

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

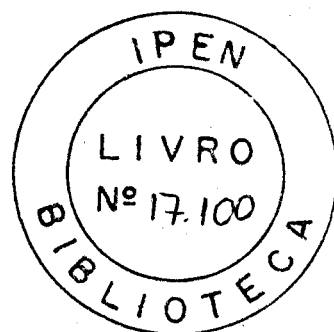
DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE
DISPRÓCIO, DOPANTE DE SULFATO DE CÁLCIO
UTILIZADO COMO MATERIAL DOSIMÉTRICO

TÂNIA GRIGOLETTO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de "Mestre - Área Reatores Nucleares
de Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear".

Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello

SÃO PAULO
1982



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

À
minha MÃE,
com
carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO, pela orientação recebida durante o desenvolvimento desta dissertação e pela leitura e correção cuidadosa deste manuscrito,

Ao pessoal do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em especial,

ao ENG. HERNANI A.L. DE AMORIM, superintendente;

ao DR. CLÁUDIO RODRIGUES, gerente da Área de Processos Especiais;

à LETÍCIA LUCENTE CAMPOS, do Centro de Proteção Radiológica, pelas informações sobre o sulfato de cálcio dopado com disprósio e sua aplicação em dosimetria;

à DRa. LAURA TOGNOLI ATALLA, do Centro de Engenharia Química, e à IVONE M. SATO, da Área de Processos Especiais, pelas determinações de disprósio, dopante de sulfato de cálcio, efetuadas por Análise por Ativação e por Fluorescência de Raios-X, respectivamente;

ao NELSON B. DE LIMA e ao EGUIBERTO GALEGO, ambos da Área de Processos Especiais, pelas análises por Difração de Raios-X (com Câmara de Guiniê) de diversas substâncias,

Ao ROLANDO M. RAVASINI, da Perkin-Elmer, pelo interesse e dedicação demonstrados na execução da análise de

disprósio, dopante de sulfato de cálcio, por Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma (ICP Emission Spectroscopy),

À SUSY FREY SABATO, pela amizade e proveitosas discussões durante a elaboração desta dissertação,

Ao TARCÍSIO CECHINEL, pelo incentivo nos últimos meses,

Aos meus familiares, pelo estímulo sempre presentes aos meus estudos e pelo apoio demonstrado durante a execução deste trabalho e no dia a dia de minha vida,

Os meus sinceros

agradecimentos.

RESUMO

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE DISPRÓSIO, DOPANTE DE SULFATO DE CÁLCIO UTILIZADO COMO MATERIAL DOSÍMETRICO

TÂNIA GRIGOLETTO

Apresenta-se um método analítico para a determinação espectrográfica de disprósio em cristais dopados de sulfato de cálcio. Discute-se as consequências da mudança de alguns parâmetros das condições de excitação, como corrente elétrica do arco, tipo de eletrodo e combustão total ou parcial da amostra. Investiga-se a existência do efeito matriz pela comparação das curvas analíticas obtidas pelo uso de padrões preparados de três modos diferentes. Apresentam-se as variações da intensidade das linhas espectrais (resposta fotográfica) ocasionadas pelo registro do espectro em placas fotográficas (SA-1) distintas.

Estuda-se o papel do padrão interno na melhoria da reprodutibilidade das análises e como compensador das variações da corrente do arco e da massa da carga do eletrodo. A grande semelhança de comportamentos de volatilização e excitação de várias terras raras é utilizada para a obtenção de elevado grau de padronização interna. Empregando-se lantânio com esta finalidade, encontrou-se um coeficiente de variação de $\pm 2,4\%$.

Avalia-se a exatidão do método proposto analisando-se duas amostras de sulfato de cálcio, pelas técnicas de Fluorescência de Raios-X, Análise por Ativação e Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma.

ABSTRACT

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF DYSPROSIUM DOPANT IN CALCIUM SULPHATE USED AS DOSIMETRIC MATERIAL

TÂNIA GRIGOLETTO

A spectrographic method is described for the quantitative determination of dysprosium in doped crystals of calcium sulphate. The consequences of the changes in some parameters of the excitation conditions, such as arc current, electrode type and total or partial burning of sample, in the analytical results are discussed. Matrix effects are investigated by comparison among analytical curves obtained from three different methods of standard preparations. Variations in the intensity of the spectral lines are verified by recording the spectrum in distinct photographic plates (SA-1).

The role of internal standard in analytical reproducibility and in counterbalance of the variations in the arc current and in the weight of sample are studied. The great similarity in excitation behavior of many of the rare earths is used to provide a high degree of internal standardization. Precision studies show a standard deviation of about $\pm 2,4$ percent by use of lanthanum as an internal standard. Accuracy is estimate by comparative analysis of two calcium sulphate samples by X-Rays Fluorescence, Neutron Activation and Inductive Coupled Plasma (ICP) Emission Spectroscopy.

ÍNDICE

	página
<u>CAPÍTULO I</u> : INTRODUÇÃO.....	1
I.1 - Aspectos gerais de dosímetros termoluminescentes..	1
I.2 - A termoluminescência do sulfato de cálcio nominalmente puro.....	4
I.3 - Influência de impurezas e da concentração do dopante nas propriedades TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	5
I.4 - Análise química do sulfato de cálcio utilizado em estudos de dosimetria.....	7
I.5 - Objetivos.....	8
 <u>CAPÍTULO II</u> : CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	 9
II.1 - Análise quantitativa por espectrografia de emissão	9
II.2 - Padrão interno	11
II.3 - O arco de corrente contínua e suas propriedades...	12
II.4 - Emulsão fotográfica.....	18
II.5 - Efeito Matriz.....	19
II.6 - Combustão total.....	21
 <u>CAPÍTULO III</u> : PARTE EXPERIMENTAL.....	 24
III.1 - Equipamentos e outros materiais.....	25
III.2 - Preparação dos padrões.....	27
III.2.1- Reagentes e compostos utilizados.....	27
III.2.2- Procedimento para evaporação das soluções	27

III.2.3-	Preparação de sulfato de cálcio anidro...	27
III.2.4-	Preparação de sulfato de disprósio anidro	28
III.2.5-	Padrões espectrográficos.....	28
	(a): Padrões $Dy_2O_3/CaSO_4$	29
	(b): Padrões $Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	29
	(c): Padrões $CaSO_4:Dy$	29
III.2.6-	Caracterização de alguns materiais por di- fração de Raios-X.....	30
III.2.7-	Mistura dos padrões com grafita.....	31
	(a): Grafita pura.....	31
	(b): Grafita com padrão interno.....	31
III.3 -	Calibração da emulsão fotográfica.....	32
III.4 -	Seleção das linhas analíticas.....	33
III.5 -	Curvas de volatilização.....	34
III.6 -	Avaliação de fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica.....	36
III.7 -	Avaliação da precisão.....	40
III.8 -	Padrão interno e o equilíbrio de variação das con- dições experimentais.....	40
III.9 -	Descrição geral do método.....	42
III.10-	Exatidão do método.....	44
<u>CAPÍTULO IV : RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>		45
IV.1 -	Curvas de volatilização.....	45
IV.2 -	Avaliação de fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica.....	51
IV.3 -	Avaliação da precisão.....	64
IV.4 -	Padrão interno e o equilíbrio de variação das con- dições experimentais.....	67
IV.5 -	Exatidão do método.....	69

IV.6 - Considerações finais.....	70
APÊNDICE.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1- ASPECTOS GERAIS DE DOSÍMETROS TERMOLUMINESCENTES

Nos últimos anos, o sulfato de cálcio dopado com disprósio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$), devido à sua termoluminescência (TL) pós irradiação, vem sendo estudado e empregado como dosímetro na monitora de ambientes e pessoal (3,13,19,22,34).

Antes desse, os cristais que apresentaram maior interesse como dosímetros termoluminescentes, foram:

$\text{LiF}:(\text{Mg},\text{Ti})$ (4,19,22,34); $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (3,4,22); fluorita natural (CaF_2) (4,13); $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (4,22); $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (3,4,22); $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ (3,4,13,19,22,37,38); $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$ (4,13,37) e, simultaneamente, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ (3,4,13,22,24,28,37,38).

Esses cristais iônicos, como o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, possuem defeitos na rede, que agem como armadilhas de elétrons ou buracos. A presença dos elementos Mg, Ti, Mn, terras raras,

etc, é necessária para aumentar a eficiência TL dos materiais, sendo os causadores dos centros de emissão termoluminescentes. Quando os cristais são expostos à radiação, ocorrem várias interações eletrônicas, havendo acúmulo de energia nesses centros de emissão. A liberação da energia absorvida ocorrerá sob a forma de luminescência, após os cristais serem estimulados termicamente (13,22).

Os requisitos de Schulman⁽³⁰⁾ para que um cristal possa ser utilizado como dosímetro termoluminescente são: (1) sensibilidade (alta eficiência TL); (2) armazenamento da informação por um longo período de tempo (não deve apresentar "fading" (*), isto é, extinção da termoluminescência com o tempo); (3) curva de emissão TL simples, para facilidade de operação e interpretação da leitura; (4) espectro termoluminescente em comprimento de onda pequeno (300 a 500 nm) onde a resposta do detector é mais eficiente e é afastado da quele da emissão incandescente provinda da fonte de aquecimento; (5) concentração e distribuição adequadas das armadilhas de elétrons ou buracos e, ainda, estabilidade desses à própria radiação (essa não deve criar nem destruir os centros ativos).

Uma das substâncias empregadas mais recentemente como dosímetro termoluminescente, com alta sensibilidade à radiação, é o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ ⁽³⁷⁾. Esse satisfaz os requisitos de Schulman, exceto por apresentar um alto "fading" (à tempera

(*): "Fading" é o termo usado para o fenômeno da liberação espontânea de energia (absorvida previamente), que é dependente, entre outros fatores, da temperatura, umidade e luz ambiente em que o material for mantido (13).

tura ambiente, perde 40% da energia absorvida, em um dia⁽⁴⁾), e, portanto, seu uso está restrito a uma medida de laboratório (de curta duração) ou a baixas temperaturas.

Em vista disso, cristais de sulfato de cálcio dopados com diferentes elementos, têm sido estudados visando-se a obtenção de um material termoluminescente que apresente alta sensibilidade à radiação, como o dopado com manganês, mas possuindo um baixo "fading". O primeiro elemento que proporcionou ao sulfato de cálcio essas propriedades foi o samário. Todavia, o comprimento de onda da emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$ está na região de 600 nm, havendo, portanto, interferência da emissão infravermelha da fonte de aquecimento.

Dois elementos lantanídicos, o disprósio e o túlio, introduzidos como dopante do sulfato de cálcio, conferem-lhe ótimas propriedades para o seu emprego como material termoluminescente. O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e/ou Tm satisfazem todos os requisitos de Schulman. Apresentam curvas de emissão TL simples e semelhantes, com pico de emissão à mesma temperatura. O "fading" é de 1 a 2% ao mês, à temperatura ambiente, quando mantidos no escuro (sob a ação da luz, a velocidade de "fading" desses cristais aumenta)⁽³⁷⁾. Eles não são sujeitos à alterações com a umidade relativa do ar⁽⁴⁾. São próprios para detectar pequenas doses de radiação. A sensibilidade do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ para raios gama é de trinta a quarenta vezes a do $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$, o qual é um dos dosímetros mais populares, inclusive vendido comercialmente^(3,34). O sulfato de cálcio dopado com disprósio e/ou túlio pode ser preparado em qualquer laboratório, sendo, portanto, de custo pequeno.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em particular, estuda-se, atualmente, o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

I.2- A TERMOLUMINESCÊNCIA DO SULFATO DE CÁLCIO NOMINALMENTE

PURO

A introdução de elementos impurezas nos cristais pode influenciar a emissão termoluminescente de três modos diferentes. Quando a substância não apresenta, inicialmente, termoluminescência e, com a adição de um elemento aos cristais, passa a ser um material TL, o elemento é chamado "ativador". Caso a substância já apresente termoluminescência, se o elemento impureza aumentar o fenômeno é chamado "sensibilizador", se suprimir é chamado "inibidor" (13,22).

O papel do disprósio como dopante do sulfato de cálcio é o de ativador. Como já foi dito, ele causa um aumento de armadilhas de elétrons na estrutura cristalina, sendo o centro de emissão TL (22).

O sulfato de cálcio nominalmente puro já apresenta um espectro de emissão TL, devido às impurezas residuais presentes no cristal (13,17,22,24). Medlin (17) constatou esse fato estudando a inclusão de impurezas que, em geral, são encontradas no sulfato de cálcio e, também, daquelas que, aparentemente, servem como ativador. Por considerar que as terras raras dificilmente estão presentes nesse tipo de material, não as levou em consideração. Verificou que os cátions Mn^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} produzem picos característicos nas curvas de emissão TL. Todavia, como o Pb^{2+} e o Cd^{2+} só produzem efeito apreciável quando estão em concentrações altas e o Sb^{3+} raramente ocorre como impureza no sulfato de cálcio, concluiu que só o Mn^{2+} e o Zn^{2+} eram os causadores da curva de emissão TL do sulfato de cálcio nominalmente puro.

Nambi⁽²⁴⁾ analisou os espectros da emissão TL de quatro amostras não dopadas de sulfato de cálcio de diferentes procedências e constatou que esses espectros não eram semelhantes. Daí a importância das impurezas nos cristais. Porém, ao contrário do que disse Medlin, encontrou pequenas quantidades de terras raras como impurezas. Pela comparação dos espectros de emissão TL de amostras não dopadas com os de amostras dopadas com diferentes elementos lantanídicos, atribuiu o papel de ativador, nos cristais não dopados, às impurezas terras raras presentes (Dy, Tm, Sm e outras).

A resposta termoluminescente obtida para o sulfato de cálcio sem dopante, entretanto, é cerca de cem vezes menor que a obtida para o dopado com disprósio ou túlio, após serem submetidos à mesma dose de radiação⁽¹³⁾.

I.3- INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E DA CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE NAS PROPRIEDADES TL DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

Para se preparar um dosímetro TL de alta qualidade, um dos requisitos é o de se empregar substâncias com alto grau de pureza, ao menos quanto a alguns elementos considerados críticos, devido à interferências desses nas curvas de emissão TL do material. Schmidt⁽²⁹⁾ examinou a influência da adição de vários íons estranhos nas propriedades termoluminescentes do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Constatou que vários elementos (Na, K, Li, Cu, Co, Cr, Fe, Pb, Mn e Ag), quando presentes acima de uma determinada concentração, tinham grande influência no espectro de emissão TL.

Prokic⁽²⁸⁾, baseando-se no fato de alguns autores

encontrarem variações na curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (como pico intenso de baixa temperatura ou alta velocidade de "fading"), estudou o papel das impurezas considerando-as como um dos fatores causadores dessas variações. Analisou seis amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtidas nas mesmas condições experimentais, porém com as substâncias reagentes de procedências diferentes. Constatou o efeito de alguns elementos presentes nos materiais de partida, considerando o Na, o K e o Li como sendo os de influência mais crítica.

Conclui-se, pois, que a natureza do dopante e a presença de elementos impurezas são considerações importantes para a obtenção de um dosímetro de alta sensibilidade. Há, todavia outro requisito, também importante a ser verificado. É a concentração do dopante. No papel do ativador há um fenômeno denominado "inibição por concentração". Para um elemento dopante ser o centro de emissão efetivo, não deve existir outro átomo ativador do mesmo tipo presente em um espaço mínimo ao seu redor, na rede cristalina. Por isso, a termoluminescência cresce, inicialmente, com o aumento da concentração do ativador até atingir um máximo na chamada "concentração ótima" do dopante (correspondente ao parâmetro mínimo da rede cristalina) e, então, começa a decrescer^(13,21).

O valor dessa concentração ótima, para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ apresentar maior sensibilidade e menor "fading", foi citado por vários autores^(3,13,29,37,38) como sendo 0,10% molar (0,12% em massa); Nambi^(23,24) diz ser 0,10% em massa e há, ainda outros autores^(2,28) que admitem ser 0,20% molar (0,24% em massa)

Há, portanto, dois tipos de análises químicas a

serem feitas em cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$: uma para a verificação da concentração de disprósio nos cristais dopados, a outra para a determinação das impurezas que podem interferir na curva de emissão TL do dosímetro.

I.4- ANÁLISE QUÍMICA DO SULFATO DE CÁLCIO UTILIZADO EM ESTU- DOS DE DOSIMETRIA

Medlin⁽¹⁷⁾ determinou a concentração de impurezas em amostras de CaSO_4 anidro natural por meio de métodos colorimétricos desenvolvidos para cada elemento, separadamente. Esse tipo de análise individual requer um tempo de trabalho prolongado, além de exigir cuidados especiais para evitar a formação de complexos com outros íons que não o de interesse. No caso em questão, a solubilidade do sulfato de cálcio em soluções aquosas é baixa e, por isso, a sensibilidade das análises por espectrofotometria é ruim. Medlin utiliza a Espectrografia de Emissão para determinações semi-quantitativas de Mn.

Nambi⁽²⁴⁾ determinou a concentração do dopante no cristal dopado e das impurezas nos cristais não dopados por três técnicas diferentes, dependendo do elemento a ser analisado e da sensibilidade de detecção da técnica considerada. Para os elementos Mn, Zn, Pb, Cd, Sb, Eu, Er, Tm e Yb empregou a Absorção Atômica; para Dy, La, Sm, Pr e Nd utilizou a Análise por Ativação; o elemento Ce é determinado por Fluorescência de Raios-X.

Prokic⁽²⁸⁾ não entra em detalhes quanto às técnicas analíticas utilizadas para a determinação das impurezas

nos cristais dopados de diferentes origens. Cita, apenas, se rem elas químicas e espectrográficas.

As análises por Absorção Atômica, Fluorescência de Raios-X e Espectrografia de Emissão requerem uma padronização cuidadosa a fim de se obter resultados precisos e exatos. A vantagem da Espectrografia de Emissão é que, uma vez estabelecido o procedimento analítico, é de execução fácil e rápida, além de ser uma técnica multielementar.

A Análise por Ativação não é uma técnica muito popular. É necessário o bombardeamento da amostra com neutrons em um reator ou geradores pequenos vendidos comercialmente. A grande vantagem desse tipo de análise é a ótima sensibilidade. Desde que um elemento tenha secção de choque de absorção de neutrons térmicos alta e sua meia vida, ou sua energia da radiação emitida difira muito da dos isótopos radioativos de outros elementos presentes na amostra, o seu teor é determinado, facilmente, pela medida da atividade da amostra irradiada (33).

I.5- OBJETIVO

Visa-se, neste trabalho, o estabelecimento de um método espectrográfico para a determinação de disprósio, do pante de sulfato de cálcio.

Paralelamente, deseja-se realizar estudos de vários fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica: efeito matriz, registro fotogrâfico, parâmetros experimentais (corrente elétrica, tipo de eletrodo e combustão total ou parcial da amostra) e uso de padrão interno.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

II.1- ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO

O método espectrográfico, baseia-se na interpretação do espectro da radiação emitida por um material ao ser excitado convenientemente. A excitação é feita, em geral, por intermédio de um arco de corrente contínua ou alternada, ou ainda, por uma centelha condensada de alta tensão. O registro do espectro é fotográfico. O espectrograma pode ser avaliado com fins qualitativo, semi-quantitativo ou quantitativo. No caso de uma análise quantitativa, a determinação da concentração de um elemento é feita a partir do grau de enegrecimento de uma linha espectral, correspondente ao elemento em questão, ocorrido na emulsão fotográfica. A intensidade da radiação incidente na placa fotossensível, responsável pelo grau de enegrecimento da linha analítica, é diretamente proporcio

nal à concentração do elemento. Esta relação é representada pela equação empírica de Scheibe-Lomakin⁽³²⁾.

$$I = Ac^n \quad (1)$$

onde I é a intensidade correspondente à linha espectral e c é a concentração do elemento a ser determinado; A e n são constantes cujos valores são obtidos experimentalmente. Essa relação é válida para as linhas espectrais livres de auto-absorção. A equação permanece válida para várias ordens de grandeza de concentração, sem qualquer mudança nos valores das constantes, desde que as condições experimentais entre uma e outra determinação, permaneçam inalteradas.

Na prática, é mais conveniente o emprego de uma correlação linear, obtida pela forma logarítmica da equação anterior:

$$\log I = \log A + n \log c \quad (2)$$

Desta forma constrói-se a curva analítica, ou de trabalho, pela representação gráfica de log I versus log c. [©]

Os principais requisitos de uma análise quantitativa são: reprodutibilidade das queimas e detecção e medida apropriadas das intensidades das linhas espectrais. Ocorre, contudo, que os processos químicos e físicos, responsáveis pela evaporação, dissociação do material e excitação dos átomos e íons, não são totalmente passíveis de reprodução. Existem, também, as flutuações inerentes ao registro e processamento fotográfico. Todas essas variações afetam a precisão e a exatidão dos resultados analíticos. Em análises quantitativas

vas por Espectrografia de Emissão, um coeficiente de variação de até $\pm 20\%$ é, em geral, considerado aceitável⁽¹⁴⁾.

II.2- PADRÃO INTERNO

A precisão e a exatidão dos resultados analíticos podem ser aumentados pelo uso do chamado padrão interno. Escolhe-se para esse fim, um elemento com propriedades químicas e físicas semelhantes às do elemento a ser determinado.

Com o uso de um padrão interno correto, as variações inerentes às condições experimentais serão compensadas por intermédio da medida da razão das intensidades, elemento e padrão interno ($I/I_{p.i.}$), uma vez que ambas sofrerão, de modo aproximadamente igual, às essas variações.

Um dos requisitos para a aplicação desse princípio é que o elemento padrão interno esteja presente nos padrões e amostras sempre na mesma concentração. Assim, a equação básica de análise espectrográfica quantitativa pode ser expressa por:

$$\log I/I_{p.i.} = \log B + n \log c \quad (3)$$

onde B é constante, determinada experimentalmente.

Fassel⁽¹⁰⁾ consegue uma alta precisão na determinação de elementos lantanídicos pelo uso de outra terra rara como padrão interno; obteve um coeficiente de variação de $\pm 2,5\%$, considerado excelente em análises espectrográficas efetuadas com aplicação de um arco de corrente contínua.

A escolha cuidadosa do padrão interno é de importância decisiva para a obtenção de uma boa precisão e exatidão em uma análise quantitativa. O primeiro requisito a ser

observado é a ausência de interferência espectral entre o padrão interno e o elemento a ser determinado. Outros fatores críticos na escolha são: Alta pureza do composto usado como padrão interno, no caso de ser adicionado; semelhança entre as velocidades de volatilização do padrão interno e do elemento a ser analisado; ausência de auto-absorção nas linhas espectrais escolhidas; semelhança entre as potenciais de excitação relativos à essas linhas espectrais e entre os pesos atômicos e os potenciais de ionização dos elementos em questão; e, finalmente, os comprimentos de onda do par de linhas espectrais devem ser próximos um do outro.

A comprovação da semelhança de comportamentos entre o padrão interno e o elemento a ser analisado, apesar de toda teoria existente em torno da escolha de um padrão interno eficiente, só pode ser obtida experimentalmente. Ainda que várias das condições existentes para uma padronização interna satisfatória não sejam obedecidas, o elemento escolhido com essa finalidade pode comportar-se de maneira ideal durante a excitação.

Uma discussão mais detalhada sobre esses fatores é feita por Ahrens⁽¹⁾.

II.3- O ARCO DE CORRENTE CONTÍNUA E SUAS PROPRIEDADES

A análise de substâncias inorgânicas, na forma de pó, é feita, geralmente, empregando-se como fonte de excitação um arco de corrente contínua entre eletrodos de grafita.

Essa fonte elétrica é caracterizada por proporcionar alta sensibilidade analítica. Sua aplicação é geral, inclusive para materiais não condutores e, especificamente, pa

ra materiais refratários. Contudo, ao lado da alta sensibilidade, consegue-se, em geral, uma pobre reprodutibilidade de resultados. A principal causa disso é a tendência da descarga elétrica deslocar-se erráticamente e, ao mesmo tempo, fixar-se em pontos determinados do eletrodo.

O arco é criado quando dois eletrodos condutores, posicionados a uma certa distância, forem conectados a uma fonte de corrente contínua, de tal modo que haja uma descarga elétrica entre eles. A resistência oferecida pelo espaçamento dos eletrodos propicia uma região de temperatura extremamente alta. As moléculas gasosas e os átomos na região da descarga sofrem ionização térmica e formam o "plasma" do arco. É nessa região gasosa que há irradiação de luz e migração de partículas eletricamente carregadas, em meio à partículas neutras. A temperatura do plasma do arco varia entre 3000 e 8000 K, dependendo das condições experimentais, sendo menor nas regiões próximas aos eletrodos.

Devido à diferença de potencial, os elétrons migram rapidamente em direção ao anodo, enquanto que os cátions, relativamente pesados, migram lentamente em direção ao catodo. A migração, principalmente a dos elétrons, permite a passagem da corrente entre os eletrodos e, a temperatura no plasma, é mantida, de modo a se estabelecer um estado de equilíbrio entre a energia térmica produzida pela passagem da corrente e a energia dissipada por condução, convecção, radiação de calor e emissão de luz⁽²⁰⁾.

Sob a ação da descarga elétrica, o material a ser analisado, previamente colocado na cratera do anodo, volatiliza-se e, esse vapor, difunde-se na coluna do arco, tornando-se ionizado a um grau compatível com a temperatura do

plasma e a pressão de elétrons resultante. Essa temperatura depende de uma série de fatores, como a composição da atmosfera circundante ao arco e a composição química e o estado físico da espécie queimada. Apenas uma mudança grande na intensidade da corrente (ocasionada pela variação da resistência em série do circuito elétrico) produz em efeito mais significativo na temperatura do plasma. Flutuações da corrente, mesmo da ordem de 1A, modifica muito pouco essa temperatura⁽⁵⁾.

Para se obter uma boa reprodutibilidade das análises não é preciso, portanto, um controle muito rígido da intensidade da corrente aplicada, principalmente quando se utiliza um padrão interno adequado, como é demonstrado por Fassel⁽¹⁰⁾.

Do aspecto da estabilidade do arco, uma corrente elétrica intensa (cerca de 14A) é favorável para a diminuição do carácter errante desse arco. A corrente aplicada depende, entretanto, do elemento a ser analisado. Quanto mais refratária for a sua natureza, mais energético o arco que se deve utilizar. Por exemplo, para a análise de terras raras, aplica-se, em geral, corrente da ordem de 15 a 20A. Deve-se evitar o uso de amperagem muito elevada devido a um aumento do consumo do eletrodo e, conseqüentemente, do fundo espectral.

A velocidade de volatilização da espécie em análise influencia a concentração instantânea de vapores no plasma e, em conseqüência, a condutividade térmica da coluna do arco e, portanto, a temperatura do plasma. Esses fatores agem sobre a temperatura do eletrodo a qual repercute, novamente, sobre a velocidade de volatilização. Desta forma, tu

do o que introduz variações na velocidade de vaporização de uma substância influencia, também, a estabilidade do arco e, portanto, a reprodutibilidade da análise.

Na escolha das condições de excitação deve-se considerar vários fatores que agem sobre a velocidade de volatilização, como a geometria dos eletrodos e o maior constituinte da amostra. As dimensões dos eletrodos (principalmente as do anodo), o grau do material do eletrodo (condutividade térmica) e a distância entre o catodo e o anodo, são considerações importantes. A geometria dos eletrodos, mais favorável para cada análise, é determinada experimentalmente, apesar de existir algumas indicações teóricas que orientam essa escolha.

A profundidade da cratera do anodo e a altura até a qual esta é preenchida, com o material a ser analisado, são parâmetros que influenciam a velocidade de volatilização da substância. Em um eletrodo de grafita, a temperatura em sua cratera diminui com o aumento da profundidade. Assim, por exemplo, para a análise de material refratário, deve-se utilizar um anodo de cratera pouco profunda e de parede com espessura fina. O emprego de um eletrodo com cratera de maior profundidade pode resultar em que a temperatura de um ponto médio da amostra esteja abaixo do ponto de ebulição dos elementos, dificultando suas volatilizações. Com uma cratera de maior diâmetro melhora-se, também, as condições de vaporização do material.

Uma propriedade do arco de corrente contínua é a de favorecer a volatilização seletiva dos elementos de acordo com os seus pontos de ebulição. Esse fenômeno é denominado "destilação fracionada."

A temperatura do arco depende da composição do material analisado e de suas propriedades químicas e físicas (ponto de ebulição e potencial de ionização). A adição de uma substância adequada a esse material pode fazer com que a temperatura não dependa da composição da amostra mas, essencialmente, dessa substância adicionada, chamada de "tampão espectrográfico". Determinando-se, assim, o maior constituinte da amostra, é das propriedades desse que as velocidades de vaporização dos elementos dependem.

Um tampão largamente empregado é a grafita em pó. Estabilizando a temperatura da queima e a velocidade de volatilização da amostra, o arco queima de modo mais estável e a destilação fracionada é reduzida. A presença da grafita previne, de um lado, que substâncias com pontos de ebulição altos sejam derramadas para fora da cratera e, de outro, evita que se forme partículas grandes fundidas, das substâncias de pontos de fusão baixos. Como os grãos da amostra ficam isolados um dos outros por pó de grafita, formam-se apenas microesferas durante a queima; assim, a área superficial do material é maior e a vaporização ocorre de modo mais rápido, havendo, inclusive, aumento da intensidade espectral. O limite de detecção para vários elementos é melhorado, como resultado da mistura do pó de grafita. O maior inconveniente é o aumento do fundo espectral e das bandas de cianogênio (CN). O papel da grafita durante a queima é complicado, podendo ocorrer reações entre ela e o material a ser analisado, principalmente em se tratando de amostras mau-condutoras. A estabilidade das condições de excitação é, em parte, atribuída a um aumento da condutividade térmica e elétrica da substância na cratera, auxiliando a redução química dos óxidos⁽³²⁾.

Ao lado do uso de um padrão interno, que compensa os efeitos de variações das condições de excitação, o emprego de um tampão espectrográfico também contribui na melhoria da precisão da análise, na medida em que ele elimina, em parte, essas variações.

Um tampão espectrográfico, além de favorecer a diminuição da oscilação da corrente durante a queima, reduz, também, a irregularidade do período inicial da excitação (variação da velocidade de volatilização da amostra quando o arco é iniciado).

A grafita em pó é utilizada principalmente quando se quer evitar a volatilização seletiva dos elementos. Há casos em que a destilação fracionada é desejada, como quando se analisa os componentes mais voláteis de amostras refratárias. A maior aplicação da volatilização diferencial dos elementos é a determinação das impurezas voláteis presentes em óxido de urânio. O espectro relativo ao urânio é rico de linhas, e estas mascaram muitas das linhas espectrais das impurezas, quando se queima a amostra por um tempo relativamente grande. Todavia, as impurezas mais voláteis, sob condições de excitação convenientes, podem ser destiladas, completamente ou não, da base refratária. Desta forma, seus espectros serão fotografados sem uma interferência significativa das linhas espectrais do urânio. Pode-se, também, adicionar uma pequena porcentagem de uma substância de ponto de ebulição inferior ao do material refratário, chamada de "carreador", para se facilitar a volatilização das impurezas voláteis.

Assim, apesar das possibilidades do controle das condições de excitação serem limitadas, o analista pode definir certos parâmetros que auxiliam na melhoria da precisão

das análises, como a adição de um tampão espectroquímico, forma e dimensões dos eletrodos, corrente do arco e atmosfera na qual a queima se procede⁽⁸⁾.

II.4- EMULSÃO FOTOGRAFICA

A primeira operação básica em uma análise espectrográfica quantitativa é a calibração da emulsão fotográfica. Essa calibração tem a finalidade de se estabelecer a correlação entre a intensidade da radiação incidente e o correspondente enegrecimento da linha espectral ocorrido na placa fotográfica. Na prática, expõem-se a emulsão à radiações de intensidades relativas conhecidas. Utilizam-se, normalmente, filtros ópticos ou setores rotatórios escalonados. Em decorrência, constroi-se a curva de calibração da emulsão fotográfica que relaciona uma resposta do enegrecimento (densidade óptica, transmitância ou outras funções relacionadas) com a correspondente intensidade da radiação incidente. A inclinação dessa curva é um fator importante em análises espectrográficas quantitativas.

Geralmente, para um lote de placas fotográficas, a calibração é feita para uma única placa, assumindo-se que esta é válida para todo o lote da emulsão. Quando se quer uma maior exatidão da análise, cada placa fotográfica deve ser submetida a uma calibração. Isso porque a inclinação da curva de calibração pode, a rigor, mudar de placa para placa, devido à variações inerentes à emulsão fotossensível ou como consequência de variações no processo de sua revelação.

As prescrições, quanto ao procedimento de revelação de determinado tipo de placa fotográfica, devem ser

estritamente observadas. Deve-se verificar, cuidadosamente, a regularidade da composição química da solução reveladora, a temperatura e o tempo de revelação. A composição do revelador só pode variar de 1% entre uma e outra preparação e a temperatura deve ser mantida, dentro de um intervalo de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ da fixada durante o período de revelação. Em caso contrário, esses fatores afetam, significativamente, a inclinação das curvas de calibração das placas fotográficas. Quando os espectros relativos aos padrões e às amostras forem fotografados na mesma placa, é aceitável variações um pouco maiores nas condições de revelação, uma vez que tais espectros sofrerão mudanças da mesma ordem de grandeza, no mesmo sentido⁽³²⁾.

A sensibilidade de uma emulsão fotográfica varia com o comprimento de onda da radiação. Esse fenômeno restringe, portanto, a região do espectro que é válida para uma determinada calibração.

O emprego de um padrão interno, cuja linha espectral está localizada próxima à linha analítica do elemento a ser analisado, assim como o registro em uma mesma placa fotográfica dos espectros referentes aos padrões e amostras, contribui para minimizar os erros devido às variações das respostas fotográficas.

II.5- EFEITO MATRIZ

Esse fenômeno caracteriza-se pelo fato de que o valor da intensidade da linha espectral de um determinado elemento pode variar, conforme a composição química e certas propriedades físicas da matriz em que está presente, indepen

dentemente da sua concentração.

Sabe-se que a temperatura do plasma está relacionada com a temperatura da cratera do eletrodo e a velocidade de volatilização dos componentes da amostra. Todos esses parâmetros dependem dos processos físicos e químicos que ocorrem durante a queima e, conseqüentemente, da composição e propriedades físicas da amostra.

A determinação de um elemento pode, portanto, sofrer interferência de outros elementos presentes, conforme a natureza e concentração desses últimos e suas influências nas condições de excitação do arco.

Quanto às propriedades físicas, o tamanho médio dos grãos, a densidade, a superfície específica e a estrutura cristalina do material analisado são os principais causadores do efeito matriz. A exatidão de uma análise tende a ser pobre quando os padrões são preparados pela simples técnica de homogeneização de sólidos (em geral, óxidos) e a amostra contiver na sua estrutura cristalina os elementos a serem determinados⁽⁵⁾. Isso pode ser explicado pela energia de ligação do cristal, que determina uma maior ou menor energia necessária para a liberação dos átomos de um elemento dessa estrutura cristalina. Portanto, para uma substância que possui uma energia de ligação alta, volatiliza-se um número menor de átomos do que para uma com energia de ligação menor, quando ambas forem submetidas às mesmas condições de excitação e a um mesmo período de tempo⁽³²⁾.

Vários exemplos de efeito matriz, originados da variação da estrutura cristalina, são descritos na literatura. Török⁽³²⁾ cita as diferenças obtidas entre um hidróxido de alumínio cristalino natural e um amorfo, precipitado em labo

ratório. Esse autor menciona, também, as diferenças entre o comportamento de um silicato cristalino natural e um amorfo, sintético, quando submetidos às mesmas condições de excitação. Ahrens⁽¹⁾ relata as diferenças de sensibilidade que encontrou na determinação do elemento ferro em areia, utilizada na fabricação de vidros, por intermédio de duas séries de padrões preparados com materiais de procedências diferentes. A primeira é feita a partir da mistura de óxido de ferro e de óxido de silício precipitado em laboratório e, a segunda, a partir da mistura de uma areia vitrificada, previamente analisada, e de pó de quartzo. As intensidades das linhas espectrais do ferro na série de padrões totalmente sintéticos (a primeira série) foram cerca de 20% menor que as intensidades nos padrões naturais (a segunda série). Um outro exemplo é apresentado por Oftedal⁽²⁶⁾, quando determina mercúrio em esfalerita (ZnS natural) e em sulfeto de zinco precipitado em laboratório; o limite de detecção encontrado para o elemento mercúrio na esfalerita foi dez vezes menor que na matriz sintética.

As substâncias tampão comumente utilizadas em análises espectrográficas, como o pó de grafita, exercem um controle significativo na temperatura do arco e na volatilização dos elementos da amostra, contribuindo para a diminuição do efeito matriz e, portanto, para o aumento da exatidão da análise⁽⁹⁾.

II.6- COMBUSTÃO TOTAL

A técnica de combustão total é aquela em que uma determinada massa de amostra é queimada até exaustão, obten

do-se um espectro com intensidade integrada durante o tempo total de consumo dessa massa.

O primeiro espectroscopista a relatar a importância da queima total da amostra foi Slavin⁽³¹⁾. Segundo esse autor, a quantidade de energia radiante, emitida por unidade de massa de um dado elemento, sob condições fixas de volatilização e excitação, pode ser independente da natureza e quantidade de outros elementos presentes (efeito matriz), quando a amostra é consumida totalmente. Esse princípio sugere que a energia total de uma dada linha espectral de um elemento depende, exclusivamente, da massa consumida desse elemento.

Sabe-se, todavia, que nem todos os átomos de um elemento, em uma amostra, são excitados e emitem suas radiações.

O modo pelo qual os átomos adquirem energia suficiente para emitir as radiações características é por choques inelásticos com outros átomos, moléculas ou íons. A fração que é excitada a um certo estado de energia, depende do potencial de excitação desse estado, de certos fatores estatísticos e da temperatura média da descarga (isto é, da energia cinética média das partículas no plasma). A distribuição dos estados de excitação, para os quais vários átomos são transferidos, depende da distribuição da energia da descarga e da dos estados de excitação permitidos (quantizados) dessas partículas. Uma variação na composição da amostra causa uma mudança nessa última distribuição, resultando numa modificação na fração de átomos de um determinado elemento que é elevado a um certo estado de energia. Além disso, uma pequena alteração na temperatura média do plasma pode causar uma mudança grande na fração de átomos de uma dada espécie que é excitada⁽²¹⁾.

Contudo, a técnica de combustão total é, teoricamente, uma das mais livres de erros sistemáticos. Apesar de não eliminar o efeito matriz e o efeito de volatilização seletiva, a combustão total contribui para minimizá-los. O emprego dessa técnica permite, inclusive, um certo grau de não homogeneidade da amostra, de maneira a não influenciar a reprodutibilidade das medidas⁽³²⁾.

A combustão total é especialmente recomendada como procedimento analítico quando não se conhece a composição qualitativa da amostra⁽²¹⁾. É, também, muito empregada na análise de terras raras presentes como impurezas em concentrados de outras terras raras^(6,10,11,12,16).

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Os estudos experimentais foram desenvolvidos com a finalidade de se avaliar, criteriosamente, certos fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica. Assim, na otimização do método para a determinação de disprósio, dopante de sulfato de cálcio, foram considerados os seguintes aspectos:

- natureza química do elemento determinado e sua inclusão na estrutura cristalina da matriz;
- técnica convencional de volatilização da amostra e técnica de combustão total;
- avaliação do uso de uma corrente de intensidade inferior às recomendadas para análise de elementos refratários;
- registro dos espectros, relativos aos padrões e às amostras, na mesma placa fotográfica ou em placas distintas;

- emprego de um padrão interno e o rigor na sua escolha.

III.1- EQUIPAMENTOS E OUTROS MATERIAIS

Espectrográfo de Emissão:

Montagem Ebert, modelo Mark IV, da Jarrel-Ash Co., de 3,4m de comprimento. É equipado com uma rede de difração de 15000 linhas por polegada, cuja dispersão linear recíproca é de 0,247 nm/mm, na segunda ordem do espectro.

Fonte de Excitação:

Modelo Standard-Varisource, da Jarrel-Ash Co.

Microfotômetro Comparador Digital:

Modelo 23-110, da Jarrel-Ash Co.

Fotoprocessador:

Modelo 34-300, da Jarrel-Ash Co.

Agitador Mecânico:

Modelo Wig-L-Bug, da Crescent Dental MFG-Co.

Emulsão Fotográfica:

Placas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1), de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento. Essas emulsões caracterizam-se pelo alto contraste, elevado poder de resolução e sensibilidade moderada. Seu uso é recomendado para análises na região espectral de 250,0 a 440,0nm.

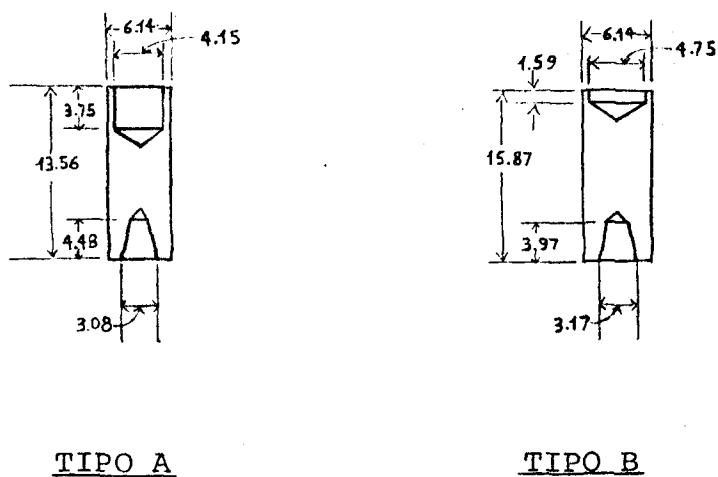
Filtro Óptico:

Modelo 16-830, da Jarrel Ash Co., com sete esca las fixas de transmitância.

Eletrodos:

Eletrodos de grafita, grau AGKSP, da National Car bon Co. A grafita especificada com esse grau possui alta cristalinidade e alta condutividade térmica.

Empregaram-se dois tipos de anodos, esquemati zados na figura 1:



TIPO A

TIPO B

FIGURA 1 - Dimensões dos anodos de grafita utilizados(mm).

ANODO TIPO A: manufaturados no próprio laboratório a partir de barras de grafita de 6,15mm de diâmetro (AGKSP-L3809). Os pedestais são cortados com 4 cm de comprimento a partir de barras de grafita com 3mm de diâmetro (AGKSP-L3803).

ANODO TIPO B: tipo AGKSP-L4031, da National Carbon Co. Pedes tais: tipo AGKSP-L3919, do mesmo fabricante.

CATODO: são os mesmo para os anodos A e B e idênticos aos pedrestais utilizados com o anodo tipo A.

III.2- PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

III.2.1- Reagentes e Compostos utilizados

CaCO_3 p.a. (Merck)

H_2SO_4 p.a. (Carlo Erba)

Padrões espectrográficos: Dy_2O_3 , La_2O_3 e Tb_4O_7

(Johnson-Matthey)

Grafita em pó, grau sp-2 (National Carbon Co.)

III.2.2- Procedimento para Evaporação das Soluções

Todas as evaporações são efetuadas à pressão atmosférica, segundo o arranjo experimental utilizado por Ferreira ⁽¹³⁾, na obtenção de sulfato de cálcio dopado, empregado em dosimetria: a solução a ser evaporada é colocada em um bēquer, o qual, por sua vez, é introduzido em um segundo bēquer. Os dois recipientes não entram em contato direto, devido a um bastão de vidro em forma de U colocado entre eles. Para o aquecimento utiliza-se uma chapa elétrica.

III.2.3- Preparação de Sulfato de Cálcio Anidro

Procedimento para a obtenção do sulfato de cálcio anidro, a partir da reação de carbonato de cálcio com ácido sulfúrico: adicionam-se, lentamente, 6g de CaCO_3 a 100ml

de H_2SO_4 concentrado. Aquece-se a solução a, aproximadamente, $300^\circ C$ (caso presente turbidez, adicionam-se alguns mililitros do mesmo ácido). Mantém-se essa temperatura constante até o final da evaporação e, ainda, por algum tempo após a formação dos cristais, para a eliminação do ácido sulfúrico. Os cristais são lavados, secos e calcinados por 2 horas a $700^\circ C$ (temperatura empregada na obtenção dos cristais dopados utilizados em do simetria (3,15,29,37), para eliminação de moléculas residuais de ácido).

Trituram-se os cristais em almofariz de ágata, até a obtenção de um pó fino.

III.2.4- Preparação do Sulfato de Disprósio Anidro

Procedimento para a obtenção do sulfato de disprósio anidro, a partir da reação de óxido de disprósio com ácido sulfúrico: dissolvem-se 0,6g de Dy_2O_3 em 50ml de H_2SO_4 diluído (1:1). Evapora-se a solução a, aproximadamente, $300^\circ C$, mantendo-se essa temperatura por mais algum tempo para a eliminação do excesso de ácido que permanece aderente aos cristais. Tritura-se em almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino. Calcina-se a $700^\circ C$ por 2 horas para completa eliminação do H_2SO_4 residual e desidratação do $Dy_2(SO_4)_3$ (Apêndice).

III.2.5- Padrões Espectrográficos

Com o sulfato de cálcio sintetizado conforme o procedimento descrito, prepararam-se três séries de padrões espectrográficos, sendo duas delas pela técnica de homogeneização de substâncias sólidas em almofariz de ágata e, a outra, por

soluções.

Na primeira série de padrões empregou-se óxido de disprósio ($\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$) e, na seguinte, sulfato de disprósio ($\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaSO}_4$). A terceira série foi obtida por crescimento de cristais de sulfato de cálcio, dopados com disprósios em diferentes concentrações ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$).

Cada uma das três séries é constituída de seis padrões com as seguintes concentrações de Dy (em massa): 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1,0% e 2,0%.

(a): Padrões $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$

A partir do padrão mais concentrado (2% Dy) prepararam-se os outros padrões desta série, por diluições sucessivas com sulfato de cálcio. O período de homogeneização de cada padrão foi de 1 hora.

Os padrões foram secos em estufa (110°C, 1 hora) pois, em geral, os sais de disprósio são higroscópicos.

(b): Padrões $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaSO}_4$

Os padrões desta série também foram obtidos por diluições sucessivas, partindo-se do mais concentrado (2% Dy), preparado previamente. O período de cada homogeneização foi de 1 hora.

Seguiram-se os mesmos cuidados de secagem, descritos para a série anterior.

(c): Padrões $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

Sintetizou-se cada padrão desta série por crescimento de cristais de sulfato de cálcio dopados com dis

prósio.

Prepararam-se as soluções para o crescimento dos cristais pela dissolução de sulfato de cálcio em ácido sulfúrico concentrado e adição de alíquotas de soluções padrão de disprósio em meio sulfúrico. Fez-se o cálculo da massa de disprósio para obtenção de um determinado padrão considerando-se a adição de sulfato de disprósio em sulfato de cálcio.

Evaporaram-se as soluções conforme o sistema já descrito. Os cristais obtidos foram calcinados (700°C, 2 horas) e triturados em almofariz de ágata, até a obtenção de um pó fino.

III.2.6- Caracterização de Alguns Materiais por Difração de Raios-X

A fim de se caracterizar os cristais crescidos de sulfato de cálcio, alguns cristais dopados e o sulfato de disprósio, obtiveram-se os difratogramas desses materiais em Câmara de Guiniê.

Constatou-se que o sulfato de cálcio e os cristais dopados possuem os parâmetros cristalinos do sulfato de cálcio anidro (ortorrômbico) descritos pela ASTM⁽²⁷⁾.

Quanto ao sulfato de disprósio, registrou-se o difratograma dos cristais antes e depois da calcinação, para verificação da perda das águas de hidratação. Todavia, ambos difratogramas apresentaram espectros semelhantes e de intensidade pequena. Infelizmente, no arquivo de fichas da ASTM⁽²⁷⁾ não consta o registro dos parâmetros do sulfato de disprósio hidratado ou anidro.

III.2.7- Mistura dos padrões com Grafita

Prepararam-se padrões misturados com grafita pura e com grafita contendo um elemento empregado como padrão interno. A proporção usada, em massa, foi de uma parte de padrão para um parte de grafita (ou grafita + padrão interno). As misturas foram feitas em frascos de poliestireno contendo uma bola de metacrilato. O tempo de homogeneização foi de trinta minutos no agitador mecânico.

(a): Grafita Pura

Nos estudos efetuados sem o uso de um padrão interno, ou empregando-se o elemento cálcio com essa finalidade, procedeu-se, simplesmente, à mistura dos padrões, das três séries, com grafita pura, conforme a descrição anterior.

(b): Grafita com Padrão Interno

Para os estudos realizados com o emprego de um elemento terra rara como padrão interno do disprósio, optou-se pelos elementos lantânio e térbio. O térbio foi escolhido por possuir potencial de ionização e ponto de ebulição próximos aos dos disprósio; o lantânio por ser uma terra rara usualmente empregada com essa finalidade. Constatou-se que não há interferência espectral desses elementos com as linhas analíticas dos disprósio.

O procedimento para a adição das terras raras à grafita foi o seguinte:

- Adição de lantânio:

Prepara-se, inicialmente,

um concentrado contendo 5% de lantânio (La_2O_3) em uma matriz de grafita (homogeneização em almofariz de ágata). Por diluições sucessivas obtém-se duas séries de grafita contendo 0,5% e 0,05 % de La (homogeneização em agitador mecânico).

- Adição de térbio:

Analogamente, prepara-se um concentrado contendo 4% de térbio (Tb_4O_7) em matriz de grafita. Por diluições sucessivas obtém-se grafitas contendo 0,8% e 0,08% de Tb.

Os padrões da série $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ foram misturados com grafita contendo 0,05% de La e com a grafita contendo 0,08% de Tb.

III.3- CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRÁFICA

Para a calibração do lote de placas fotográficas utilizado, empregou-se o método do setor rotatório escalonado de sete degraus, com relação de intensidade $I_0/I = 2$.

Como resposta fotográfica, utilizou-se a função Seidel (S):

$$S = 100/T - 1$$

onde T é a transmitância (%)

A calibração foi feita na região espectral de interesse ($\lambda_{\text{Fe}} = 342,64\text{nm}$), para uma placa do lote utilizado.

III.4- SELEÇÃO DAS LINHAS ANALÍTICAS

Identificaram-se as linhas espectrais relativas aos elementos estudados com auxílio da Tabela do National Bureau of Standards ⁽¹⁸⁾. As raias escolhidas estão relacionadas na tabela I.

TABELA I - LINHAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

Elemento	λ (nm)	Natureza
Dy	339,62 ^(a)	iônica
	338,50 ^(b)	iônica
Ca	318,13 ^(c)	iônica
	318,54 ^(d)	iônica
La	333,75	iônica
Tb	332,44	iônica

(a): Intensidade relativa: 120. Utilizada quando se emprega corrente de 18A.

(b): Intensidade relativa: 400. Utilizada quando se emprega corrente de 10A.

(c): Empregada no estudo de volatilização.

(d): Das linhas tabeladas na literatura, não foi possível a seleção de uma raia com intensidade apropriada para o seu emprego como padrão interno. Todavia, calculou-se o comprimento de onda de uma linha espectral do cálcio, não incluída nas tabelas do NBS; sua identificação foi confirmada a partir de um espectro obtido pela queima

de carbonato de cálcio de pureza espectrográfica, pela verificação da ausência de interferência espectral nesse comprimento de onda.

III.5- CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO

O comportamento de volatilização dos elementos, durante a queima do material contido no eletrodo, pode ser estudado por intermédio da chamada técnica da placa móvel. Segundo essa técnica, a placa fotográfica é movimentada durante o período da queima, a intervalos de tempos iguais e consecutivos, por exemplo, 5 segundos. Deste modo, registram-se os espectros em períodos sucessivos da excitação.

A interpretação dos resultados é facilitada pela construção das curvas de volatilização (logarítmo das intensidades versus tempo). Tais curvas possibilitam conhecer os períodos de volatilização do elemento analisado e do padrão interno; as áreas delimitadas pelas curvas permitem avaliar, comparativamente, a volatilização dos elementos propriamente dita.

Os estudos de volatilização efetuados estão resumidos na tabela II. Utilizou-se sempre o padrão 2% de Dy de cada uma das séries preparadas.

As curvas correspondentes estão nas figuras de 2 a 6 (Capítulo IV).

TABELA II- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO

Condições Experimentais			Curva de Volatilização	Série Padrão
Eletrodo (tipo)	Carga (mg)	Corrente (A)	(elemento)	(2% Dy/CaSO ₄)
A	30	10	Dy e Ca	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
A	30	18	Dy e Ca	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
B	10	18	Dy e Ca	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
B	10	18	Dy e La	(a) Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄
B	10	18	Dy e Tb	(b) Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄

(a): Para esse estudo, preparou-se a mistura do padrão com grafita contendo uma concentração mais elevada de La (0,5%)

(b): Para esse estudo, preparou-se a mistura do padrão com grafita contendo uma concentração mais elevada de Tb (0,8%).

III.6.- AVALIAÇÃO DE FATORES QUE INFLUENCIAM A PRECISÃO E A EXATIDÃO DE UMA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

Inicialmente, investigou-se a ocorrência de efeito matriz entre as três séries de padrões preparadas, em conjunto a um estudo de parâmetros das condições experimentais (tabela III).

TABELA III - AVALIAÇÃO DO EFEITO MATRIZ E DE DIVERSOS PARÂMETROS DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

Condições Experimentais				
Eletrodo (tipo)	Carga (mg)	Corrente (A)	Tempo de Ex citação (s) *	Série Padrão
A	30	10	55	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
A	30	18	55	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
B**	10	18	40	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy

(*) : Não utilizou-se tempo de pré-exposição.

(**): Combustão total.

O eletrodo tipo B permite a acomodação de uma pequena massa de amostra e é utilizado na técnica de com

bustão total. O eletrodo tipo A, possuindo cratera maior, permite acomodar massas maiores e é utilizado quando se queima parcialmente a amostra. Empregou-se uma corrente elétrica normalmente aplicada para a análise de materiais refratários (18A); com o eletrodo tipo A empregou-se, também uma corrente inferior às recomendadas (10A).

Queimou-se quatro vezes cada padrão de cada série, a fim de se obter curvas médias. Os espectros relativos à cada série de padrões, sob um conjunto particular de condições de excitação, foram registrados em uma placa fotográfica (SA-1) distinta, utilizando-se, portanto, um total de nove placas.

Construíram-se as curvas analíticas pela representação gráfica do logaritmo da intensidade da linha espectral do disprósio versus logaritmo da concentração desse elemento no padrão correspondente (Figuras 7, 8 e 9; Capítulo IV).

Em seguida, verificou-se a consequência do emprego de um padrão interno e a possibilidade de utilização do elemento cálcio com essa finalidade. O Ca obedece a vários requisitos exigidos na escolha de um padrão interno: concentração praticamente constante em padrões e amostras (é o maior constituinte), volatilização semelhante à do disprósio quando do emprego da grafita como tampão espectrográfico e potencial de ionização próximo ao do disprósio.

Para as queimas já especificadas (Tabela III) construíram-se, então, outras curvas analíticas, representando-se graficamente o logaritmo das razões de intensidades (I_{Dy}/I_{Ca}) versus o logaritmo da concentração de disprósio no padrão correspondente (Figuras 7, 8 e 9; Capítulo IV).

O registro dos espectros referentes a uma série

rie de padrões, em uma placa, e os referentes a outra série de padrões, em uma segunda placa, pode resultar em respostas fotográficas diferentes. A existência de um efeito matriz entre as séries de padrões ou, simplesmente, variações ocorridas no processamento fotográfico podem ocasionar essas diferenças. Assim, registraram-se, em duplicata, os espectros referentes a duas séries de padrões na mesma placa fotográfica. Os ensaios efetuados estão resumidos na tabela IV. As curvas analíticas correspondentes a esses experimentos foram construídas sem o emprego de padrão interno. (Figuras 10, 11 e 12; Capítulo IV).

TABELA IV - AVALIAÇÃO DO EFEITO MATRIZ E DE DIVERSOS PARÂMETROS DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS. REGISTROS DOS ESPECTROS REFERENTES À DUAS SÉRIES DE PADRÕES NA MESMA PLACA FOTOGRAFICA

Condições Experimentais					
Placa Fotográfica (nº)	Eletrodo (tipo)	Carga (mg)	Corrente A	Tempo de Excitação (s)	Série Padrão
1	A	30	10	55	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
2	A	30	10	55	Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
3	A	30	18	55	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
4	A	30	18	55	Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy
5	B	10	18	40	Dy ₂ O ₃ /CaSO ₄ ⊙ CaSO ₄ :Dy
6	B	10	18	40	Dy ₂ (SO ₄) ₃ /CaSO ₄ CaSO ₄ :Dy

Visando-se avaliar e estabelecer um padrão interno com características muito semelhantes às do disprósio, queimaram-se os padrões da série $Dy_2O_3/CaSO_4$ misturados com a grafita contendo La (padrão interno), nas mesmas condições experimentais dos estudos anteriores referentes à combustão total. Para a obtenção de valores médios, cada padrão foi queimado quatro vezes. A curva analítica resultante está representada na figura 13 (Capítulo IV).

Procedeu-se analogamente com os padrões misturados com a grafita contendo Tb. A curva analítica correspondente está representada na figura 14 (Capítulo IV).

III.7- AVALIAÇÃO DA PRECISÃO

A fim de se calcular os coeficientes de variação dos resultados analíticos nos diversos experimentos efetuados, queimaram-se 20 eletrodos do padrão 0,2% Dy, das diferentes séries estudadas, para cada conjunto de condições experimentais. Os resultados estão apresentados na tabela VII (Capítulo IV).

III.8- PADRÃO INTERNO E O EQUILÍBRIO DE VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Como se sabe, quanto mais homóloga for a natureza do par de linhas (elemento problema e padrão interno) utilizadas para a análise, menores são os efeitos ocasionados por variações das condições experimentais. Em consequência, aumenta-se a prescrição e a exatidão da análise. Segundo Fassel⁽¹⁰⁾, a eficiência com que um determinado padrão interno

exerce seu papel pode ser averiguado experimentalmente por meio de mudanças sistemáticas de alguns parâmetros controláveis das condições de excitação. Dois desses parâmetros são: massa da carga do anodo e amperagem da corrente do arco. Embora essas mudanças devam influenciar muito a intensidade da linha analítica, o efeito sobre a razão das intensidades ($I/I_{p.i.}$) deve ser negligenciável.

A fim de se avaliar o desempenho dos padrões internos Ca, La e Tb, sob o efeito da variação de algumas condições experimentais, realizou-se uma série de ensaios. Em todos eles utilizou-se a técnica de combustão total e o padrão 0,5%Dy da série $Dy_2O_3/CaSO_4$. Esse padrão foi diluído, na proporção 1:1, com grafita contendo 0,05% La, e finalmente, com grafita contendo 0,08% Tb. Todas essas misturas foram queimadas, em triplicata, segundo diversas combinações entre a massa da carga do anodo e a amperagem da corrente do arco (Tabela V).

TABELA V - COMBINAÇÃO DAS VARIÁVEIS MASSA E CORRENTE EMPREGADAS NA VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PADRÃO INTERNO

Massa (mg)	8	10	12	15	10	10	10	10
Corrente (A)	18	18	18	18	10	13	15	20

Calcularam-se os erros relativos entre a razão $I_{Dy}/I_{p.i.}$ correspondente à queima de uma massa de 10mg em um arco de 18A (condições empregadas nos estudos anteriores com combustão total) e as razões $I_{Dy}/I_{p.i.}$ obtidas sob as outras condições experimentais discriminadas na tabela V. Os resulta

dos estão apresentados na tabela VIII (Capítulo IV).

Fassel⁽¹⁶⁾ considera negligenciável um erro menor que 5% na razão de intensidade, quando se aplica uma variação de corrente de 10 a 19A.

III.9 - DESCRIÇÃO GERAL DO MÉTODO

Estabeleceu-se o seguinte procedimento para a determinação espectrográfica de disprósio, dopante de sulfato de cálcio utilizado como material dosimétrico.

Trituram-se os cristais, em almofariz de ágata, até a obtenção de um pó fino. Seca-se em estufa a 110°C durante 1 hora. Mistura-se esse material na proporção 1:1 com grafita que contém 0,05% La, utilizando-se agitador mecânico, por 30 minutos. Pesam-se, em triplicata, 10mg dessa mistura, transferem-se para um eletrodo tipo B e procede-se à queima em um arco de corrente contínua de 18A durante 40 segundos (combustão total). As condições experimentais detalhadas estão na tabela VI.

Com a razão I_{Dy}/I_{La} calculada para a amostra, determina-se a concentração de Dy por meio da curva analítica obtida com o uso da La como padrão interno.

TABELA VI - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE DISPRÓCIO, DOPANTE DE SULFATO DE CÁLCIO.

Eletrodos:	
Anodo:	AGKSP-L4031 (tipo B, figura 1)
Catodo:	barra de grafita(ASKSP-L3803), com 3 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento.
Pedestal:	AGKSP-L3919
Carga:	10mg da mistura 1:1 entre amostra e grafita contendo 0,05%La
Corrente:	18A, arco de corrente contínua, estabilizada em 230V.
Pré-arco:	0 segundos
Tempo de exposição:	40 segundos (combustão total)
Largura da Fenda do Espectrógrafo:	10 μ
Transmitância do Filtro Óptico:	27,7%
Distância entre os Eletrodos ("gap")	4mm
Região de Comprimento de Onda:	310 a 370 nm, 2ª ordem do espectro
Raias Espectrais:	$\lambda_{Dy} = 339,62$ nm e $\lambda_{La} = 333,75$ nm
Emulsão Fotográfica:	SA-1, Kodak
Revelação:	3 minutos, a 18°C, no revelador D-19 da Eastman Kodak

III.10 - EXATIDÃO DO MÉTODO

Analisaram-se duas amostras de sulfato de cálcio (nº 19 e nº 21) procedentes do CPRD (IPEN) por Espectrografia de Emissão, pelo método proposto.

O valor nominal da concentração de disprósio nessas amostras é 0,1% molar ou 0,119% em massa.

Essas mesmas amostras foram analisadas em outros laboratórios, pelas seguintes técnicas: Fluorescência de Raios-X (Área de Processos Especiais/IPEN), Análise por Ativação (Área de Radioquímica/COURP/IPEN) e Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma (Perkin-Elmer).

Os erros relativos foram calculados para todas essas análises com base no valor nominal. Os resultados estão apresentados na tabela IX (Capítulo IV).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO

As figuras 2,3 e 4 apresentam as curvas de volatilização para os elementos Dy e Ca referentes à série padrão $Dy_2O_3/CaSO_4$ misturada com grafita e excitada sob os três conjuntos de condições experimentais especificados na tabela II (Capítulo III). As demais curvas de volatilização, correspondentes a esses mesmos elementos e à queima dos padrões das outras séries, apresentaram comportamento semelhantes às aqui reproduzidas e, por esse motivo, foram excluídas.

A figura 5 apresenta as curvas de volatilização para os elementos Dy e La, correspondente à queima do padrão $Dy_2O_3/CaSO_4$ misturado com grafita contendo La, utilizando-se o eletrodo B e corrente de 18A. Analogamente, a figura 6 apresenta as curvas de volatilização para os elementos Dy e Tb.

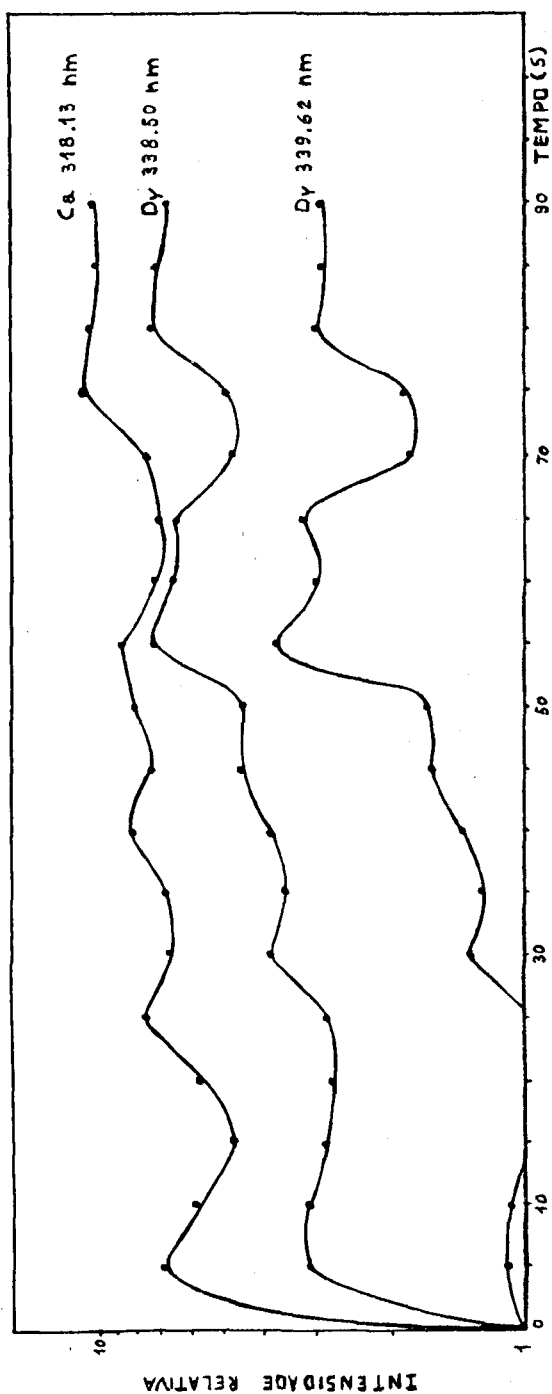


FIGURA 2 - Curvas de volatilização dos elementos disprósio e cálcio. Condições experimentais:

Padrão: 2% Dy da série $DY_2O_3/CaSO_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo A Carga: 30mg Corrente: 10A

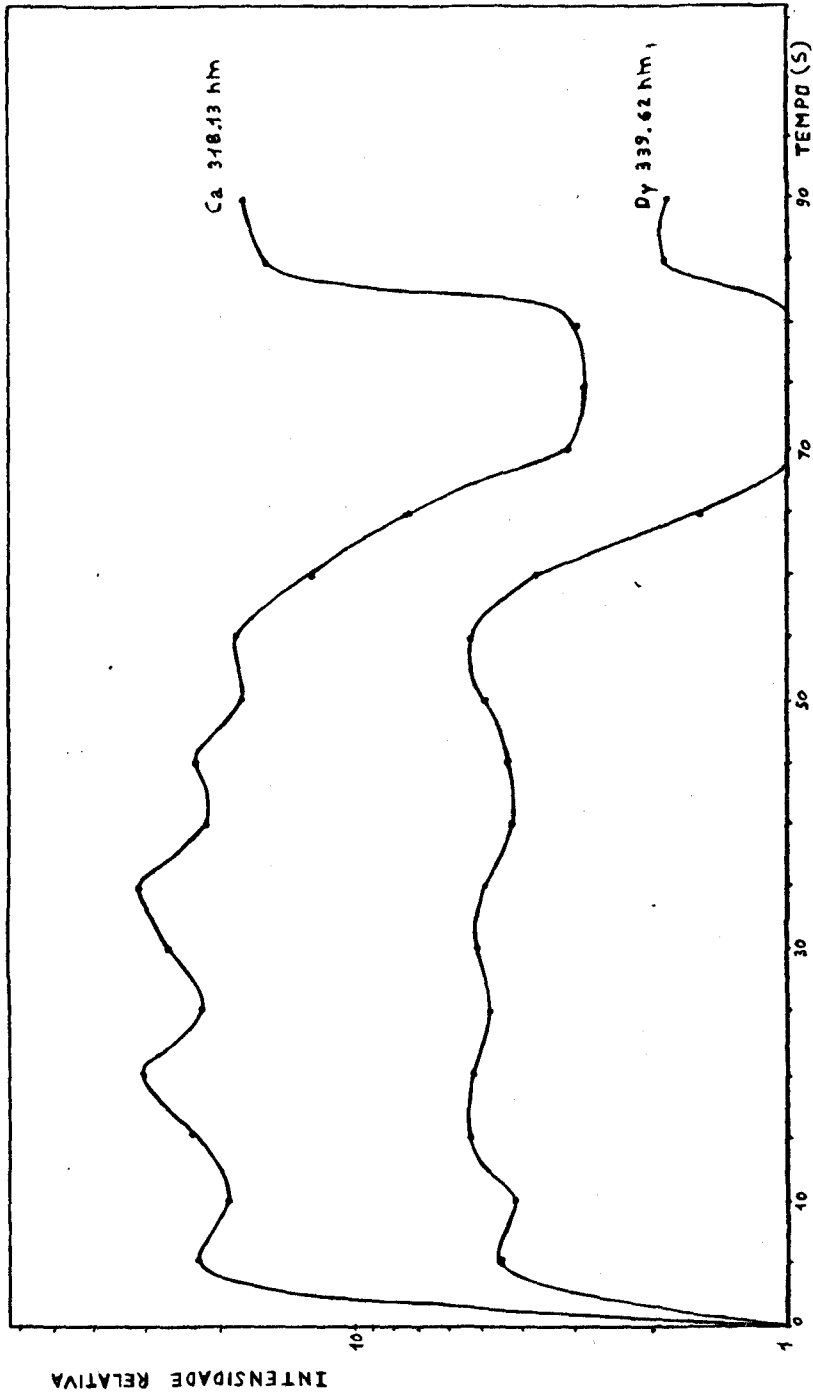


FIGURA 3 - Curvas de volatilização dos elementos disprósio

e cálcio. Condições experimentais:

Padrão: 2% Dy da série $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo A Carga: 30 mg Corrente: 18A

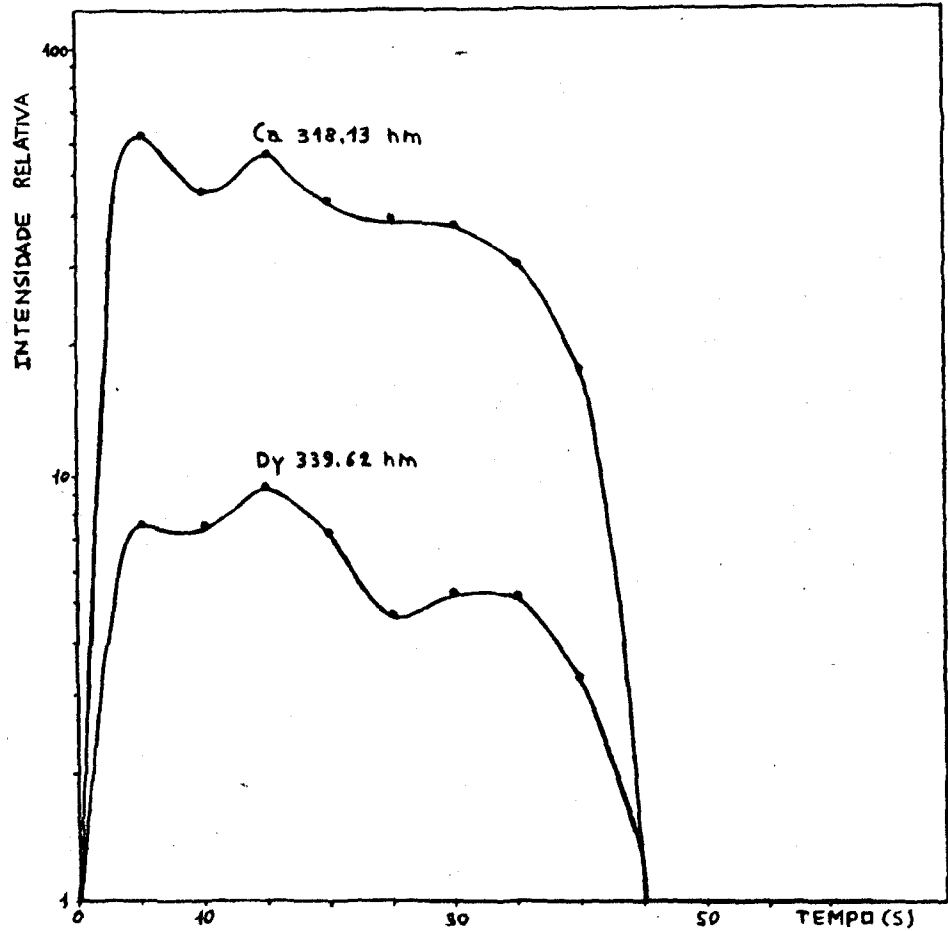


FIGURA 4 - Curvas de volatilização dos elementos disprósio⁶ e cálcio. Condições experimentais:
 Padrão: 2% Dy da série $Dy_2O_3/CaSO_4$
 Diluição do padrão: 1:1, com grafita
 Eletrodo: tipo B Carga: 10 mg Corrente: 18A

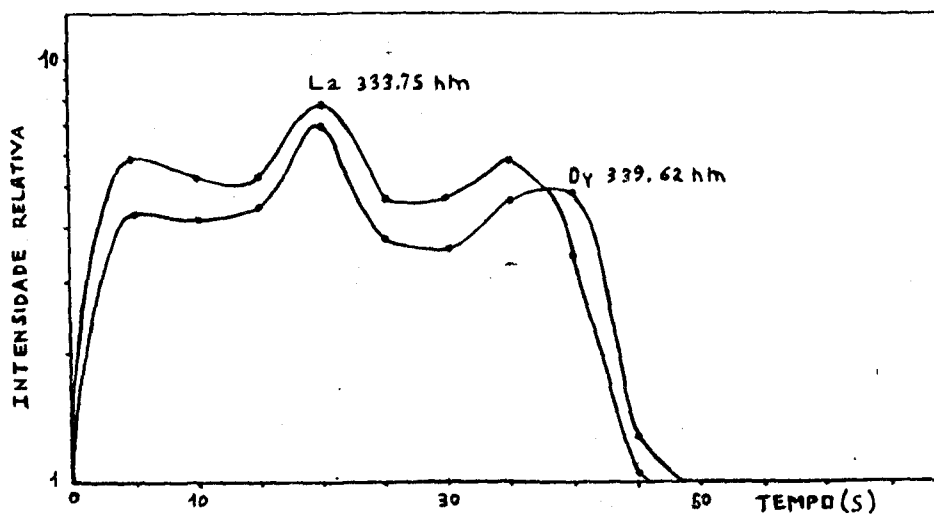


FIGURA 5 - Curvas de volatilização dos elementos disprósio e lantânio. Condições experimentais:

Padrão: 2% Dy da série $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita contendo
0,5% La

Eletrodo: tipo B Carga: 10 mg Corrente: 18A

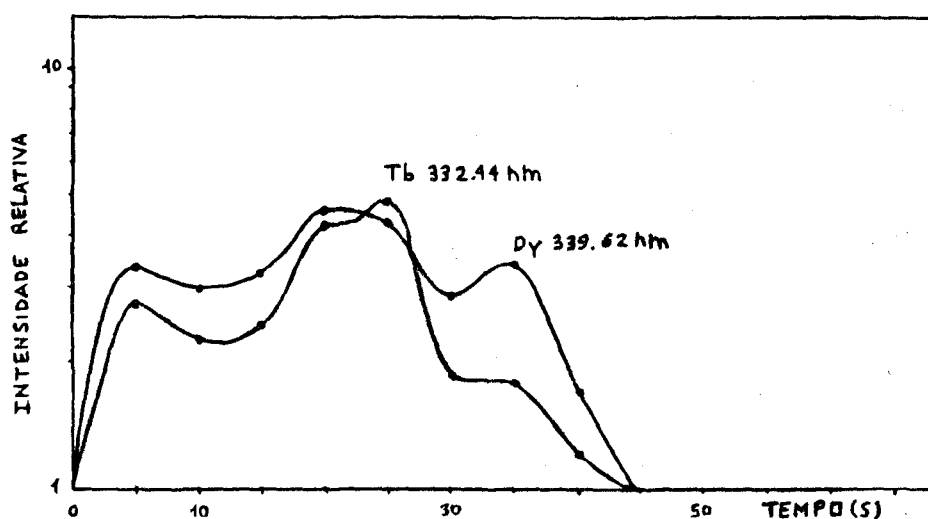


FIGURA 6 - Curvas de volatilização dos elementos disprósio e térbio. Condições experimentais:

Padrão: 2% Dy da série $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição do padrão: 1:1, com grafita contendo
0,8% Tb

Eletrodo: tipo B Carga: 10 mg Corrente: 18A

Observa-se pela figura 2 que, com o emprego de uma corrente de 10A e o eletrodo tipo A, a volatilização do padrão é lenta e após 90 segundos de queima ainda é incompleta. Utilizando-se uma corrente mais própria para a volatilização de material refratário (18A), constata-se pela figura 3, uma maior velocidade de volatilização dos elementos, porém ainda se prolongando após os 90 segundos estudados. Já com a técnica de combustão total, todo o material contido no eletrodo volatiliza-se completamente em apenas 45 segundos de queima, como é demonstrado pela figura 4.

Nos três casos mencionados, verifica-se que a volatilização do elemento Ca acompanha a do Dy, o que torna possível o seu emprego como padrão interno.

Em todos os estudos realizados posteriormente com o eletrodo A, estabeleceu-se um período de queima de 55 segundos, o qual é suficiente para se ter boa sensibilidade analítica mas não longo demais para provocar um grande consumo do eletrodo e, conseqüentemente, um aumento excessivo do fundo espectral.

Uma vez que a chama se mantém estável desde os primeiros instantes da queima e o disprósio já se volatiliza nesse período, estabeleceu-se o registro dos espectros sem qualquer tempo de pré-arco em todos os estudos efetuados.

Nos experimentos em que se utiliza a corrente de 10A a volatilização de Dy é menor e, por esse motivo, selecionou-se uma linha espectral de maior intensidade.

Pelas figuras 5 e 6 observa-se que o La, assim como o Tb, volatiliza-se de modo muito semelhante e simultaneamente ao Dy. Esses fatos indicam que essas terras raras podem ser eficientes na padronização interna do disprósio.

IV.2- AVALIAÇÃO DE FATORES QUE INFLUENCIAM A PRECISÃO E A EXATIDÃO DE UMA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

As figuras 7, 8 e 9 apresentam as curvas analíticas, com e sem o uso do padrão interno Ca, decorrentes da queima de padrões das três séries misturadas com grafita, para as variações dos parâmetros das condições experimentais já detalhadas na tabela III (Capítulo III).

Observa-se, pelas figuras 7, 8 e 9 que as curvas analíticas construídas sem padrão interno, para as três séries padrões, apresentaram um deslocamento sensível entre si. Esse deslocamento foi mais pronunciado com as condições experimentais referentes à combustão total (Figura 9) e pouco perceptível quando se emprega o eletrodo tipo A e corrente de 10A (Figura 7). Nesse último caso, todavia, o arco é mais instável.

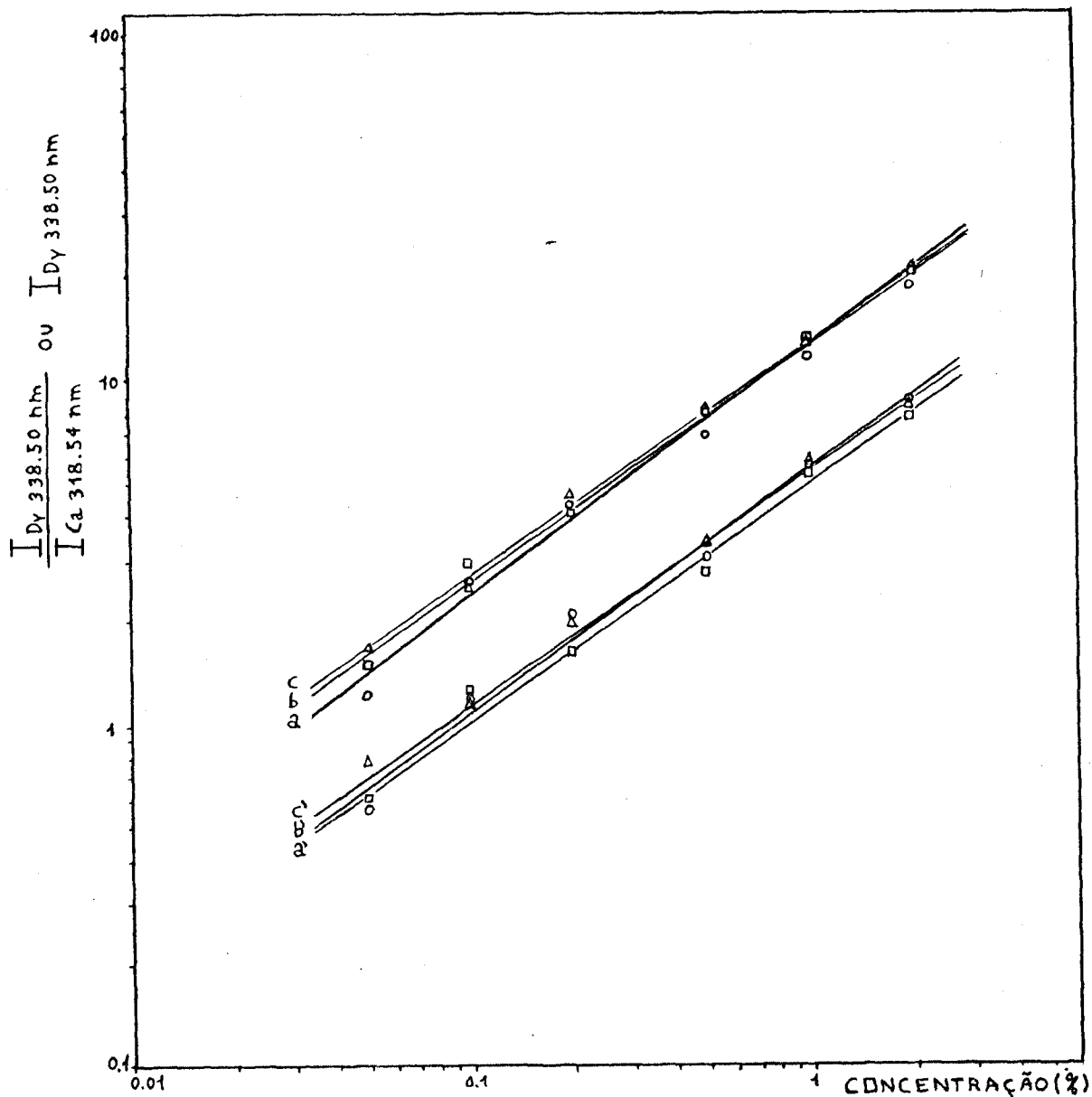


FIGURA 7 - Curvas analíticas para o elemento disprósio.

Condições experimentais:

Padrões	I_{Dy}	I_{Dy}/I_{Ca}
○ $CaSO_4:Dy$	a	a'
□ $Dy_2O_3/CaSO_4$	b	b'
△ $Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	c	c'

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo A Carga: 30 mg Corrente 10A

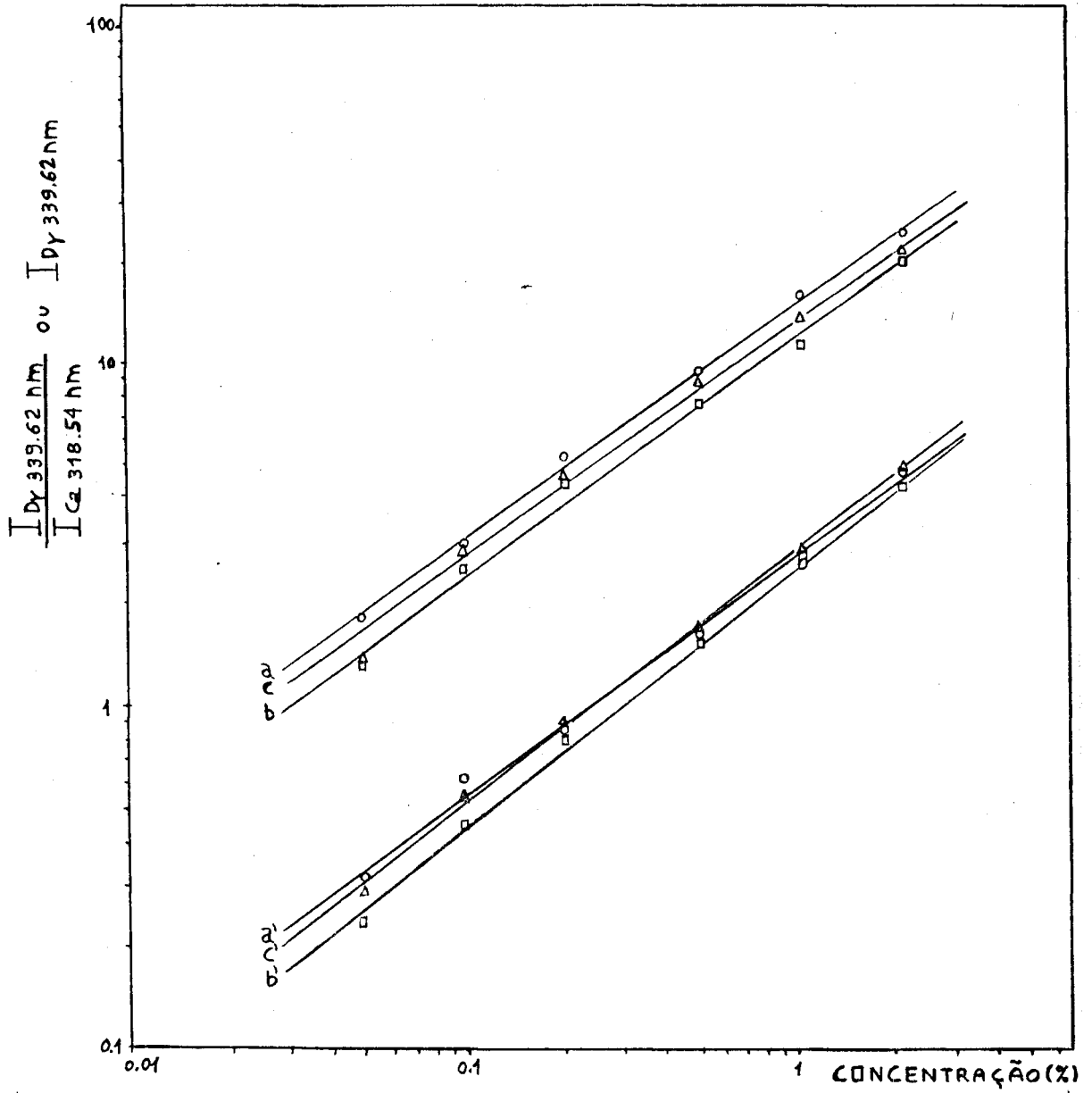


FIGURA 8 - Curvas analíticas para o elemento disprósio.

Condições experimentais:

Padrões	I_{Dy}	I_{Dy}/I_{Ca}
○ $CaSO_4:Dy$	a	a'
□ $Dy_2O_3/CaSO_4$	b	b'
△ $Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	c	c'

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo A Carga: 30mg Corrente: 18A

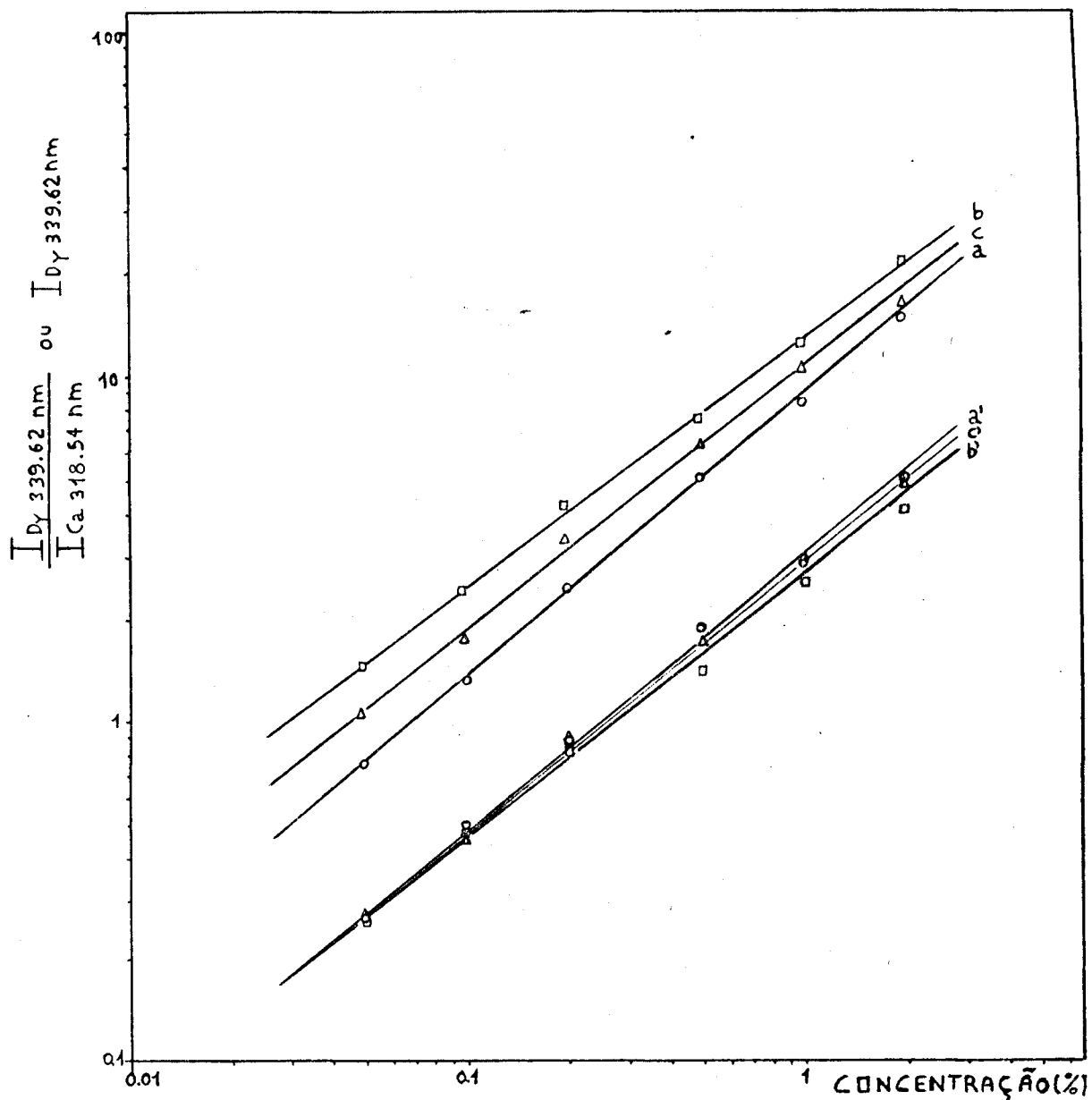


FIGURA 9 - Curvas analíticas para o elemento disprósio.

Condições experimentais:

Padrões	I_{Dy}	I_{Dy}/I_{Ca}
○ $CaSO_4:Dy$	a	a'
□ $Dy_2O_3/CaSO_4$	b	b'
△ $Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	c	c'

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg Corrente: 18A

Há dois fatores principais que podem dar origem a esse tipo de deslocamento: o efeito matriz e as variações inerentes ao processo fotográfico. Esses fatores acarretam em erro de exatidão nas análises, devido à série padrão empregada ou ao registro dos espectros, referentes a padrões e amostras, em placas fotográficas distintas. Para exemplificar, suponhamos que o espectro correspondente a uma certa amostra tenha sido registrado nas condições de combustão total (Figura 9). Admitamos que o valor encontrado para a intensidade da linha analítica do Dy, referente à essa amostra, tenha sido 1,8. Caso a concentração correspondente à essa intensidade fosse determinada pela reta c (série padrão $Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$), achar-se-ia 0,100% de Dy. Quando fosse lida pela reta a (série padrão $CaSO_4:Dy$), o valor da concentração seria 0,147%Dy, obtendo-se um desvio de + 47% com relação ao valor anterior. Se fosse determinada pela reta b (série padrão $Dy_2O_3/CaSO_4$), seu valor seria 0,066% Dy, com um desvio de -34% (em relação ao obtido pela reta c).

Em vista de que o emprego de um padrão interno pode diminuir o efeito matriz e minimizar as variações das condições experimentais, como as relativas ao processo fotográfico, escolheu-se uma linha espectral do cálcio a fim de se examinar o comportamento das curvas analíticas construídas com esse padrão interno. Observa-se pelas figuras 7, 8 e 9 que as curvas ainda apresentam deslocamentos, embora menores. A aproximação das curvas entre si é notada principalmente no caso relativo à combustão total (Figura 9).

Investigou-se, então, sobre o processo fotográfico, com o intuito de se constatar a causa desses deslocamentos entre as curvas construídas sem padrão interno.

Para isso, registraram-se os espectros referentes a duas séries padrões em uma mesma placa fotográfica, nas mesmas condições experimentais, programadas para os ensaios anteriores, resumidas na tabela IV (Capítulo III).

As figuras 10, 11 e 12 mostram que os pontos correspondentes a padrões de séries diferentes praticamente coincidem. Nesses experimentos, os melhores resultados também foram obtidos pela combustão total da amostra (Figura 12), pois, sendo as queimas mais estáveis, resultam em maior precisão.

Desta forma, constata-se que o erro de exatidão nesse tipo de análise, como exemplificado anteriormente, sem o uso de um padrão interno, é causado por variações inerentes ao processo fotográfico e não ao efeito matriz. Esse efeito era esperado devido a se ter queimado os cristais dopados de sulfato de cálcio e as outras séries padrões, onde o elemento Dy está presente como um composto. A substituição do Ca pelo Dy na rede cristalina dos cristais dopados é um fato comprovado pois, em caso contrário, o material não apresentaria propriedades termoluminescentes. Por outro lado, não se dispõe de informações sobre o número de átomos de disprósio que efetivamente está ligado à rede cristalina do sulfato de cálcio. De qualquer modo, não se comprovou efeito matriz entre essa série padrão e as outras duas, preparadas por homogeneização de substâncias sólidas, e nem entre essas duas últimas, devido à natureza química do composto de disprósio utilizado (Dy_2O_3 e $Dy_2(SO_4)_3$).

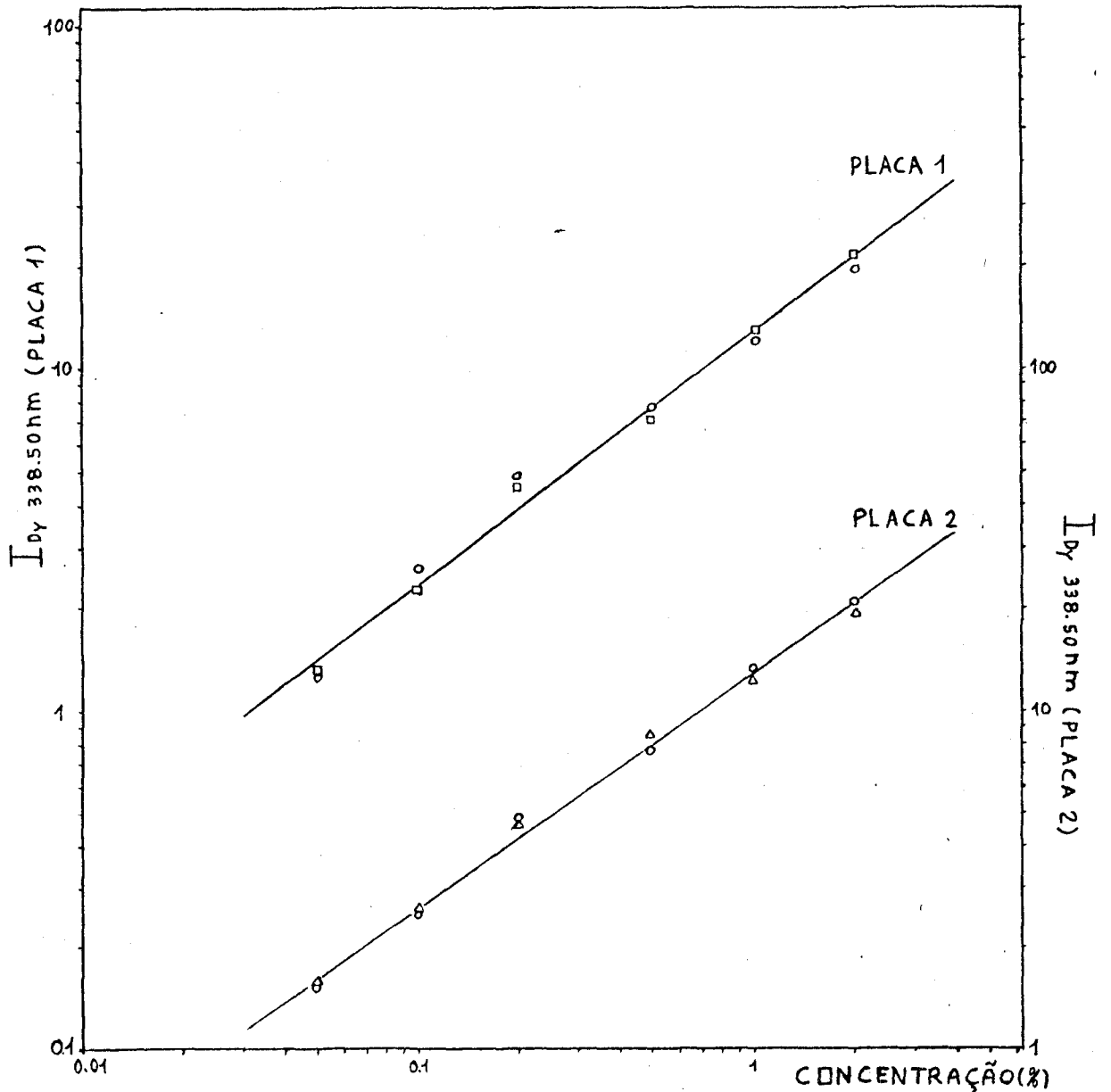


FIGURA 10 - Curvas analíticas para o elemento disprósio com registro dos espectros, referentes a séries distintas de padrões, na mesma placa fotográfica.

Condições experimentais:

Padrões: \circ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$

\square $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$

\triangle $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CaSO}_4$

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo A Carga: 30 mg Corrente: 10A

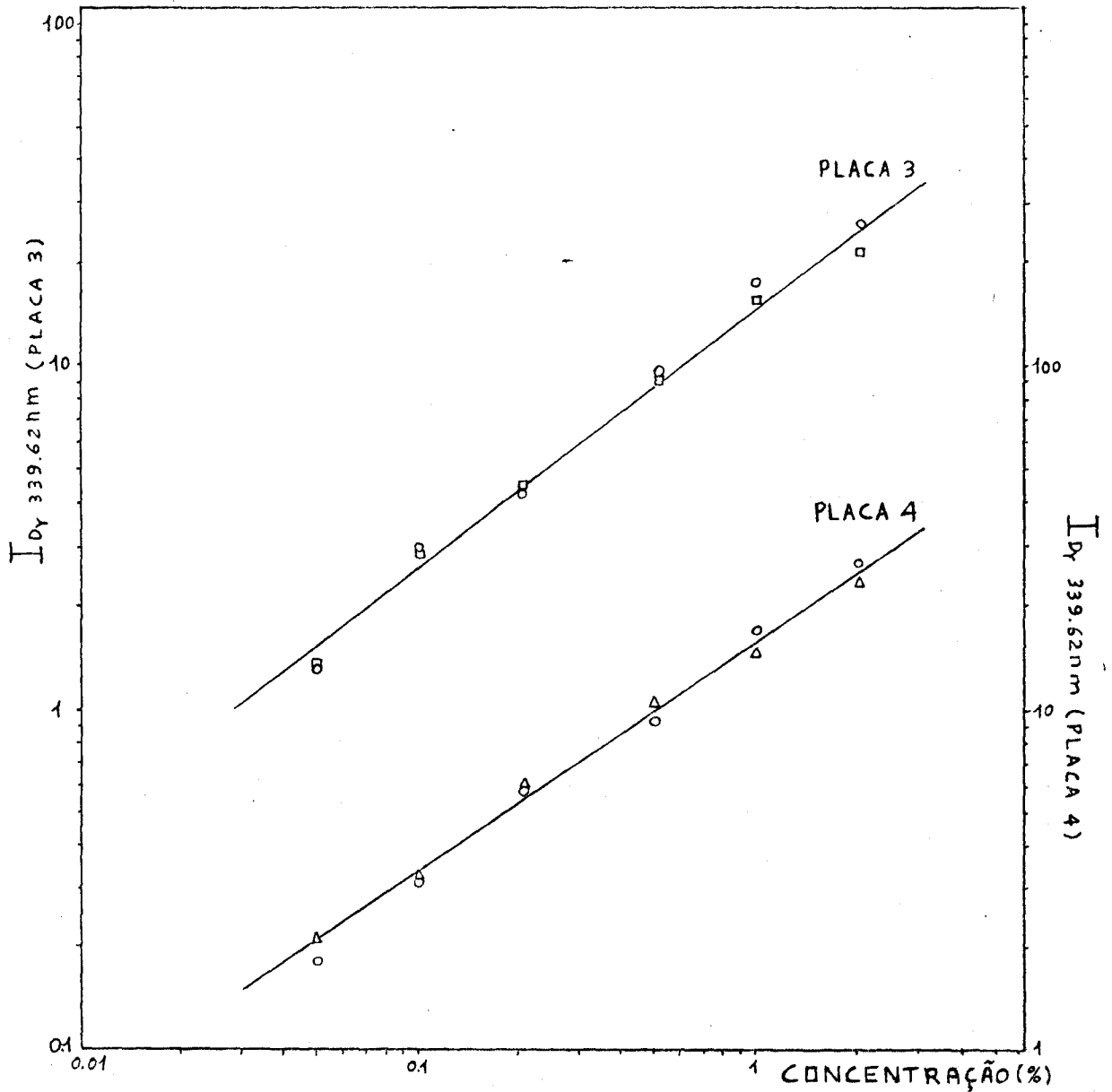


FIGURA 11 - Curvas analíticas para o elemento disprósio com registro dos espectros, referentes a séries distintas de padrões, na mesma placa fotográfica.

Condições experimentais:

Padrões: o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

□ $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$

Δ $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaSO}_4$

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo A Carga: 30 mg Corrente: 18A

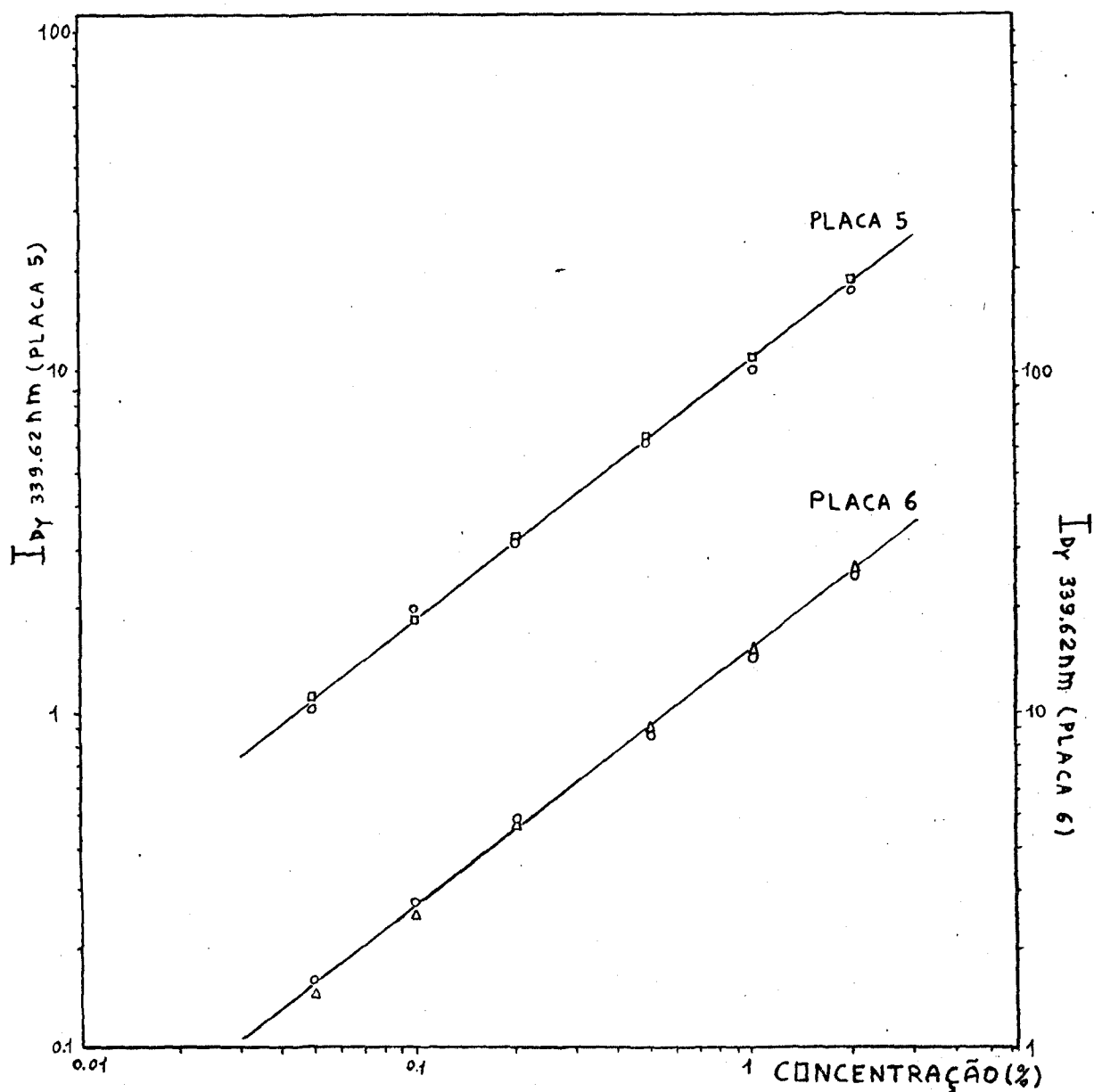


FIGURA 12 - Curvas analíticas para o elemento disprósio com registro dos espectros, referentes a séries distintas de padrões, na mesma placa fotográfica.

Condições experimentais:

Padrões: \circ $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

\square $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$

\triangle $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaSO}_4$

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita

Eletrodo: tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg Corrente: 18A

Um efeito matriz seria mais facilmente constatado em um arco menos energético, como é o caso de quando se emprega 10A de corrente, com o eletrodo tipo A. Porém, nem nesse caso o fenômeno foi verificado. O efeito matriz pode ter sido minimizado pela ação da grafita, pois uma das funções de um tampão espectroquímico é a de, justamente, diminuir as causas desse tipo de efeito. Já a queima das séries padrões sem a mistura de grafita é muito instável, tornando-se impossível, nessas condições, a verificação da existência de efeito matriz, pela falta de reprodutibilidade das medidas. Desta forma, não foi possível a observação de efeito matriz entre as séries padrões preparadas.

Em vista da análise das figuras 10, 11 e 12, conclui-se que os erros de exatidão podem ser minimizados pelo registro dos espectros, referentes a padrões e amostras, em uma mesma placa fotográfica, inclusive sem o uso de um padrão interno.

Todavia, demonstrou-se anteriormente que o uso de um padrão interno (Ca) também corrige erros devido à variações do processo fotográfico, mesmo quando os espectros forem registrados em placas fotográficas distintas (veja, por exemplo, figura 9). Por esse motivo, estabeleceu-se um estudo adicional sobre padrão interno, visando-se um aumento da exatidão, mas, principalmente, da precisão das análises. Nesse estudo utilizou-se apenas a técnica de combustão total pois, de acordo com resultados obtidos anteriormente, foi a que proporcionou maior reprodutibilidade das medidas. Empregaram-se somente os padrões da série $Dy_2O_3/CaSO_4$, uma vez que, excluída a ocorrência de efeito matriz, são os de prepa

rativa mais simples e rápida, para a análise de amostras de sulfato de cálcio dopado com disprósio. Estudou-se os elementos La e Tb como padrão interno do Dy. As curvas analíticas estão representadas nas figuras 13 e 14, respectivamente. Em termos de linearidade e coeficiente angular elas são comparáveis às curvas obtidas sem padrão interno, ou com padrão interno cálcio, pela técnica de combustão total. Essas curvas serão analisadas a seguir, em termos de precisão.

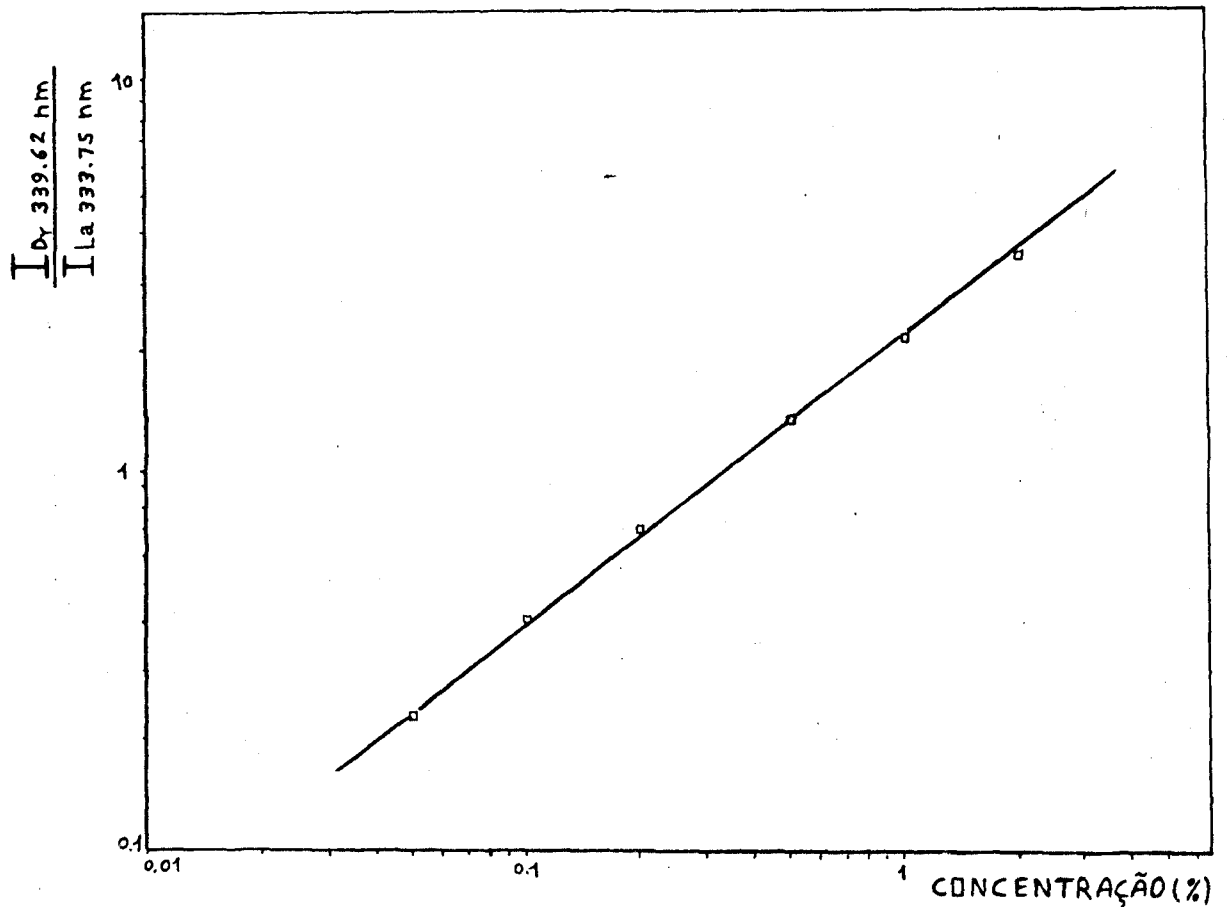


FIGURA 13 - Curva analítica para o elemento disprósio (Dy/La).

Condições experimentais:

Padrões: $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita contendo
0,05% La

Eletrodo: tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg. Corrente: 18A

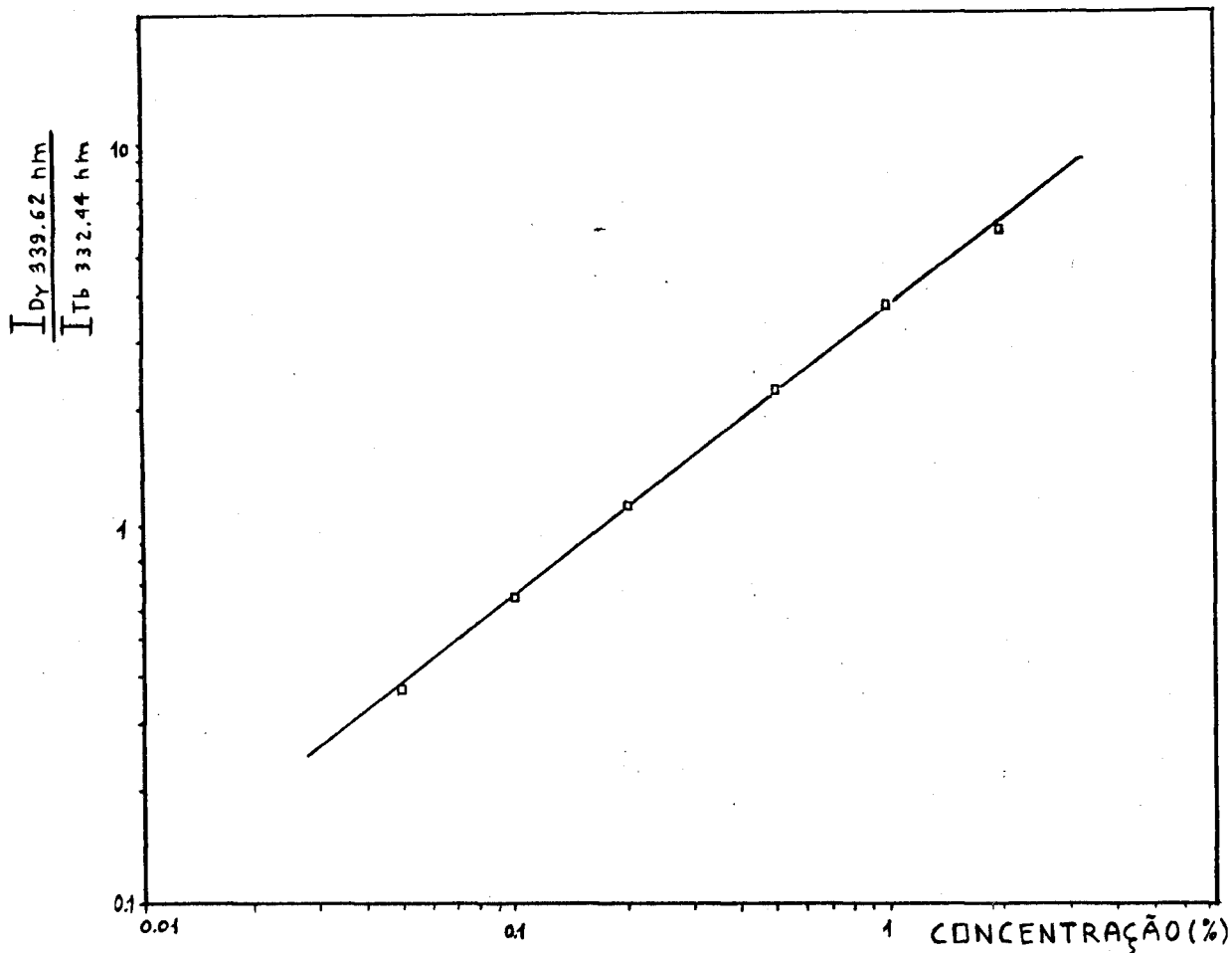


FIGURA 14 - Curva analítica para o elemento disprósio (Dy/Tb).

Condições experimentais:

Padrões: $Dy_2O_3/CaSO_4$

Diluição dos padrões: 1:1, com grafita contendo
0,08% Tb

Eletrodo: tipo B (combustão total)

Carga: 10 mg Corrente: 18A

IV.3 - AVALIAÇÃO DA PRECISÃO

A tabela VII apresenta os coeficientes de variação correspondentes aos diversos experimentos realizados e cujas curvas analíticas estão representados nas figuras 7, 8, 9, 13 e 14.

Nas condições experimentais em que se emprega o eletrodo A e uma corrente de 10A, obtêm-se coeficientes de variação elevados. Um dos motivos da baixa reprodutibilidade dos resultados é a instabilidade do arco. Nessas condições, o arco é muito errante e sua oscilação faz com que a radiação incidente na fenda do espectrográfo, em um determinado intervalo de tempo, dificilmente se reproduza de uma queima para outra. Por outro lado, a instabilidade do arco pode contribuir para uma volatilização irregular do material a ser analisado.

Os efeitos da instabilidade do arco e das condições pouco energéticas para a volatilização de elementos refratários (Dy), resultaram em coeficientes de variação elevados, tanto para as curvas construídas sem padrão interno como para as construídas com padrão interno Ca. Os coeficientes de variação são, inclusive, maiores quando se utiliza o padrão interno.

Aplicando-se uma corrente maior (18A), favorece-se a volatilização do material e a estabilidade do arco. Não se verificou, contudo, uma melhoria na reprodutibilidade dos resultados, em relação ao estudo anterior, para os valores calculados sem o uso do cálcio como padrão interno. O emprego da razão das intensidades das linhas espectrais (I_{Dy}/I_{Ca}) aumentou um pouco a precisão das determinações.

TABELA VII - PRECISÃO DAS MEDIDAS EFETUADAS COM E SEM USO DE PADRÃO INTERNO, A PARTIR DE VINTE DETERMINAÇÕES DO PADRÃO 0,2% Dy CORRESPONDENTE À CADA UMA DAS TRÊS SÉRIES PADRÕES, EM CONJUNTO AOS TRÊS GRUPOS DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

Condições Experimentais	Série Padrão	Padrão Interno	Coefficiente de Variação (%)
Eletrodo: Tipo A Corrente: 10A Tempo de Excitação: 55s	$Dy_2O_3/CaSO_4$	—	12,3
		Ca	15,7
	$Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	—	17,3
		Ca	28,7
	$CaSO_4:Dy$	—	20,7
		Ca	34,5
Eletrodo: Tipo A Corrente: 18A Tempo de Excitação: 55s	$Dy_2O_3/CaSO_4$	—	14,0
		Ca	11,1
	$Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	—	20,5
		Ca	13,0
	$CaSO_4:Dy$	—	17,3
		Ca	16,1
Eletrodo: Tipo B Corrente: 18A Tempo de Excitação: 40s (Combustão Total)	$Dy_2O_3/CaSO_4$	—	8,9
		Ca	8,0
	$Dy_2(SO_4)_3/CaSO_4$	—	10,6
		Ca	9,7
	$CaSO_4:Dy$	—	9,6
		Ca	8,3
	$Dy_2O_3/CaSO_4$	La	2,4
	$Dy_2O_3/CaSO_4$	Tb	3,6

Nos estudos citados, fêz-se uso do eletrodo tipo A e de um consumo parcial da carga durante um certo período de excitação. Como se sabe, a reprodutibilidade dos resultados sob essas condições é prejudicada pela falta de uma homogeneidade perfeita da amostra e pela velocidade de volatilização dos elementos que pode não ser idêntica entre uma queima e outra. Já com o emprego da técnica de combustão total, o que se obtém é a intensidade da radiação integrada no período de consumo completo da carga e, nesse caso, a reprodutibilidade não é prejudicada por aqueles fatores. Devido à pequena profundidade da cratera do eletrodo tipo B, utilizado na técnica de combustão total, e a corrente de 18A, os elementos volatilizam mais facilmente. A combustão total da amostra é atingida, inclusive, em um período de tempo relativamente curto. Com o emprego dessa técnica conseguiu-se coeficientes de variação menores que os anteriores.

O emprego de cálcio como padrão interno, com a combustão total, não contribuiu muito para a obtenção de uma análise mais precisa. Porém, seu uso permitiu demonstrar que um padrão interno pode equilibrar variações inerentes ao processo fotográfico.

Os melhores resultados foram obtidos com o emprego dos padrões internos La e Tb, segundo a aplicação da técnica de combustão total. As semelhanças de volatilização e excitação desses elementos compensaram, de modo muito mais satisfatório, as oscilações das condições de excitação. Com o emprego de lantânio como padrão interno do disprósio, obteve-se o menor coeficiente de variação (2,4%). Esse valor pode ser considerado excelente em técnicas espectrográficas que empregam o arco de corrente contínua como fonte de excitação.

IV.4 - PADRÃO INTERNO E O EQUILÍBRIO DE VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

Os resultados da verificação da eficiência dos elementos Ca, La e Tb utilizados como padrão interno, estão na tabela VIII. Indicam os limites de variação da massa de amostra utilizada e da corrente do arco para as quais a reprodutibilidade é mantida dentro de um valor aceitável, pelo uso de determinado elemento como padrão interno.

Analisando-se os valores relacionados na tabela VIII, verifica-se que, para o emprego de cálcio como padrão interno, a faixa de variação da massa da carga e da corrente do arco, na qual o desvio entre as queimas se mantém dentro de um valor aceitável (5%, como indicado por Fassel⁽¹⁶⁾) é menor do que quando se emprega um dos elementos terras raras com a mesma finalidade.

O uso do lantânio ou do térbio como padrão interno propiciou um equilíbrio melhor das mudanças das condições experimentais estudadas, inclusive para uma queda drástica de corrente de 18 para 10A.

Entre as duas terras raras, de modo geral, obteve-se com o lantânio desvios menores da razão $I_{Dy}/I_{p.i.}$. Assim, constatou-se que o lantânio exerceu melhor seu papel de padrão interno.

Em vista desses resultados e do menor coeficiente de variação obtido, com o emprego da La como padrão interno, foi proposto o método de análise (item III.9).

TABELA VIII - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS ELEMENTOS Ca, La e Tb COMO PADRÃO INTERNO, PELA VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS VARIACIONES DE MASSA DA CARGA E CORRENTE DO ARCO SOBRE A RAZÃO DAS INTENSIDADES ($I_{Dy}/I_{p.i.}$). PADRÃO USADO: 0,5% Dy, DA SÉRIE Dy₂O₃/CaSO₄, MISTURADO COM AS GRAFITAS: PURA, MISTURADA COM 0,05% La e 0,08% Tb. TÉCNICA: COMBUSTÃO TOTAL.

Massa (mg)	Corrente (A)	Desvio (a)		Desvio (a)		Desvio (a)	
		$I_{Dy339,62nm}$ $I_{Ca318,54nm}$	(%)	$I_{Dy339,62nm}$ $I_{La333,75nm}$	(%)	$I_{Dy339,62nm}$ $I_{Tb332,44nm}$	(%)
8	18	1,44	6,7	1,43	2,1	2,28	7,0
10	18	1,35	-	1,40	-	2,13	-
12	18	1,30	3,7	1,38	1,4	2,17	2,3
15	18	1,14	15,6	1,43	2,1	2,06	3,3
10	10	2,04	51,1	1,53	7,1	2,30	8,0
10	13	1,52	12,6	1,47	4,9	2,22	4,2
10	15	1,33	1,5	1,43	2,1	2,28	7,0
10	20	1,37	1,5	1,37	2,1	2,03	4,7

(a): Os desvios foram calculados em relação ao valor da razão $I_{Dy}/I_{p.i.}$ correspondente às condições experimentais empregadas nos estudos anteriores em que se utilizou combustão total (massa: 10 mg; corrente: 18A).

IV.5-EXATIDÃO DO MÉTODO

A tabela IX apresenta uma avaliação da exatidão do método proposto. Os erros relativos foram calculados com base na concentração nominal de disprósio nas duas amostras analisadas.

TABELA IX - EXATIDÃO DO MÉTODO PROPOSTO. DETERMINAÇÃO DE DISPRÓSIO EM DUAS AMOSTRAS DE SULFATO DE CÁLCIO POR TÉCNICAS DIFERENTES. CONCENTRAÇÃO NOMINAL DE Dy NAS AMOSTRAS: 0,119% (EM MASSA).

	Amostra nº 19 (% em massa)	Erro Rela tivo (%)	Amostra nº 21 (% em massa)	Erro Rela tivo (%)
Espectrografia de Emissão (a)	0,125±0,003	5,0	0,135±0,003	13,4
Fluorescência de Raios-X (a)	0,100±0,001	16,0	0,105±0,005	11,8
Análise por Ativação (b)	0,097±0,009	18,5	0,083±0,004	30,2
Espectrometria com Fonte de Plasma (ICP) (a)	0,105±0,002	11,8	0,110±0,002	⑥ 7,6

(a): Valor médio de três determinações.

(a): amostra nº 19: valor médio de cinco determinações.

amostra nº 21: valor médio de seis determinações.

A tabela IX mostra que os erros relativos, correspondentes às análises espectrográficas, são da mesma ordem de grandeza ou menores que os obtidos pelas outras técnicas. Se considerarmos o erro relativo médio entre as duas amostras, a análise espectrográfica mostrou-se, em termos de exatidão, semelhante ou melhor às outras técnicas.

IV.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

É comum a literatura apresentar discussão sobre os fatores que influenciam a precisão e a exatidão de uma análise espectrográfica. Assim, encontram-se comentários sobre as diferenças da natureza química e física entre os padrões e amostras, o uso de padrão interno, o registro fotográfico e o processo de revelação. Procurou-se, neste trabalho, avaliar efetivamente, por meio de variações das condições de operação e análise dos resultados, de como e de quanto é essa influência. Como consequência, obteve-se uma série de informações de ordem prática.

Apesar do emprego de um arco de corrente contínua estar associado a uma baixa reprodutibilidade analítica, o ajuste das condições experimentais e o uso de lantânio como padrão interno propiciaram o estabelecimento de um método com ótima precisão (2,4%). Em geral, a exatidão costuma ser pior que a precisão de uma análise. A exatidão desse método também foi boa, inclusive por comparação à três outras técnicas analíticas.

Comprovou-se, também que quando não se emprega padrão interno, os espectros relativos à amostra e aos padrões, devem ser registrados na mesma placa fotográfica, para não se ter um erro de exatidão elevado. Com o uso de um padrão interno, minimiza-se os efeitos provocados por variações do processo fotográfico.

Constatou-se, ainda, que a aplicação da técnica de combustão total contribui para a obtenção de uma alta precisão analítica.

APÊNDICE

A temperatura adotada para calcinar o sulfato de disprósio foi a mesma utilizada para o sulfato de cálcio (700°C).

No Handbook of Chemistry and Physics⁽⁷⁾ a temperatura de perda das oito moléculas de água do sulfato de disprósio hidratado ($Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) é dada como sendo 360°C.

Wendlandt^(25,35,36) estuda a desidratação de sulfatos de terras raras e a decomposição térmica do sal anidro em oxissulfato metálico, com posterior decomposição a óxido metálico. Para o sulfato de disprósio hidratado, a temperatura de desidratação encontrada foi menor que 300°C. O início da decomposição do sal anidro foi observado por volta de 855°C, sendo 950°C a temperatura na qual a maior parte de sua massa sofre essa transformação.

Assim, com a temperatura adotada, obtém-se, apenas, sulfato de disprósio anidro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961.
2. AYYANGAR, K.; CHANDRA, B.; LAKSHMANAN, A.R. Mixed field dosimetry with $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Physics Med. Biol., 19(5):656-64, Sep. 1974.
3. BECKER, K. Environmental monitoring with TLD. Nucl. Instrum. Meth., 104:405-7, 1972.
4. BECKER, K. Solid state dosimetry. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1973.
5. BOUMANS, P.W.J.M. Theory of spectrochemical excitation, London, Hilger & Watts, 1966.
6. BUTLER, J.R. The spectrographic determination of the rare earths. Spectrochim. Acta, 9:332-40, 1957.
7. CRC Handbook of chemistry and physics. 58. ed., Cleveland, Ohio, CRC Press, 1977-1978.
8. DECKER, R.J. & EVE, D.J. Direct-current arc in emission spectrography. III: The influence of some external parameters on the anode and excitation conditions in arc system. Appl. Spectry., 23(1):31-7, - 1969.
9. DECKER, R.S. & EVE, D.J. dcArc in emission spectrography. IV: Correction for matrix effects. Appl. Spectry., 23(5):497-501, 1969.
10. FASSEL, V.A. The quantitative spectrography analysis of the rare earth elements. III: Determination of major constituents in complex mixtures. J. Opt.Soc.of America, 39(2):187-93, 1949.

11. FASSEL, V.A.; QUINNEY, B; KROTZ, L.C.; LENTZ, C.F. Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. Anal.Chem., 27(6):1010-4, June 1955.
12. FASSEL, V.A. & WILHELM, H.A. The quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. I: Determination of samarium in neodymium. II: Determination of europium in samarium. J. Opt. Soc. of America, 38(6):518-26, 1948.
13. FERREIRA, M.M. CaSO₄:Dy e/ou TM: estudo de suas propriedades para aplicação em dosimetria. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA-DT-106).
14. GROVE, E.L. Analytical emission spectroscopy. New York, N.Y., Marcel Dekker, 1972. (Analytical spectroscopy series, v.1 part II).
15. GUENIM, M. & CAMPAÑA, M.M.P. Preparação de sulfato de cálcio termoluminescente ativado com disprósio ou túlio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jan. 1974. (IEA-Pub-322).
16. KNISELEY, R.N.; FASSEL, V.A.; QUINNEY, B.B.; TREMMEL, C.; GORDON, W.A.; HAYLES, W.J. Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. IX: Determination of rare earth impurities commonly associated with purified samarium, gadolinium, terbium, and yttrium. J. Opt. Soc. Of America, 12:332-7, 1958.
17. MEDLIN, W.L. Thermoluminescence in anhydrite, J. Phys. Chem. Solids, 18:238-52, 1961.
18. MEGGERS, W.F.; CORLLIS, C.H.; SCRIBNER, B.F. Tables of spectral-line intensities. Washington, DC, National Bureau of Standards, 1961. (NBS Monograph, 32 part I e II).

19. MEJDAHL, V. Measurement of enviromental radiation in
tensity with thermoluminescent $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Hlth. Phys.,
18:164-7, 1970.
20. MIKA, J. & TÖRÖK, T. Analytical emission spectroscopy.
Fundamentals. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1973.
21. NACHTRIEB, N.H. Principles and practice of spectroche
mical analysis. New York, N.Y. Mac Graw-Hill, 1950.
22. NAMBI, K.S.V. Thermoluminescence: its understanding
and applications. São Paulo, Instituto de Energia
Atômica, 1977. (IEA-Inf-54).
23. NAMBI, K.S.V. & BAPAT, V.N. Role of rare-earth impuri
ties in the thermoluminescence of calcium sulphate
phosphors. In: NIEWIADOMSKI, T., ed. Luminescence
dosimetry: Proceedings of the fourth international
conference on ... held in Krakow, Poland, August
27-31, 1974. Krakow, Poland, Inst. of Nucler Physics,
1974, p.303-14.
24. NAMBI, K.S.V.; BAPAT, V.N.; GANGULY, A.K. Thermolumi
nescence of CaSO_4 doped with rare earths. J. Phys.,
C: Solid State Phys., 7:4403-15, 1974. ©
25. NATHANS, M.W. & WENDLANDT, W.W. The thermal decomposi
tion of the rare-earth sulphates. Thermogravimetric
and differential thermal analylis studies up to
1400°C. J. Inorg. Nucl. Chem., 24:869-79, 1962.
26. OFTEDAL, I. The accessory constituents of ore mine
rals of the principal Norwegian sphalerite deposits.
Skrif. Norske Vid.-Akad. (Oslo), I.Mat.- Nat.Kl., n98
1940 apud AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemi
cal analysis. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961.

27. POWDER diffraction file. Alphabetical index inorganic compounds. JCPDS International Centre for Diffraction Date, USA, 1978.
28. PROKIĆ, M. Improvement of the thermoluminescence properties of the non-commercial dosimetry phosphors $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$. Nucl. Instrum. Meth., 151:603-8, 1978.
29. SCHIMIDT, T.; LINEMAN, H.; GIESSING, R. Influences of preparation and annealing on the properties of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ thermoluminescence phosphor. In: NIEWIADOMSKI, T., ed. Luminescence dosimetry: Proceedings of the fourth international conference on ... held in Krakov, Poland, August 27-31, 1974. Krakov, Poland, Inst. of Nuclear Physics, 1974, p.237-53.
30. SCHULMAN, J.H. Survey of luminescence dosimetry. In: ATTIX, F.H., ed. Luminescence dosimetry: proceedings of the international conference on ... held in Stanford, California, June 21-23, 1965. Oak Ridge, Tenn., U.S. Atomic Energy Commission, Apr. 1967, p.3-33. (CONF-650637).
31. SLAVIN, M. Quantitative analysis based on spectral energy. Ind. Eng. Chem., 10(8):407-11, 1938.
32. TÖRÖK, T.; MIKA, J.; GEGUS, E. Emission spectrochemical analysis. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.
33. VICKERY, R.C. Analytical chemistry of the rare earths. Oxford, Pergamon, 1961.
34. VOHRA, K.G.; MADHVANATH, V.; LAKSHMANAN, A.R. $\text{LiF} \times \text{CaSO}_4:\text{Dy}$ for personnel monitoring. In: INDIAN ASSOCIATION FOR RADIATION PROTECTION. Radiation protection: Third annual conference on ... Vigyan Bhavan,

- New Delhi, January 19-21, 1976, section 4. Bombay, (s.d.), p. 5-21 (INIS-mf-3769).
35. WENDLANDT, W.W. The thermal decomposition of yttrium and the rare earth metal sulphate hydrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 7:51-4, 1958.
36. WENDLANDT, W.W. & GEORGE, T.D. A differential thermal analysis study of the dehydration of the rare earth (III) sulphate hydrates. The heats of dehydration. J. Inorg. Nucl. Chem., 19:245-50, 1961.
37. YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulphate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. Hlth. Phys., 21:295-300, 1971.
38. YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulphate phosphors activated by rare earth. In: AUXIER, J.A.; BECKER, K.; ROBINSON, E.M; ed. Luminescence dosimetry: proceedings of second international conference on ... held in Gatlimburg, Tennessee, Sep. 23-26, 1968. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., (s.d.), p.4-17. (CONF-608920).