

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

INIS-conf-1571

SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS EM URÂNIO E
PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA EM
ALUMINA. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA EM
SOLUÇÃO E EM MATRIZES DE Y_2O_3 E YVO_4 .

RAUL INÁCIO CAZOTTI

Dissertação para obtenção do título de
" MESTRE EM CIÊNCIAS "

SÃO PAULO

— 1973 —

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS EM URÂNIO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA EM ALUMINA. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA EM SOLUÇÃO E EM MATRIZES SÓLIDAS DE V_2O_3 E DE VVO_4 .

RAUL INÁCIO CAZOTTI

Dissertação para obtenção do título de
" MESTRE EM CIÊNCIAS "

Orientador

Dr. Alcídio Abrão

- 1973 -

A

Nair,

Débora,

Ricardo e

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Alcídio Abrão, Diretor do Departamento de Engenharia Qui
mica do Instituto de Energia Atômica, pelos conhecimentos transmitidos e
orientação deste trabalho.

Ao Instituto de Energia Atômica na pessoa do seu Superintenden
te Professor Doutor Rômulo Ribeiro Pieroni, onde este trabalho foi reali-
zado.

Ao Oniede Couto pela colaboração nos trabalhos de laboratório.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia Química que di
reta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

A Irene Ingeborg Luize Usemann, datilógrafa.

Ao Lauro Nakagami, desenhista.

Ao Pessoal da Gráfica do I.E.A.

RESUMO

O trabalho descreve a determinação de microquantidades de terras raras em urânio por espectrofluorimetria. Os elementos de terras raras são separados e concentrados em uma pequena coluna de alumina (3 ml de Al_2O_3), por percolação de uma solução de nitrato de urânio, em meio HF 0,3 M, em concentrações tão altas como 250 g U/litro.

O elemento tório, se presente, é também retido pela alumina. Os elementos das terras raras e o tório são eluídos diretamente na coluna com HCl ou $HClO_4$ 1 M.

Os lantanídeos, após eluição, são determinados usando matriz sólida. Dy, Eu, Sm, Tm, Er e Ho são determinados em matriz de YVO_4 , e Tb, Pr, e Gd, em matriz de Y_2O_3 . Embora os primeiros seis elementos apresentem fluorescência em Y_2O_3 , suas intensidades de fluorescência são sensivelmente maiores em YVO_4 .

O elemento cério, que não apresenta fluorescência, tanto em Y_2O_3 como YVO_4 , é determinado diretamente no eluído. Ce-III é altamente fluorescente em ácidos inorgânicos diluídos e pode ser determinado, nestas soluções, em concentrações tão baixas como 0,001 $\mu g/ml$.

Nd e Yb também fluorescem em matriz sólida de Y_2O_3 , mas suas bandas de fluorescência se encontram na região do infravermelho (800-1000 nm) e não foram determinados neste trabalho. La e Lu não fluorescem em ambas as matrizes e também não foram determinados.

O procedimento tem sido aplicado para a determinação de terras raras em amostras contendo 20 gramas de urânio. Considerando-se esta massa de urânio, os limites inferiores de detecção alcançados, foram (ug de lantanídeo/g de U): Dy-0,0005, Eu-0,001, Sm-0,001, Tm-0,005, Er-0,02 e Ho-0,1, em matriz de YVO_4 ; e Tb-0,005, Pr-0,5 e Gd-2,0, em matriz de Y_2O_3 ; Ce-0,002, diretamente em solução de HCl ou de $HClO_4$.

SUMMARY

This paper describes the determination of vanishing small amounts of rare earths in uranium by fluorescence spectrometry. The rare earth elements are separated and concentrated onto an small alumina (3 ml Al_2O_3) column after percolation of $UO_2(NO_3)_2 - 0,3$ M HF solution whose concentration can be as high as 250 g U/litter. Thorium, if present, is also retained by the alumina. The rare earth group and thorium are eluted with hot 1 M HCl or 1 M $HClO_4$.

The eluted lanthanides are determined using solid matrix. Dy, Eu, Sm, Tm, Er and Ho are excited into a YVO_4 matrix, and Tb, Pr and Gd are excited into an Y_2O_3 matrix. Although the first six elements also fluoresce into an Y_2O_3 matrix, their fluorescence is considerably higher into YVO_4 . Cerium, that does not fluoresce either into YVO_4 or into Y_2O_3 , is determined directly in the eluate. Ce-III is highly fluorescent in dilute inorganic acids and can be determined at concentration as low as 0.001 ug/ml.

Nd and Yb when into Y_2O_3 matrix fluoresce as well, but their fluorescence band is in the infrared region (800-1000 nm) and were not determined he-

re. La and Lu are not fluorescent at all into the used matrices.

The procedure has been applied to the determination of rare earths in 20 grams samples of uranium and its compounds. The lower concentration of rare earth elements analyzed in uranium was (ug of lanthanide/g U): Dy-0.0005, Eu-0.001, Sm-0.001, Tm-0.0005, Er-0.02 and Ho-0.1, into YVO_4 matrix, and Tb-0.005, Pr-0.5, Gd-2.0, into Y_2O_3 matrix; Ce-0.002, directly in HCl or $HClO_4$ solution.

RÉSUMÉ

Ce travail décrit la détermination de microquantités de terres rares dans l'uranium par spectrofluorimétrie. Les éléments de terres rares sont séparés et concentrés dans une petite colonne d'alumine (3 ml de Al_2O_3) à partir d'une solution de nitrate d'uranile, dans un milieu HF 0,3 M, à des concentrations aussi élevées que 250 g U/litre.

L'élément thorium si présent est retenu par l'alumine. Les éléments de terres rares et thorium sont élués directement dans la colonne avec HCl 1 M ou $HClO_4$ 1 M.

Les lanthanides, après élution, sont déterminés en utilisant la matrice solide. Dy, Eu, Sm, Tm, Er et Ho sont déterminés à partir des matrices de YVO_4 , et Tb, Pr et Gd à partir des matrices de Y_2O_3 . Bien que les premiers six éléments soient fluorescents en présence de Y_2O_3 , leurs intensités de fluorescence sont sensiblement plus grandes en présence de YVO_4 .

L'élément cérium que ne présente pas de fluorescence, aussi bien en présence de Y_2O_3 qu'en présence de YVO_4 est déterminé directement dans l'élué. Ce-III, est très fluorescent en présence d'acides inorganiques et peut être déterminé dans ces solutions à des concentrations aussi basses que 0,001 $\mu\text{g/ml}$.

Nd et Yb également fluorescents dans une matrice solide de Y_2O_3 mais les bandes de fluorescence se trouvent dans la région infrarouge (800-1000 μm) et n'ont pas été déterminées dans ce travail. La et Lu ne présentent pas de fluorescence dans aucune des 2 matrices et également n'ont pas été déterminés.

La procédure a été appliquée pour la détermination de terres rares dans des échantillons contenant 20 grammes d'uranium. Si l'on considère cette masse d'uranium, les limites inférieures furent: (μg de lanthanide/g U): Dy- 0,0005 , Eu-0,001, Sm-0,001, Tm-0,0005, Er-0,02 et Ho-0,1, dans la matrice de YVO_4 , et Tb-0,005, Pr-0,5 et Gd-2,0 dans une matrice de Y_2O_3 . Ce-0,002 directement dans une solution de HCl ou $HClO_4$.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
 <u>CAPÍTULO I</u>	
1.1.- INTRODUÇÃO	1
1.2.- OBJETIVO	2
1.3.- ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE FLUORIMÉTRICA	4
1.4.- MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DIRETA DAS TERRAS RARAS NO URÂNIO	5
 <u>CAPÍTULO II</u>	
SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS DO URÂNIO...	7
II.1.- MÉTODOS USUAIS DE SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS DO URÂNIO	7
II.1.1. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	7
II.1.2. TROCA IÔNICA	8
II.1.3. OUTROS MÉTODOS CROMATOGRAFICOS.	9
II.1.4. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO	10
II.2.- SEPARAÇÃO TERRAS RARAS - URÂNIO E PRÉ - CONCENTRAÇÃO DOS LANTANÍDIOS PELO SISTEMA $UO_2 (NO_3)_2 - HF - Al_2O_3$	12
II.2.1. NOVO MÉTODO PROPOSTO	13
II.2.2. MODIFICAÇÃO DA ALUMINA UTILIZADA PARA RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS.....	14
II.3.- PROCEDIMENTO PARA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS DO URÂNIO	17

	<u>Página</u>
<u>CAPÍTULO III</u>	
APARELHAGEM EMPREGADA - SOLUÇÕES E REAGENTES.....	19
III.1. ESPECTROFLUORÍMETRO	19
III.2. SOLUÇÕES	20
<u>CAPÍTULO IV</u>	
MÉTODOS FLUORIMÉTRICOS DE DETERMINAÇÃO DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÃO	22
IV.1. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS INORGÂNICOS	22
IV.2. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM OUTRAS SOLUÇÕES	29
IV.3. COMENTÁRIO SOBRE A DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÕES E SUA APLICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO EM URÂNIO	32
<u>CAPÍTULO V</u>	
DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM MATRIZES SÓLIDAS	33
V.1. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXISTENTES	33
V.2. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS NO ELUIDO DA COLUNA DE Al_2O_3 - PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MATRIZES SÓLIDAS DE Y_2O_3 e YVO_4	36
V.3. CARACTERÍSTICAS DE FLUORESCÊNCIA APRESENTADAS PELAS TERRAS RARAS EM MATRIZ DE Y_2O_3 E YVO_4 . ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO FLUORESCENTES	37
V.3.1. EM MATRIZ SÓLIDA DE Y_2O_3	37
V.3.2. EM MATRIZ SÓLIDA DE YVO_4	51
<u>CAPÍTULO VI</u>	
ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS APRESENTADOS PELAS TERRAS RARAS EM MATRIZES SÓLIDAS DE Y_2O_3 E DE YVO_4 E EM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS INORGÂNICOS	61
<u>CAPÍTULO VII</u>	
LIMITES DE DETECÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DE TERRAS RARAS	64

	Página
<u>CAPÍTULO VIII</u> INTERFERÊNCIAS.....	68
VIII.1. TÓRIO	68
VIII.2. TERRAS RARAS NÃO FLUORESCENTES.....	68
VIII.3. TERRAS RARAS FLUORESCENTES	69
VIII.4. TÓLIO	69
VIII.5. OUTROS ELEMENTOS	69
<u>CAPÍTULO IX</u> APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DAS TERRAS RARAS EM URÂNIO DE ALTÁ PUREZA.....	71
IX.1.- COMPROVAÇÃO DO MÉTODO	71
IX.2. APLICAÇÃO	71
IX.3. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMI- NAÇÃO DAS TERRAS RARAS NO URÂNIO ..	73
<u>CAPÍTULO X</u> CONCLUSÃO	82
<u>CAPÍTULO XI</u> BIBLIOGRAFIA	86

FIGURAS :

Fíg. 01.	CURVA DE ELUIÇÃO DE RADIOEURÓPIO EM ALUMINA	16
Fíg. 02.	SISTEMA UTILIZADO NA SEPARAÇÃO LANTANÍDIOS-URÂNIO	18
Fíg. 03.	ACESSÓRIOS PARA AMOSTRAS SÓLIDAS	19
Fíg. 04.	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Ce EM HCL 0,5 M.	25
Fíg. 05.	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Tb EM HCL 0,5 M.	26
Fíg. 06.	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Eu EM HCL 0,5 M.	27

Fig. 07.	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Gd EM HCL 0,5 M.	28
Fig. 08.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Tb EM Y_2O_3 .	39
Fig. 09.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Eu EM Y_2O_3 .	40
Fig. 10.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Pr EM Y_2O_3 .	42
Fig. 11.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Ho EM Y_2O_3 .	43
Fig. 12.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Dy EM Y_2O_3 .	45
Fig. 13.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Er EM Y_2O_3 .	46
Fig. 14.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Tm EM Y_2O_3 .	47
Fig. 15.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Sm EM Y_2O_3 .	49
Fig. 16.-	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO FLUORESCENTES DO Gd EM Y_2O_3 .	50
Fig. 17.-	ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Dy EM YVO_4 .	52
Fig. 18.-	ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Eu EM YVO_4 .	54
Fig. 19.-	ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Sm EM YVO_4 .	55
Fig. 20.-	ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Er EM YVO_4 .	57
Fig. 21.-	ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Tm EM YVO_4 .	58
Fig. 22.-	ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Ho EM YVO_4 .	60
Fig. 23.-	ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE UMA AMOSTRA CONTENDO UMA MISTURA DE 5 μ g CADA TERRA RARA E 50 μ g DE Th EM MATRIZ DE YVO_4 .	67
Fig. 24.-	CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Sm EM YVO_4 .	74
Fig. 25.-	CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Dy EM YVO_4 .	74/A
Fig. 26.-	CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Eu EM YVO_4 .	75
Fig. 27.-	CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Er EM Y_2O_3 E YVO_4 .	76

	<i>Página</i>
<i>Fig. 28.-</i> CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Tb EM Y_2O_3	77
<i>Fig. 29.-</i> CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Ho EM Y_2O_3 E YVO_4 .	78
<i>Fig. 30.-</i> CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Gd EM Y_2O_3 .	79
<i>Fig. 31.-</i> CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Tm EM YVO_4 .	80
<i>Fig. 32.-</i> CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Ce EM HCL 0,5 M.	81

../..

CAPITULO I

I.1.- INTRODUÇÃO

Na tecnologia nuclear é de grande interesse a investigação analítica das terras raras como microconstituintes em materiais utilizados como combustíveis nucleares.

Algumas das terras raras possuem altas secções de choque para nêutrons térmicos, sendo necessário, especialmente para estas um melhor controle de seu conteúdo como impurezas no urânio e no tório.

Os elementos lantanídeos possuem secções de choque para nêutrons térmicos /1/ que variam de alguns milibarns até milhares de barns; destes, Gd é o que apresenta maior secção de choque, seguido pelo Sm, Eu e Dy. Considerando-se u'a mistura natural dos elementos das terras raras, o Gd contribui com 75% para a secção de choque, sendo 19, 3 e 2 % as contribuições do Sm, Dy e Eu, respectivamente. De uma maneira geral, o conteúdo permissível para cada terra rara no urânio utilizado como elemento combustível é abaixo de 0,1 parte por milhão (ug TR/g de U) /2,3/.

A evolução da química analítica das terras raras durante os últimos anos pode ser atribuída a duas causas principais: de uma parte ao desenvolvimento contínuo das ciências da energia atômica, nas quais as terras raras estão incluídas, seja como produtos de fissão dos combustíveis de reatores, seja como materiais utilizados nas técnicas nucleares; de outra parte à descoberta recente de novas aplicações das terras raras nas indústrias as mais variadas como metalurgia, cerâmica, eletrônica, óptica, petróleo.

Para uma determinação analítica sensível e específica das impurezas das terras raras no urânio são necessárias, geralmente, separação e concentração prévia destes elementos.

Mais comumente se tem empregado o processo de separação do urânio por métodos cromatográficos (troca iônica, extração por solventes ou cromatografia de adsorção) seguidos por precipitação das terras raras como seus oxalatos, hidróxidos ou fluoretos.

Para o químico analítico existe duas opções para a escolha de um método para a separação das terras raras como microconstituintes do urânio. A primeira, encontrada em maior número de trabalhos, consiste na extração ou adsorção do principal constituinte, o urânio, e a segunda, o da adsorção ou extração do microconstituinte, no caso, as terras raras.

I.2.- OBJETIVO

Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico fluorimétrico, vi-

sando a determinação das terras raras em compostos de urânio, alcançando detecções que variam de 0,5 p.p.b ($5 \times 10^{-8}\%$) até 2 p.p.m. ($2 \times 10^{-4}\%$) de terras raras em urânio.

O método proposto poderá ser utilizado no controle de impurezas das terras raras principalmente, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm em urânio e seus compostos.

A escolha do método de separação recaiu em um trabalho de Abrão /4/ onde este autor propôs um novo método para separação do urânio e terras raras. O mesmo se baseia na percolação de soluções de nitrato, cloreto ou sulfato de urânio em meio fluorídrico, em uma coluna contendo alumina. Nestas condições, as terras raras são retidas quantitativamente, não havendo nenhuma retenção do urânio.

Para a escolha do método de determinação das terras raras no urânio, o mesmo deve preencher o principal requisito de uma determinação simultânea e sensível de várias terras raras.

Na determinação fluorimétrica das terras raras utilizamos matriz sólida de YVO_4 para determinação de Dy, Eu, Sm, Ho, Er e Tm, e matriz sólida de Y_2O_3 para determinação de Tb, Pr e Gd. O elemento cério foi determinado pela sua fluorescência apresentada em solução de ácido clorídrico diluído.

Quanto às outras terras raras, Nd e Yb não foram determinados por apresentarem fluorescência na região do infravermelho, não sendo possível suas determinações no aparelho utilizado por nós; La e Lu não apresentam fluorescência tanto em matriz sólida de Y_2O_3 ou YVO_4 como em soluções de ácidos inorgânicos.

cos, sendo difícil suas determinações por métodos fluorimétricos que fossem sensíveis e seletivos.

A escolha, principalmente da matriz sólida de YVO_4 para a determinação fluorimétrica das terras raras deve-se às altas seletividade e sensibilidade deste método. As sensibilidades alcançadas são, em alguns casos, superiores aos métodos mais comumente empregados.

I.3.- ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE FLUORIMÉTRICA

Dois tipos de espectros são determinados no desenvolvimento da técnica fluorimétrica: o espectro de excitação e o espectro de fluorescência. O espectro de excitação é obtido medindo-se a intensidade total de fluorescência, quando se excita a substância sobre um largo intervalo de comprimento de onda. O espectro de excitação coincide com o espectro de absorção da substância. O espectro de fluorescência para um dado comprimento de onda de excitação é obtido medindo-se a intensidade de emissão fluorescente num intervalo de comprimento de onda quando a amostra é irradiada (excitada) no comprimento de onda considerado. O intervalo de comprimento de onda mais utilizado é de 200 a 800 nm.

O espectrofotômetro de fluorescência consta de dois monocromadores, o de excitação e o de fluorescência, ambos, geralmente com variação do comprimento de onda na região de 200 a 800 nm.

A intensidade de fluorescência apresenta uma relação linear com a concentração de acordo com a lei de Beer-Lambert-Bouguer. Esta linearidade exis

te até o limite superior, no ponto em que começa a ocorrer supressão de fluorescência devido à concentração.

Um dos métodos de determinação mais empregados na análise fluorimétrica é o da adição de padrão interno, pois elimina em grande parte o erro proveniente da absorção de radiação de excitação por parte de outros elementos.

Maiores detalhes a respeito da teoria e técnica fluorimétrica podem ser encontrados na literatura /5-8/.

I.4.- MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DIRETA DAS TERRAS RARAS NO URÂNIO.

Os métodos geralmente utilizados para a determinação das terras raras no urânio envolvem separações preliminares com posterior concentração e determinação através da utilização de métodos espectrográficos /9-13/, fluorescência de raios-X /14/ e análise por ativação /15,16/.

Os métodos apresentados visando a determinação direta das terras raras no urânio são em número bastante reduzido. D'Silva e Fassel /17/ propuseram um método visando a determinação das terras raras diretamente no urânio em níveis de até 10^{-3} p.p.m., utilizando a fluorescência óptica com excitação com raios-X. Avni e Boukobza /18/ introduziram um método espectroquímico pouco sensível para a determinação das terras raras diretamente em matrizes de U, Th e Zr.

A presença do urânio sempre causa interferência quando da determinação

de impurezas de terras raras, quer seja através de métodos espectrográficos onde o urânio apresenta um fundo espectral muito intenso, quer seja através de técnicas fluorimétricas onde o urânio é forte absorvedor de radiação ultravioleta, região espectral ótima para excitação de fluorescência das terras raras.

Outros métodos espectrográficos visando a determinação direta das terras raras no urânio foram feitos por Schoenfeld /19/ e Pepper /20/.

CAPITULO II

SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS DO URÂNIO

II.1.- MÉTODOS USUAIS DE SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS DO URÂNIO.

II.1.1.- EXTRACÃO POR SOLVENTES

A extração por solventes oferece a possibilidade de isolar as terras raras como um grupo, seja pela sua passagem de fase aquosa para a orgânica, seja pela extração ou passagem do elemento matriz, o urânio, para a fase orgânica.

Deste modo, TBP (Fosfato de n-Tri-butila) é o mais comumente empregado nestas separações. Vogel e colab. /21/ fazem a extração do urânio com TBP, com posterior precipitação do mesmo com hidróxido de amônio na presença de EDTA que forma um complexo solúvel com as terras raras. É feita posterior precipitação das terras raras com oxalato. Wing /22/ extrai o urânio com TBP repetindo a operação 5 vezes. Em um trabalho da National Lead Company of Ohio /23/ é feita a extração do urânio com TBP e posterior extração das terras raras com 8-quinoli-

nol e clorofórmio. Roca /24/ utiliza TBP em hexano para extração do urânio. Em meio fortemente nítrico, a extração dos lantanídeos torna-se possível /25/ em particular pelo TBP, mas esta operação é sobretudo aplicada à separação das terras raras entre si.

O éter permite igualmente a extração do urânio em suas soluções nítricas permanecendo as terras raras em solução aquosa /26/. Short e Dutton /27/ utilizam éter para a separação das terras raras do urânio. Outros que utilizam o método de extração com éter para a separação do urânio e terras raras são Hirt e Nachtrieb /28/, Thompson /29/, e Nakazima e colab. /39/. Destacam-se ainda os trabalhos de Hoffman /31/, Rodden /32/ e um método apresentado pela National Bureau of Standards /33/.

Observa-se que entre os métodos de extração para separação das terras raras encontrados na bibliografia, os mais comumente empregados são aqueles onde é feita a extração do macroconstituente (urânio); neste trabalho não optamos por nenhum destes métodos, considerando-se que o principal objetivo do mesmo é o da determinação de terras raras em compostos de urânio de alta pureza, onde a relação terras raras totais/urânio é da ordem de 1 p.p.m., e a extração do urânio (macroconstituente) poderia incorrer na extração ou perda de pequena quantidade das terras raras arrastadas juntamente com o urânio.

II.1.2.- TROCA IÔNICA

As técnicas de troca iônica são de grande valor analítico para as terras raras, tanto do ponto de vista da separação do grupo, como para o

isolamento individual de cada um dos lantanídeos. Hettel e Fassel /34/ descreveram um método de separação quantitativa de pequenas quantidades das terras raras do Th, U e Zr, utilizando resina catiônica Dowex-50 e ítrio como carregador.

Resinas catiônicas foram usadas para separação do urânio /35/; Banks e colab. /36/ propuseram a complexação do urânio como sulfato e a do ferro como tiocianato, antes de passar a solução sobre uma resina aniônica (Dowex-1-X-8), previamente tratada com H_2SO_4 , sendo as terras facilmente adsorvidas.

Em outros trabalhos foram utilizadas resinas aniônicas para separação das terras raras /37-40/. Brunisholz e colab. utilizaram coluna de troca iônica para análise cromatográfica das terras raras /41, 42/. Estes autores utilizaram também uma resina tratada com morina /43/, reconhecendo as terras raras pela fluorescência apresentada. Outros trabalhos utilizaram resinas de troca iônica para separação do urânio e elementos das terras raras /44-48/.

II.1.3.- OUTROS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Atualmente estão sendo bastante empregadas outras técnicas cromatográficas como cromatografia de partição de fase reversa, camada delgada, adsorção líquido-sólido, para separação das terras raras do urânio e do tório.

Fieldman e Ellenburg /49/ isolaram traços de terras raras da ordem de μg , nos nitratos de U e Th, utilizando as propriedades adsorventes da

celulose. Outros autores utilizaram a cromatografia de partição em fase reversa para separação das terras raras /50-53/.

As terras raras também podem ser separadas do Urânio, passando-se soluções de urânio em mistura com éter e ácido nítrico através de uma coluna de celulose ativada /54-57/. Fritz e Kennedy /58/ propuseram um método para separação do urânio e terras raras em colunas que contenham um suporte sólido impregnado com sulfóxido de dioctila em 1,2- dicloroetano.

Shimizu e Ishikura /59/ estudaram o comportamento das terras raras, urânio e zircônio com sílica gel impregnada com amina de alto peso molecular. Volynets e colab. /60/ estudaram a separação das terras raras do urânio por .. cromatografia em camada delgada ascendente e posterior determinação espectrofotométrica das terras raras com Arsenazo III ou Arsenazo M.

Abrão /4/ introduziu um novo método de separação das terras raras do urânio por cromatografia em coluna de alumina em meio fluorídrico . Neste trabalho o autor apresenta um levantamento bibliográfico sobre a separação das terras raras do urânio.

II.1.4.- MÉTODOS POR PRECIPITAÇÃO

Do ponto de vista químico /61/ os elementos das terras raras são essencialmente caracterizados por seus hidróxidos insolúveis em meio alcalino e seus oxalatos muito pouco solúveis em meio ácido.

A precipitação das terras raras como seus fluoretos, se bem que bastante utilizada, é uma operação pouco cômoda (ataque ao recipiente de vidro) e os fluoretos das terras raras são difíceis de filtrar. A precipitação dos carbonatos não é tão específica para apresentar um interesse analítico para as terras raras. Outros reagentes precipitantes para as terras raras são fosfatos e ferrocianetos.

A precipitação com oxalato é a mais interessante das reações de precipitação das terras raras por causa de sua especificidade; é usada em quase todos os trabalhos de preparação e em muitos trabalhos analíticos. Analiticamente há dois aspectos significativos no uso da precipitação com oxalato: o primeiro é a seletividade na precipitação de pequenas quantidades de tório e terras raras, em misturas contendo outros elementos em maiores quantidades. O segundo é a pequena contaminação do precipitado por diferentes impurezas. O fato de que mínimas quantidades das terras raras não precipitam completamente com oxalato, leva a uma busca de carregadores efetivos como cálcio e tório, que são mais comumente empregados.

Tem sido bastante utilizado o processo de coprecipitação de micro quantidades de terras raras utilizando-se uma delas como carregador. Para este fim, empregou-se bastante o ítrio e lantânio. Tem sido suposto que este fenômeno ocorre através da formação de cristais isomorfos /62/. Outros elementos comportam-se diferentemente; Zr é carregado no precipitado por um mecanismo de adsorção.

As etapas que normalmente ocorrem quando da separação das terras raras do urânio são as seguintes :

- separação das terras raras da matriz ou de maior parte dela

utilizando uma técnica comum de separação como extração por solventes, troca iônica e os processos cromatográficos em geral.

- precipitação das terras raras, empregado como um processo de concentração das mesmas, utilizando-se normalmente um carregador, visto que as terras raras se apresentam no urânio nuclearmente puro como microconstituintes - (frações de ug TR/g de U).

- Calcinação do precipitado formado para posterior determinação.

II.2.- SEPARAÇÃO TERRAS RARAS - URÂNIO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS LANTANÍDIOS PELO SISTEMA $UO_2(NO_3)_2 - HF - Al_2O_3$.

A presença do urânio causa geralmente supressão total da fluorescência das terras raras estando o mesmo em quantidades razoáveis com relação aos lantanídeos nas determinações levadas a efeito em líquidos ou sólidos. Isto, levando-se em conta que a técnica fluorimétrica utilizada é a da excitação com radiação ultravioleta ou visível, especialmente no primeiro caso, que é a região de excitação onde o urânio absorve fortemente.

Considerando-se este fato, para a determinação de impurezas das terras raras no urânio pelo método fluorimétrico citado, é geralmente de principal importância a utilização de um método quantitativo de separação das terras raras (microconstituintes) do urânio (macroconstituintes).

Para o processo de separação do urânio das terras raras existem duas alternativas : extração do elemento matriz (urânio) ou extração do microconsti-

tuinte (terras raras). Na nossa opinião, a utilização de um processo de extração ou de retenção do microconstituente (TR) se apresenta como mais seletivo e sujeito a menores erros com relação a perdas advindas do processo.

II.2.1. NOVO MÉTODO PROPOSTO

Como já foi citado anteriormente, Abrão /4/ propôs um novo método para separação das terras raras do urânio, utilizando uma coluna com alumina e percolando solução de cloretos ou nitrato de urânio em meio HF 0,3M.

Este método é simples e bastante eficiente para a separação de microquantidades de Th e de terras raras do urânio. O mesmo se baseia na adsorção do Th e dos elementos das terras raras em uma coluna contendo alumina, percolando-se uma solução de urânio em meio HF 0,3M. Nestas condições, o íon urânio não é retido e pode-se separar quantidades menores que 1 µg TR/g de U.

A capacidade de retenção da alumina para as terras raras é relativamente alta, sendo que a concentração de HF deve ser controlada. O máximo de retenção foi obtido no intervalo de concentração de HF de 0,2 a 0,6M, sendo neste caso praticamente quantitativo.

Devido à alta seletividade de retenção das TR pela alumina, nas condições empregadas, é de se esperar alguma dificuldade para a remoção das mesmas da coluna. No método anteriormente proposto por Abrão /4/, a remoção das TR era feita com HNO₃ ou HCl 1 M, a quente. A lixiviação, para ser mais efetiva, era realizada transferindo-se a alumina para um copo e agitan

do-se com ácido por alguns minutos, repetindo-se o procedimento mais uma ou duas vezes. Após este procedimento, a alumina era separada por filtração ou centrifugação. Algum alumínio dissolvido era eliminado quase totalmente na precipitação das terras raras com oxalato.

II.2.2.- MODIFICAÇÃO DA ALUMINA UTILIZADA PARA RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS.

Com o intuito de melhorar o processo de eluição das terras raras retidas na alumina introduzimos um procedimento de calcinação prévia da alumina. A princípio, imaginava-se que pelo fato de a alumina ser utilizada geralmente a baixas temperaturas, uma calcinação da mesma a uma temperatura superior a 800°C acarretaria uma perda quase total do poder de retenção.

Neste trabalho foram estudadas as condições de temperatura e tempos de calcinação da alumina para se conseguir uma condição de retenção quantitativa das terras raras e para que se possa conseguir uma eluição na própria coluna, reduzindo-se assim o tempo gasto no processo. Observou-se que o poder de retenção da alumina realmente diminui mas não a ponto de interferir na análise, levando-se em conta que a quantidade de urânio utilizada tem um conteúdo de terras raras que não ultrapassa a capacidade da coluna de alumina utilizada.

Foi feita a calcinação da alumina por uma hora a 900° em cadinho, anteriormente à percolação da solução de urânio, o que acarretou uma pequena perda do poder de retenção da mesma, mas obtendo-se alguma melhora na eluição, podendo esta ser realizada com facilidade na própria coluna utilizando

se um volume inferior a 50 ml de HNO_3 ou HCl 1 M a quente.

Esta perda de capacidade de retenção de alumina não interferiu no trabalho, considerando-se que são percoladas no máximo 100 g de urânio, e o conteúdo total das terras raras e do tório retidos na alumina é da ordem de 1 a 2 mg, quantidade esta não suficiente para saturar uma coluna contendo 2 a 3 ml de alumina.

Nos testes de retenção e de eluição das terras raras em alumina, utilizamos európio radioativo. A solução de carga continha európio radioativo em meio HF 0,3 M. As eluições foram realizadas diretamente na coluna utilizando-se HCl 1 M a quente. As alíquotas de 3 ml do eluído eram contadas num espectrômetro de raios gama. A figura 1 mostra uma das curvas de eluição.

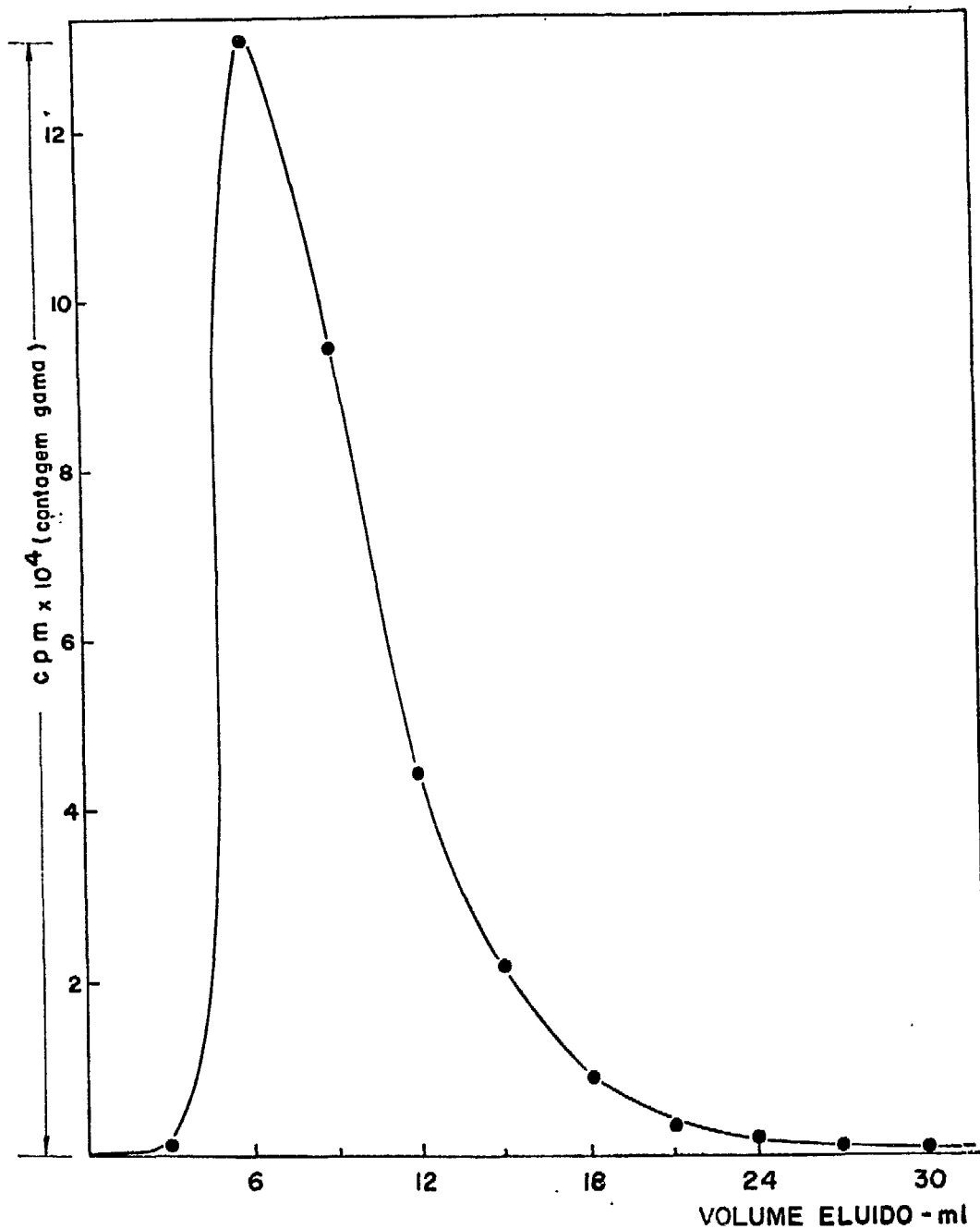


Fig.01.- CURVA DE ELUIÇÃO DE RADIOEUROPIO EM ALUMINA, CO
LUNA CONTENDO 3 ml de Al_2O_3 .
Eluente : HCl 1 M quente.
CONTAGEM TOTAL EM ESPECTRÔMETRO DE RAIOS GAMA.

II. 3. - PROCEDIMENTO PARA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS DO URÂNIO.

Soluções clorídricas, nítricas ou sulfúricas, contendo 50 a 250 g/l de U_3O_8 em meio HF 0,3 M podem ser percoladas numa coluna contendo 3 ml de alumina (calcinação a $900^{\circ}C$ por uma hora). A retenção do Th e TR é superior a 98 %.

Depois da percolação da solução de urânio através da coluna é feita a lavagem com solução de HF 1% para completa eliminação do urânio.

A eluição das terras raras da alumina é realizada na própria coluna, com volume inferior a 50 ml de HNO_3 ou HCl 1 M, a quente.

Ao eluido assim obtido, contendo as terras raras, são adicionadas 100 mg de ítrio, que funciona como carregador, e é feita a precipitação das terras raras com 5 ml de ácido oxálico 10 %. Na figura 2 temos o esquema da montagem utilizado na separação lantanídeos - urânio.

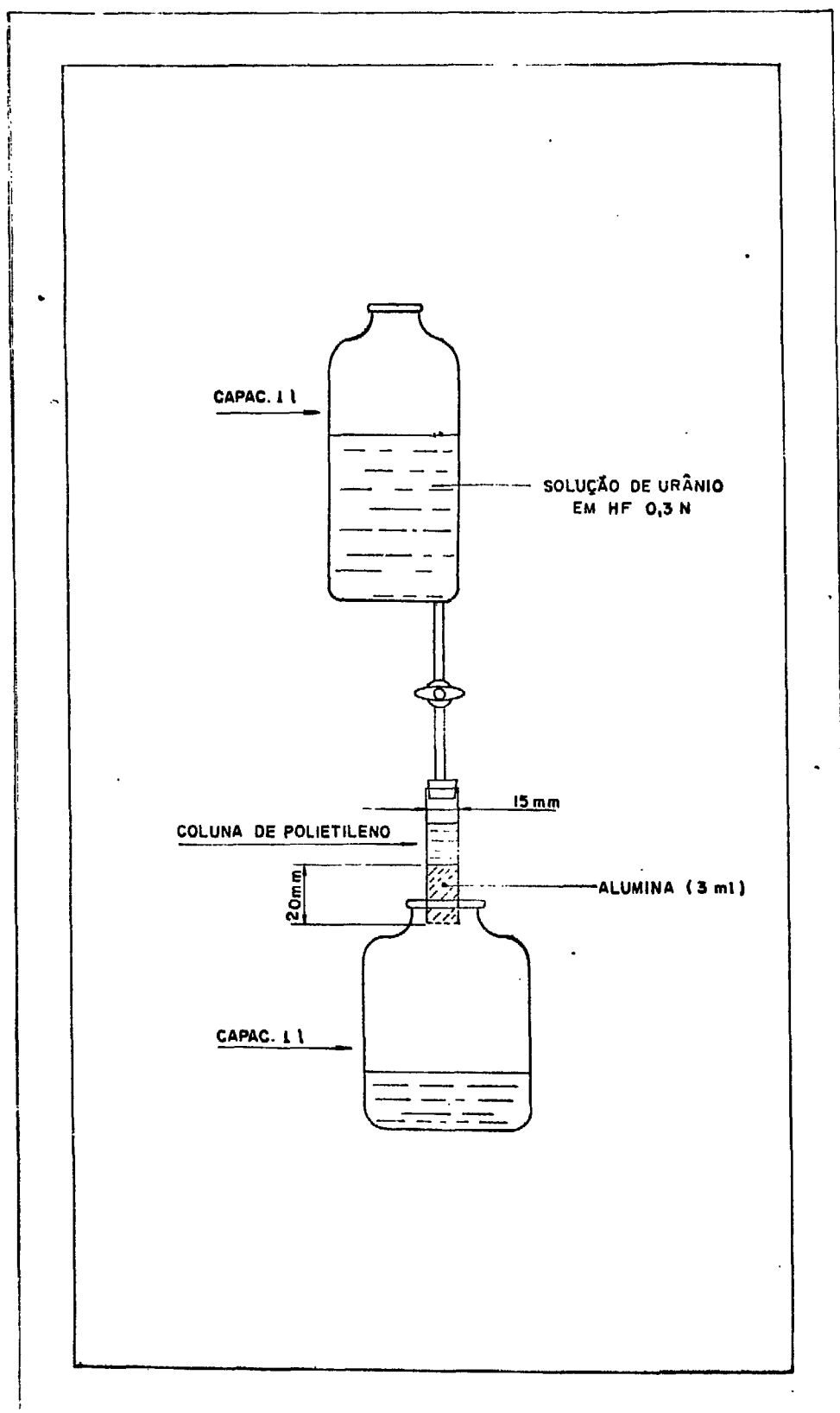


Fig.0 .- SISTEMA UTILIZADO NA SEPARAÇÃO LANTANÍDIOS-URÂNIO.

CAPÍTULO III

III.1.- ESPECTROFLUORÍMETRO

Todas as medidas de fluorescência, bem como os espectros de excitação e de emissão fluorescentes foram obtidos por um espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer, modelo MPF-2A, munido de uma lâmpada de Xenônio de 15 watts, uma fotomultiplicadora e um Hitachi Recorder QPD-33. Nas medidas de fluorescência realizadas em amostras sólidas foi utilizado o acessório especial para amostras sólidas (figs. 3A e 3B). Para as determinações de cério em solução de HCl e outras medidas realizadas em solução, foram utilizadas celas de quartzo especial de 10,00 mm (101-QS).

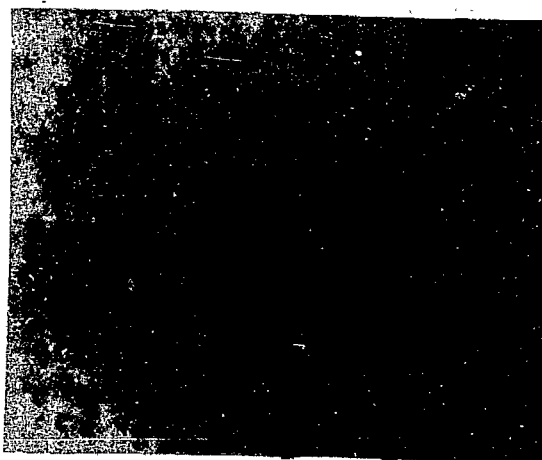


Fig. 3 (A) - ACESSÓRIO ESPECIAL PARA MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA EM AMOSTRAS SÓLIDAS.

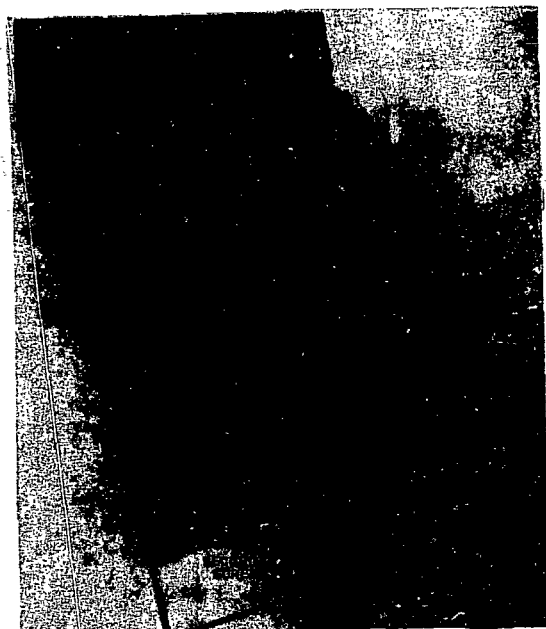


Fig. 3 (B).

ACESSÓRIO PARA AMOSTRAS
SÓLIDAS.
MONTAGEM NO APARELHO.

III.2.- SOLUÇÕES

Soluções padrões de terras raras e de ítrio :

Foram obtidas por dissolução dos respectivos óxidos (Johnson Matthey - chemicals Ltd, England, Specpure) em HCl concentrado, a quente, catalizado por HF (no caso dos óxidos que não se dissolveram em HCl quente). Após a solubilização, as soluções foram evaporadas até seca e feitas as diluições com ácido clorídrico 0,5 N. Soluções padrões mais diluídas foram preparadas por sucessivas diluições.

Soluções de urânio :

As soluções de urânio em meio HF 0,3 M foram preparadas por dissolução de diuranato de amônio (DUA) em HCl concentrado. Após a dissolução a amostra foi evaporada até a formação de xarope e dissolvida em água e adicionado HF para obtenção de solução de concentração final 0,3 M em HF.

Tôdas as soluções foram preparadas utilizando-se água de alta pureza - obtida por destilação dupla de água previamente desionizada.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS FLUORIMÉTRICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÃO

IV.1. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS I- NORGÂNICOS.

As terras raras (algumas delas) juntamente com o urânio e alguns outros cátions metálicos, apresentam fluorescência relativamente intensa (detecção abaixo de 100 mg/l) em soluções aquosas de ácido inorgânicos.

Com relação ao pequeno número de trabalhos apresentados utilizando-se a fluorescência das terras raras em ácidos minerais para determinações analíticas, encontram-se mais frequentemente aqueles referentes ao elemento cério, que no seu estado de oxidação III é altamente fluorescente em soluções diluídas de ácidos minerais.

Armstrong/63/ e colab. estabeleceram um método fluorimétrico para determinação de Ce-III em soluções sulfúricas do mesmo, com excitação a 254 nm e medida de fluorescência em 350 nm.

Kirkbright e colab. /64/ utilizaram o fato de o cério ser altamente

fluorescente em seu estado de oxidação III e não fluorescente no estado de oxidação IV, em soluções de ácidos inorgânicos, para determinação indireta de outros ions, que sofrem oxidação ou redução pelos ions de cério.

Cukor e Weberling /65/ determinaram microquantidades de cério em ítrio pela fluorescência apresentada pelo Cério III em meio perclórico.

Outras terras raras que fluorescem em solução de ácidos inorgânicos são: Tb/66,67/, Eu, Gd e Dy /66/. Foram ainda apresentados outros trabalhos /68 - 71/ com estudo da fluorescência do cério e outras terras raras em soluções de ácidos inorgânicos.

Fassel e Heidel /67/ estudaram a fluorescência do Tb em soluções de ácido clorídrico com aplicação analítica na determinação deste elemento em concentrados de outras terras raras. O espectro de emissão fluorescente do Tb é caracterizado por uma banda com máximo de 545 nm, com picos secundários a 487 nm e 587 nm (fig. 5). A detecção alcança 0,5 ug/ml em HCl 0,5 N.

Nesta mesma linha de trabalho, isto é, a determinação fluorimétrica das terras raras visando especialmente suas determinações em compostos de urânio e de tório, foi feito um estudo completo /66/ para a determinação fluorimétrica do cério e outras terras raras em soluções de vários ácidos minerais. Naquele trabalho, concluímos que a intensa fluorescência emitida pelo elemento cério em seu estado de oxidação III permite sua determinação diretamente em soluções de tório, com alta sensibilidade e segurança. A determinação do cério-III foi estudada em ácidos perclórico, clorídrico e sulfúrico, apresentando a mesma sensibilidade nas três soluções.

A determinação fluorimétrica de cério diretamente em soluções de cloreto ou perclorato de tório é realizada mediante excitação a 257 nm e medida de emissão fluorescente a 350 nm, região de máxima fluorescência do cério nestas soluções. Aquele método permite determinações de cério em soluções de tório em concentrações tão baixas como 0,01 ug Ce/ g Th (para soluções de 100 g de Th/l). A linearidade da determinação é obedecida de 0,001 a 100 ug Ce/ml.

Por outro lado, a determinação direta do cério em soluções de urânio, não é possível porque este último absorve fortemente radiação ultravioleta na região de 257 nm, interferindo bastante na determinação fluorimétrica do cério.

Na figura 4 temos os espectros de excitação e de emissão fluorescentes do cério em solução de ácido clorídrico 0,5 M.

Estudou-se /66/ também, a determinação fluorimétrica de outras terras raras em soluções de ácidos inorgânicos, sobretudo na presença de tório. Tb, Eu, Gd e Dy apresentam fluorescência relativamente intensa em soluções diluídas de ácidos inorgânicos e os três primeiros podem ser determinados diretamente em soluções de tório. Por outro lado, a determinação fluorimétrica de Tb, Eu, Gd e Dy diretamente nas soluções de urânio, não é possível, pelo mesmo motivo apresentado para o cério, ou seja, estando o urânio como macroconstituente, ele absorveria fortemente a radiação de excitação.

As figuras 5,6 e 7 mostram os espectros de excitação e de emissão fluorescentes do Tb, Eu e Gd, respectivamente, em soluções de ácido clorídrico 0,5 M.

Na tabela I apresenta-se um resumo das condições para determinação fluorimétrica das terras raras em ácido clorídrico diluído e em cloreto de tório.

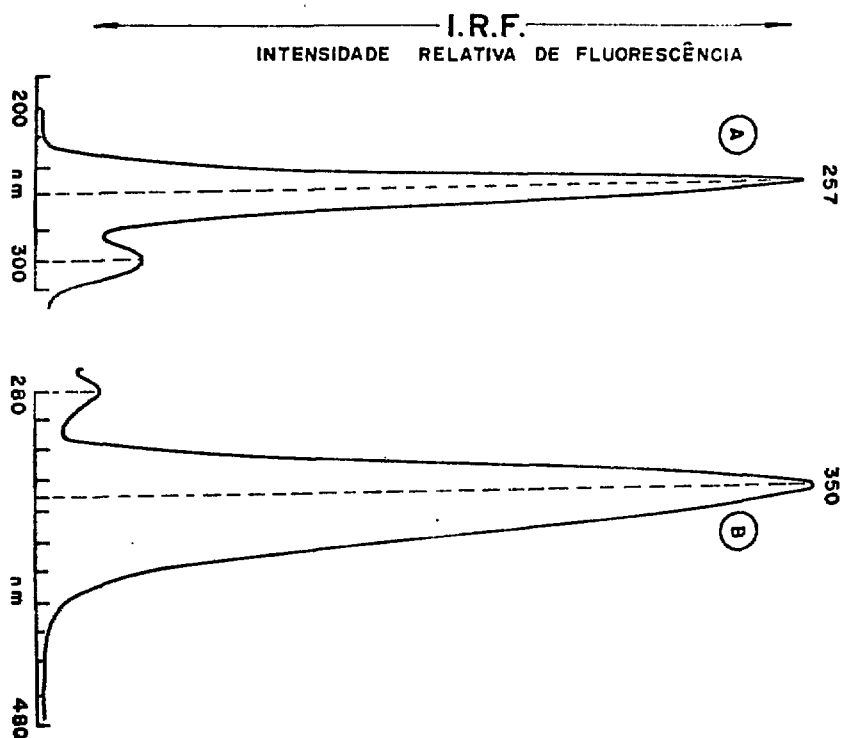


Fig.04.- ESPECTROS DE EMISSÃO (B) E EXCITAÇÃO (A) FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO PURA DE Ce (2 mg/l) EM MEIO HCl 0,5 N.

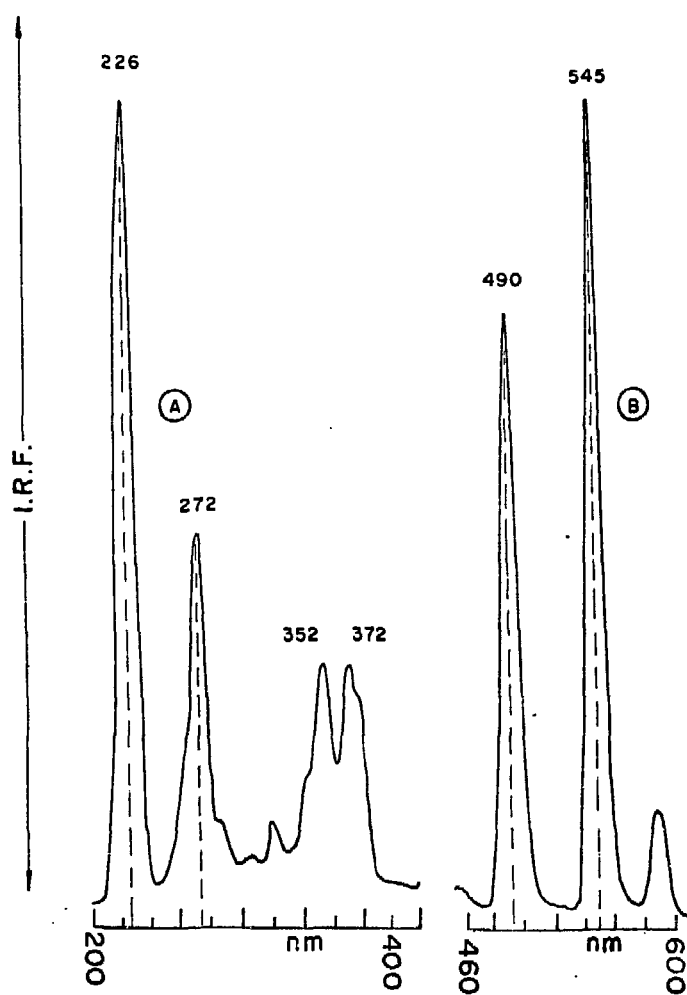


Fig.05.- ESPECTROS DE EMISSÃO (B) E EXCITAÇÃO (A) FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO PURA DE Tb (50 mg/l) EM MEIO HCl 0,5M.

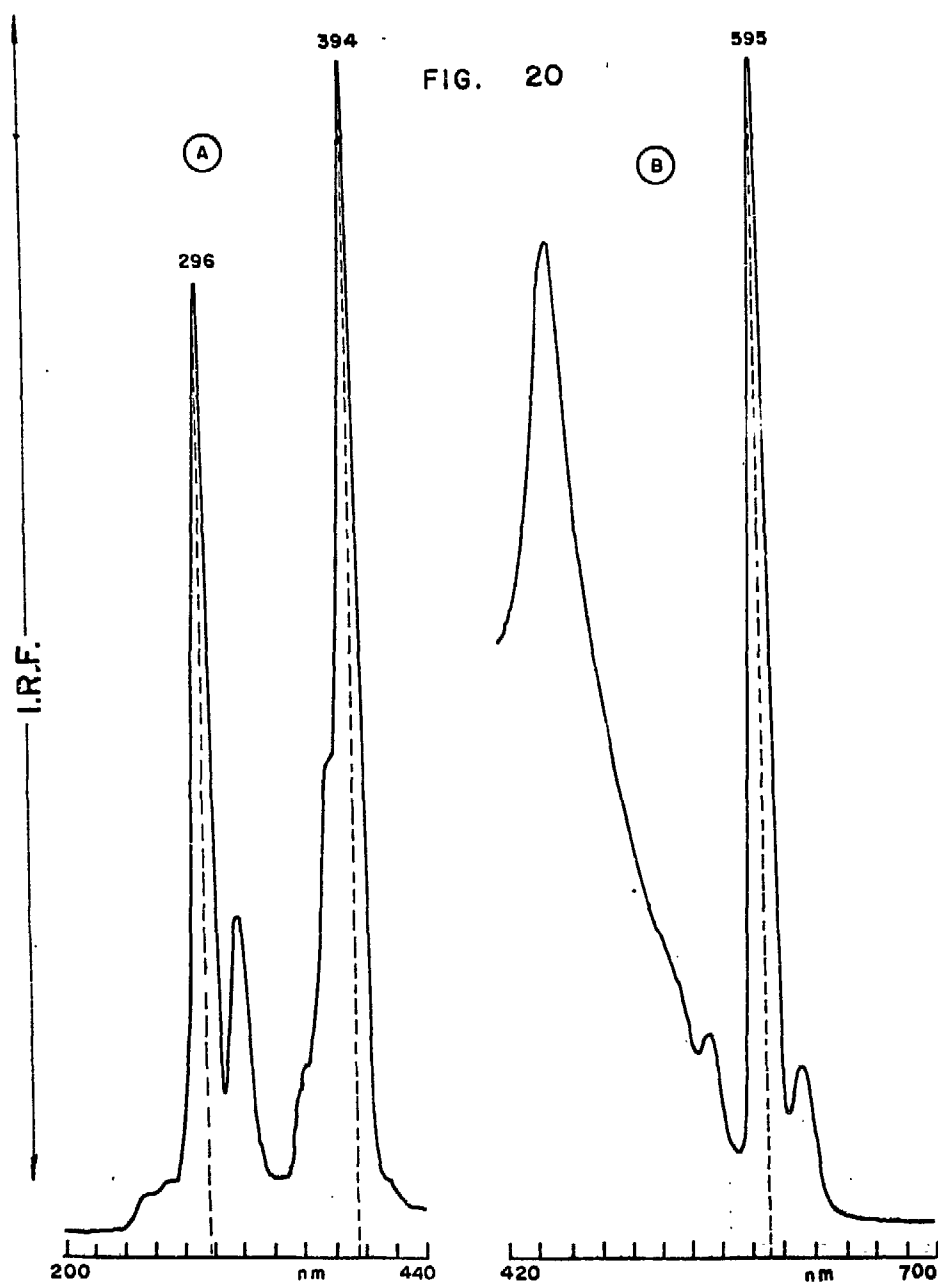


Fig.06.- ESPECTROS DE EMISSÃO (B) E EXCITAÇÃO (A) FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO PURA DE Eu (1 g/l) EM MEIO HCl 0,5M.

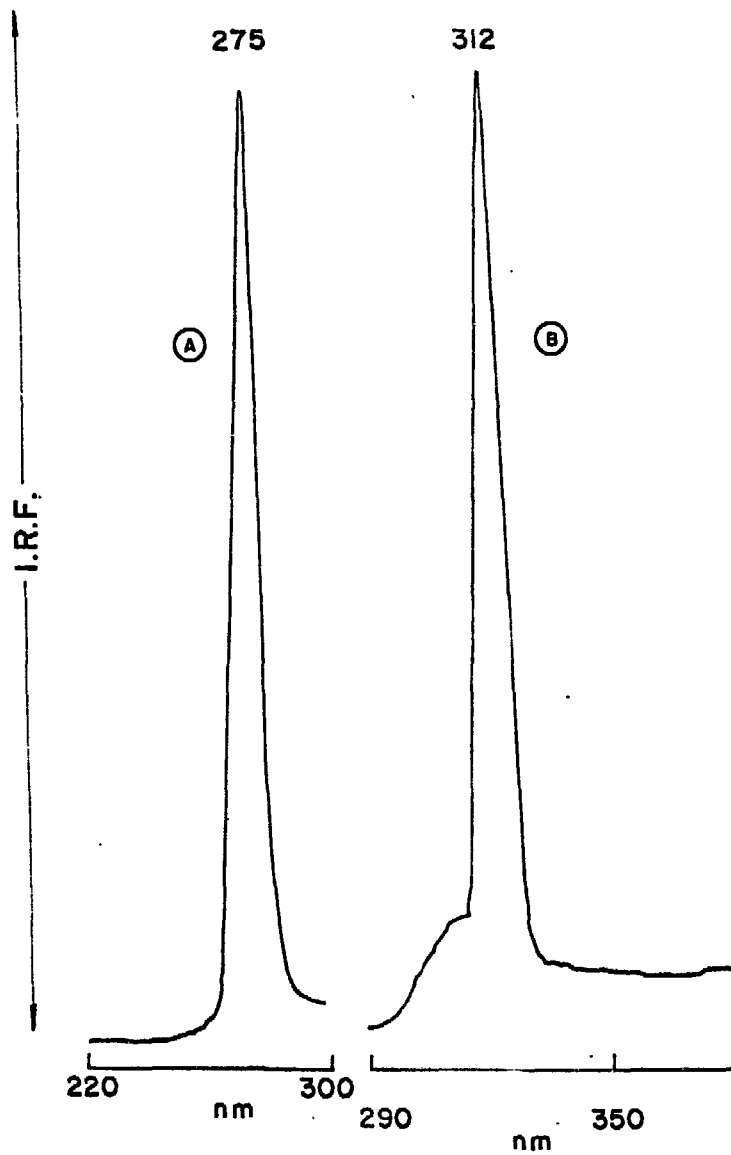


Fig.07.- ESPECTROS DE EMISSÃO (B) E EXCITAÇÃO (A) FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO PURA DE Gd (1 g/l) EM MEIO HCl 0,5 M.

TABELA I

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DIRE-
TA DE TR EM SOLUÇÕES DE HCL E SOLUÇÕES DE CLORETO DE TÓRIO/66/

Elem.	Excitação (nm)	Fluorescência (nm)	Deteção limite em :	
			HCl (ug/ml)	ThCl ₄ (ug.el./g Th)
Ce	257	350	0,001	0,01
Tb	226*,352	545	0,5	50
Eu	394	595	10	80
Gd	275	312	10	200
Dy	352	480	100	não fluores.

* pico de excitação completamente absorvido pelo Th

Outras terras raras não fluorescem em concentrações abaixo de 1 g /l em soluções de ácidos inorgânicos.

IV.2.- DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM OUTRAS SOLUÇÕES.

Com exceção do elemento cério, a sensibilidade de determinação fluorimétrica das terras raras em solução é geralmente maior quando da utilização de reagentes específicos que formam com elas complexos altamente fluorescentes em solução.

Alberti e Massucci /72-77/ são responsáveis por uma série de interes-

santes trabalhos visando a determinação fluorimétrica das terras raras em soluções de oxalato e de tungstato de sódio. Tungstato de sódio /73,74/ age como um reagente específico para aumentar a intensidade de fluorescência de Sm, Eu, Tb e Dy em solução aquosa. As sensibilidades alcançadas para as terras raras variam de 0,1 a 0,001 ug/ml.

O ion oxalato /72, 76, 77/ forma um complexo altamente fluorescente com o Tb em solução aquosa permitindo a detecção deste lantanídeo até concentrações da ordem de 0,01 ug/ml em suas soluções puras.

Taketatsu /78/ estudou a fluorescência das terras raras em solução de carbonato de potássio; neste meio, Tb e Eu podem ser detectados até concentrações da ordem de 0,3 ug/ml e 4 ug/ml, respectivamente.

Dagnall e colab. /79/ estabeleceram um método altamente sensível para a determinação fluorimétrica de Tb em solução, baseado na formação de complexo fluorescente de Tb com EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e ácido sulfossilcílico (ASS) com detecção abaixo de 0,01 ug/ml do elemento.

Stanley e colab. /80/ realizaram um estudo da fluorescência apresentada pelos quelatos de terras raras com as beta-dicetonas; entre estas, foram estudadas a tenoiltrifluoroacetona (TTA), benzoilacetona e dibenzoilmetano; em solução de acetonitrilo, TTA se apresentou como um reagente mais sensível, permitindo detecções de 0,02 ug/ml para Eu, 2 ug/ml para Sm e 10 a 100 ug/ml para outras terras raras.

McCarthy e Winefordner /81/ estudaram a fluorescência das terras raras com vários compostos carbonílicos aromáticos. Belcher e colab. /82/ estuda-

ram a fluorescência das terras raras com beta-dicetonas, em particular com a TTA, em meio dimetilformamida. Fisher e Winefordner /83/ estabeleceram as condições experimentais para a determinação espectrofluorimétrica de Eu, Sm e Tb como seus complexos com hexafluor-acetilacetona-óxido de trioctilfosfina. Shigematsu e colab. /84/ estudaram a possibilidade de determinação fluorimétrica de Eu e Sm como seus complexos com 2-naftoil trifluoroacetona e óxido de trioctilfosfina, com sensibilidade para o Sm de 0,1 mg/l. Ballard e Edward /85/ estudaram a determinação fluorimétrica de Sm e Eu com TTA e óxido de trioctilfosfina, com sensibilidade de 1 mg/l para o Sm.

Outros trabalhos foram apresentados visando a determinação fluorimétrica das terras raras em solução /86-88/. Budesinsky e West /89/ apresentam um reagente específico para determinação fluorimétrica de La e Lu, elementos de difícil determinação por métodos fluorimétricos.

Com relação à utilização de outras soluções contendo sais inorgânicos ou reagentes orgânicos para determinação fluorimétrica das terras raras no urânio, podemos afirmar que a determinação direta destas nas soluções de urânio não é possível pois isto requer altas concentrações deste último o que causaria interferência, pois o mesmo é forte absorvedor de radiação ultra-violeta na região abaixo de 300 nm.

Considerando-se a utilização de uma separação preliminar das terras raras do urânio, alguns destes métodos poderiam ser aplicados com o propósito da determinação das mesmas no urânio, sendo que uma determinação simultânea de várias delas requereriam a utilização de vários tipos de reagentes diferentes, o que seria bastante trabalhoso.

IV.3.- COMENTÁRIO SOBRE A DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÃO E SUA APLICAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO EM URÂNIO.

Os métodos de determinação das terras raras em solução são geralmente bastante sensíveis e seletivos para uma ou outra terra rara, sendo poucos os métodos cuja detecção seja simultânea e sensível para duas ou mais terras raras, por exemplo.

Com exceção do método fluorimétrico de determinação de cério em soluções de ácidos inorgânicos, que é bastante sensível e simples, os métodos fluorimétricos de determinação das terras raras em solução são pouco sensíveis (para a determinação de terras raras em urânio de elevada pureza química) e algo trabalhosos.

Os métodos fluorimétricos em solução utilizam geralmente reagentes específicos e, além de um controle mais rígido das condições de determinação (pH, etc.), requerem separação preliminar do elemento matriz (urânio) pois o mesmo interfere nas determinações.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DAS TERRAS RARAS EM MATRIZES SÓLIDAS

V.1.- MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXISTENTES.

Os trabalhos encontrados na literatura para determinação fluorimétrica das terras raras em amostras sólidas são em menor número que aqueles cujas determinações são realizadas em solução.

Estes métodos são mais recentes visando aplicações analíticas, e, de uma maneira geral, visam a determinação de impurezas de terras raras em concentrados de outras terras raras, utilizando-se a formação dos chamados centros luminescentes ("crystallophosphors ou luminophors") em determinada matriz sólida.

Várias são as substâncias que podem ser utilizadas na formação destes centros altamente fluorescentes, entre elas, foram utilizados sulfatos alcalino-terrosos /90/, fluoretos /91,92/, tungstatos /93-95/, vanadatos /91,96-101/, bem como vários óxidos /102-110/.

Apesar de o urânio causar alguma supressão ("quenching") na fluores-

cência das terras raras, o mesmo é conhecido como ativador da fluorescência de alguns compostos /111/.

Desde algum tempo tem sido utilizada a matriz de óxido de ítrio para a formação dos centros luminescentes obtidos entre o óxido de ítrio e o óxido da terra rara funcionando como ativador /112-116/. Desta forma foi observado que as terras raras contendo orbitais 4f incompletos poderiam ser determinadas como impurezas em óxido de ítrio, através de sua fluorescência apresentada nesta matriz /117-120/.

Ozawa e Toriyu /102/ descreveram um método para determinação analítica de Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm como impurezas em óxido de ítrio altamente puro utilizando a fluorescência apresentada por estas terras raras na própria matriz de óxido de ítrio. Em condições ideais, o elemento térbio, que apresenta maior intensidade de fluorescência nesta matriz pode ser detectado até 0,01 ug Tb/ g Y. O elemento gadolínio, que apresenta menor intensidade de fluorescência das terras raras que fluorescem nesta matriz, pode ser detectado até 10 ug Gd/ g Y. Nd e Yb também apresentam fluorescência em matriz de óxido de ítrio/113/ mas as suas detecções só são possíveis com a utilização de um espectrofotômetro de fluorescência sensível na região do infravermelho, pois as bandas características de fluorescência destes elementos encontram-se entre 800 a 1000 nm. O elemento cério, que apresenta intensa fluorescência em vários tipos de soluções, não fluoresce em matriz de óxido de ítrio.

Linares e colab./112/ observaram a alta fluorescência apresentada por Dy, Tb, Eu e Gd em óxido de ítrio, através de irradiação com raios-X. Os limites de detectabilidade por esta técnica são de 0,02 a 1 ug TR/ g de Y.

D'Silva, Fassel, Saranathan e De Kalb /17, 122-125/ são responsáveis

por uma série de bons trabalhos empregando a medida de fluorescência óptica das terras raras através de irradiação com raios-X, para determinação de microquantidades destas diretamente em materiais como urânio, tório e concentrados de terras raras. Por esta técnica podem ser detectadas quantidades de até 0,005 ug de algumas terras raras por grama de urânio, diretamente no urânio, utilizando-se a formação de óxidos quaternários da forma : $2 \text{LiO} \cdot \text{SrO} \cdot 2 \text{WO}_3$ /17/.

Poluektor e colab. /103/ estabeleceram as condições para a determinação de microquantidades de Nd, Sm e Eu em óxido de lantânio. O limite mínimo de detecção foi de 10 ug TR/g La.

Peattie e Rogers /90/ realizaram estudos analíticos da fluorescência de Sm em CaSO_4 . Vários outros autores estudaram a fluorescência das terras raras em matrizes sólidas utilizando tungstato como ativador /93-95/.

Destes ânions utilizados como ativadores de fluorescência das terras raras, quando de suas determinações fluorimétricas em amostras sólidas, vanadato /91, 96-101/ é o que se apresenta atualmente em maior uso, apresentando em determinadas matrizes intensa fluorescência com vários elementos das terras raras, permitindo detecções que alcançam 0,001 ug TR/g da matriz. Desta forma, ortovanadato de ítrio (YVO_4) é uma das mais efetivas matrizes para excitação da fluorescência das terras raras.

Poluektor e colab. /99/ introduziram um método para determinação das terras raras como impurezas em ítrio altamente puro, através da intensa fluorescência apresentada por algumas delas em matriz sólida de ortovanadato de ítrio .. (YVO_4). Desta forma, Dy, Eu, Sm, Ho, Er, e Tm podem ser determinados nesta matriz alcançando detecção mínima de até 0,1 ug TR/g Y.

Anikina e colab./98/ utilizaram a intensa fluorescência apresentada pelas terras raras em matriz de YVO_4 para a determinação de Gd, Eu e Sm em urânio metálico, apresentando anteriormente a determinação fluorimétrica, uma etapa de separação do urânio e concentração das terras raras.

Posteriormente, vanadato foi utilizado para a determinação fluorimétrica de traços de Nd em óxido de Eu/101/ e determinação de impurezas das terras raras em óxido de Sc/100/.

Dos métodos fluorimétricos existentes para determinação das terras raras no urânio, em matrizes sólidas, destacam-se os trabalhos de Fassel, D' Silva e colab. /17,122-125/ onde a determinação das terras raras é feita diretamente em uma matriz de urânio através de excitação com raios-X e medida da emissão de fluorescência óptica apresentada pelas terras raras. Esta técnica, bastante recente em se tratando de aplicações analíticas, se apresenta como bastante sensível e promissora na determinação das terras raras em diversas matrizes.

V.2. DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DE TERRAS RARAS NO ELUIDO DA COLUNA DE Al_2O_3 - PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MATRIZ SÓLIDA DE YVO_4 E DE Y_2O_3 .

Após a precipitação das terras raras com ácido oxálico é feita a filtração em papel e o precipitado juntamente com o papel é colocado em cadinho de porcelana. É feita a secagem do precipitado a $110^{\circ}C$ e calcinado a $1000^{\circ}C$ por uma hora. O óxido obtido é colocado diretamente no acessório especial para amos

tras sólidas (fig.3) e é feita a medida de fluorescência.

Para a determinação fluorimétrica das terras raras em matriz de YVO_4 , utilizamos cadinho de platina, pois o de porcelana é atacado na preparação da amostra. Desta forma, após a filtração do oxalato das terras raras, o precipitado é colocado em um cadinho de platina; é feita a secagem a $110^\circ C$, adicionando-se, posteriormente 75 mg de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) na forma sólida e 5 mg de $NaNO_3$ na forma de solução 1%; seca-se a $110^\circ C$ e calcina-se a $1000^\circ C$ por uma hora. A matriz de YVO_4 (amarelo) assim obtida é colocada no suporte especial e é feita a medida de fluorescência.

V.3.- CARACTERÍSTICAS DE FLUORESCÊNCIA DAS TERRAS RARAS EM MATRIZ SÓLIDA DE Y_2O_3 E YVO_4 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO FLUORESCENTES.

V.3.1.- EM MATRIZ SÓLIDA DE Y_2O_3 :

Foram obtidos os espectros de excitação e emissão fluorescentes de todas as terras raras que fluorescem no visível e no ultravioleta, em matriz sólida de Y_2O_3 . Para a preparação das amostras puras de cada terra rara em matriz de Y_2O_3 , foram adicionadas quantidades de cada terra rara variando de 10 a 100 μg , juntamente com 100 mg de ítrio, ambas como soluções clorídricas; posteriormente, era feita a precipitação com oxalato. O procedimento seguinte é idêntico ao anteriormente descrito, para a preparação das amostras em Y_2O_3 .

Nas figuras de 8 a 16, encontram-se os espectros de emissão e excitação fluorescentes do Tb, Eu, Pr, Ho, Dy, Er, Tm, Sm e Gd, respectivamente,

em matriz de Y_2O_3 .

As características fluorescentes apresentadas individualmente pelas terras raras que fluorescem em matriz de Y_2O_3 são as seguintes :

TÉRBIO :

É o lantanídeo que apresenta maior intensidade de fluorescência em matriz sólida de Y_2O_3 . Na figura 8 temos os espectros de emissão (A) e excitação (B) fluorescentes de 10 μ g de Tb em 100 mg de ítrio (100 μ g Tb/g de Y). No espectro de fluorescência (A) observa-se uma banda entre 480 a 500 nm e uma outra mais intensa entre 540 e 560 nm, com o máximo em 544,5 nm. O espectro de excitação (B) apresenta uma larga banda entre 260 e 340 nm com um máximo de excitação a 306nm.

EURÓPIO :

Os espectros de emissão (A) e excitação (B) fluorescentes do Eu (fig.9) em matriz de Y_2O_3 , estão de acordo com aqueles mostrados por Ropp e por Chang /115,121/. Európio nesta matriz apresenta fluorescência menos intensa que o térbio, apresentando uma banda de emissão (A) entre 580 e 600 nm e uma banda mais estreita e mais intensa entre 605 e 620 nm, com máximo a 612 nm. Este lantanídeo apresenta, em matriz de óxido de ítrio, apenas uma estreita banda de excitação .. (B) entre 240 e 280 nm com máximo a 253 nm.

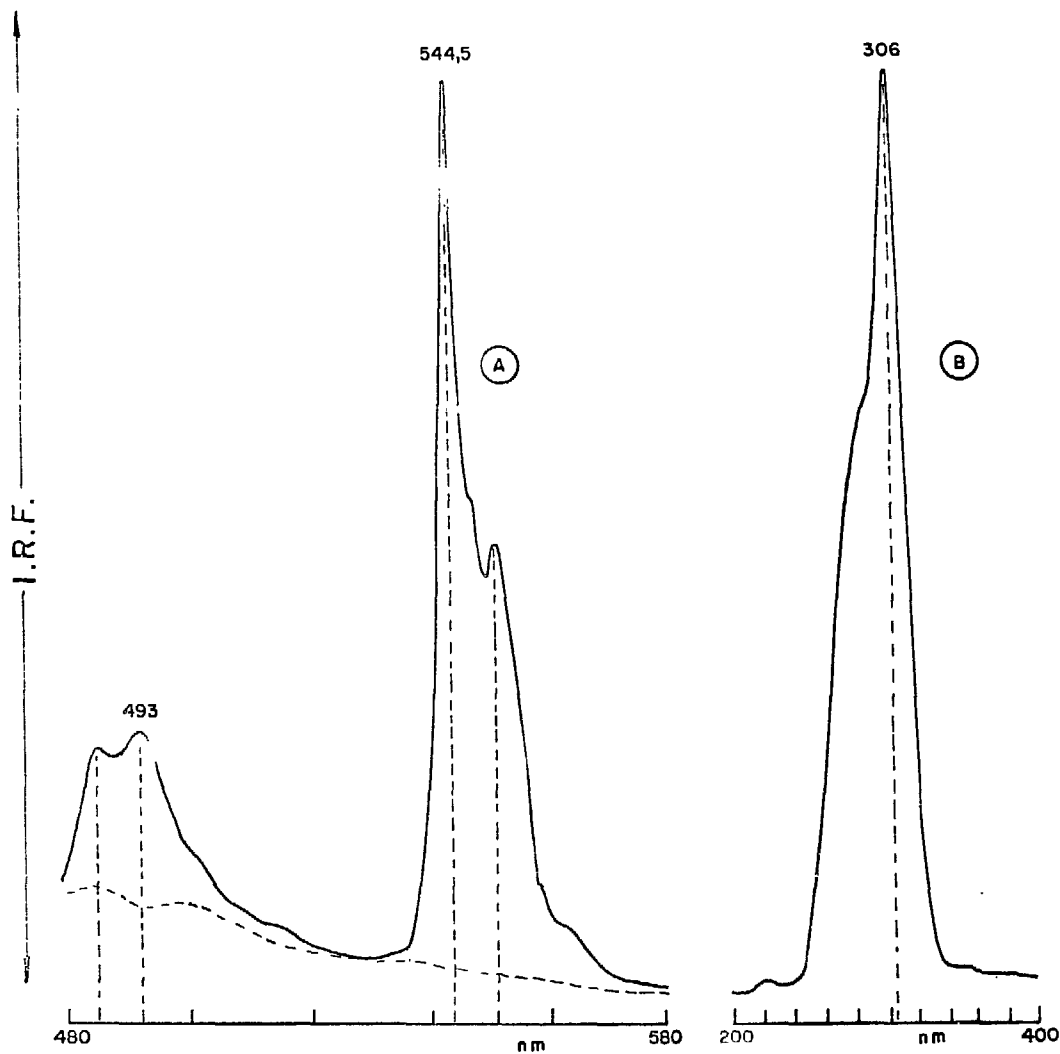


Fig.08.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORESCEN-
 TES DO Tb EM Y_2O_3 .
 Tb = 10 μ g
 Y = 100 mg

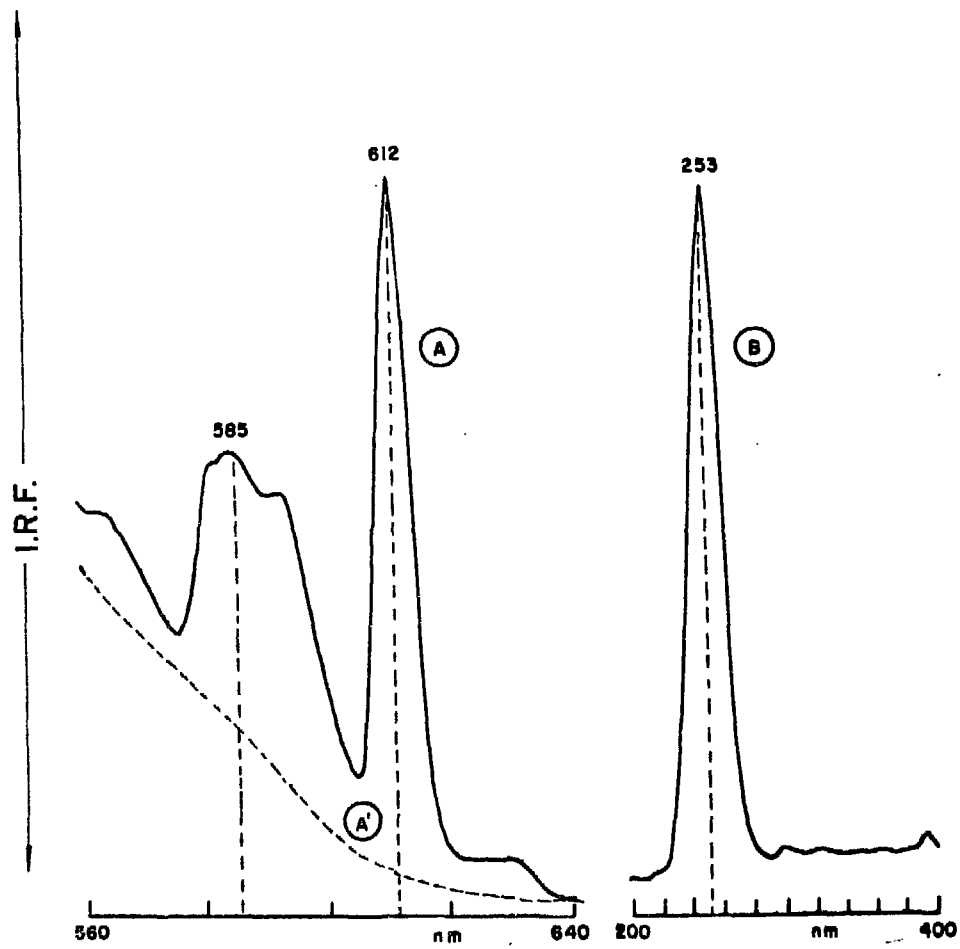


Fig. 09.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORESCENTES DO Eu EM Y_2O_3 .

Eu = 10 μ g

Y = 100 mg

PRASEODÍMIO :

Em trabalhos anteriores, estudando-se a fluorescência das terras raras em matriz de óxido de ítrio /102,114/ não foi observada a fluorescência deste lantanídeo à temperatura ambiente, sendo esta observada somente a baixas temperaturas. Neste trabalho, pudemos observar que quantidades tão pequenas como 10 ug de Pr podem ser detectadas fluorimetricamente numa matriz de 100 mg de óxido de ítrio. Na figura 10 temos os espectros de emissão (A) e de excitação (B) fluorescentes de 100 ug de Pr em 127 mg de óxido de ítrio (100 mg de ítrio). Seu espectro de emissão fluorescente (A) apresenta estreitos picos na região espectral de 600 a 660 nm, com máximos a 618 e 632 nm. Seu espectro de excitação fluorescente (B) consiste de uma larga banda entre 260 e 360 nm com máximo a 288 nm.

HÓLMIO :

Na figura 11 temos os espectros de emissão (A) e excitação fluorescentes (B) de 50 ug de Ho em uma matriz contendo 100 mg de ítrio. Obtivemos, nas condições empregadas, uma banda de fluorescência entre 535 e 560 nm, formada por picos estreitos com máximo a 551 nm. Quanto ao espectro de excitação (B), o mesmo apresenta uma banda estreita em 365 nm e uma série de estreitos picos entre 445 e 470 nm, com máximo a 449 nm.

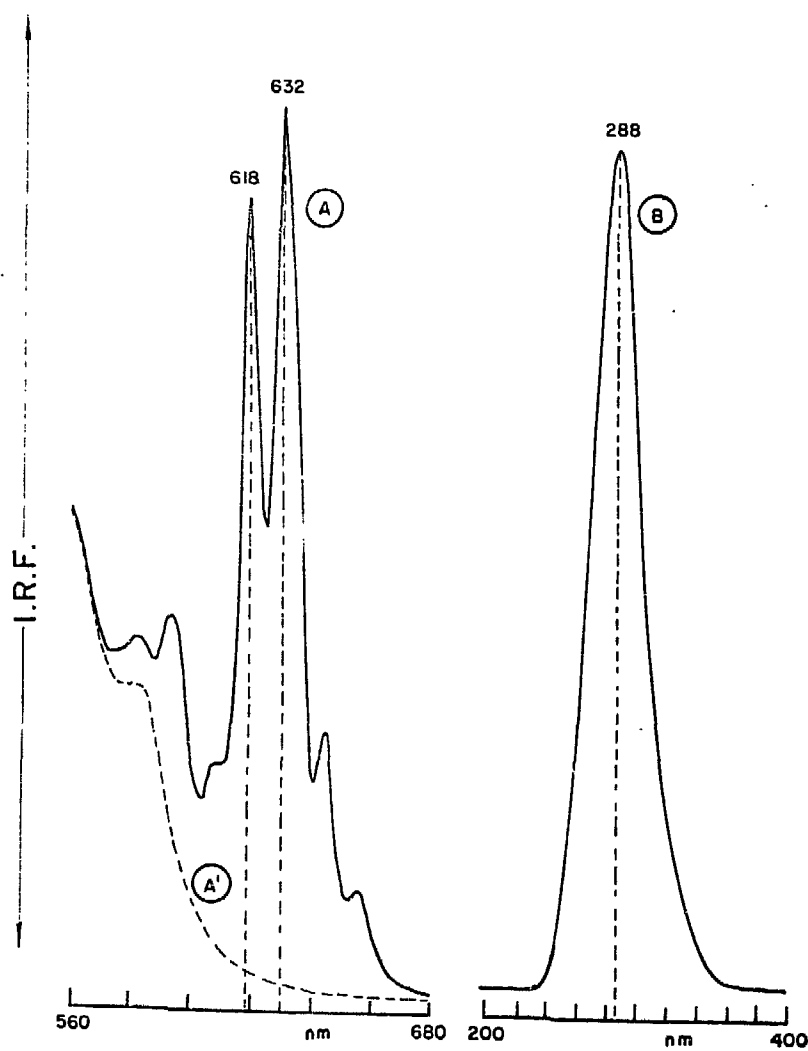


Fig. 10.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORESCENTES DO Pr EM Y_2O_3 .

Pr = 100 μ g

Y = 100 mg

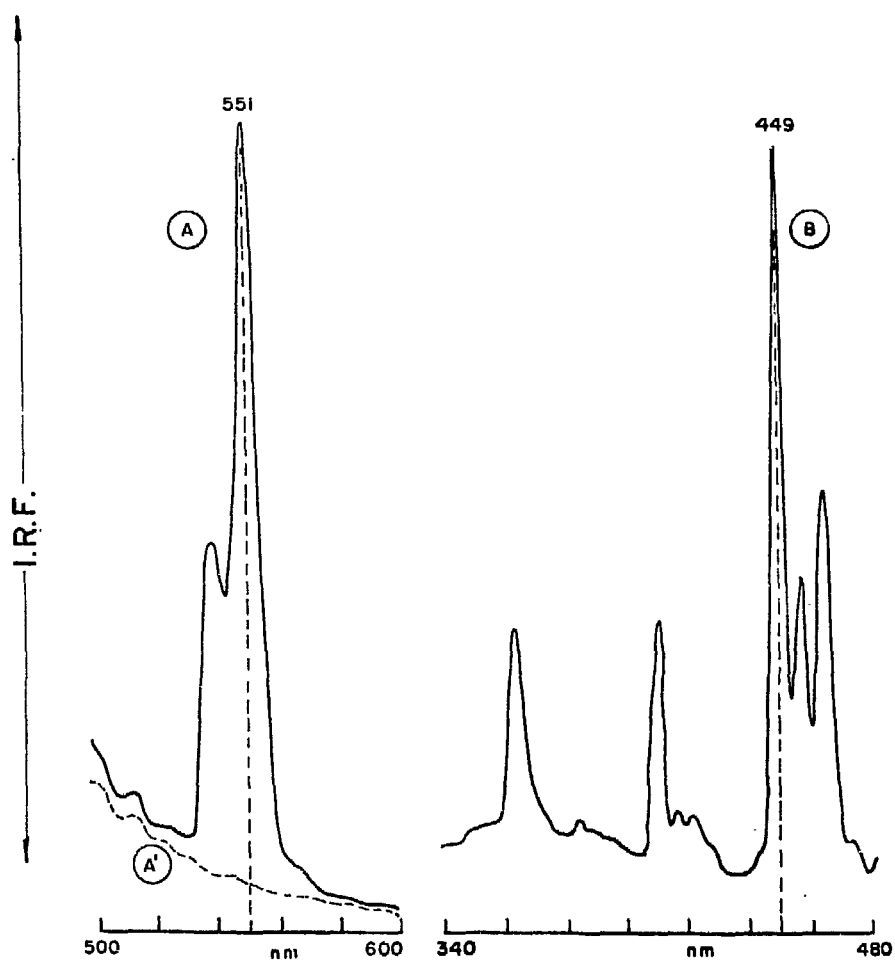


Fig. 11.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORESCEN-
TES DO Ho EM Y_2O_3 .

Ho = 50 μ g

Y = 100 mg.

DISPRÓSIO :

A figura 12, mostra os espectros de emissão (A) e excitação fluorescentes (B) de 100 ug de Dy em 127 mg de óxido de ítrio. Observa-se uma única e estreita banda de fluorescência com máximo a 573 nm e uma estreita banda de excitação com máximo a 351 nm.

ERBÍO :

Apresenta, em matriz de óxido de ítrio, uma região espectral de fluorescência de 520 a 570 nm, apresentando máximos a 524, 540, 554 e 564 nm, sendo este último mais intenso e mais propício para determinações analíticas. O seu espectro de excitação (B) consiste de uma banda na região espectral de 360 a 390 nm com máximo a 380 nm. Na figura 13 temos os espectros de emissão (A) e excitação (B) de 50 ug de Er em 127 mg de óxido de ítrio.

TÚLIO :

Na figura 14 temos os espectros de emissão (A) e excitação.. (B) fluorescentes de 50 ug de Tm em 100 mg de ítrio. Tm apresenta em matriz de Y_2O_3 apenas uma região espectral de fluorescência, que é característica deste elemento, próxima a 460 nm e com máximo a 454 nm. Para emissão de 454 nm, e seu espectro de excitação consiste de uma banda na região de 360 nm com máximo a 362 nm.

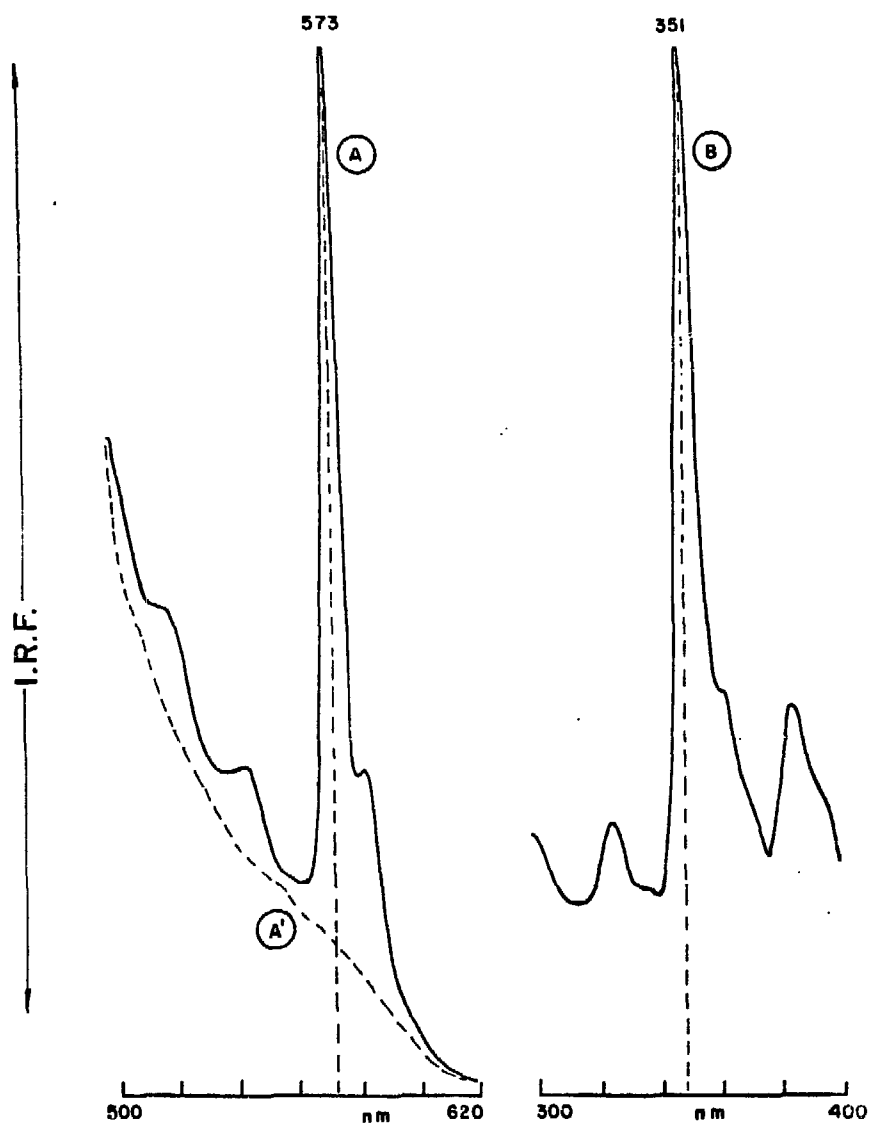


Fig.12.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORESCENTES DO Dy EM Y_2O_3 .

Dy = 100 μ g.

Y = 100 mg.

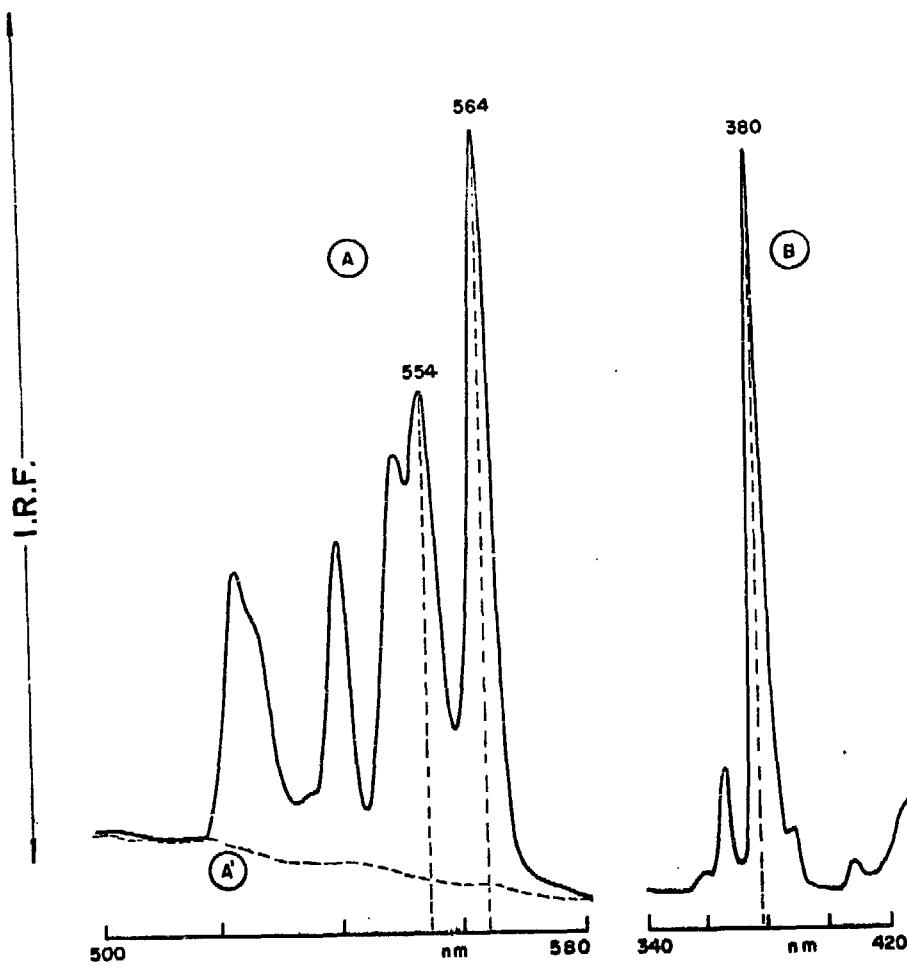


Fig.13.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORES
CENTES DO Er EM Y₂O₃.

Er = 50 ug

Y = 100 mg

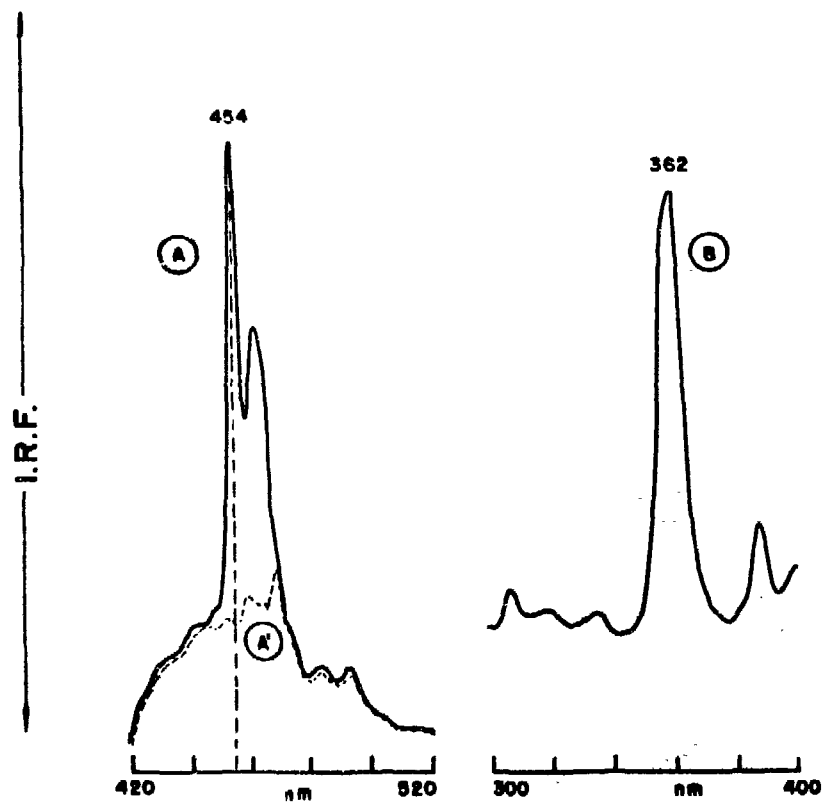


Fig.14.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORES
CENTES DO Tm em Y_2O_3 .

Tm = 50 μ g

Y = 100 mg

SAMÁRIO :

Na figura 15 temos os espectros de emissão (A) e excitação (B) fluorescentes de 50 ug de Sm em 127 mg de óxido de ítrio. As bandas de fluorescência (A) deste lantanídeo encontram-se na região entre 550 a 620 nm. O máximo de emissão fluorescente foi obtido em 565,5 nm com máximo de excitação em 236 nm.

GADOLÍNIO :

A figura 16 mostra os espectros da emissão (A) e excitação (B) fluorescentes de 100 ug de Gd em 100 mg de ítrio. Dos elementos que fluorescem em matriz de óxido de ítrio, Gd é o que apresenta menor intensidade de emissão. Este lantanídeo apresenta uma estreita banda de emissão fluorescente - próxima a 320 nm com máximo a 316 nm, com máximo de excitação a 219 e 276 nm, sendo este último pico de maior intensidade. Pode-se observar na figura 16 (A') que a sensibilidade de emissão fluorescente do Gd nesta matriz é bastante limitada pela emissão da própria matriz de Y_2O_3 .

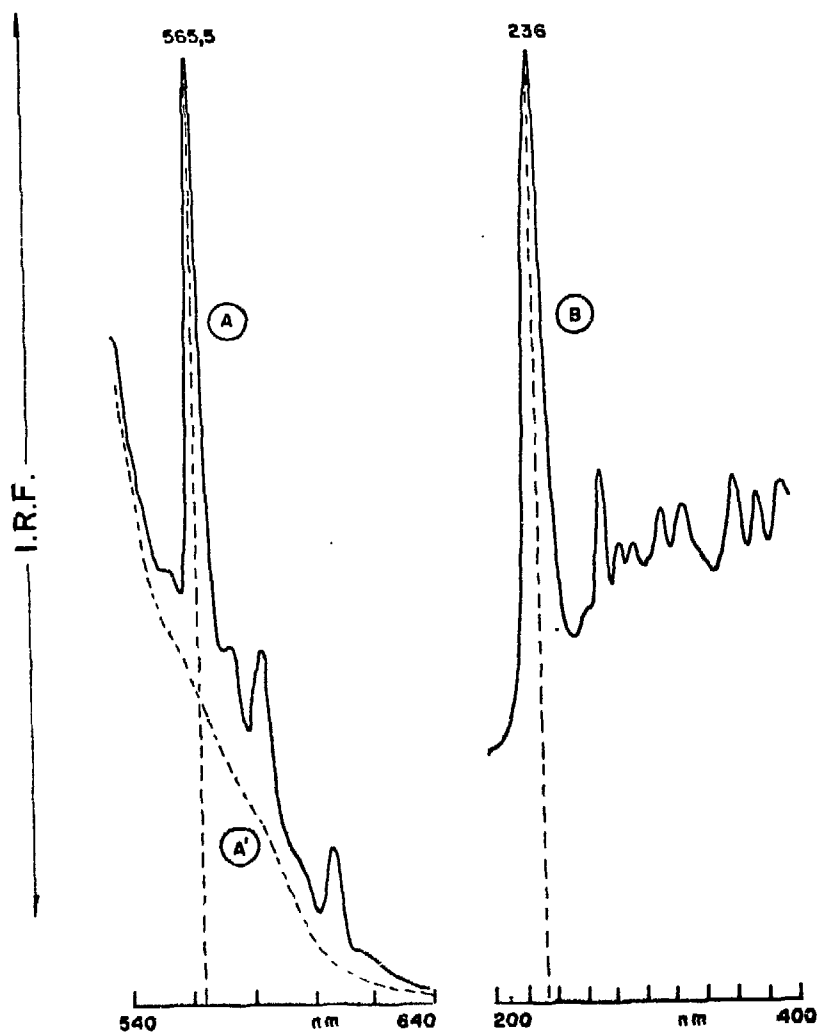


Fig. 15.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORES
CENTES DO Sm em Y_2O_3 .

Sm = 50 μ g

Y = 100 mg

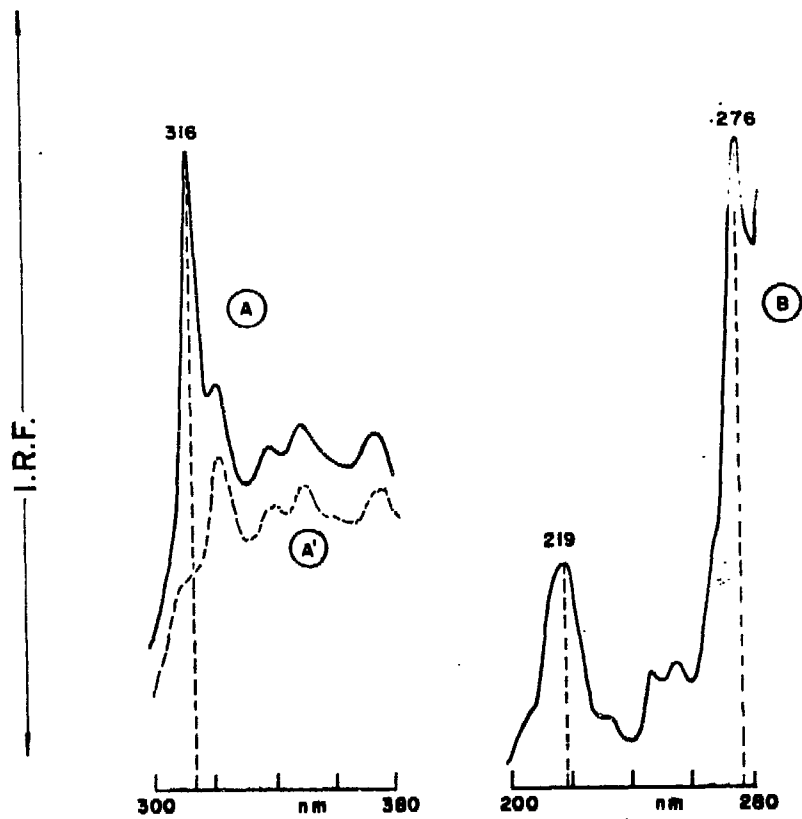


Fig. 16.- ESPECTROS DE EMISSÃO (A) E EXCITAÇÃO (B) FLUORESCENTES DO Gd em Y_2O_3 .

Gd = 100 μ g

Y = 100 mg

V.3.2.- EM MATRIZ SÓLIDA DE YVO_4 :

Para abranger maior número de terras raras determinadas pela técnica espectrofluorimétrica aqui proposta e completar os estudos feitos para a matriz de Y_2O_3 , foram também traçados os espectros de emissão fluorescente das terras raras em matriz sólida de ortovanadato de ítrio. Na obtenção das amostras contendo cada terra rara individual, foram adicionadas quantidades variando de 1 a 50 μg de terra rara em 100 mg de Y; o procedimento para preparação das amostras nesta matriz já foi descrito anteriormente (item V.2).

Foram registrados os espectros de emissão fluorescente do Dy, Eu, Sm, Er, Tm e Ho em matriz de YVO_4 , o que pode ser verificado nas figuras de 17 a 22. Quanto ao espectro de excitação fluorescente, o mesmo é praticamente idêntico para todas, consistindo de uma larga banda entre 240 e 360 nm, apresentando máximos próximos a 320 nm, sendo, portanto, este comprimento de onda utilizado na excitação de fluorescência de todas as amostras.

As características fluorescentes apresentadas pelas terras raras em matriz de YVO_4 , são as seguintes :

DISPRÓCIO :

Considerando-se os fatores sensibilidade e seletividade, o Dy, das terras raras que fluorescem no visível ou ultravioleta em matriz de YVO_4 , é a que apresenta melhor detecção. Este lan-tânídeo apresenta duas regiões espectrais de fluorescência .. (fig. 17); uma das mais intensas na região de 560 a 580 nm com máximo a 575,5 nm; outra entre 475 e 486 nm, apresentando vários picos, com máximo a 484,5 nm. O máximo de fluorescência

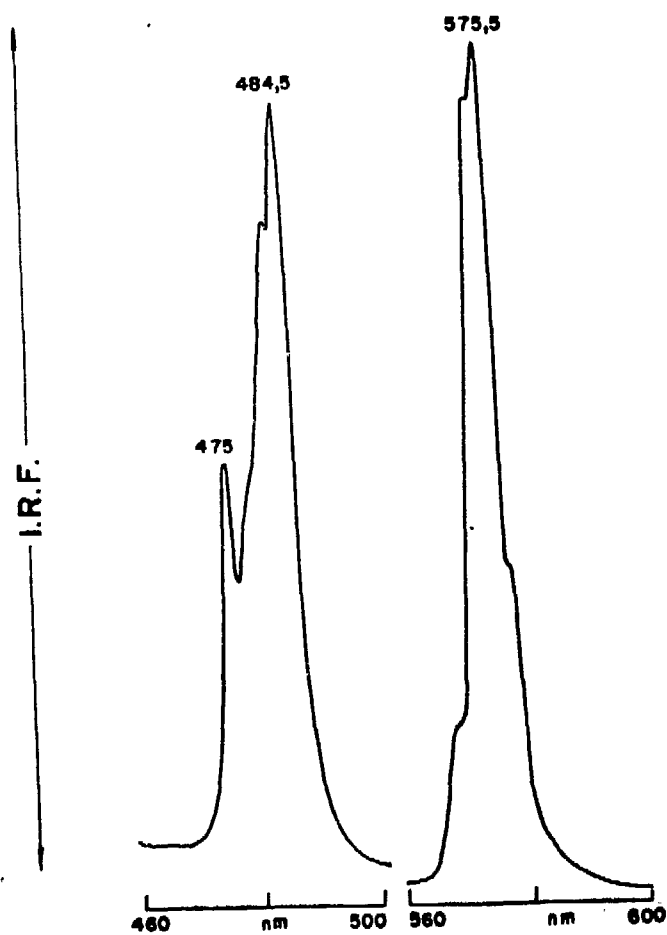


Fig.17.- ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Dy em YVO₄.

Dy = 50 ug

Y = 100 mg

λe = 320 nm

em 575,5 nm é o mais propício para determinação fluorimétrica de Dy, pois é livre de interferência de outras terras raras e da própria matriz de vanadato de ítrio.

A figura 17 apresenta o espectro de fluorescência de 50 ug de Dy em uma matriz de YVO_4 contendo 100 mg de ítrio; o comprimento da onda de excitação utilizado foi de 320 nm, que é o máximo de excitação apresentado por todas as terras raras que fluorescem em matriz de YVO_4 .

A banda de fluorescência do Dy situada na região de 484 nm, sofre bastante a interferência do elemento Tm, que é também fluorescente nesta matriz, nesta mesma região.

EURÓPIO :

Este lantanídeo apresenta picos bem definidos de fluorescência na região de 590 a 620 nm (fig. 18) apresentando máximos em 596, 616 e 620 nm, sendo este último mais intenso e menos sujeito a interferências das outras terras raras e da própria matriz de YVO_4 .

Na figura 18 temos o espectro de emissão fluorescente de 1 ug de Eu em uma matriz de YVO_4 contendo 100 mg de ítrio (10 ug Eu/g Y). Este espectro foi obtido através de excitação a 320 nm.

SAMÁRIO :

Em matriz de YVO_4 , o samário apresenta detecção fluorimétrica tão boa quanto a do Eu. Sua intensidade de fluorescência nesta matriz é bastante superior àquela apresentada em matriz de Y_2O_3 . Em YVO_4 , este lantanídeo apresenta três bandas de fluorescência (fig. 19) na região espectral de 540 a 660 nm, com máximos a 565, 603 e 647 nm. Considerando-se o BG (Back-ground, radiação de fundo) apresentado pela matriz,

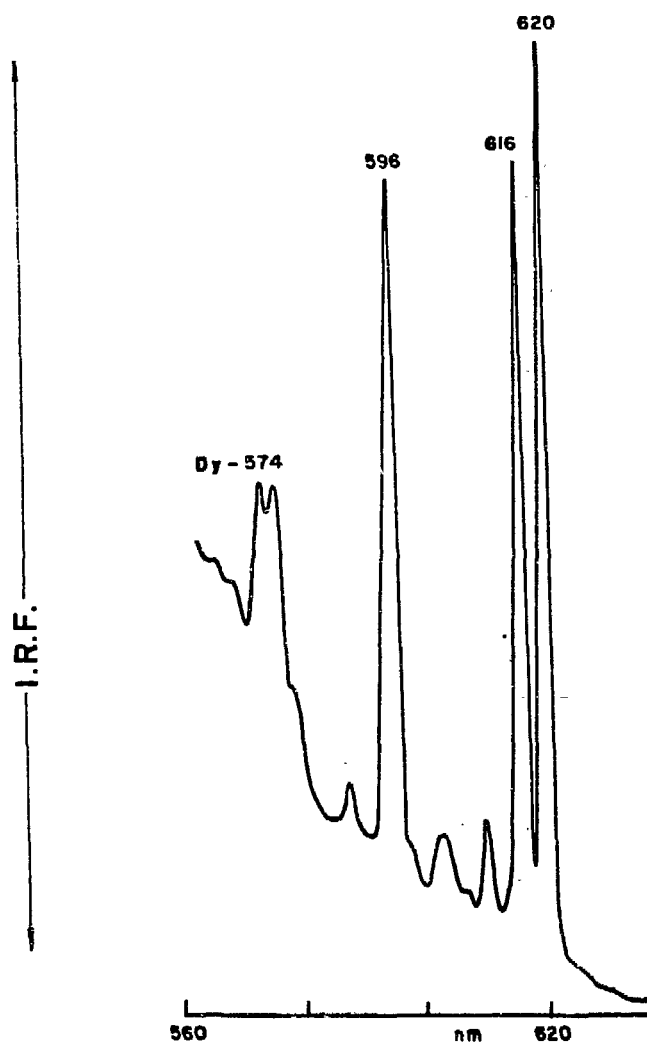


Fig. 18.- ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Eu em YVO₄.

Eu = 1 µg
 Y = 100 mg
 λe = 320 nm

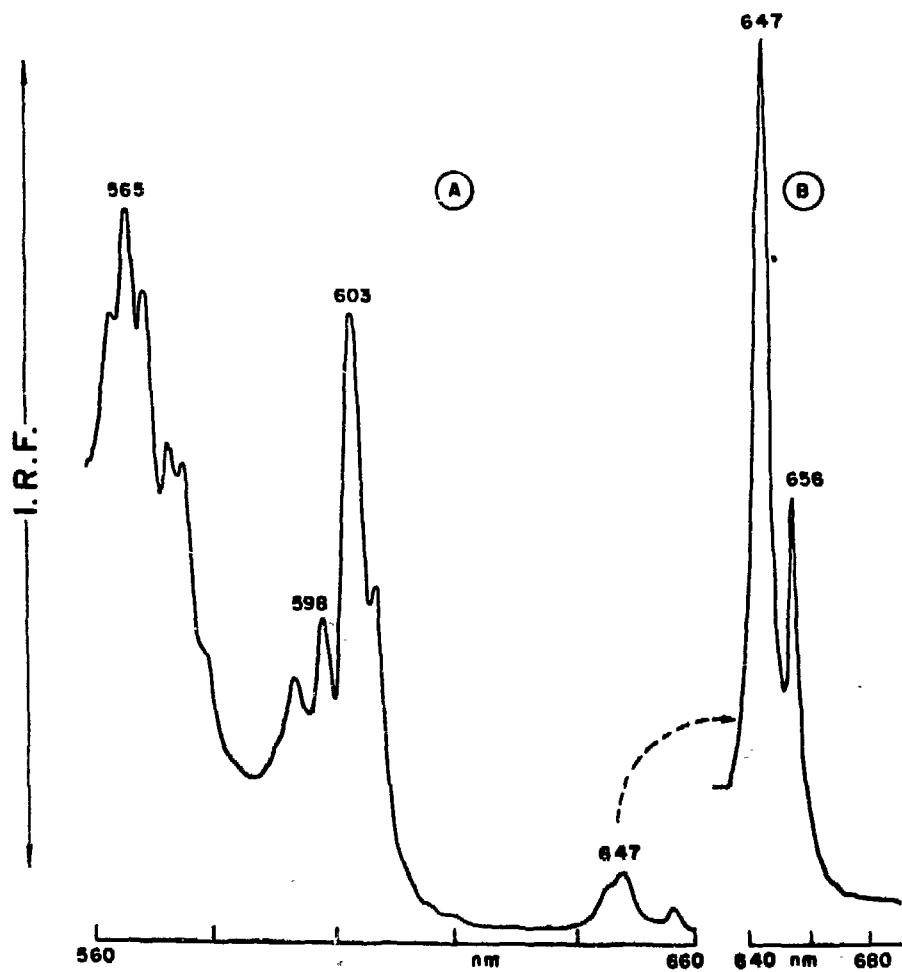


Fig.19.- ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Sm em YVO₄.

Sm = 1 μ g
 Y = 100 mg
 λ_e = 320 nm

a região mais propícia para a determinação fluorimétrica do Sm é aquela com máximo a 647 nm, que é menos intensa, mas é livre de interferências.

Na figura 19, temos o espectro de emissão fluorescente de 1 ug de Sm em uma matriz contendo 100 mg de ítrio.

ERBÍO :

Na figura 20 temos o espectro de fluorescência de 50 ug de Er em uma matriz de YVO_4 contendo 100 mg de ítrio. Observa-se que sua região espectral de fluorescência nesta matriz encontra-se entre 520 a 540 nm apresentando máximos a 526, .. 546,5 e 554,5 nm, sendo este último mais adequado para medidas de fluorescência sofrendo menores interferências. Este espectro foi obtido com excitação a 320 nm, que é praticamente o máximo de excitação apresentado por todas as terras raras fluorescentes nesta matriz.

TÚLIO :

Este lantanídeo apresenta em matriz de YVO_4 , uma única banda de fluorescência com máximo a 477 nm (fig. 21) sendo o BG apresentado pela matriz de YVO_4 bastante alto nesta região. Na figura 21 temos o espectro de fluorescência de 50 ug de Tm em uma matriz contendo 100 mg de ítrio; o mesmo foi obtido com excitação a 320 nm. Comparando-se com o espectro de fluorescência do Dy, nesta matriz (fig. 17) observa-se que a banda de fluorescência do Tm coincide com uma das bandas de fluorescência do Dy. Deste modo, a determinação fluorimétrica do Tm na presença do Dy é bastante difícil.

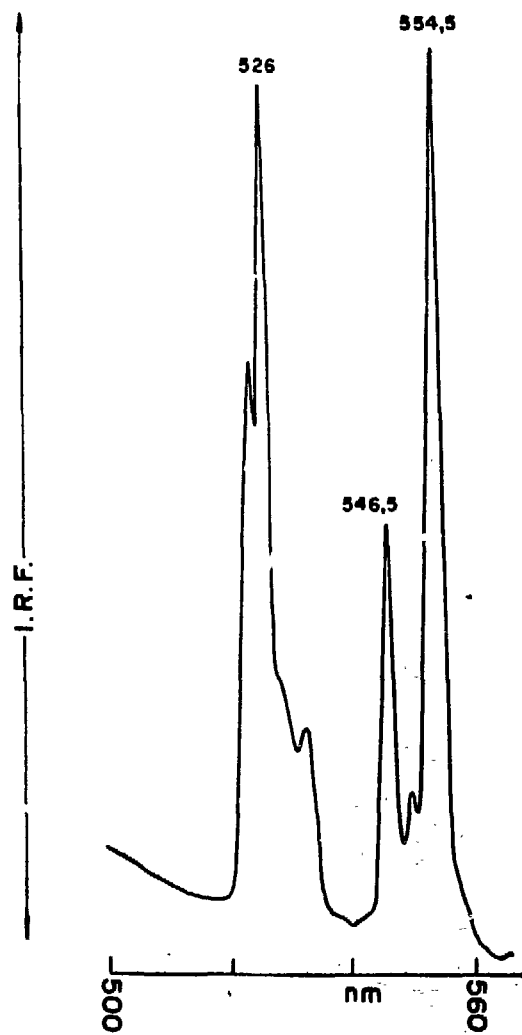


Fig.20.- ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Er em YVO_4 .

Er = 50 μ g
Y = 100 mg
 λ_e = 320 nm

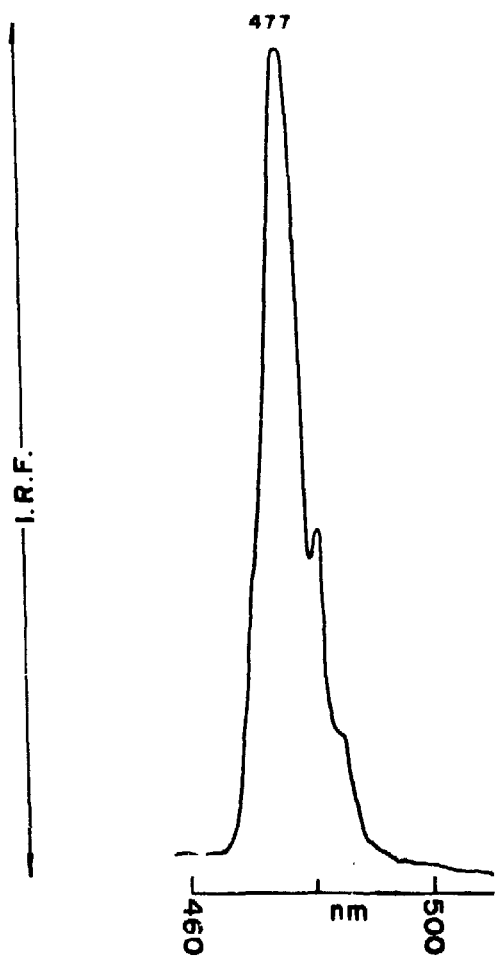


Fig.21.- ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Tm em YVO₄.

- Tm = 50 ug
- Y = 100 mg
- λe = 320 nm

HÓLMIO :

Este lantanídeo, como no caso anterior, apresenta uma única banda espectral de fluorescência em matriz de YVO_4 , encontrando-se esta na região de 540 nm, com máximo a 542 nm. Na figura 22 encontra-se o espectro de fluorescência de 50 ug de Ho em uma matriz de YVO_4 contendo 100 mg de ítrio; como para as outras terras raras fluorescentes nesta matriz, este espectro foi obtido com excitação a 320 nm.

Na figura 23 encontra-se o espectro de fluorescência de uma mistura contendo 5 ug de cada terra rara (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e 50 ug de Th em uma matriz de YVO_4 contendo 100 mg de ítrio. Observa-se a seletividade dos picos de fluorescência, principalmente do Dy, Sm, Eu e Er, com especial atenção para a banda de fluorescência do Dy em 575 nm, que é sensivelmente a mais intensa.

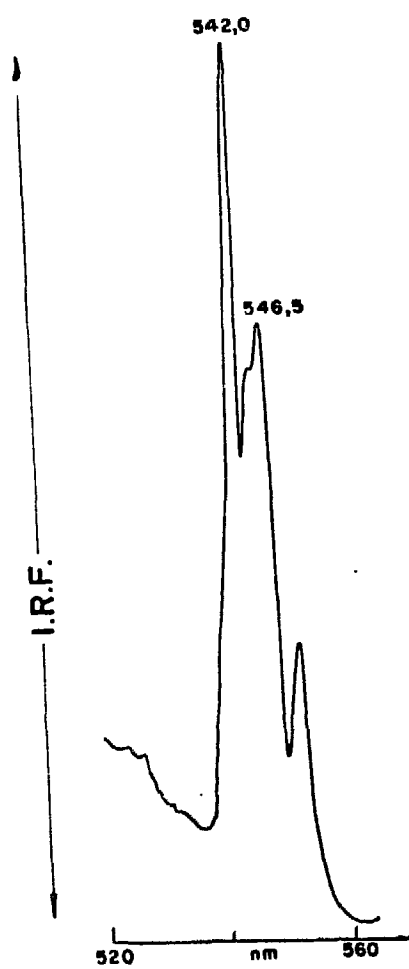


Fig. 22.- ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO Ho em YVO₄.

Ho = 50 ug
Y = 100 mg
λe = 320 nm

CAPÍTULO VI

ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS APRESENTADOS PELAS TER- RAS RARAS EM MATRIZES SÓLIDAS DE Y_2O_3 E YVO_4 E EM SOLU- ÇÕES DE ÁCIDOS INORGÂNICOS.

Os lantanídeos que apresentam fluorescência no espectro ultravioleta ou visível em matriz sólida de Y_2O_3 são : Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm; destas, apenas Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Tm fluorescem também em matriz sólida de YVO_4 .

Os elementos Nd e Yb apresentam suas bandas características de fluorescência na região do infravermelho, por isso não foram determinados neste trabalho, pois o aparelho utilizado permite somente medidas de fluorescência na região de 220 a 800 nm.

As sensibilidades de detecção fluorimétrica apresentadas pelas terras raras que fluorescem tanto em Y_2O_3 como em YVO_4 (Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Tm), são em geral, bem maiores nesta segunda matriz, apresentando aumento de intensidade que varia de 2 (Ho) a 1500 (Sm) vezes àquela apresentada em matriz de Y_2O_3 .

Observou-se que em matriz de Y_2O_3 , tanto a emissão como a excitação fluorescente das terras raras são características do lantanídeo, este atuando como elemento ativador de fluorescência. Em matriz de YVO_4 , a emissão fluorescente é característica de cada elemento lantanídeo e a excitação fluorescente é igual para todas as terras raras que fluorescem nesta matriz. Destes fatos, pode-se concluir que a absorção de luz para excitação de fluorescência das terras raras em matriz de YVO_4 é característica da matriz.

Na tabela II encontra-se um resumo das características fluorescentes apresentadas pelas terras raras nas matrizes sólidas de Y_2O_3 e YVO_4 .

Comparando-se os dados das tabelas I (pag.29) e II, observa-se que as bandas de fluorescência apresentadas pelas terras raras em matrizes sólidas Y_2O_3 e YVO_4 e em soluções de ácidos inorgânicos (tab. I) são características de cada terra rara.

TABELA II

CARACTERÍSTICAS DE FLUORESCÊNCIA APRESENTADAS PELAS TER-
RAS RARAS NAS MATRIZES SÓLIDAS : Y_2O_3 e YVO_4 .

Elemento	Y_2O_3		YVO_4	
	Excitação (nm)	Fluorescência * (nm)	Excitação (nm)	Fluorescência * (nm)
La		não fluoresce		não fluoresce
Ce		não fluoresce		não fluoresce
Pr	288	<u>632</u> , 618		não fluoresce
Nd		infravermelho		infravermelho
Sm	236	<u>565</u> , 5	320	603, 565, <u>647</u> **
Eu	253	<u>612</u> , 585	320	<u>616</u> , 596
Gd	276	<u>316</u>		não fluoresce
Tb	306	<u>544,5</u> , 493		não fluoresce
Dy	351	<u>573</u>	320	<u>575,5</u> , 484,5
Ho	449	<u>551</u>	320	<u>542</u> , 546,5
Er	380	<u>564</u> , 554	320	<u>554,5</u> , 526
Tm	362	<u>454</u>	320	477
Yb		infravermelho		infravermelho
Lu		não fluoresce		não fluoresce

* Picos de fluorescência em valor decrescente de intensidade.
 ** Pico de menor intensidade ; mais livre de interferências.
 — pico usado na determinação.

CAPÍTULO VII

LIMITES DE DETECÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA DE TERRAS RARAS

Neste trabalho, a determinação das terras raras no urânio foi realizada pelo método de adição de padrão feita anteriormente à percolação da solução de urânio na coluna de alumina. Na determinação poderia, também, ser empregado o método do padrão interno, largamente utilizado em análises espectrográficas.

Na tabela III temos os limites de detecção fluorimétrica apresentados pelas terras raras em matriz Y_2O_3 e YVO_4 . Nestas experiências foram utilizados 100 mg de ítrio na preparação de cada amostra, mas poderiam ser utilizadas quantidades de 60 a 500 mg de ítrio, sendo estes limites fornecidos pela própria geometria do suporte utilizado na medida fluorimétrica de amostras sólidas.

TABELA IIIDETECÇÃO LIMITE PARA FLUORESCÊNCIA DE TERRAS RARAS EM Y_2O_3 E EM VVO_4 ug TR / 100 mg Y

Elemento	Y_2O_3	VVO_4
La	n.f.	n.f.
Ce	n.f.	n.f.
Pr	10	n.f.
Nd	IV	IV
Sm	30	0,02
Eu	0,4	0,02
Gd	40	n.f.
Tb	0,01	0,01
Dy	4	2
Ho	4	0,5
Tm	10	0,2
Yb	IV	IV
Lu	n.f.	n.f.

N.f. - Não fluoresce
 IV - bandas de fluorescência na região do infravermelho.

Nas tabelas II e III e na figura 23 observa-se que os elementos : Dy, Eu e Sm apresentam bastante sensibilidade de detecção, sendo seus picos de fluorescência utilizados na determinação bastante seletivos em matriz de YVO_4 .

Observa-se, também, que o elemento Tb pode ser determinado com igual sensibilidade e seletividade em matriz de Y_2O_3 . Elementos como o Pr e Gd apresentam pequena sensibilidade em matriz de Y_2O_3 e considerando-se que o... conteúdo das terras raras no urânio nuclearmente puro aqui analisado é de frações de μg TR/ g de U (menor que 0,5 μg TR/g U) seria necessário a utilização de quantidades muito grandes de urânio para sua detecção (maior que 100 g de urânio).

O elemento Ho apresenta detecção fluorimétrica pouco maior em YVO_4 , mas mesmo nesta matriz, a sua sensibilidade não é muito grande comparada com a aquela obtida para o Dy, Eu e Sm em YVO_4 e para o Tb em Y_2O_3 .

O elemento cério apresenta ótima detecção fluorimétrica em soluções diluídas de ácidos inorgânicos (clorídrico, perclórico e sulfúrico). Sua determinação, neste trabalho, foi feita em meio HCl 0,5 M, onde podem ser medidas - concentrações tão baixas como 0,001 $\mu g/ml$ de cério /66/. Considerando-se 5 ml como o volume mínimo de solução para essa determinação, quantidades tão pequenas como 0,005 μg de cério podem ser detectadas.

Com relação às outras terras raras como Gd, Pr, Tm e Ho que fluorecem em matriz de Y_2O_3 ou YVO_4 , e para as quais o método proposto não apresenta tão boa sensibilidade de detecção, estão sendo estudadas melhores condições para suas determinações.

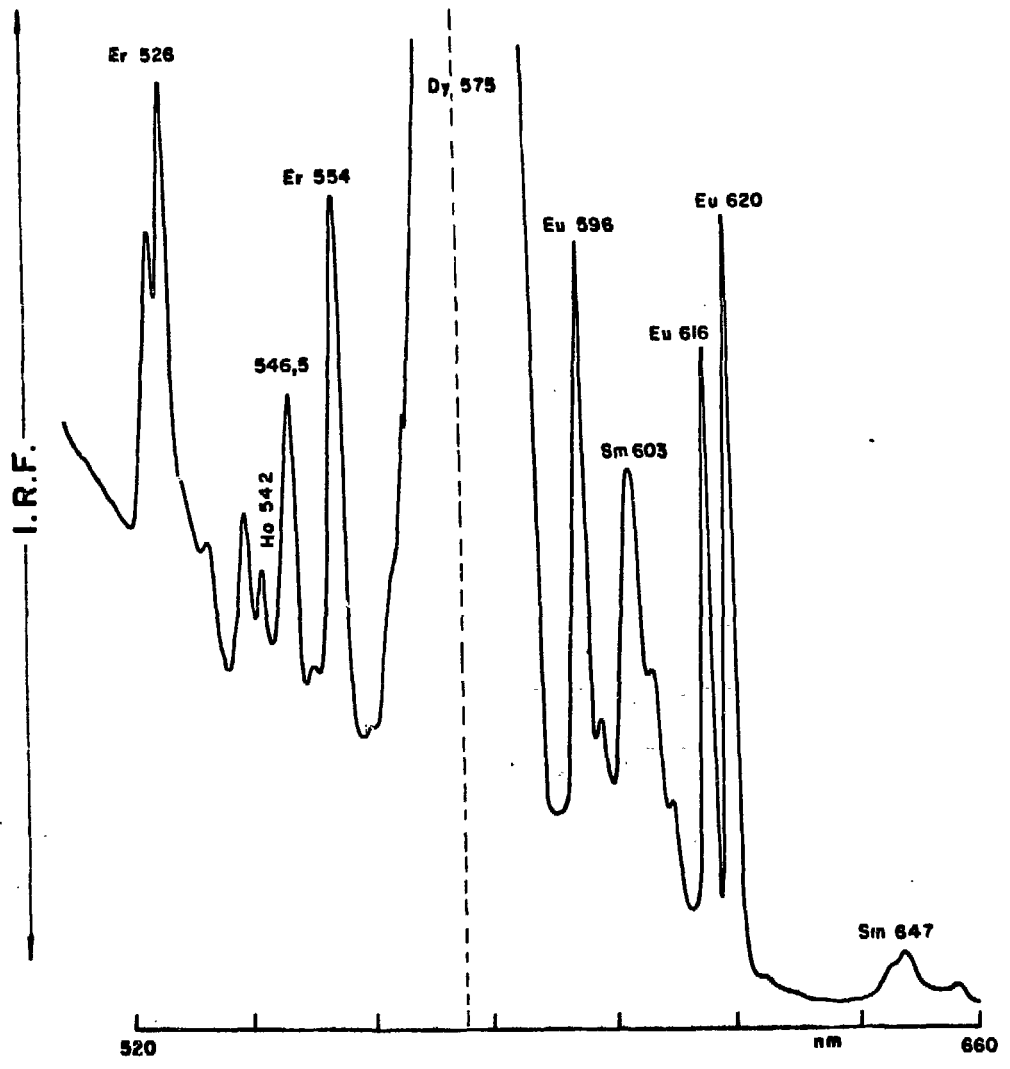


Fig.23.- ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE UMA AMOSTRA CONTENDO UMA MISTURA DE 5 ug CADA TERRA RARA e 50 ug DE Th EM MATRIZ DE YVO₄.

$\lambda_e = 320 \text{ nm}$

CAPÍTULO VIII

INTERFERÊNCIAS

VIII.1.- TÓRIO :

O elemento tório acompanha as terras raras em todas as operações realizadas neste trabalho, desde a retenção das terras raras na alumina, até o processo de preparação das amostras em matriz de Y_2O_3 e YVO_4 . Este elemento é encontrado em grandes quantidades no concentrado de urânio utilizado para a obtenção do urânio nuclearmente puro na Planta Piloto de Purificação de Urânio, do Instituto de Energia Atômica.

Observou-se, neste trabalho, que o elemento tório não fluoresce em matriz de Y_2O_3 ou YVO_4 e que quantidades deste até 50 vezes o conteúdo total de terras raras não causa qualquer interferência na determinação fluorimétrica destas. Considera-se, também, que a determinação levada a efeito para as terras raras é realizada com adição de padrão, eliminando-se assim algum erro maior que possa advir da absorção de radiação excitante por parte do tório.

VIII.2.- TERRAS RARAS NÃO FLUORESCENTES :

Outras terras raras, como La, Ce e Lu, que não fluorescem em matriz de Y_2O_3 ou YVO_4 também não causam qualquer interferência quando em quantidades não muito maiores que aquelas a serem determinadas (até 50 vezes).

VIII.3.- TERRAS RARAS FLUORESCENTES :

As interferências observadas foram devidas à redução da intensidade de fluorescência causada por outras terras raras que fluorescem na mesma matriz que a terra rara a ser determinada, através da absorção da radiação excitante por parte dos centros luminescentes formados com as terras raras interferentes. Este fenômeno é mais comum na matriz de YVO_4 , onde a região de excitação é a mesma para todas as terras raras que nela fluorescem. Da mesma forma que para o tório, este efeito pode ser diminuído como fonte de erro, utilizando-se o método de adição de padrão na determinação das terras raras.

VIII.4.- TÚLIO :

Apesar de apresentar fluorescência relativamente intensa em matriz de YVO_4 , o elemento túlio não foi determinado no urânio, pela técnica acima proposta. Em matriz de YVO_4 sua determinação é praticamente impossível, mesmo na presença de menores quantidades de Dy, pois este último além de apresentar intensidade de fluorescência muito maior que o Tm, sua banda de fluorescência a 484 nm é praticamente coincidente com a banda do Tm a 477 nm. Túlio também fluoresce em matriz de Y_2O_3 mas sua sensibilidade de detecção é bastante baixa nesta matriz.

VIII.5.- OUTROS ELEMENTOS :

Com relação aos outros elementos, não foram minuciosamente analisadas suas interferências na determinação fluorimétrica das terras raras em matriz de Y_2O_3 ou YVO_4 , por duas razões principais :

- 01.- O processo de preparação das amostras nestas matrizes é bastante seletivo para as terras raras e tório, sendo esta seletividade devido às etapas de adsorção das terras raras na alumina em meio HF e à precipitação das terras raras com oxalato.
- 02.- A formação de centros luminescentes em Y_2O_3 e YVO_4 é uma propriedade bastante seletiva para as terras raras. De estudos realizados neste trabalho e com base em outras referências nesta mesma linha de pesquisa, não se teve conhecimento de que algum outro elemento, além das terras raras, que pudesse apresentar fluorescência nestas matrizes, nas condições aqui empregadas.

CAPÍTULO IX

APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DAS TERRAS RARAS

EM URÂNIO DE ALTA PUREZA

IX.1.- COMPROVAÇÃO DO MÉTODO

Uma série de experiências foi realizada utilizando-se o método proposto para a separação, a concentração e a determinação das terras raras em DUA.

Para a determinação individual de uma dada terra rara em matriz de Y_2O_3 ou YVO_4 , tomam-se duas porções de uma solução contendo 100 g U/l em meio HF 0,3M; em uma das porções é adicionado o padrão da terra rara a ser determinada e percola-se a solução em colunas diferentes contendo 3 ml de alumina em cada uma (fig. 1). As terras raras e o tório retidos são eluidos com 50 ml de HCl 1 M, quente. A solução eluída é usada para a determinação das terras raras.

IX.2.- APLICAÇÃO

Após a comprovação da excelência do método, o mesmo foi aplicado para a determinação de terras raras em várias amostras de DUA nuclearmente puro. A tabela IV mostra o resultado de uma análise realizada para algumas terras raras em uma amostra de DUA. Para esta determinação, foram percoladas 20 g de urânio (200 ml de uma solução contendo 100 g U/l em meio HF 0,3 M).

TABELA IV

CONTEÚDO DAS TERRAS RARAS NO DUAN-42*- RESULTADO EM

<u>ug TR / g U</u>	
Ce	0,16
Sm	0,008
Eu	0,003
Tb	0,08
Dy	0,023
Ho	< 0,2

* Partida nº. 42 de diuranato de amônio produzida pela Planta Pilôto de Purificação de Urânio no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica

Nesta amostra de DUA, as outras terras raras se encontram em quantidades inferiores ao limite de detecção para a quantidade de urânio utilizada, requerendo uma quantidade muito grande de urânio para sua determinação.

O método está sendo empregado para a determinação de impurezas de terras raras no DUA proveniente da Planta Piloto de Purificação de Urânio do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

IX.3.- CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DAS TERRAS RARAS NO URÂNIO.

Nas figuras de 24 a 31 encontram-se as curvas de calibração obtidas para o Dy, Sm, Eu, Ho, Er e Tm em matriz de YVO_4 e para o Tb, Ho, Er e Gd em matriz de Y_2O_3 . Todas as amostras foram preparadas utilizando-se 100 mg de ítrio, com adição de quantidades das terras raras variando de 0,2 a 200 μ g e usando-se o procedimento já descrito.

A figura 32 mostra as curvas de calibração para a determinação ... fluorimétrica do cério em meio ácido clorídrico 0,5 M.

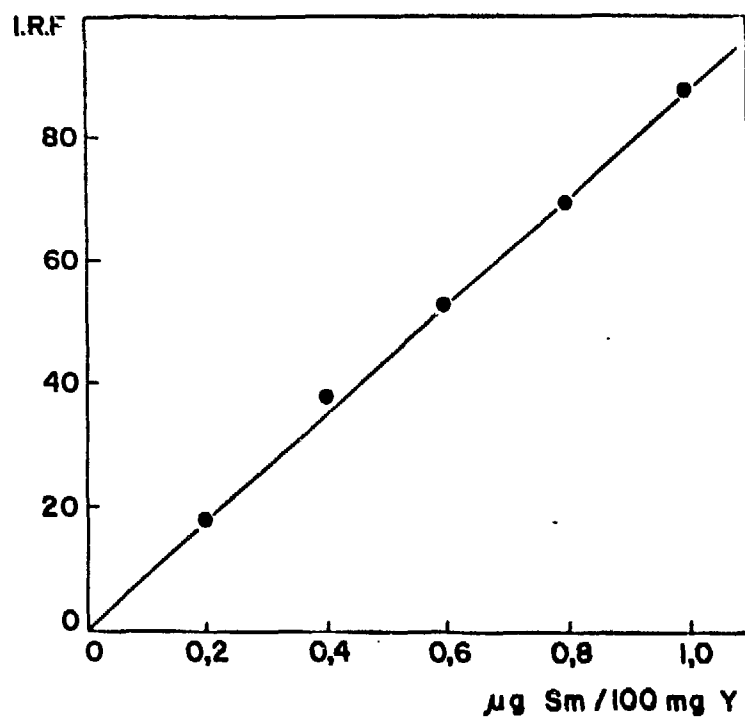


Fig.24.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Sm EM YVO_4 .

λ_e = 320 nm

λ_f = 647 nm

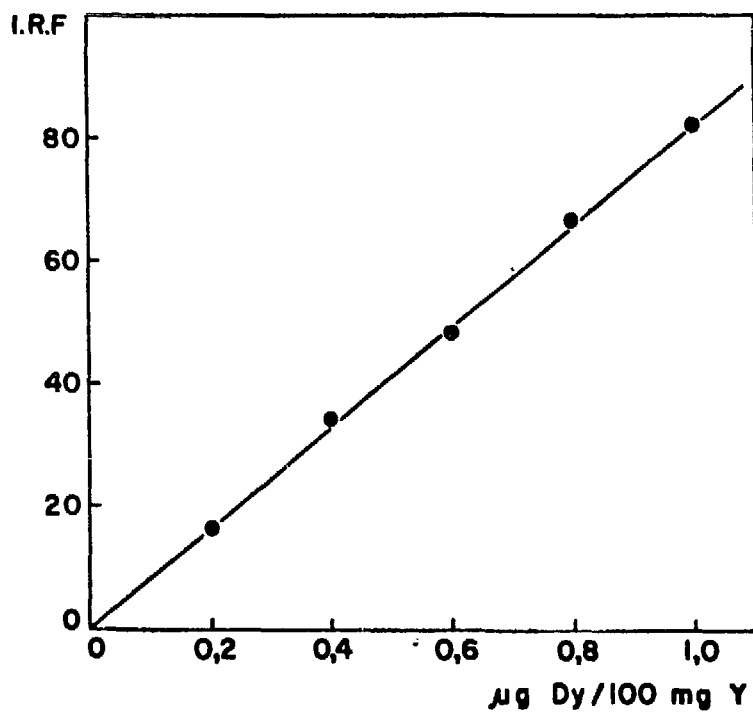


Fig.25.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Dy EM YVO₄.

λ_e = 320 nm

λ_E = 576 nm

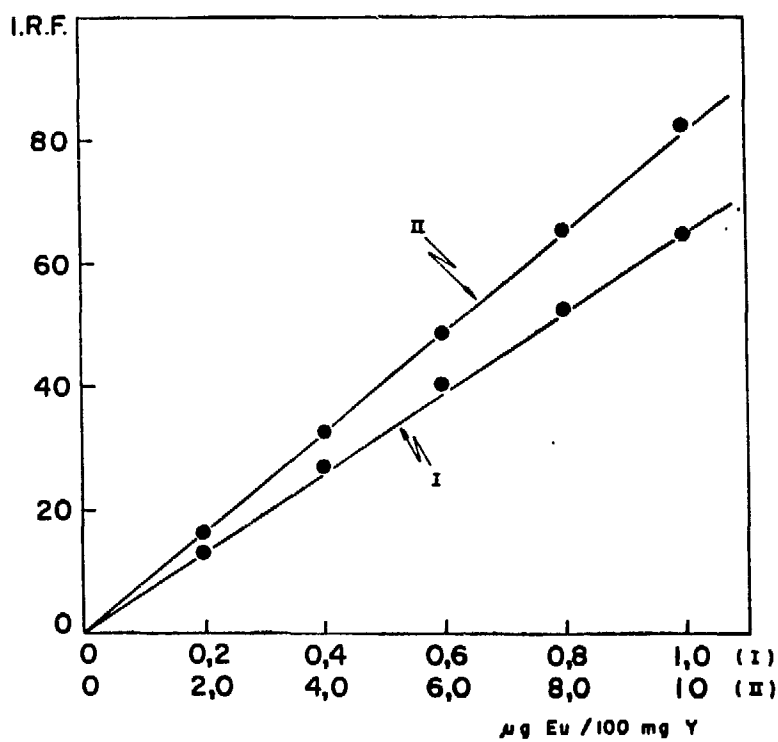


Fig.26.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Eu EM YVO_4 .

λ_e = 320 nm

λ_f = 620 nm

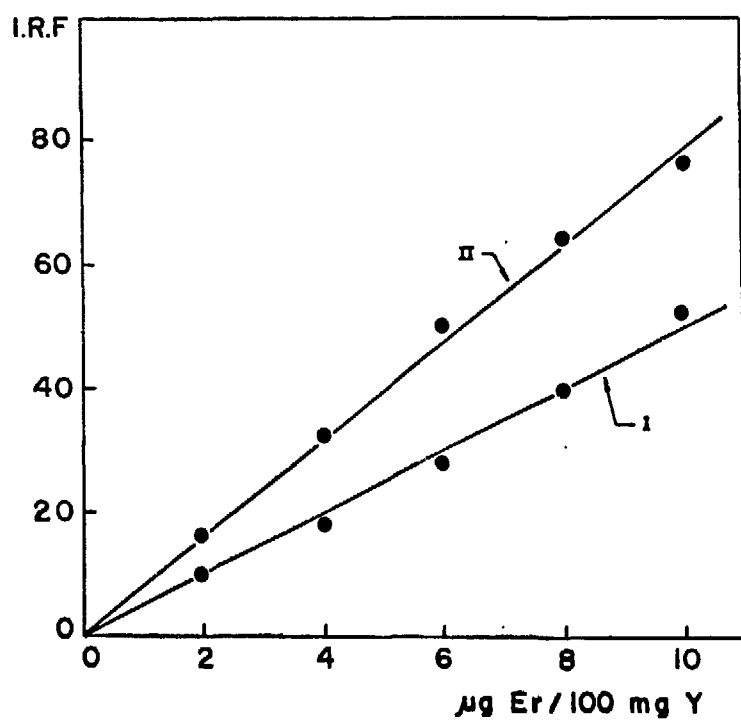


Fig. 27.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Er :

I - em Y_2O_3 . $\lambda_e = 380 \text{ nm}$ $\lambda_f = 564 \text{ nm}$
 II- em YVO_4 . $\lambda_e = 320 \text{ nm}$ $\lambda_f = 554,5 \text{ nm}$.

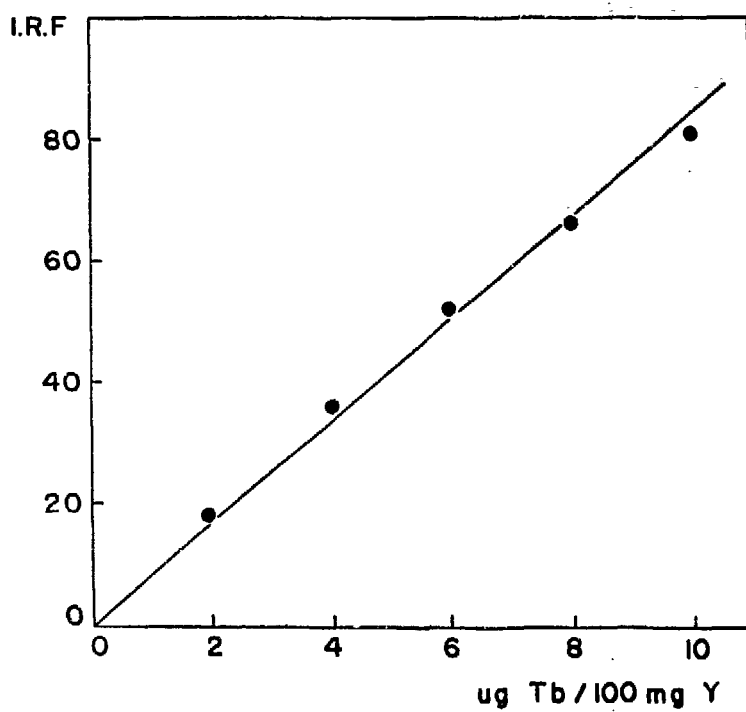


Fig.28,, CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Tb em Y_2O_3 .

λ_e = 306 nm

λ_f = 544,5 nm

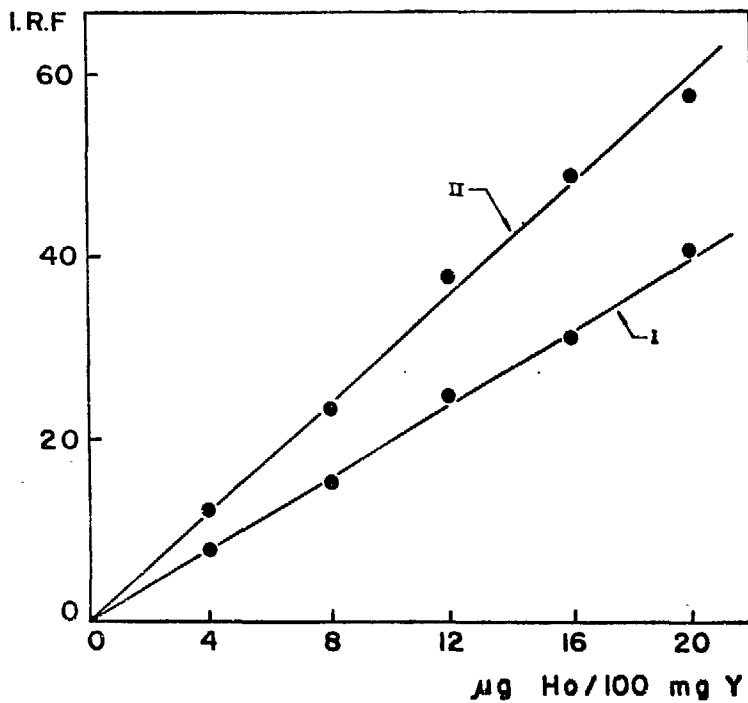


Fig. 29.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Ho :

I - em Y_2O_3 . $\lambda_e = 449 \text{ nm}$ $\lambda_f = 551 \text{ nm}$

II - em YVO_4 . $\lambda_e = 320 \text{ nm}$ $\lambda_f = 575 \text{ nm}$

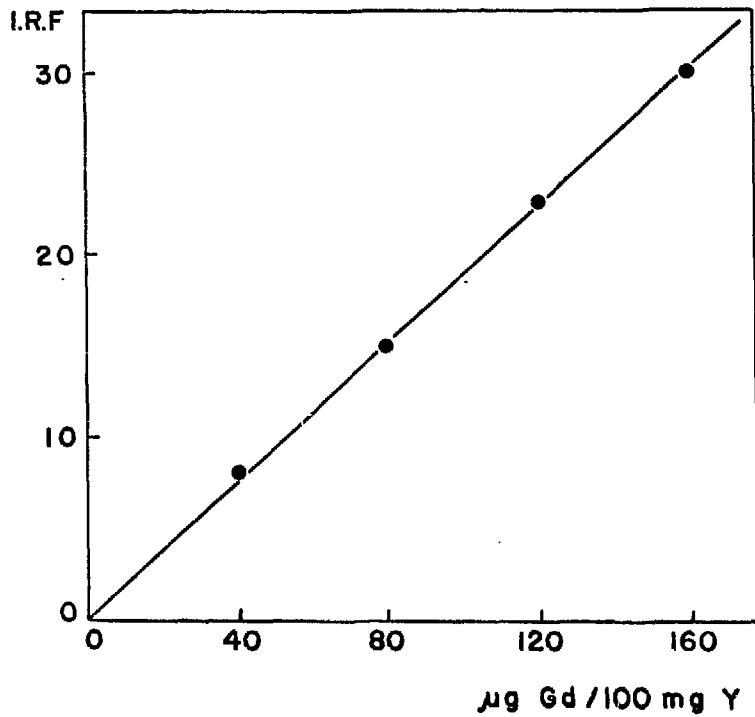


Fig. 30.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Gd em Y_2O_3 .
 $\lambda_e = 276 \text{ nm}$
 $\lambda_f = 316 \text{ nm}$

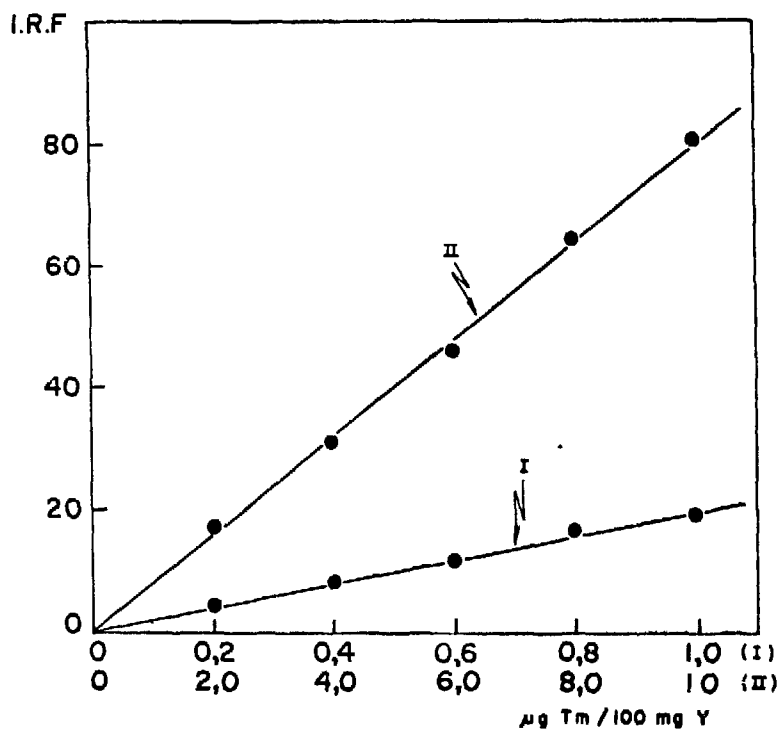


Fig. 31.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Tm em YVO₄.

λ_e = 320 nm
 λ_f = 475 nm

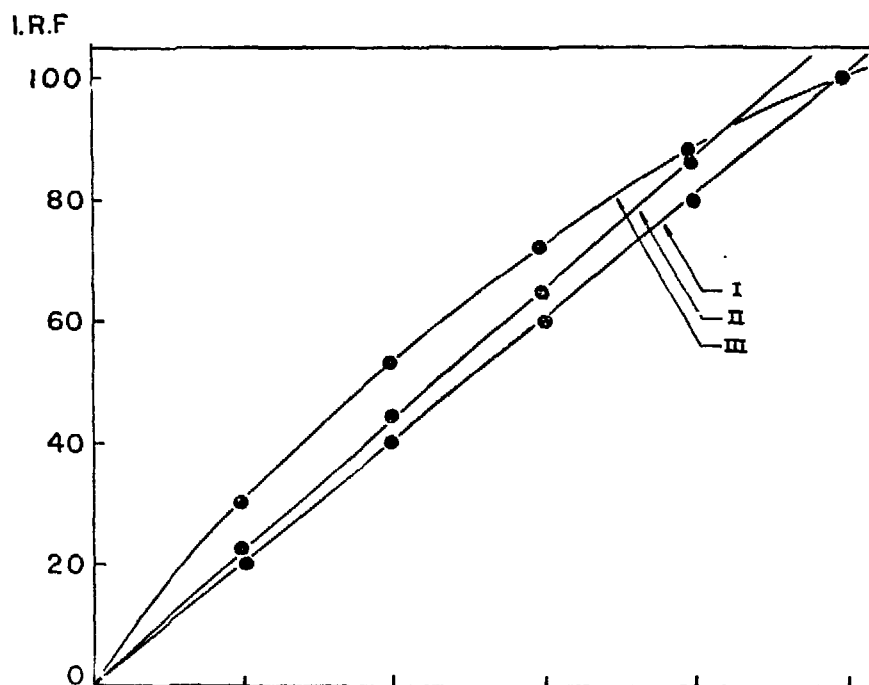


Fig. 32.- CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA Ce em HCl 0,5M:

I - 0 a 1 mg Ce/l

II - 0 a 10 mg Ce/l

III - 0 a 100 mg Ce/l

$\lambda_e = 257 \text{ nm}$

$\lambda_f = 350 \text{ nm}$

CAPÍTULO X

CONCLUSÃO

Para a determinação de microquantidades das terras raras e tório presentes como impurezas em urânio nuclearmente puro, o método de separação e concentração por cromatografia em coluna de alumina, descrito anteriormente por Abrão /4/ tem sido largamente usado e com bastante sucesso. Interferências do próprio urânio e de um número de outros elementos não raros foram eliminados pelo procedimento anteriormente recomendado, através de seletiva fixação das terras raras e do tório em alumina e coprecipitação destes elementos com oxalato de ítrio.

Geralmente os métodos aplicados para a separação das terras raras do urânio têm como consequência a presença de pequenas quantidades de tório; tendo este elemento propriedades químicas bastante semelhantes às das terras raras, acompanha as mesmas em procedimentos envolvendo precipitação com oxalato, fluoreto, fosfato e hidróxido.

No presente método, tório, que acompanha as terras raras no urânio

nio, é fixado na alumina e é eluído juntamente com estas utilizando-se HCl a quente; este elemento, que também é coprecipitado com oxalato de ítrio acompanha as terras raras em todo o processo de preparação das matrizes sólidas de Y_2O_3 e YVO_4 , utilizadas na determinação fluorimétrica das terras raras.

Como, no método proposto, não se realiza a separação do tório, a determinação fluorimétrica das terras raras foi estudada em sua presença.

Neste trabalho, foi introduzida uma modificação no processo cromatográfico de separação das terras raras do urânio, consistindo de uma calcinação prévia da alumina a $900^\circ C$ por uma hora, anteriormente à percolação da solução de urânio. Este tratamento prévio da alumina tem como consequência, uma pequena diminuição da capacidade de retenção para as terras raras, mas, por outro lado, a eluição das terras raras e tório com HCl 1,0 M a quente, pode ser realizada mais facilmente na própria coluna.

O uso do ítrio é bastante vantajoso, agindo como matriz na formação dos centros luminescentes, sendo escolhido para este propósito, também, por não apresentar fluorescência.

A fluorescência apresentada pelos lantanídeos em matrizes sólidas de Y_2O_3 e YVO_4 permite a detecção de 9 elementos das terras raras, alguns dos quais em níveis tão baixos como 0,01 μg TR/100 mg de ítrio. Somente seis elementos das terras raras fluorescem em ambas as matrizes (Dy, Eu, Sm, Ho, Er e Tm) sendo que, para estas, a sensibilidade apresentada em matriz de YVO_4 é sensivelmente maior para a maioria delas (Tabela III).

Deve ser salientado o fato de que, em matriz de Y_2O_3 , cada elemento

das terras raras exhibe picos de excitação diferentes, o que não acontece em matriz de YVO_4 , onde a excitação é idêntica para todas as terras raras que fluorescem nesta matriz, consistindo o mesmo de uma larga banda com máximos próximos a 320 nm. Isto significa que as terras raras que fluorescem em matriz de YVO_4 apresentam absorção de radiação excitante característica da matriz, independente da terra rara que entra na formação do centro luminescente. Por outro lado, em matriz de Y_2O_3 , o espectro de excitação fluorescente de cada terra rara é característico de cada centro luminescente formado particularmente com cada terra rara, sendo, portanto, a excitação fluorescente das terras raras mais seletiva nesta matriz.

Com relação ao espectro de fluorescência, tanto em matriz de Y_2O_3 como de YVO_4 , as terras raras apresentam picos de fluorescência característicos das mesmas (tabela III).

Em trabalhos anteriores /102,114/ não foi observada a fluorescência do Pr à temperatura ambiente em matriz de Y_2O_3 , sendo apenas esta observada a baixas temperaturas. No presente trabalho foi observada a fluorescência deste lantanídeo em Y_2O_3 e à temperatura ambiente, onde 10 ug deste elemento podem ser detectados.

O elemento cério, apesar de apresentar intensa fluorescência em soluções diluídas de ácidos inorgânicos, mesmo na presença de grandes quantidades de tório, não fluoresce em nenhuma das citadas matrizes sólidas.

O elemento tório, que também não fluoresce nestas matrizes, não se constitui como interferente na determinação das terras raras, mesmo presente em quantidades 50 vezes maiores que o conteúdo total destas. Nenhuma dificuldade foi encontrada no fato de o tório se apresentar juntamente com as ter -

ras raras, quando da determinação fluorimétrica das mesmas em DUA, pelo método proposto; este fato é de grande importância, considerando-se que o DUA utilizado é proveniente da industrialização da monazita.

Finalmente, o procedimento aqui recomendado abre a oportunidade de determinação de quantidades extremamente baixas de terras raras em compostos de urânio altamente puro, tarefa esta, bastante difícil quando da utilização de outras técnicas mais comuns.

O método de determinação fluorimétrica das terras raras em matrizes de Y_2O_3 ou YVO_4 , fornece, também a possibilidade da determinação das terras raras, fluorescentes nestas matrizes, em concentrados de ítrio e de outras terras raras.

CAPÍTULO XIBIBLIOGRAFIA

- 01.- W.K.ANDERSON
"The Rare Earths", ed. F.H. Spedding e A.H.Daane, Ca. XXII ,
New York, 1961.
- 02.- L.I.ANIKINA, V.V. BAGREEV, T.S. DOBROLYBSKAIA E COLAB.,
J. Anal. Chem. of the USSR, 24 , 810 (1969).
- 03.- D.I. RYABCHIKOV E V.A. RYABUKHIN
"The Anal. Chem. Of the Rare Earths and Ytrium" "Nauka, Moscou,
(1966).
- 04.- A. ABRÃO,
"Radiation and Isotope Technology in Latin American Development",
Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meeting, San Juan, Puerto Rico -
(1969) - PRNC - 135, p. 440, Publicação IEA nº. 217 (1970).
- 05.- C.E. WHITE e R. J. ARGAUER
"Fluorescence Analysis - A Practical Approach", Marcel Dekker ,
Inc., New York, (1970).

- 06.- D.M. HERCULES,
"Fluorescence and Phosphorescence Analysis", Int.Publishers (1966)
- 07.- M.A. KONSTANTINOVA - SHELZINGER,
"Fluorimetric Analysis", S.Monson, Israel (1965).
- 08.- E.J. BOWEN,
"Luminescence in Chemistry", D. Van Nostrand, London, (1968).
- 09.- B. ZMBORA, Talanta, 18, 1117 (1971).
- 10.- A. BETUCELES e M. CRAIU,
Rev. Roum. Chim., 16, 1287 (1971).
- 11.- B.D. JOSHI e B.M. PATEL (BARC - 441).
- 12.- R.S. VOGEL, J.F. DUBOWSKI, J.R. NESMS e A.L. SCHILLER, M.CW - 1498
(1966).
- 13.- A.R. LORDELLO
"Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de
São Paulo (1972)."
- 14.- N. NAKAJIMA,
Jap. Analyst, 19, 1183 (1970).
- 15.- M.P. VOLYNETS, N.S. VAGINA, T.V. FOMINA e L.K. FAKINA,
Zh. Anal. Khim., 24, 1477 (1969)
- 16.- A. MOAURO e I. DISTEFANO
(RI/CHI - (70) 13).
- 17.- A.P. D'SILVA e V.A. FASSEL,
"Anal. Chem., 43, 1403 (1971).
- 18.- R. AVNI e A. BOUKOBZA,
"Spechtrochim. Acta", 24, 515 (1969).

- 19.- I. SCHOENFELD,
Israel, A.E.C., n.º. IA - 925 (1964).
- 20.- C.E. PEPPER,
"XIII Colloquium Spectroscopicum Internationalis", Ottawa, Canada
(1967) e NLCO - 999 (1967).
- 21.- R.S. VOGEL, T.F. BUBOWSKI, J.R. NOLMS e A.L. SELLER,
MCW - 1498 e TID - 4500.
- 22.- N.S. WING,
ISO - SA = 13 (1966).
- 23.- National Lead Company of Ohio, TID - 7022.
- 24.- M. ROCA,
ES - 0405 / I - 2.
- 25.- J.M. FLETCHER,
"Extraction and Refining of Rarer Metals" - Trabalho n.º. 2, London
(1957).
- 26.- P.A. SERIN e R. FRANKLIN, V.K. At. Energy Authority, Ind. Group.,
SCS - R - 77, (1959).
- 27.- H.G. SHORT e W.L. DUTTON,
"Anal. Chem.", 20, 1073 (1948).
- 28.- R.C. HIRT e N.H. NACHTRIEB,
Anal. Chem., 20, 1077 (1948).
- 29.- A.L. THOMPSON, MC - 77.
- 30.- T. NAKAZIMA, M. TAKAHASHI e H. KAWAGUCHI, N.S.,
Abstract, 13, 16848 (1959).

- 31.- J.I.HOFFMAN e K.D. FLESHER,
NBS - A - 126 (1942).
- 32.- C.J. RODDEN,
TID - 10161.
- 33.- National Bureau of Standards, A-1045 - Seção 2E.
- 34.- H.J.HETTEL, e V.A. FASSEL,
V.S. At. Com. Report Nº. ISC - 851, déc. 1956; Anal. Chem., 22,
1311 (1955).
- 35.- M.V.SUSIC,
Bull. Inst. Nucl. Sci., "Boriskidrich", 7, 35 (1957).
- 36.- C.V. BANKS, J.A. THOMPSON e J.W. O'LAUGHLIN,
Anal. Chem., 30, 1792 (1958).
- 37.- J.DANON.
J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 237 (1956), Anais Acad. Bras. Ciênc.,
28, 47 (1956),
- 38.- K.A. KRAUS e F. NELSON,
Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Anal. Chem., Publ.
nº. 195, June, (1956)
- 39.- J. DANON,
J. Inorg, Nucl. Chem., 7, 422 (1958).
- 40.- Y. MARCUS e F. NELSON,
J. Phys. Chem., 63, 77 (1959).
- 41.- G. BRUNISHOLZ e J. P. QUINCHE,
Chimie, Suisse, 13, 331 (1959).
- 42.- G. BRUNISHOLZ e J. P. QUINCHE,
Chimie, Suisse, 14, 343 (1960).

- 43.- R. MORET e G. BRUNISHOLZ,
Chimie, Suisse, 15, 313 (1961).
- 44.- F.T. BIRKS, G.J. WELDRICK e A. M. THOMES,
Analyst, 89, 36 (1964).
- 45.- A. KUMAR DAS, J. CHANDRA PAL e S. BANERJEE,
Anal. Chim. Acta, 47 162 (1969).
- 46.- W. E. KAMINSKI, N.S. Abstract,
25, 4137 (1971).
- 47.- I.G. DRAGANIK, Z. D. DRAGANIK e Z. I. DIZDAR,
N.S. Abstract, 9, 884, (1955).
- 48.- J.K. BRODY, J.P. FARIS e R.F. BUCHANAN,
Anal. Chem., 30, 1909 (1958).
- 49.- C. FIELDMAN e J.Y. EHELEMBURG,
Anal. Chem., 30, 418 (1958).
- 50.- G. KALLISTRATOS, A. PFAU e B. OSSOWSKI,
Anal. Chim. Acta, 22, 195 (1960).
- 51.- M. LEDERER,
Nature, 176 462 (1955).
- 52.- M. LEDERER,
Anal. Chim. Acta, 15, 46 (1956).
- 53.- M. LEDERER,
Anal. Chim. Acta, 15, 122 (1956).
- 54.- Chemical Services Department, IGO - AM / S - 126.
- 55.- R.A. Ewing e A.E. BEARSE, BMI - 270

- 56.- C. FELDMAN, e J.Y. ELLEMBURG,
Anal. Chem., 30, 418 (1958).
- 57.- B.O. JOSHI e B.M. PATEL,
BARC - 517 (1970).
- 58.- J.S. FRITZ e D.C. KENNEDY,
Talanta, 17, 837 (1970).
- 59.- T. SHIMIZU e R. ISHIKURA,
J. Chromatogr., 56, 95 (1971).
- 60.- M.P. VOLYNETS, N.S. VAGINA, T.V. FOMINA e L.K. FAKINA,
Nucl. Sci. Abstr., 24, 2112 (1970).
- 61.- F. TROMBE, J. LORIER, F. GALME-MAHAN e C.H.
La Blanchetais; Traité de Chimie Minérale, P. Pascal, Fasc. II,
p. 144, Masson Ed., Paris, (1960).
- 62.- V.I. GREENSHCHIKOVA e R.V. BRYZGALOVA,
Radiokhimiya, 2, 152 (1960).
- 63.- W.A. ARMSTRONG, D.W. GRANT e W.G. HUMPHREYS,
Anal. Chem., 35, 1300 (1963).
- 64.- G.F. KIRKBRIGHT, T.S. WEST e C. WOODWARD,
Anal. Chim. Acta, 36, 298 (1966).
- 65.- P. CUKOR e R.P. WEBERLING,
Anal. Chim. Acta, 41, 404 (1968).
- 66.- R. I. CAZOTTI e A. ABRÃO,
"Direct Spectrofluorimetric Determination of Cerium and Other Rare
Earths in Thorium Solution", Tenth Rare Earth Research Conference,
Carefree, Arizona, USA, May, 1973 - CONF-730402-P2, vol. II, p.1124a.
Publicação IEA nº. 294 (1973).

- 67.- V.A. FASSEL e R.H. HEIDEL,
Anal. Chem., 26, 1134 (1954).
- 68.- N.S. POLJUKTOV, A.L. KIRILLOV, M.A. TESHCHENKO e YU. Y. ZELYUKOVA,
Zr. Anal. Khim. 22, 707 (1967).
- 69.- A.N. ZAIDEL, Y.L. LARIONOV e A.N. FILIPOV,
Zh. Obshch. Khim. 8, 943 (1938).
- 70.- F.B. HUKÉ, R.H. HEIDEL e V.A. FASSEL,
JOSA, 43, 400 (1953).
- 71.- V. A. FASSEL, R.H. HEIDEL e F. HUKÉ,
Anal. Chem., 24, 606 (1952).
- 72.- G. ALBERTI e M.A. MASSUCCI,
Anal. Chim. Acta, 35, 303 (1966).
- 73.- G. ALBERTI e M.A. MASSUCCI,
Anal. Chem., 38, 214 (1966).
- 74.- G. ALBERTI e M.A. MASSUCCI,
Gazz. Chim. Ital., 95, 997 (1965).
- 75.- G. ALBERTI, M.A. MASSUCCI e A. SAINI,
Atti, Accad. Nazl., Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat., Natl.,
34, 173 (1963).
- 76.- G. ALBERTI e M.A. MASSUCCI,
Gazz. Chim. Ital., 95, 1006 (1965).
- 77.- G. ALBERTI e M.A. MASSUCCI,
Gazz. Chim. Ital., 95, 1021 (1965).
- 78.- T. TAKETATSU, M.A. CAREY e C. BANKS,
Talanta, 13, 1081 (1966).

- 79.- R.M. DAGNALL, R. SMITH e T.S. WEST,
The Analyst, 92, 358 (1967).
- 80.- E.C. STANLEY, B.I. KINNEBERGAND e L.P. VARGA,
Anal. Chem., 38, 1362 (1966).
- 81.- W.J. MCCARTHY e J.D. WINEFORDNER,
Anal. Chem., 38, 848 (1966).
- 82.- R. BELCHER, R. PERRY e W.I. STEPHEN,
The Analyst, 94, 26 (1969).
- 83.- R. P. FISHER, e J.D. WINEFORDNER,
Anal. Chem., 43, 454 (1971).
- 84.- T. SHIGEMATSU, M. MATSUI e R. WAKE,
Anal. Chim. Acta, 46, 101 (1969).
- 85.- R.E. BALLARD e J.W. EDWARDS,
Proc. S.A.C. Conference, Nottingham, 1965, Heffer, Cambridge, *
p. 328.
- 86.- A. ZAIDEL, N. KREMENERSKIE e Y. LARIONOV,
Bull. Acad. Sci. URSS. Classe Sci. math, nat. Sér. Phys., 2, 207
(1937).
- 87.- Y. ZARIONOV, VESTNIK Leningrad,
Univ., 7, 18 (1947).
- 88.- N.S. POLUEKTOV, R.S. LAUER e O.F. GAIDARZHI,
J. Anal. Chem., URSS, 26, 794 (1971).
- 89.- B. BUDESINSKY e T.S. WEST, ANAL,
Chim. Acta, 42, 455 (1968).

- 90.- C.G. PEATTIE e L.B. ROGERS,
Spectrochim. Acta, 9, 307 (1957).
- 91.- A.V. KARYAKIN, L.I. ANIKINA e L.A. FILATKINA,
J. Anal. Chem., USSR, 21, 1063 (1966).
- 92.- P.P. FEOFILOV,
Izv. AN SSSR Ser. Fiz., 26, 435 (1962).
- 93.- P. PRINGSHEIM,
"Fluorescence and Phosphorescence", Wiley (int.), New York, 1949.
- 94.- F.A. KROGER,
"Some Aspects of The Luminescence of Solids", New York, (1948).
- 95.- L.I. ANIKINA, A.V. KARYAKIN e LE VIET BINH,
J. Anal. Chem., BSSR, 26, 438 (1971).
- 96.- F.C. PALILLA, A.K. LEVINE E M. RINKEVIKS,
J. Electrochem. Soc., 112, 776 (1965).
- 97.- G. BLASE,
J. Chem. Phys., 45, 2356 (1966).
- 98.- L.I. ANIKINA, V.V. BAGREEV, T.S. DOBROLYUBSKAYA, YU. A. ZOLOTOV e
colab.,
J. Anal. Chem. USSR, 24, 810 (1969).
- 99.- N.S. POLUEKTOV, R.A. VITKUN e S.A. GAVA,
J. Anal. Chem. USSR, 24, 540 (1969).
- 100.- N.S. POLUEKTOV E S.A. GAVA,
J. Anal. Chem. USSR, 25, 1489 (1970).
- 101.- L.I. ANIKINA, A.V. KARYAKIN e LE VIET BINH,
J. Anal. Chem. USSR, 25, 1486 (1970).

- 102.- L. OZAWA e T. TORIYU,
Anal. Chem., 40, 187 (1968).
- 103.- N.S. POLUEKTOV, N.I. SMIRDOVA E N.P. EFRYUSHINA,
J. Anal. Chem. USSR, 25, 616 (1970).
- 104.- N.S. POLUEKTOV, N.I. SMIRDOVA E N.P. EFRYUSHINA,
J. Anal. Chem. USSR, 25, 1632 (1970).
- 105.- P. HERLICH, H. KARRAS, G. KOTITZ E R. LEMAN,
"The Spectroscopic Properties of Activated Laser Crystals", Nauka
Moscou, (1966).
- 106.- L.YA. MARKOUSKII, F.M. PIDERMAN E L.N. PEROSHINA,
"Luminophors", Khimya, Moscou, p. 146 (1966).
- 107.- A. LEVINE E F. PALILLA,
Appl. Phys. Let., 5, 118 (1964).
- 108.- G. BURDICK, R. MILLER E B. BARTIELS,
Eletrochem. Techn., 4, 12 (1966).
- 109.- A. LEVINE E F. PALILLA,
Eletrochem. Techn., 4, 16 (1966).
- 110.- A. BRIL, E W.L. WANMAKER,
J. Electrochem. Soc., 111, 1363 (1964).
- 111.- T.S. DOBROLYUBSKAYA,
"Luminescence Methods for Determining Uranium" Nauka, Moscou (1968).
- 112.- R.C. LINARES, J.B. SCHROEDER E L.A. HURIBUT,
Spectrochim. Acta, 21, 1915 (1965).
- 113.- G.H. DIEKE E H.M. CROSSWHITE,
Appl. Opt., 2, 675 (1963).

- 114.- R.C. ROPP,
J. Electrochem. Soc., 111, 311 (1964).
- 115.- N.C. CHANG e J.B. GRUBER,
J. Chem. Phys., 41, 3227 (1964).
- 116.- K.A. WIKERSHEIM e R.A. LEFEVER,
J. Electrochem. Soc., 111, 47 (1964).
- 117.- A. V. KARYAKIN. E.I. ANIKINA, e L.A. FILATKINA,
Zr. Anal. Khim., 21, 1196 (1966).
- 118.- L.I. ANIKINA, e A. V. KARYAKIN. USPEKHI KHIMII,
33, 1337 (1964).
- 119.- SH. G. MELAMED, A.V. ANTONOV e L.V. KULOWSKII,
Zav. Lab., 33, 712 (1967).
- 120.- N.S. POLUEKTOV E S.A. GAVA,
Zh. PRIKL. Spectroskop., 5, 280 (1968).
- 121.- N.C. CHANG,
J. Appl. Phys., 1963, p.3500
- 122.- T.R. SARANATHAN. V.A. FASSEL e E.L. DE KALB,
Anal. Chem., 42, 325 (1970).
- 123.- E.L. DE KABB, A.P. D'SILVA e V.A. FASSEL,
Anal. Chem., 42, 1246 (1970).
- 124.- A.P.D'SILVA, E.L. DE KALB e V.A. FASSEL,
Anal. Chem., 42, 1846 (1970).
- 125.- V.A. FASSEL. E.L. DE KARB e A.P. D'SILVA,
"Trace Level Rare Earths Determination by X-ray Excited Optical
Fluorescence (XEOF) Spectroscopy", Tenth Rare Earth Research Con-
ference, Carefree, Arizona, USA, maio - 1973.