	17	3,5	22,5			
La	19	6284	6000	371	5,9	1284	25,7	37,5			

## ABSTRACT

A spectrochemical method has been developed for the determination of Y, Pr, Sm, Eu, Gd and Dy in purified lanthanum oxide; Y, La, Nd, Sm, Gd and Dy in purified cerium oxide and Y, La, Sm, Eu, Gd and Dy in purified neodymium oxide.

The technique consists of an almost total consumption of the sample in a 17 ampere direct current arc. The rare earth oxides are mixed with an equal amount by weight of spectrographic graphite and the electrodes are arced in an argon (80%) oxygen (20%) atmosphere, inside a specially designed chamber, to suppress cyanogen bands.

The concentration ranges are approximately 0,002 - 2%, depending on the matrix and the elements to be analysed. The precision, accuracy and acceptability of the method were calculated for all elements. The total error values are approximately in the range of 18 - 48%.

The method was developed for quality control of the individual fractions held by pulsed and ion exchange columns in the lanthanide separations, in the Chemical Engineering Centre, Atomic Energy Institute, São Paulo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961.
2. BRITO, J. et alii. *Determinação espectrográfica de algumas terras raras em tório e seus compostos; pré-concentração por cromatografia no sistema celulose HNO<sub>3</sub>-éter* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abril, 1976 (IEA-415).
3. DEPPE, A. L. *Aplicação da técnica da destilação fracionada com carreador na determinação espectroquímica dos elementos lantanídicos e írio em matriz de óxido de tório*. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado).
4. FASSEL, V. A. The quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. 3. Determination of major constituents in complex mixtures. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, **39**:187-93, 1949.
5. \_\_\_\_\_ & WILHELM, H. A. The quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. 1. Determinations of samarium in neodymium. 2. Determination of europium in samarium. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, **38**:518-26, 1948.
6. \_\_\_\_\_ et alii. Quantitative spectrographic analysis of rare earth elements. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **27**:1010-4, 1955.
7. FELDMAN, C. & ELLENEBOIG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **30**:418-22, 1958.
8. FRED, M. et alii. Spectrochemical analysis by the copper spark method. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, **37**:279-88, 1947.
9. FRITZ, J. S. et alii. Chelometric titrations using an azoarsenic acid indicator. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **30**:1111-4, 1958.
10. GHODGAONKAR, G. S. et alii. *Spectrographic analysis of high purity Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for trace amounts of Er, Gd, Ho, Tb and Y*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971 (BARC-538)
11. GRAMPHUROIT, S. V. & SWAMY, S. K. *Spectrographic determination of rare earth impurities in erbium oxide and ytterbium oxide*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1970. (BARC-471).

12. GRAMPHUROIT, S. V. et alii. *A DC arc method for the determination of rare earth impurities in yttrium oxide*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971 (BARC-521).
13. GRISHIMA, T. I. Determination of small amounts of the rare earths in preparations of praseodymium, samarium, holmium, erbium and thulium. *J. analyt. Chem., USSR*, New York, 14:451-4, 1959.
14. HARRISON, G. H. M.I.T. wavelenght tables of 100,000 spectrum lines. New York, Wiley, 1939.
15. ISHIDA, R. Quantitative spectrochemical analysis of rare earths in lanthanum oxide. *J. Chem. Soc. Japan pure Chem. Sect.*, Tokyo, 76:171-80, 1955.
16. ISHIDA, Y. G. *An investigation of the spectrographic analysis of high purity rare earth oxides*. Lexington, University of Kentucky, 1959 (PhD. Thesis) (ORO-279).
17. KEENAN, R. G. & WHITE, C. E. Suppression of cyanogen bands in the direct current graphite arc by lithium chloride. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25:887-92, 1953.
18. KNISELEY, R. N. et alii. Misidentification in the arc spectra of the rare earths. *Spectrochim. Acta*, Berlin, 16:863-80, 1960.
19. \_\_\_\_\_ et alii. Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. 3. Determination of rare earth impurities commonly associated with purified Sm, Gd, Tb and Y. *Spectrochem. Acta*, Berlin, 12:332-7, 1958.
20. LACROIX, Y. *Analyse chimique: interprétation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 1962.
21. MCCARTHY, C. H. et alii. Observations on the rare earths: quantitative estimation of the rare earths by means of their arc spectra. *Ind. Engng Chem analyt. Edn.*, Easton, Pa., 10:184-7, 1936.
22. MCFARREN, E. F. et alii. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, Boston, Pa., 42:358-65, 1970.
23. MURTY, P. S. & KHANNA, P. P. *Spectrographic analysis of high purity europium oxide*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971 (BARC-532).
24. NATIONAL LEAD COMPANY OF OHIO, Cincinnati. *Analytical Chemistry manual of the Feed Materials Production Center. Oak Ridge, USAEC, Division of Technical Information, Dec. 1964. (TID-7022)*. v.2, item 2.1.6.5.1.1.
25. POPE G. W. & HAMMAKER, E. M. Suppression of cyanogen bands for spectrographic analysis of  $Er_2O_3$ . *Appl. Spectrosc.*, New York, 12:151-3. 1958.
26. SELWOOD, F. W. Observations on the rare earths. 34. Spectrographic estimation of impurities in the rare earths. *Ind. Engng Chem, Analyt. Edn.*, Easton, Pa., 2:93-6, 1930.
27. THIERS, R. E. The advantages of controlled atmosphere for arc spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, New York, 7:157-63, 1953.
28. UMEDA, K. e ABRÃO, A. *Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com uréia aquosa oxigenada*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, fevereiro, 1975 (IEA-382).
29. \_\_\_\_\_ *Separação dos elementos terrestres individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea e análise química*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio, 1975 (IEA-389).

30. WIGGINS, G. M. Analysis of rare earth oxides by means of emission spectra. 2. A technique for the suppression of cyanogen bands in carbon arc spectra of rare earth oxides. *The analyst*, London, 74.101-4, 1949.

