

CNEN/SP

ipen *Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares*

**USO DE DETECTORES DE FÓTONS DE BAIXA ENERGIA (LOW ENERGY
PHOTON DETECTOR) PARA A DETERMINAÇÃO
DE TERRAS RARAS EM ROCHAS**

Ana Maria Graciano Figueiredo

PUBLICAÇÃO IPEN 221

OUTUBRO/1988

**USO DE DETECTORES DE FÓTONS DE BAIXA ENERGIA (LOW
ENERGY PHOTON DETECTOR) PARA A DETERMINAÇÃO
DE TERRAS RARAS EM ROCHAS**

Ana Maria Graciano Figueiredo

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11 10

E41 20

HIGH PURITY GE DETECTORS

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

RARE EARTHS

ROCKS

IPEN Doc 3092

Publicação aprovada pela CNEN em 24 09 87

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

USO DE DETECTORES DE FÓTONS DE BAIXA ENERGIA (LOW ENERGY PHOTON DETECTOR) PARA A DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS EM ROCHAS *

Ana Maria Graciano Figueiredo

RESUMO

A Divisão de Radioquímica do IPEN, já há alguns anos, vem realizando análises dos elementos terras raras (ETR) em rochas, por ativação com nêutrons, seguida de espectrometria gama empregando detectores de Ge(Li). Mais recentemente, vem utilizando também um detector de Ge hiperpuro (detector de fótons de baixa energia), que é particularmente adequado para a análise do complexo espectro em baixa energia apresentado pela rocha irradiada com nêutrons. Elementos como Ce, Nd, Sm e Yb podem ser determinados com maior precisão pelo uso do detector de Ge. No presente trabalho, discutem-se as vantagens da utilização do detector de Ge para a análise dos ETR em rochas e apresentam-se alguns resultados obtidos para o padrão geológico francês GS-N.

USE OF A LOW ENERGY PHOTON DETECTOR FOR THE DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN ROCKS

ABSTRACT

Neutron activation analysis followed by gamma ray spectrometry using Ge(Li) detectors has been used for many years in the Radiochemistry Division of IPEN for the determination of rare earth elements (REE) in rocks. More recently, an hyperpure Ge detector (low energy photon detector) has been used also, since it is particularly suited to resolve the complex low energy region of the gamma spectra of neutron irradiated rocks. Elements like Ce, Nd, Sm and Yb are more precisely determined using Ge detectors. In the present work, the advantages of using Ge detectors for the determination of REE in rocks are discussed and some results obtained for the French geological standard GS-N are presented.

I INTRODUÇÃO

A determinação da concentração dos elementos terras raras (ETR) em materiais geológicos tem despertado interesse cada vez maior no campo das Geociências, uma vez que estes elementos podem fornecer informações sobre a origem e evolução de rochas e minerais, auxiliando a investigação

(*) Trabalho apresentado no 2º Congresso Geral de Energia Nuclear (CGEN) realizado no Rio de Janeiro, no período de 24 a 29 de Abril de 1988.

de problemas petrogenéticos de difícil interpretação. Além disso, nos últimos anos, o uso dos ETR em processos industriais tem aumentado muito, tornando-se cada vez mais interessante sua mineração e exploração.

A análise por ativação com nêutrons, seguida de espectrometria gama, utilizando detectores de Ge(Li), vem sendo largamente utilizada para a determinação dos ETR em materiais geológicos⁽¹⁻³⁾. Mais recentemente, vários pesquisadores passaram a utilizar também detectores de Ge hiperpuro ("low energy photon detectors" - LEPD), que são adequados para a região de baixa energia do espectro de raios gama⁽⁴⁻⁷⁾. Isso se deve ao fato de os ETR, quando ativados com nêutrons, darem origem a uma grande quantidade de radioisótopos e, portanto, apresentarem um espectro de raios gama bastante complexo. A possibilidade de se utilizar os raios X e a região de baixa energia do espectro de raios gama (energias inferiores a 400 keV) se torna muito interessante, já que, dos 14 ETR, 12 (com exceção do La e Pr) produzem, por ativação com nêutrons, isótopos radioativos que decaem com emissão de raios X. Além do mais, o espectro em baixa energia é menos complexo e menos influenciado pela atividade dos elementos presentes na matriz, como o sódio.

A Divisão de Radioquímica vem realizando análises de ETR em materiais geológicos há vários anos por espectrometria gama clássica⁽⁸⁻¹¹⁾, porém, a partir de 1985, aliou-se a esta técnica a espectrometria de raios X e de raios gama de baixa energia, usando um detector de Ge hiperpuro⁽¹²⁻¹⁴⁾.

No presente trabalho, discutem-se algumas vantagens da utilização do LEPD para a análise dos ETR em rochas. Com a finalidade de se verificar a precisão e exatidão do método, analisou-se o padrão geológico francês GS-N, fornecido pelo CRPG (Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques). Os resultados obtidos foram comparados com valores da literatura.

II VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO DETECTOR DE Ge HIPERPURD PARA A ANÁLISE DE ETR EM ROCHAS

A técnica de análise por ativação com nêutrons (instrumental), seguida de espectrometria gama empregando detectores de Ge(Li) é geralmente

satisfatória para a determinação da maior parte dos ETR. Porém, alguns elementos como Ho, Tm e Gd são difíceis de serem analisados e outros, como Nd, Yb e Sm podem apresentar resultados menos precisos.

Além disso, no caso específico da análise de rochas, vários outros elementos presentes, como Fe, Ta, Sc, Na, U e Th produzem radioisótopos que podem causar interferências na determinação dos ETR.

A utilização de detectores de Ge hiperpuro, associada ao uso de detectores convencionais de Ge(Li), pode minimizar alguns desses problemas.

Detectores de Ge hiperpuro operam na faixa de raios X e de raios gama de baixa energia (50-200 keV), apresentando em geral resolução entre 0,5-0,7 keV para o pico de 122 keV do ^{57}Co . Esse poder de resolução permite eliminar alguns problemas de interferência importantes na análise de ETR em rochas.

Tomemos por exemplo o caso do cério, que por ativação com nêutrons produz o radioisótopo ^{141}Ce ($t_{1/2} = 32,5\text{d}$), que emite raios gama de energia 145,4 keV. O ferro, que geralmente é um elemento presente na ordem de porcentagem em rochas, quando ativado com nêutrons, produz o ^{59}Fe ($t_{1/2} = 45,1\text{d}$) que emite raios gama de energia 142 keV. Quando se usa o detector de Ge(Li) essa interferência é significativa, já que esse detector não possui resolução suficiente para separar os picos de 142 keV e 145 keV. A utilização do LEPD elimina esse problema.

A determinação do Nd também é favorecida quando se usa o detector de Ge, pois a sensibilidade de detecção do pico de 91 keV do ^{147}Nd pelo LEPD é maior que a do pico de 531 keV do ^{147}Nd , quando se usa o Ge(Li). A medida do pico de 91 keV do ^{147}Nd no detector de Ge(Li) não é apropriada, pois esse detector não consegue separá-lo de outros fotopicos como por exemplo, o de 87 keV do ^{160}Tb .

No caso do Sm, existe a possibilidade de utilização dos picos de raios X de 41 keV e 47,0 keV e do pico de raios gama de 69,6 keV do ^{153}Sm , além do pico de 103,2 keV, normalmente utilizado na contagem em detectores de Ge(Li).

O mesmo se pode dizer em relação ao Yb, cuja medida pode ser efetua

da por meio do pico de raios X de 50,7 keV e de raios gama de 63 keV do ^{169}Yb , quando se usa o LEPD. No detector de Ge(Li), medem-se geralmente os picos de 177,0 keV e 197,8 keV do ^{169}Yb , que podem sofrer interferência do ^{182}Ta ($E_\gamma = 179,5$ keV e 198,4 keV).

A determinação do Gd por espectrometria gama clássica geralmente é feita por meio do radioisótopo ^{153}Gd ($t_{1/2} = 236\text{d}$), que apresenta picos de raios gama de 97,4 keV e 103,2 keV. Como já foi dito, o espectro gama obtido logo após a irradiação de uma rocha com nêutrons é muito complexo, principalmente nesta faixa de energia. Portanto, sua medida requer normalmente um tempo de espera de cerca de 2 meses após a irradiação. Se, além disso, a rocha contiver Th, será necessária uma separação do ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27,0\text{d}$), proveniente do ^{232}Th , que interfere na determinação do ^{153}Gd , por emitir raios gama de energias 98,4 keV e 103,6 keV. Se o detector de Ge utilizado possuir resolução suficiente para separar os picos interferentes, o problema está resolvido, podendo-se efetuar a medida cerca de 15 dias após a irradiação. Além dessa possibilidade, o Gd, por ativação com nêutrons dá origem ao ^{161}Tb pela reação $^{160}\text{Gd}(n,\gamma)^{161}\text{Gd} \xrightarrow{\beta^-} ^{161}\text{Tb}$. O ^{161}Tb ($t_{1/2} = 6,9\text{d}$) emite raios gama de 25,6 keV e 74,6 keV que também podem ser utilizados para a determinação do Gd.

Elementos como Ho, Tm e Dy que, por ativação com nêutrons, produzem radioisótopos que emitem raios gama em baixa energia ($^{166}\text{Ho} = 80,6$ keV, $^{170}\text{Tm} = 84,4$ keV e $^{165}\text{Dy} = 94,6$ keV) são mais facilmente determinados utilizando-se detectores de Ge, que são mais apropriados para essa região do espectro de raios gama.

Já para os elementos Eu e Lu, os resultados obtidos com a espectrometria gama convencional são satisfatórios, não se conseguindo melhorias significativas na precisão e exatidão dos resultados pelo uso do LEPD.

Para a determinação do Tb, existe a possibilidade de utilização do pico de 87 keV do ^{160}Tb , porém existe uma interferência significativa do pico de 86,6 keV do ^{233}Pa (do ^{232}Th). Nesse caso, como no do La e Pr, que não apresentam raios X e gama de baixa energia, o uso de detectores de Ge(Li) é mais conveniente.

III PARTE EXPERIMENTAL

III 1 Equipamento

Utilizou-se um detector de Ge hiperpuro ORTEC com resolução de 0,58 keV para o pico de 122 keV do ^{57}Co , acoplado a um analisador de 4096 canais. O tratamento dos dados foi efetuado por um minicomputador PDP-11/04, que utilizou o programa GAMMA 2, em linguagem ORACL, desenvolvido pela ORTEC.

III 2 Estabelecimento das Melhores Condições de Uso do Detector de Ge Hiperpuro

Com a finalidade de verificar a eficiência e resolução do detector de Ge hiperpuro utilizado, foram obtidos os espectros em baixa energia de cada ETR, com exceção do La e Pr. Estes dados serviram também para a construção de um catálogo que auxilia a análise de espectros complexos. Para tanto, prepararam-se soluções dos ETR por dissolução de seus respectivos óxidos com HNO_3 7N. Volumes convenientes de cada solução foram pipetados sobre papel de alumínio, previamente lavado com HNO_3 diluído, secados a 80°C em estufa e irradiados em um fluxo de $10^{12}\text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ durante 8 h (com exceção de Er, Dy e Ho que foram irradiados durante 4 horas) no reator IEA-R1.

A concentração de cada solução e as massas irradiadas encontram-se na Tabela I. Após a irradiação, cada amostra foi recuperada em HNO_3 diluído. Por adição de carregador de ferro e de NH_4OH , precipitou-se o hidróxido férrico, que por coprecipitação arrasta os lantanídeos. O precipitado foi filtrado e contado em geometria apropriada empregando-se folhas de parafilme.

Para simplificação, são apresentados somente 2 dos espectros obtidos, referentes aos elementos Sm e Yb, que se encontram nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

III 3 Determinação dos ETR na Rocha Padrão GS-N

III 3 1 Preparação das amostras e padrões para irradiação

As amostras foram preparadas de modo que cerca de 100 mg de

material pulverizado a uma granulometria de 100-200 mesh foram pesados em envelopes de papel alumínio

Como padrão, utilizou-se a rocha padrão AGV-1, fornecida pelo United States Geological Survey - USGS, por apresentar valores de concentração recomendados e as mesmas características físicas da amostra

Amostras e padrões foram irradiados simultaneamente, em tubos de irradiação desenvolvidos para uso no reator nuclear IEA-R1, por um período de 8 horas

III 3 2 Contagem

Para contagem no detector de Ge hiperpuro, as alíquotas irradiadas foram transferidas para recipientes de polietileno. Desse modo, mantendo-se a mesma geometria para amostra e padrão, não houve problemas de erros na contagem, devido à auto absorção na amostra

Os tempos de contagem variaram de 50 minutos a 14 horas, dependendo da meia-vida e da concentração do elemento analisado. As contagens foram efetuadas entre 7 a 15 dias após a irradiação

IV RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na Tabela 2, são apresentados os radioisótopos utilizados para o cálculo da concentração dos elementos analisados, bem como suas principais características nucleares

Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3, que apresenta também os valores determinados por Govindaraju⁽¹⁵⁾

Os resultados obtidos apresentam boa precisão, com desvios-padrão inferiores a 15%, sendo concordantes com os valores da literatura. Observa-se que foram obtidos erros relativos menores ou da ordem de 5% para os elementos Ce, Nd, Sm e Yb que, como foi citado anteriormente, são elementos favorecidos pelo uso de detectores de Ge hiperpuro

O Gd não foi analisado, já que o detector utilizado não possui resolução suficiente para eliminar os problemas de interferências espectrais

Para finalizar, pode-se dizer que, nas nossas condições de trabalho,

a técnica de espectrometria de raios X e de raios gama de baixa energia, empregando detector de Ge hiperpuro, possibilitou a obtenção de resultados mais precisos para os ETR Sm, Yb, Nd e Ce. Além disso, se for realizada uma separação química, para eliminar alguns elementos interferentes mais significativos, como por exemplo Na, Ta e Th, pode-se chegar a determinar mais facilmente elementos como Dy, Ho, Tm e Gd.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que financiou parcialmente este trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 POTTS, P J , THORPE, D W , WATSON, J S Determination of rare earth element abundances in 29 international rock standards by instrumental neutron activation analysis a critical appraisal of calibration errors Chem Geol , 34 331-52, 1981
- 2 CORTES, E Determination of rare earth elements in international geochemical reference materials J Radioanal Nucl Chem Articles , 84(1) 157-64, 1984
- 3 FIGUEIREDO, A M G , MAY, S , PINTE, G Determination de la teneur des elements Dy, Eu, Gd, Pr, Sm et La dans la roche étalon GSN par activation neutronique Analusis , 15(4) 179-82, 1987
- 4 HENDERSON, P & WILLIAMS, C T Application of intrinsic Ge detectors to the instrumental neutron activation analysis for rare earth elements in rocks and minerals J Radioanal Chem , 67(2) 445-52, 1981
- 5 LAUL, J C , LEPEL, E A , WEIMER, W C , WOGMAN, N A Precise trace rare earth analysis by radiochemical neutron activation J Radioanal Chem , 69(1-2) 181-96, 1982
- 6 VUKOTIC, P Determination of rare earth elements in Bauxites by instrumental neutron activation analysis J Radioanal Chem , 78(1) 105-15, 1983

- 7 LABRECQUE, J J & ROSALES, P A Application of an APPLE II e micro processor for data acquisition and analysis in instrumental neutron activation analysis with a low energy photon detector J Radioanal Nucl Chem, Articles, 102(2) 377-84, 1986
- 8 VASCONCELLOS, M B A & LIMA, F W Activation analysis of alkaline rocks A comparison between destructive and non-destructive methods J Radioanal Chem, 44 55-81, 1978
- 9 CHOUDHURI, A, IYER, S S, VASCONCELLOS, M B A U, Th and rare earth elements in mesozoic tholeiite dykes from Northern Guiana Shield In GEOLOGIA da Amazônia anais do 2º simpósio realizado em Manaus, 1984 São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia p 171-77
- 10 ATALLA, L T, MANTOVANI, M S M, MARQUES, L S, SOUSA, M A de De terminação de terras raras e outros elementos traços em rochas através de análise por ativação neutrônica Anais Acad Brasil Ciênc, 57(1) 19-33, 1985
- 11 VASCONCELLOS, M B A, ATALLA, L T, FIGUEIREDO, A M G, MARQUES, L S, REQUEJO, C M, SAIKI, M, LIMA, F W Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos In VICENTINI, G. & ZINNER, L B Coords Química dos lantanídeos e actinídeos 10º simpósio anual da ACIESP, realizado em São Paulo, de 06 a 08 novembro, 1985 São Paulo, 1986 p 1-19 (ACIESP, 50)
- 12 MARQUES, L S & FIGUEIREDO, A M G Determinação de elementos terras raras e outros elementos traços nos padrões geológicos brasileiros BB-1 e GB-1, por meio de análise por ativação neutrônica In GEOLOGIA, 34º congresso brasileiro, realizado em Goiânia, 12-19 out, 1986 São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, 1986 p 193 (Resumos)
- 13 FIGUEIREDO, A M G, MARQUES, L S, SAIKI, M Determination of rare earth elements, U and Th in the standard rock GS-N by neutron activation analysis Inorganica Chimica Acta, 140 285-287, 1987
- 14 MARQUES, L S, FIGUEIREDO, A M G, SAIKI, M, VASCONCELLOS, M B A Geoquímica analítica dos elementos terras raras Aplicação da tēc

nica de análise por ativação neutrônica In GEOQUÍMICA, 19 con-
gresso brasileiro, realizado em Porto Alegre, 30 out-02 nov, 1987,
São Paulo CPMR (a ser publicado)

- 15 GOVINDARAJU, K 1984 Compilation of working values and sample
description for 170 international reference samples of mainly
silicate rocks and minerals Geostand News 1, 7(1) 3-226, 1984

TABELA 1 - Concentração das Soluções e Massas Irradiadas das Terras Raras Estudadas

Elemento	Concentração da Solução (mg/mL)	Massa do Elemento (μ g)
Ce	0,275	55
Nd	1,70	425
Sm	0,043	8,6
Eu	0,151	37,8
Gd	1,50	300
Tb	0,349	69,8
Dy	0,118	23,6
Ho	0,059	11,8
Er	0,525	105
Tm	0,540	108
Yb	0,390	78,0
Lu	0,167	33,4

TABELA 2 - Radioisótopos Utilizados e Principais Energias dos Elementos Analisados

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia (keV)
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145,4
Nd	^{147}Nd	11,1 d	91,4
Sm	^{153}Sm	1,96 d	47,0 ($K\beta_1\text{Eu}$) 69,6 103,2
Eu	^{152}Eu	12,2 a	45,4 ($K\beta_1\text{Sm}$) 121,8
Yb	^{169}Yb	32,6 d	50,7 ($K\alpha_1\text{Tm}$) 63,0
Lu	^{177}Lu	6,75 d	113,0

TABELA 3 - Resultados Obtidos para o Padrão Geológico Francês GS-N

Elemento	Concentração (ppm)	Resultados Obtidos por Govindaraju ⁽¹⁵⁾
Ce	137 \pm 4 (6)	<u>140</u>
Nd	49,5 \pm 6,7 (7)	50
Sm	7,7 \pm 1,0	<u>8,2</u>
Eu	1,53 \pm 0,05 (7)	<u>1,7</u>
Yb	1,7 \pm 0,2 (7)	<u>1,7</u>
Lu	0,18 \pm 0,02 (5)	0,2

Os valores sublinhados são valores recomendados

Os números entre parênteses correspondem ao número de análises realizadas

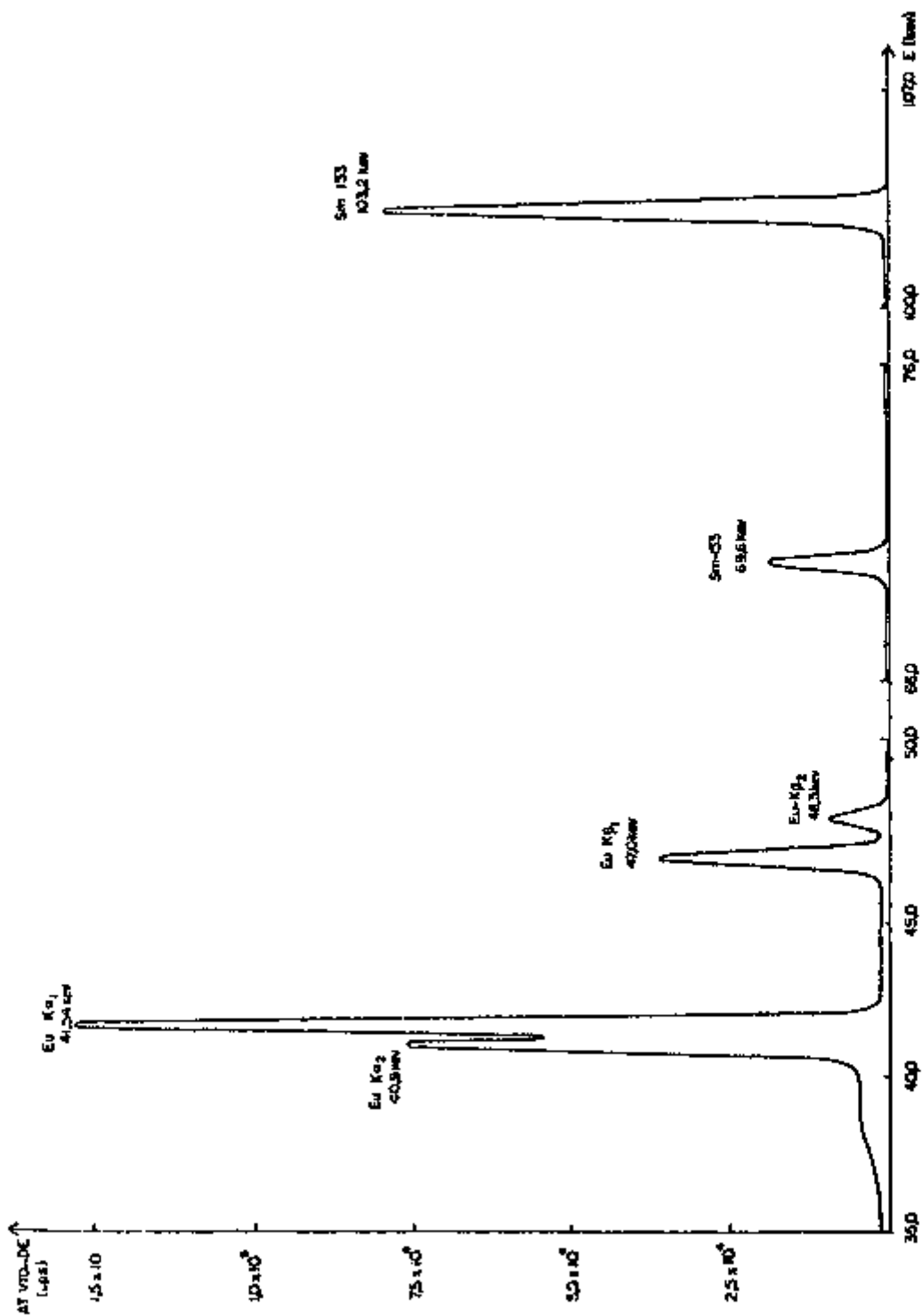


Figura 1 - Semáforo Espectro em Baixa Energia Detector de Ge Hiperpuro

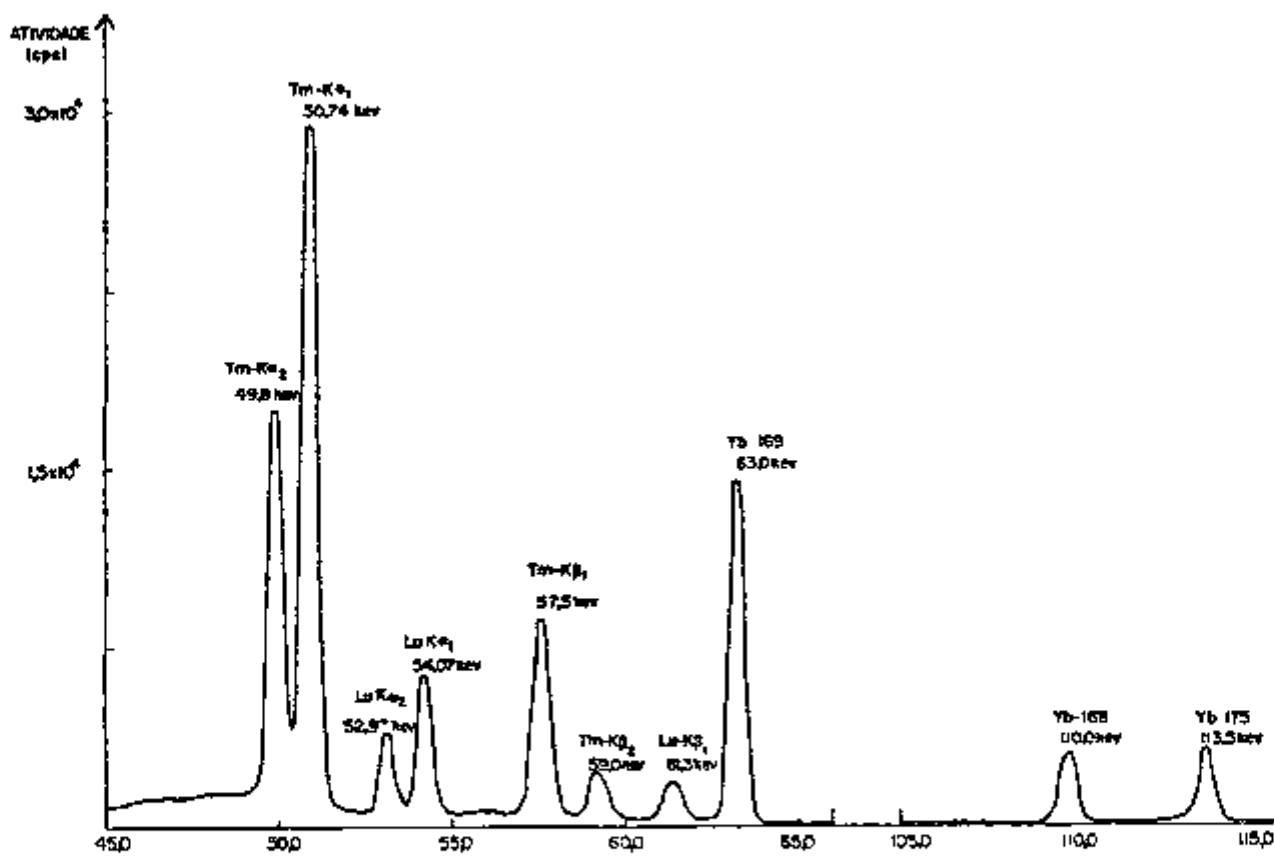


Figura 2 – Itérbio Espectro em Baixa Energia Detector de Ge Hiperpuro