

DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM CONCENTRADOS POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Ivone Mulako Sato e Kengo Imakuma

PUBLICAÇÃO IPEN 36
IPEN - Pub - 36

NOVEMBRO/1981

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Prof. Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Prof. Dr. Waldyr Muniz Oliva

Prof. Dr. José Augusto Martins

REPRESENTANTES

Dr. Jacob Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM CONCENTRADOS POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Ivone Mulako Sato e Kengo Imakuma

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CEQ**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

THORIUM: X-ray fluorescence analysis

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS: Thorium

MONAZITE: X-ray fluorescence analysis

CEQ

Recebido em Janeiro de 1980.

Aprovado para publicação em Outubro de 1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM CONCENTRADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Ivone Mulako Sato e Kengo Imakuma

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, um método para a determinação de tório por fluorescência de raios-X em concentrados obtidos a partir da monazita.

A preparação da amostra foi realizada pelo método de diluição-fusão. A amostra, na sua forma natural, é misturada com um fundente, sem nenhuma separação química dos elementos constituintes. Após a fusão, obtêm-se pastilhas de superfície lisa e transparente.

A determinação de teor de tório na amostra foi realizada pelo método de dupla-diluição, medindo-se a intensidade da radiação característica $ThL\alpha$ de primeira ordem.

Verificou-se uma boa reprodutibilidade do método de análise empregado para determinação de alto teor de tório na amostra, obtendo-se uma precisão de $\pm 1,85\%$.

I – INTRODUÇÃO

É de interesse para a tecnologia nuclear, principalmente para elementos actínídicos, o desenvolvimento de métodos de análise de rotina.

A fluorescência de raios-X destaca-se, entre as técnicas de análise qualitativa e quantitativa, pela comprovada rapidez e precisão⁽⁵⁾.

Este trabalho estuda a viabilidade de uma análise por fluorescência de raios-X para o elemento tório presente em materiais complexos, sem efetuar qualquer tratamento químico de separação dos elementos constituintes da amostra.

O concentrado de tório, denominado Torta II, utilizado neste trabalho, é um sub-produto do tratamento industrial da monazita, obtido na Usina Santo Amaro, São Paulo. A monazita é um minério de tório e terras raras, contendo também pequeno teor de urânio. O tório está presente neste material em altas concentrações.

Na Tabela I é mostrada a composição química da Torta II calculada sobre o produto seco⁽¹⁾.

Determinou-se o teor de tório na amostra, pela medida da intensidade da radiação $ThL\alpha$ de primeira ordem. O método escolhido para a determinação foi o de dupla diluição^(4,10,12).

Realizou-se um tratamento estatístico dos dados obtidos para a verificação da precisão e da reprodutibilidade do método estudado.

Tabela I

Análise Química da Torta Seca⁽¹⁾

CONSTITUINTE	CONCENTRAÇÃO (%)
ThO ₂	44,3
ÓXIDOS DE TERRAS RARAS	15,2
TiO ₂	7,1
PO ₄ ⁻³	7,0
SiO ₂	4,4
Fe ₂ O ₃	4,3
Cl ⁻	2,6
ZrO ₂	1,4
U	1,0
CO ₂	0,7
F ⁻	0,4
SO ₄ ⁻²	0,04
perda por ignição	13,9

II – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

II.1 – Efeito Matriz – Escolha de um método para a Preparação das Amostras

A espectrometria quantitativa, por fluorescência de raios-X, consiste na determinação de teor de um certo elemento numa mistura (matriz), utilizando-se a medida da intensidade de uma das linhas características emitidas pelo mesmo.

A intensidade fluorescente de um elemento numa mistura⁽⁸⁾ não é dependente apenas da sua concentração, propriedades e espectro da radiação excitante, mas também das concentrações e das propriedades dos elementos associados.

O erro residual sistemático, causado pela amostra, é chamado de efeito matriz^(3,7) que pode ser provocado por:

- a) interação elementar: efeito de absorção primária e secundária de raios-X e efeito de intensificação;
- b) efeitos físicos: causados pelo tamanho das partículas e efeito de superfície.

A espectrometria de raios-X é, essencialmente, um método comparativo de análise. Assim, é vital que ambas, amostras e padrões, se comportem, em relação ao espectrômetro, de maneira reprodutível.

As amostras e padrões devem apresentar propriedades físicas similares, tais como: coeficientes de absorção de massa, densidade e tamanho de partículas^(5,8).

Dentre os vários métodos de preparação de amostras, optou-se pelo método de diluição-fusão, por apresentar uma série de vantagens, tais como^(5,8):

- a) a diluição num fluxo diminui os efeitos de absorção e intensificação;
- b) permite reduzir, ainda mais, tais efeitos, pela adição posterior de pequenas quantidades de elementos altamente absorventes;
- c) não requer uma observação rígida nos procedimentos, como é característico dos métodos de pó;
- d) com uma fusão completa, pode-se, ainda, eliminar os efeitos físicos, como o de compactação, granulação e o efeito de superfície;
- e) facilidade e reprodutibilidade na preparação das amostras.

II.2 – Método de Dupla Diluição

Para determinação do teor de tório contido na amostra, escolheu-se o método de dupla diluição, desenvolvido por Tertien^(12,13).

Este método é aplicável em análises por fluorescência de raios-X em amostras sólidas, especialmente aquelas obtidas por fusão.

A grande vantagem deste método é dada, principalmente, pela possibilidade de aplicação a qualquer elemento presente em médias ou altas concentrações, sem se conhecer a natureza ou a composição da amostra e sem exigir uma calibração sistemática. Além disso, apenas alguns padrões são necessários.

Tertien⁽¹²⁾ demonstrou a existência de uma relação simples e rigorosa entre a intensidade fluorescente, Y , de um dado elemento e sua concentração, x , numa amostra como sendo:

$$Y = \frac{x}{1 + \phi x} \quad (1)$$

onde ϕ é o fator matricial característico para o elemento procurado na amostra analisada, dissolvido em um dado fundente.

A determinação experimental de ϕ é possível, fazendo-se medidas em pelo menos duas amostras de concentrações conhecidas por ex.: x e $2x$. As respectivas intensidades Y_x e Y_{2x} obedecerão a relação (1), portanto:

$$Y_x = \frac{x}{1 + \phi x} \quad (2)$$

$$Y_{2x} = \frac{2x}{1 + 2\phi x} \quad (3)$$

Relacionando as equações (2) e (3) tem-se: $\phi = \frac{q - 1}{2x}$ (4)

onde:

$$q = \frac{Y_x}{Y_{2x} - Y_x} \quad (5)$$

Quando $\phi \neq 0$, isto é, na presença de efeito matriz, Y_{2x} será sempre diferente de $2Y_x$, não havendo, portanto proporcionalidade entre as intensidades fluorescentes e as respectivas concentrações.

Define-se então, uma intensidade Y'_x , denominada intensidade corrigida, tal que $Y'_{2x} = 2Y'_x$. É fácil verificar que:

$$Y'_{2x} = 2Y'_x = qY_{2x} \quad (6)$$

Generalizando, pode-se afirmar que cada intensidade experimental Y_i , medida, pode ser corrigida para uma intensidade Y'_i , através do fator q obtido experimentalmente. Nestas condições, os Y'_i mantêm uma proporcionalidade com as respectivas concentrações x_i .

É importante salientar-se que o método de dupla-diluição é um método comparativo de análise. Assim, qualquer intercomparação entre as intensidades fluorescentes padrões e amostras deve ser necessariamente precedida da determinação dos respectivos fatores matriciais (ϕ). A intercomparação é válida quando os fatores matriciais são estatisticamente iguais, o que significa que as amostras e padrões apresentam efeitos matriciais equivalentes.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Preparação de Amostras

Todas as amostras foram preparadas pelo método de fusão, utilizando-se como fundente, o bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Carlo Erba). Esta utilização foi extensivamente estudada por diversos autores^(2,6,14,15). Na preparação de padrões utilizou-se óxido de tório (ThO_2 – J. Matthey) "Specpure".

A fusão foi realizada num cadinho de $\text{Pt}_{0,95} - \text{Au}_{0,05}$ que tem a propriedade de evitar a aderência das pastilhas obtidas por fusão. A fusão foi realizada a uma temperatura de $900 \pm 20^\circ\text{C}$. Para a completa fusão dos elementos foi necessário um tempo variável de 15 - 60 minutos, dependendo da composição de cada pastilha.

Após a fusão foram obtidas pastilhas de aspecto vítreo sem bolhas de ar, com superfície lisa e com alta resistência a danos por raios-X.

III.2 – Equipamento

O espectrômetro utilizado é da Rigaku Denki Co. Ltd., modelo semi-automático, operado a 40 kV de excitação e 30 mA de corrente, com um tubo de tungstênio. Utilizou-se um cristal analisador de LiF (fluoreto de lítio), de plano (200), e um detector de cintilação.

III.3 – Dados Experimentais e Cálculos

As pastilhas, utilizadas como padrões, foram preparadas adicionando-se ThO_2 "Specpure" em matriz de bórax, em proporções de 0,1410 a 1,125% em tório.

As amostras foram preparadas misturando-se o concentrado seco ($120 \pm 2^\circ\text{C}/4 \text{ h}$) na matriz de bórax, em proporções de 0,480 a 3,840% em massa.

A intensidade líquida da característica $\text{ThL}\alpha$ foi medida em cada uma das pastilhas. Apresentam-se os dados experimentais relativos aos padrões na Tabela II e os dados correspondentes ao concentrado (amostra) na Tabela III. Apresentam-se também os respectivos valores das intensidades corrigidas e os fatores q e ϕ , valores estes calculados a partir dos dados experimentais, utilizando as relações (4), (5) e (6).

Como explicado em II – 2, as intensidades corrigidas devem manter uma dependência linear em relação às respectivas concentrações. Esta linearidade é demonstrada na Figura 1 (para o caso dos padrões) e na Figura 2 (para o caso das amostras).

Utilizando as intensidades corrigidas dos padrões, determinou-se a equação da reta padrão pelo método dos mínimos quadrados.

O teor de tório no concentrado foi determinado intercomparando as intensidades corrigidas dos padrões e amostras.

IV – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho consiste na verificação da viabilidade de análise de tório em um concentrado, por fluorescência de raios-X, pelo método de dupla-diluição, sem qualquer tratamento químico para separação dos elementos constituintes da amostra.

O principal requisito para garantir a validade do método de dupla-diluição é assegurar que o efeito matriz se comporte de modo uniforme em relação a diluição. Portanto, o efeito matriz deve permanecer praticamente constante ao longo do intervalo de concentração utilizada.

Como pode ser observado nas Tabelas II e III, o efeito matriz torna-se controlável com a diluição ao longo das concentrações adotadas. O fator matriz médio $\bar{\phi}$ calculado, tanto para as pastilhas-padrões, como para as pastilhas-amostras, é estatisticamente equivalente, respectivamente $2,40 \pm 0,17$ e $2,57 \pm 0,19$, possibilitando, assim, uma intercomparação direta entre as intensidades fluorescentes dos padrões e das amostras.

O teor de óxido de tório determinado na amostra foi de $39,56 \pm 1,85\%$ (Tabela III).

O método apresentou uma precisão em função do coeficiente de variação percentual, o valor de $V = 5,32\%$, que é um índice considerado muito bom para qualquer método analítico.

A reprodutibilidade na preparação de amostras e padrões foi verificada pela realização de diversas análises estatísticas^(9,11), tais como:

- a) da igualdade das variâncias das retas;
- b) da nulidade da ordenada das retas;
- c) do paralelismo das retas;
- d) da coincidência das retas.

Dentro de um nível de significância de 0,05, as hipóteses formuladas são verdadeiras.

Tabela II

Intensidades Experimentais e Corrigidas da Característica ThL α (N = 1) e Fatores q e ϕ Determinados nas Pastilhas-Padrões

PASTILHAS Nº	Th%	INTENSIDADES EXPERIMENTAIS CONTAGENS/20s	q	INTENSIDADES CORRIGIDAS CONTAGENS/20s	ϕ
P1	0,1410	33 812 \pm 270	—	—	—
P2	0,2111	44 254 \pm 285	—	—	—
P3	0,2811	53 121 \pm 299	1,751	93 015 \pm 504	2,67
P4	0,4220	67 053 \pm 319	1,911	130 150 \pm 619	2,23
P5	0,5622	75 646 \pm 329	2,353	178 373 \pm 775	2,41
P6	0,8440	89 975 \pm 346	2,925	263 177 \pm 1 012	2,28
P7	1,1250	95 815 \pm 352	3,750	359 306 \pm 1 320	2,44

O valor médio do fator matriz ϕ encontrado para pastilhas-padrões é: $\bar{\phi} = 2,40 \pm 0,17$.

Tabela III

Intensidades Experimentais e Corrigidas da Característica ThL α (N = 1), Fatores q e ϕ e o Teor de Tório Determinados nas Pastilhas-Amostras

PASTILHAS Nº	DILUIÇÃO DA AMOSTRA %	INTENSIDADES EXPERIMENTAIS CONTAGENS/20s	q	INTENSIDADES CORRIGIDAS CONTAGENS/20s	ϕ	Th DETERMINADOS %
A1	0,480	36 181 \pm 270	—	—	—	—
A2	0,640	43 249 \pm 281	—	—	—	—
A3	0,960	54 586 \pm 296	1,966	107 316 \pm 582	2,84	36,73
A4	1,280	61 824 \pm 306	2,328	143 926 \pm 712	2,33	36,36
A5	1,920	74 220 \pm 320	2,780	206 331 \pm 889	2,62	34,23
A6	2,560	81 090 \pm 326	3,209	260 218 \pm 1 046	2,43	32,17
A7	3,840	90 121 \pm 335	4,667	420 594 \pm 1 563	2,63	34,31

O teor de tório determinado na amostra é: Th = 34,76 \pm 1,85% ou ThO₂ = 39,56 \pm 1,85%.

O valor médio do fator matriz ϕ encontrado para pastilhas-amostras é: $\bar{\phi} = 2,57 \pm 0,19$.

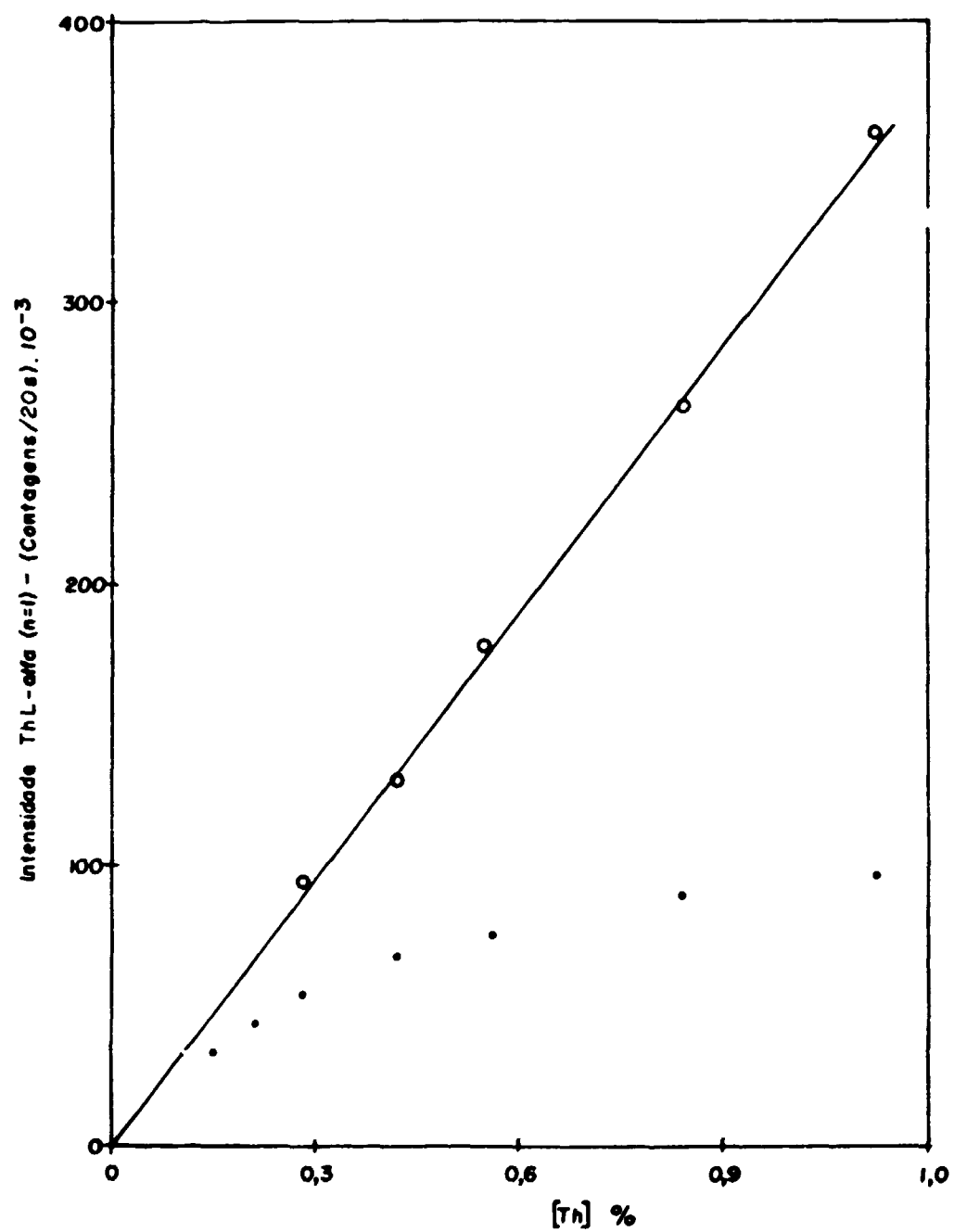


Figura 1 - Curva de calibração para tório - Intensidade fluorescente da radiação Th L-alfa (n = 1) não linear em função da concentração de tório.

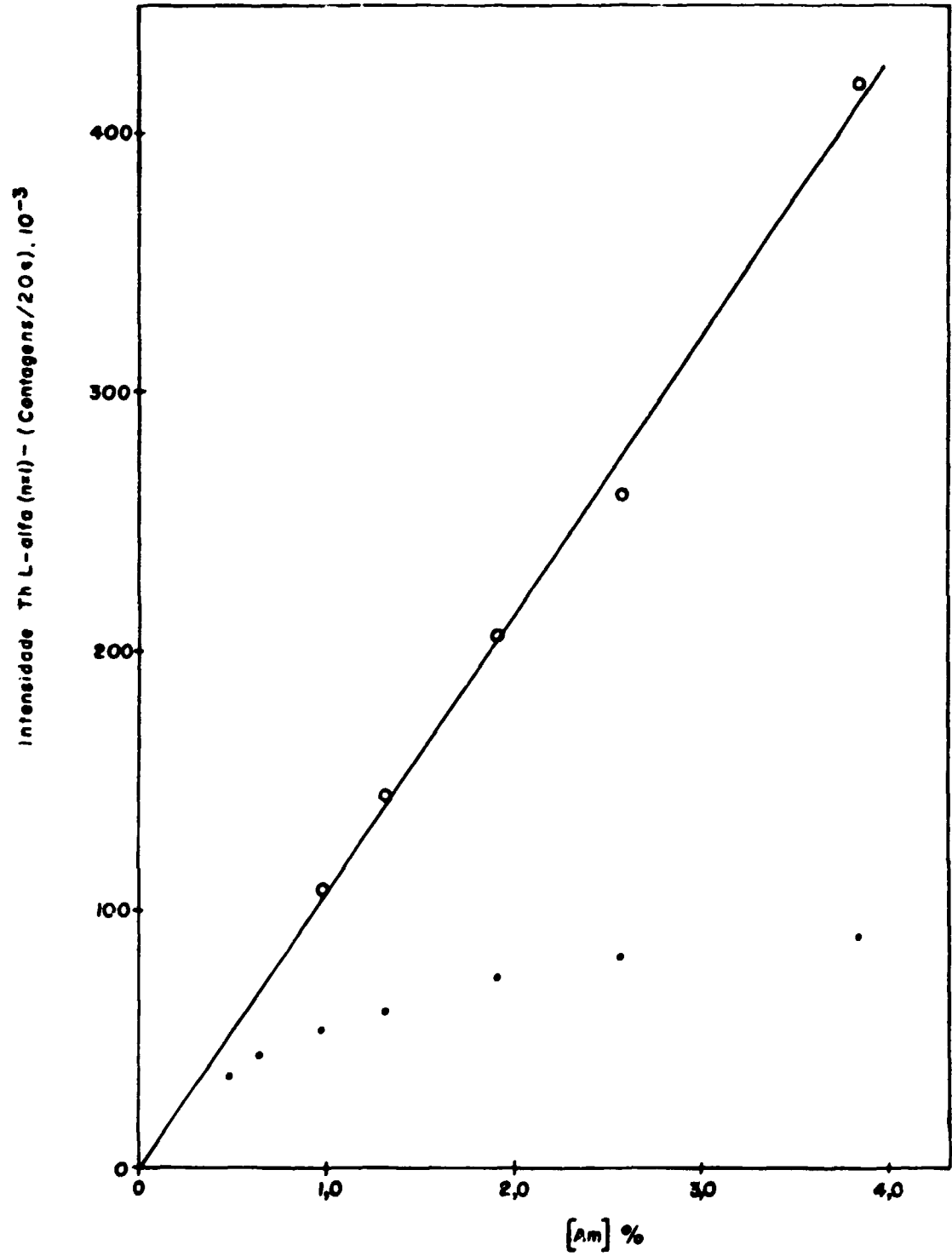


Figura 2 – Intensidade fluorescente da radiação Th L-alfa ($n=1$) não linear e linear em função da concentração da amostra.

O método aqui proposto para a determinação de tório pelo método de dupla-diluição pela medida da radiação característica $\text{Th}\alpha$ ($n = 1$) mostrou-se perfeitamente viável.

A vantagem deste método reside na possibilidade da determinação de tório, sem a separação dos elementos constituintes da mesma, evitando desta forma, uma possível perda, bem como rapidez e reprodutibilidade na preparação de amostras.

ABSTRACT

A method for the determination of thorium by x-ray fluorescence technique in concentrates obtained from monazite sand is outlined.

The fusion-dilution method is used for the sample preparation. The sample in the original form is mixed with a fusion flux. After fusion of the mixture a pellet with smooth surface is obtained. No chemical separation procedure is necessary.

The intensity of the $\text{Th}\alpha$ line is used for the calculation of the thorium content in the sample with the aid of the double dilution method.

A good reproducibility is observed for the thorium determination in the concentrate; the precision observed is of the order of $\pm 1.85\%$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. CUTHBERT, F. L. *Thorium production technology*. Reading, Mass, Addison, Wesley, 1953.
2. HEIRICH, K. F. J. & Mc KINLEY, T. D. The determination of impurities in elemental niobium and its compounds by x-ray spectroscopy report of Du Pont de Nemours Co. Pigments Department apud MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence*. New York, N. Y., Plenum, 1972. p.314.
3. HOWER, J. Matrix connections in the x-ray spectrography trace element analysis of rocks and minerals. *Am. Miner.*, 44:19-32, 1959.
4. IMAKUMA, K.; SATO, I. M.; CRETELLA NETO, J.; COSTA, M. I. *Development of a quantitative method for trace element determination in ores by XRF: an application to phosphorite from Olinda (PE), BRAZIL*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mar. 1976. (IEA-PUB. 413).
5. JENKINS, R. & DE VRIES, J. R. *Practical x-ray spectrometry*. London, Macmillan, 1970.
6. KEMP, J. W.; HASLER, M. R.; JONES, J. L. Outline of fluorescence x-ray spectroscopy, ARL – SPECTROCHEMICAL new letters 7/3, 1974 apud MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence*. New York, N. Y., Plenum, 1972, p.315.
7. MULLER, R. Dependence of fluorescence intensity on mass absorption coefficients of matrices in the trace elements determination by x-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta.*, 20:143-51, 1964.
8. MULLER, R. O. *Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence*. New York, N. Y., Plenum, 1972.
9. NALINOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1963.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

10. SATO, I. M. *Determinação de urânio e tório por fluorescência de raios-X em minérios e derivados*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1979. (Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo). (IEA-DT 120).
11. PARRAT, L. G. *Probability and experimental error in science*. New York, N. Y., Wiley, 1961.
12. TERTIAN, R. Controle de l'effect de matrice en fluorescence-X et principe d'une méthode quase-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide. *Spectrochim. Acta.*, 23B:305-21, 1968.
13. TERTIAN, R. Vers une méthode absolue et générale d'analyse chimique quantitative, élémentaire. *C.r hbd. Séanc. Sci., Paris*, 226B:617-9, 1968.
14. WANG, M. S. Rapid sample fusion with lithium tetraborate for emission spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 16(4):141-2, 1962.
15. WELDAY, E. E.; BAIRD, A.; Mc INTYRE, D. B.; MADLEN, K. W. Silicate sample preparation for light element analysis by x-ray spectrography. *Am. Miner.*, 49:889-903, 1964.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR