

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

**DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS POR  
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Terezinha Akico Kuada

DiSSERTAÇÃO apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

**Orientador: Dra. Harko Tamura Matsuda**

**São Paulo**  
**1984**

Antonio Roberto Jordello

Antonio Jordello  
no Rio

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS POR ESPECTROMETRIA  
DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Terezinha Akico Kuada



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientadora: Dra. Harko Tamura Matsuda

**SÃO PAULO**  
1984

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN**

Ao

*Paulo Massato*

## AGRADECIMENTOS

HARKO TAMURA MATSUDA

JOSÉ ADROALDO DE ARAUJO

BERTHA FLOH DE ARAUJO

ALCÍDIO ABRÃO

Todos os colegas da Divisão de Reprocessamento  
e do Departamento de Engenharia Química

Pela orientação, colaboração e  
incentivo na execução deste  
trabalho.

# I N D I C E

	Página
RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	ii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO .....	1
I.1 - Considerações gerais sobre as terras raras.	1
I.1.1 - Importância e aplicação dos elementos das terras raras .....	2
I.1.2 - Separação e determinação das terras raras .....	4
I.1.2.1 - Métodos de separação ....	4
I.1.2.2 - Métodos de determinação .....	6
I.2 - Objetivo .....	8
CAPÍTULO II	
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	
II.1 - Princípio do método .....	10
II.2 - Espectros de emissão de raios-X fluorescentes .....	11
II.2.1 - Características espectrais dos elementos das terras raras .....	13
II.3 - Efeito da matriz .....	14
II.4 - Métodos de preparação da amostra .....	15
II.5 - Utilização de padrão interno .....	16
II.6 - Condições de excitação das linhas características .....	17
II.7 - Aplicação à análise dos elementos das TR ..	18

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Equipamento .....	21
III.2 - Reagentes .....	21
III.3 - Condições operacionais do espectrômetro de raios-X .....	24
III.4 - Seleção das linhas analíticas .....	25
III.5 - Determinação do ângulo de Bragg .....	29
III.6 - Estabelecimento da tensão e corrente apli cadas ao tubo de raios-X .....	35
III.7 - Seleção do padrão interno .....	37
III.8 - Preparação da amostra .....	37
III.8.1 - Materiais .....	38
III.8.2 - Procedimento .....	38
III.9 - Correção da radiação de fundo e determina ção da intensidade líquida .....	39

## CAPÍTULO IV

## DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 - Estudo da concentração do padrão interno ..	41
IV.1.1 - Escolha da concentração do padrão interno .....	42
IV.2 - Análise dos elementos das terras raras ....	45
IV.2.1 - Curvas de calibração .....	54
IV.3 - Exatidão e eficiência do método .....	56
IV.4 - Análise individual dos elementos das terras raras na presença dos demais lantanídeos ..	70

	Página
IV.5 ~ Aplicação do método à análise dos produtos de fissão representados por elementos das terras raras .....	71
CAPÍTULO V	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87

# Determinação dos Elementos das Terras Raras por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Terezinha Akico Kuada

## Resumo

Apresenta-se neste trabalho um método para de terminação dos elementos das terras raras em soluções puras por espectrometria de fluorescência de raios-X. Utilizou-se a técnica de preparação de amostra em camada delgada, usando o papel de filtro como material de suporte.

Estabeleceram-se as melhores condições de ope ração do espectrômetro de raios-X, bem como selecionaram-se as linhas analíticas e o padrão interno, definindo as condi ções de medida para cada elemento das terras raras.

Com os parâmetros estabelecidos, determinaram -se os elementos das TR em soluções puras, no intervalo de concentração de 0,05 a 5 gTR/L, dependendo do elemento, com um desvio padrão não superior a 10% e exatidão variando de 0,2 a 10% dependendo da concentração.

Estudaram-se, para cada elemento, as princi pais linhas interferentes dos demais lantanídeos e aplicou -se o método à análise dos produtos de fissão representados por elementos das terras raras.

O método mostrou-se adequado para a determina ção dos elementos das TR individuais em presença de alguns lantanídeos. Já para soluções contendo a mistura de todas as TR, o espectro de emissão é muito complexo, dificultando a obtenção de medidas precisas.

Com relação aos produtos de fissão representa dos por elementos das terras raras, apenas Ce, Pr, Nd e Sm podem ser analisados na presença de urânio e demais produtos de fissão.

Rare Earth Elements Determination by X-ray Fluorescence  
Spectrometry

Terezinha Akico Kuada

Abstract

An X-ray fluorescence method for the determination of rare earth elements in pure solutions is described. The thin film sample preparation technique, by dropping the solution on filter paper as supporting material, has been utilized.

The best conditions for X-ray spectrometer operation have been established. The analytical lines and internal standard have been selected, defining measurement conditions for each rare earth elements.

With the settled parameters, the rare earth elements in pure solutions were determined. The concentration range during the runs was from 0,05 to 5 gRE/L, depending on the element. The standard deviation was less than 10% and the accuracy was between 0,2 to 10% as a function of the concentration.

The main interfering lines of others lanthanides were studied for each element, and the method was also applied to fission products represented by the rare earth elements.

The method is suitable for individual rare earth element determination in presence of some lanthanides. However, in solutions containing a mixture of all rare earth elements, the X-ray emission spectrum is very complex, making it difficult to get accurated measurements.

In relation to fission products represented by rare earth elements, only Ce, Pr, Nd and Sm could be analysed in presence of uranium and other fission products.

## C A P Í T U L O I

## I N T R O D U Ç Ã O

## I.1 - Considerações gerais sobre as terras raras

O nome "terras raras" foi dado aos elementos constituintes do grupo, na época de sua descoberta em 1794. Esses elementos foram chamados "terras" porque eram sempre obtidos sob a forma de óxidos e, "raras" devido ao pequeno conhecimento geológico e mineralógico dos minerais que continham esses elementos.

MARSH<sup>42</sup> propôs o termo "lantanídeo" em 1947, incluindo os elementos de número atômico 57 a 71 (La ao Lu), num total de 14 elementos naturais e um artificial (promécio). Embora não pertençam à família dos lantanídeos, os elementos escândio ( $Z = 21$ ) e ítrio ( $Z = 39$ ) são também considerados terras raras por apresentarem propriedades semelhantes e ocorrerem juntos com os demais elementos do grupo.

As terras raras representam cerca de 0,005% da composição da crosta terrestre<sup>57</sup>, sendo que os elementos mais abundantes existem em porcentagens maiores que os me

tais como o estanho, a prata, o ouro e o mercúrio.

As terras raras são encontradas em grande número de minerais concentrados como a monazita, bastnasita e xenotima<sup>57</sup>. Os elementos cério, lantânio e neodímio são os mais abundantes; o praseodímio, o samário, o gadolínio e o ítrio constituem cerca de 1 a 6% do mineral; os elementos restantes estão presentes em pequenas quantidades, sendo que o lutécio e o túlio não excedem, normalmente, 0,01%.

#### I.1.1 - Importância e aplicação das terras raras

Os elementos das terras raras (TR) constituíram por muito tempo apenas curiosidades de laboratório, sendo pouco conhecidas as suas aplicações. Entretanto, a medida que suas propriedades foram se tornando conhecidas, passaram a ser usados na confecção de esmaltes coloridos, na coloração e pigmentos de vidros, na produção de ligas pirofóricas, no aumento do poder luminoso de chamas etc. Nos últimos 20 anos, suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas e nucleares permitiram aplicações mais específicas, que vão desde a preparação de ligas especiais, fabricação de ímãs permanentes, pigmentos fosforescentes para televisão a cores, ao "laser" e à indústria espacial e atômica. MANDLE<sup>41</sup> e OIWA<sup>48</sup> apresentaram uma série de aplicações desses elementos.

A importância dos elementos das terras raras

na indústria nuclear se deve tanto ao emprego na obtenção de ligas de alta resistência, como também à sua presença em muitos minerais de urânio e tório. O controle desses elementos nos combustíveis nucleares é de grande importância, visto que alguns deles apresentam elevada seção de choque de captura para nêutrons térmicos<sup>33, 53</sup> constituindo impurezas prejudiciais ao bom desempenho do combustível. Considerando-se uma mistura natural de elementos lantanídeos, o gadolínio contribui com cerca de 75% para a seção de choque total, sendo que a contribuição dos elementos samário, disprósio e európio é de 19, 3 e 2%, respectivamente. Todos os demais elementos das terras raras juntos contribuem com um total de menos de 1%<sup>24</sup>.

Ainda, dada suas propriedades de bons absorvedores de nêutrons, o samário, o európio, o gadolínio e o disprósio têm aplicações nos reatores como materiais adequados para uso em barras de controle. O érbio, o disprósio e o európio atuam como envenenadores nas reações em cadeia, além de serem utilizados como materiais de blindagens<sup>4, 51</sup>.

Algumas das terras raras aparecem diretamente ou indiretamente como produtos de fissão e contribuem para o aumento do nível de radiação do combustível irradiado. Os produtos de fissão representados por elementos das terras raras que aparecem em maior quantidade são: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio e ítrio<sup>49</sup>. Os núclídeos La, Ce, Pr, Nd e Sm são utilizados para a determinação da taxa de queima dos combustíveis<sup>39</sup>.

Todos esses fatos tornam cada vez mais importante o controle analítico dos elementos das terras raras nos programas de energia nuclear.

### I.1.2 - Separação e determinação dos elementos das terras raras

Os estudos de separação e purificação das terras raras intensificaram-se com a crescente aplicação desses elementos nas mais variadas indústrias como metalúrgica, cerâmica, eletrônica, óptica e nuclear.

Os elementos das terras raras diferem entre si no número de elétrons do orbital 4 f, no número de prótons do núcleo e no tamanho do raio iônico que decresce com o aumento do número atômico, em consequência da propriedade chamada "contração lantanídica". Devido essas pequenas diferenças de estrutura, apresentam propriedades químicas semelhantes, dificultando a separação individual das terras raras e posterior determinação por procedimentos analíticos convencionais.

#### I.1.2.1 - Métodos de separação

Os métodos de separação dos elementos das terras raras podem ser resumidos nas seguintes técnicas: precipitação ou dissolução fracionada, extração com solventes, troca iônica e outros métodos cromatográficos.

A técnica de precipitação<sup>22</sup> ou dissolução fracionada é clássica e utilizada, principalmente, para purificação dos elementos mais leves da série. Baseia-se na diferença de solubilidade dos compostos de terras raras, que cresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico, do lantânio ao lutécio<sup>44</sup>. É uma técnica pouco eficiente havendo necessidade, na maioria das vezes, de muitas operações de precipitação e de dissolução, até a obtenção de um produto final purificado. É um método laborioso, demorado e de custo relativamente elevado quando aplicado a materiais menos abundantes.

Com o desenvolvimento da técnica de precipitação homogênea<sup>30</sup>, o processo de precipitação tomou um novo estímulo. É uma técnica mais eficiente, além de ser mais econômica, pois obtêm-se produtos de fácil filtração, com equipamentos simples e de fácil operação. Entretanto, apresenta o inconveniente de obter apenas um enriquecimento conjunto em grupos de terras raras e, a eficiência depende do número de fracionamento. Os reagentes mais utilizados na separação das terras raras por precipitação homogênea são: oxalato de dimetila, tricloroacetato, ácido sulfâmico e uréia<sup>36, 55</sup>.

A técnica de troca iônica possibilita tanto a separação das terras raras em grupos quanto a separação individual. Baseia-se na retenção dos íons de terras raras em resinas catiônicas fortes<sup>27, 38</sup>. As resinas iônicas mais utilizadas são: Dowex-50, Dowex-50 W, Nalcite HCR e Cationite KU-2. Os eluentes mais seletivos são: ácidos cítrico e salicílico,

os quelantes orgânicos como ácido nitrilo triacético (NTA), ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) e ácido hidroxi-etileno-diamino-tetracético (HEDTA)<sup>60</sup>. Apesar de ser um processo lento, a técnica de troca iônica possibilita a obtenção de um produto de alta pureza.

A técnica de extração com solventes é muito eficiente na separação das TR em grupos e na purificação do Eu, Ce e Y<sup>50,61</sup>. Permite a obtenção de um produto final de elevada pureza, necessitando, entretanto, de um grande número de estágios de equilíbrio. Os agentes extratores mais utilizados na separação das terras raras são<sup>10,52</sup>: fosfato de tri-n-butila (TBP), ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (D-2EHPA) e alguns quelantes orgânicos como a tenoil-trifluoro-acetona (TTA)<sup>12</sup>. Os diluentes mais utilizados são: xileno, benzeno, tolueno, ciclohexano, n-pentano, n-hexano e n-octano<sup>11</sup>.

#### I.1.2.2 - Métodos de determinação

Conhecem-se muitos métodos de determinação de terras raras, porém, todos se referem a um número limitado desses elementos. Dentre as várias técnicas utilizadas citam-se: espectrofotometria, espectrometria de massa, análise por ativação, espectrometria de absorção atômica, espectrofluorimetria, espectrografia de emissão óptica e espectrometria de fluorescência de raios-X.

A espectrofotometria é uma técnica adequada

para determinação de alguns elementos das terras raras, pela medida das bandas de absorção de suas soluções aquosas<sup>59</sup>. Apresenta uma desvantagem, pois nem todos os elementos apresentam bandas de absorção com intensidades suficientes que permitam medidas com precisão. Além disso, poucas terras raras possuem bandas de absorção livres de interferências dos demais elementos, sendo que o problema é maior para os lantanídeos pesados dadas as mútuas interferências.

A espectrometria de massa<sup>56</sup> e a análise por ativação<sup>37</sup> fornecem dados analíticos com boa exatidão. Infelizmente, a instrumentação e as instalações necessárias são de custo elevado e os resultados não são de interpretação simples e rotineira, não sendo, portanto, suficientemente rápidos.

A espectrometria de absorção atômica possibilita a determinação quantitativa dos lantanídeos<sup>19</sup>. Entretanto, a complexidade do espectro limita, seriamente, a possibilidade de determinação de um único elemento na presença de outros lantanídeos. Uma das maiores dificuldades encontradas é a formação de óxidos refratários, o que impossibilita a análise de determinados elementos como, por exemplo, o cério.

A espectrofluorimetria é uma técnica sensível para determinação de uma ou outra TR em solução<sup>14</sup>. Entretanto, são poucos os métodos cuja detecção seja simultânea e sensível para duas ou mais TR, havendo necessidade de reagentes específicos e controle rigoroso das condições de determinação (por exemplo, o pH). Em amostras sólidas, permite a de

terminação de algumas terras raras em níveis tão baixos como 0,001 gTR/g da matriz. Entretanto, a preparação da amostra não é simples, havendo necessidade de se utilizar um ativador da fluorescência para a formação dos centros fluorescentes (matriz).

A espectrografia de emissão óptica é uma técnica muito utilizada para análise de pequenas quantidades de TR<sup>13,24</sup>. Os lantanídeos apresentam espectro de emissão óptica muito complexo, devido às energias de ligação dos elétrons que participam das transições espectrais serem muito parecidas, dando origem a uma multiplicidade de configurações eletrônicas. Isto dificulta a seleção de linhas analíticas livres de interferências.

A espectrometria de fluorescência de raios-X destaca-se entre as técnicas de análise qualitativa e quantitativa pela sua comprovada rapidez, precisão e facilidade de preparação de amostras<sup>7</sup>. Apresenta certas vantagens em relação à espectrografia de emissão óptica por apresentar espectros mais simples e regulares, porém, aplica-se às concentrações mais elevadas. Em geral, cada elemento apresenta poucas linhas de raios-X comparadas com as linhas da fluorescência óptica.

## 1.2 - Objetivo

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimen

to de um método de determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X e, estudos da viabilidade de aplicação à análise individual na presença dos demais lantanídeos em amostras diversas e à análise em soluções ativas, especialmente, das terras raras que aparecem como produtos de fissão em soluções provenientes do tratamento químico do combustível irradiado.

Para tais estudos, utilizou-se a técnica de preparação de amostra em camada delgada usando papel de filtro como material de suporte.

## C A P Í T U L O   I I

## ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

## II.1 - Princípio do método

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) baseia-se na interação de raios-X policromáticos (radiação-X primária) com elétrons das camadas mais internas do átomo. Os átomos excitados, ao retornarem ao estado fundamental, e mitem fótons característicos (radiação-X secundária). Esses fótons são emitidos quando um elétron de uma camada mais externa ocupa o lugar vazio deixado pelo elétron expulso.

Os fótons emitidos (radiação fluorescente) passam por um colimador e incidem sobre um cristal analisador, onde sofrem dispersão por difração. O cristal reflete somente os raios-X de comprimento de onda  $\lambda$  que formam um ângulo de incidência  $\theta$  (ângulo de difração) entre o feixe e o plano que satisfaz a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta$$

onde n é a ordem de reflexão ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) e d representa o

espaço interplanar da rede do cristal.

A radiação refletida pelo cristal é detectada pelo detector posicionado no ângulo  $2\theta$  (ângulo de Bragg) do feixe incidente no cristal. Essa radiação é, então, transformada em sinais que são medidos no analisador de pulsos. As intensidades são registradas numericamente ou graficamente (Figura 1).

## II.2 - Espectros de emissão de raios-X fluorescentes

Cada elemento possui um espectro de raios-X fluorescentes, constituído de poucas linhas formadas por radiações características emitidas pela amostra e mais a radiação de fundo.

As radiações características ocorrem da transferência de energia envolvida no rearranjo dos elétrons orbitais do elemento alvo, cujos comprimentos de onda  $\lambda$  variam com o número atômico  $Z$  do elemento, de acordo com a lei de Moseley:

$$Z\alpha \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

Se o elétron expulso da camada  $K$  é substituído por outro da camada mais externa  $L$ , origina-se a radiação  $K\alpha$ . Se a substituição ocorre com elétron da camada  $M$ , a radiação emitida é  $K\beta_1$  ou  $K\beta_2$ , de comprimento de onda menor que a  $K\alpha$ , pois corresponde a uma maior diferença de níveis

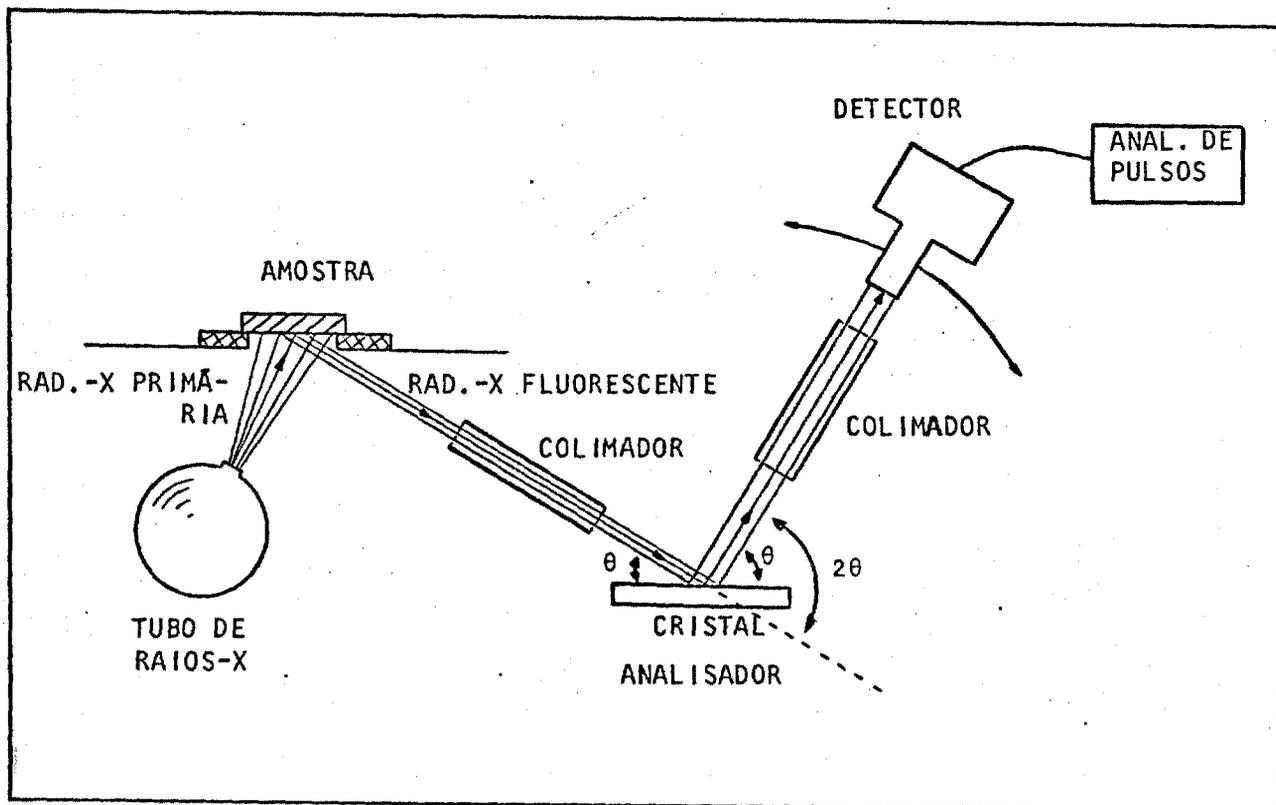


FIGURA 1 - Esquema do espectrômetro de raios-X.

energéticos. Analogamente, se ocorrem transições das camadas M, N e O para a camada L, originam-se as radiações da série L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\gamma$  e  $L\delta$ ). Da mesma forma, das transições dos elétrons das camadas N, O para a camada M, originam-se as radiações da série M ( $M\alpha$ ,  $M\beta$ ,  $M\gamma$ ).

Essas radiações características possuem energias diferentes, portanto, comprimentos de onda diferentes e são utilizadas para identificação e análise quantitativa dos elementos.

Os comprimentos de onda dos fótons emitidos são determinados pelas diferenças de energias entre os níveis que produziram a transição do elétron. Esses valores encontram-se na literatura sob forma de tabelas<sup>4 5</sup>.

## II.2.1 - Características espectrais dos elementos das TR

As linhas da série K do espectro de raios-X fluorescentes das terras raras estão compreendidas no intervalo de comprimentos de onda de aproximadamente 0,19 a 0,38 Å, e as da série L, entre 1,14 a 2,68 Å.

Embora as linhas da série K produzam espectros mais simples e mais intensos, a excitação depende do número atômico do elemento e da voltagem aplicada ao tubo de raios-X. No caso dos elementos das terras raras, seria necessária a aplicação de uma voltagem de 100 kV ou mais. Já

os espectros da série L dos elementos das terras raras são facilmente excitados, aplicando-se ao tubo uma voltagem de 50 - 60 kV, condição máxima de excitação da maioria dos tubos de raios-X comercialmente disponíveis<sup>58</sup>.

### II.3 - Efeito da matriz

A análise quantitativa por fluorescência de raios-X tem por finalidade a determinação do teor de um determinado elemento numa amostra, mediante a medida da intensidade das linhas espectrais emitidas pelo mesmo. Para tanto, deve haver uma relação linear entre a intensidade e a concentração do elemento. Entretanto, a intensidade de uma linha pode ser afetada pelos efeitos provocados pelos demais elementos constituintes da amostra, efeitos esses usualmente combinados sob o nome de efeito da matriz.

O efeito da matriz pode ser provocado por interações elementares ou por efeitos físicos, causando um erro residual sistemático nas medidas das intensidades fluorescentes. Os efeitos devido às interações elementares incluem os efeitos de absorção das radiações primárias e secundárias e os efeitos de intensificação. Os efeitos físicos são causados pela heterogeneidade do tamanho das partículas e superfícies rugosas das amostras.

O efeito predominante nas medidas das intensidades é o efeito de absorção, que é dependente dos diferen

tes coeficientes de absorção de massa dos componentes da ma  
triz. Existem vários métodos de correção para eliminar ou mi  
nimizar esses efeitos: utilização de padrões analisados qui  
micamente, adição de um padrão interno que sofra os mesmos  
efeitos de absorção, diluição da amostra, ou recorrer a mét  
odos de correções matemáticas<sup>7, 23, 35</sup>.

#### II.4 - Métodos de preparação da amostra

Geralmente as amostras são preparadas sob a  
forma sólida ou líquida, podendo apresentar-se numa varieda  
de de formatos e tamanhos.

Na preparação de amostras sólidas emprega-se,  
geralmente, o método do pó sob a forma de pastilhas prensa  
das, com ou sem a adição de aglutinantes, ou utiliza-se o  
método de fusão.

Os líquidos representam uma forma ideal para  
análise, dada a facilidade e rapidez de preparação das amos  
tras. Podem ser analisados diretamente, ou então levados à  
forma sólida por precipitação ou evaporação. Pode-se, tam  
bém, depositar uma pequena alíquota em um material suporte  
em forma de camada delgada<sup>7</sup>.

A técnica de preparação de amostra em camada  
delgada apresenta a vantagem de reduzir os efeitos de absor  
ção e/ou intensificação causados pela matriz. Os materiais

mais utilizados como suporte são: filme mylar, alumínio, magnésio e papel de filtro<sup>7,8,29,46</sup>. Dentre esses, o papel de filtro apresenta uma vantagem, pois as amostras são facilmente absorvidas permitindo uma distribuição uniforme.

## II.5 - Utilização de padrão interno

Além dos efeitos da matriz (absorção e/ou intensificação), existem ainda outros fatores difíceis de controlar como pequenas variações na tensão e corrente do espectrômetro, distribuição irregular da solução e pequenos erros de pipetagem, que podem afetar a precisão das medidas. A utilização de um padrão interno constitui um processo eficaz para compensar esses efeitos<sup>31</sup> e foi muito discutida por ADLER e AXELROD<sup>1</sup>. O padrão interno pode ser um dos componentes já existentes na solução análise, desde que sua concentração seja constante em todas as amostras, ou pode ser um elemento de pureza conhecida que se adiciona à solução.

Na seleção do padrão interno deve-se observar os seguintes requisitos:

- a solução do padrão interno deve ser missível com a solução-análise;
- não deve apresentar linhas características interferentes na linha analítica do elemento-análise;

- não deve introduzir contaminantes;
- deve ser, de preferência, um elemento de número atômico próximo ao do elemento-análise para evitar diferenças muito grandes nos coeficientes de absorção de massa dos elementos.

## II.6 - Condições de excitação das linhas características

O tubo de tungstênio ( $Z = 74$ ) é adequado para os elementos das TR ( $Z = 57$  a  $71$ ), pois, tem linhas L intensas que contribuem para excitação das linhas L dos elementos de número atômico abaixo do irídio ( $Z = 77$ )<sup>7</sup>.

Para se obter uma boa eficiência de análise por fluorescência de raios-X, a excitação das linhas características dos elementos é muito importante. A escolha da corrente aplicada ao tubo de raios-X (mA) é menos importante do que a escolha do potencial (kV), porque a corrente afeta, linearmente, tanto a intensidade da linha (intensidade fluorescente) quanto a da radiação de fundo, enquanto o potencial afeta as duas intensidades de maneira diferente<sup>7</sup>.

Segundo DIAZ-GUERRA<sup>25</sup>, a condição ótima de excitação pode ser definida como aquela que dá maior sensibilidade, atingindo-se, portanto, um limite de detecção mais baixo.

## II.7 - Aplicação à análise dos elementos das terras raras

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, sobre determinação de TR por FRX, refere-se a um número reduzido de elementos utilizando métodos especiais de correção e, não à totalidade das TR.

Um dos primeiros trabalhos sobre a determinação de terras por FRX foi desenvolvido por CLARK, WAGNER e CARLEY<sup>21</sup>, em 1947. Alguns anos mais tarde, SALMON e BLACLODGE<sup>54</sup> apresentaram outros trabalhos introduzindo correções empíricas, porém não conseguiram resultados precisos que permitissem a determinação quantitativa dos elementos das TR.

BEATTIE e BRISSEY<sup>6</sup> desenvolveram um método matemático para correção de interferências, porém não obtiveram resultados satisfatórios.

DUNN<sup>26</sup>, em 1955, apresentou um estudo sobre a utilização de padrão interno para análise de TR. Nesse trabalho usou cromo como padrão interno.

CLAISSE e colaboradores<sup>20</sup> introduziram a técnica de preparação de amostra por fusão utilizando vidro borax. Complementando os estudos de CLAISSE, LYTTLE e HEADY<sup>40</sup> desenvolveram um método para determinação de impurezas de La, Pr, Nd, Sm e Eu em óxido de cério, realizando-se as medidas em atmosfera de hélio a fim de reduzir o problema de absorção

em atmosfera de ar. Verificaram que não há aumento significativo na sensibilidade ou na exatidão, efetuando-se as medidas em atmosfera de hélio.

CHANDOLA e colaboradores<sup>17</sup> prepararam as amostras sob forma de pastilhas prensadas em camada dupla e repetiram as determinações das mesmas impurezas, incluindo o Gd, porém em condições de vácuo. Os autores concluíram que, por essa técnica, as pastilhas apresentam superfícies uniformes, possibilitando uma excitação homogênea e reproduzível das amostras.

Em outros trabalhos, CHANDOLA e colaboradores<sup>18,16,15</sup> determinaram Ce, Pr, Sm, Eu e Gd em óxido de neodímio, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Y em óxido de térbio e, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu e Y em óxido de érbio.

AGRAWAL & KHANNA<sup>3,2</sup> desenvolveram um método para determinação de TR individuais diretamente em  $U_3O_8$  e  $ThO_2$  numa faixa de concentração variando de 0,005 a 1% m/m.

HAKKILA e colaboradores<sup>32</sup> determinaram as terras raras em plutônio pela medida de intensidade da linha  $L_{\alpha_1}$ , após a separação prévia das TR. No caso das terras mais leves, utilizaram a linha  $L_{\beta_1}$  sem qualquer separação química.

LARSEN e colaboradores<sup>39</sup> desenvolveram um método para determinação dos principais produtos de fissão representados por elementos da TR (La, Ce, Pr, Nd e Sm), usando

do Tb como padrão interno. Obtiveram resultados com exatidão de 1% comparados aos dados obtidos por determinação do  $^{148}\text{Nd}$  e Nd total, por espectrometria de massa.

Neste trabalho apresenta-se um estudo para a determinação de terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando a técnica de preparação de amostra em camada delgada.

## C A P Í T U L O   I I I

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

## I I I . 1 - E q u i p a m e n t o

Utilizou-se um espectrômetro de raios-X sequencial, modelo SRS-1, automático, marca Siemens, Alemanha Ocidental. O espectrômetro é equipado com tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio AG-W-61, cristal analisador de LiF(100), detector de cintilação de NaI ativado com tálcio e analisador de pulsos monocanal.

Ao espectrômetro está acoplado um gerador de alta voltagem Kristalloflex-4, uma unidade de controle onde se fixam os parâmetros de medida, um processador modelo PDP-8/M, marca Digital, e um teletipo para saída de dados.

## I I I . 2 - R e a g e n t e s

- soluções estoque padrão de nitratos de terras raras, 10 gTR/L, preparadas a partir da dissolução dos respectivos óxidos com ácido

nítrico diluído e levadas ao volume desejado com água destilada. O  $\text{CeO}_2$  foi dissolvido com ácido sulfúrico concentrado, evaporado a fumos e, novamente, dissolvido com água destilada.

. Óxidos de TR de pureza espectrográfica, de procedência da Johnson Mathey Chem. Ltd., Inglaterra.

. Óxidos de TR preparados e purificados dos demais elementos das TR no laboratório analítico do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP).

- solução estoque de nitrato de urânio, 100 gU/L, obtida por dissolução de  $\text{U}_3\text{O}_8$  nuclearmente puro com ácido nítrico concentrado e levada ao volume desejado com água destilada.

.  $\text{U}_3\text{O}_8$  foi preparado por calcinação de diuranato de amônio de pureza nuclear, obtido na instalação piloto de purificação de urânio do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP).

- solução estoque de nitrato de ítrio, 10 gY/L,

obtida por dissolução de  $Y_2O_3$  com ácido nítrico 6 M e levada ao volume desejado com água destilada.

.  $Y_2O_3$  de pureza espectrográfica, de procedência da Johnson Mathey Chem. Ltd., Inglaterra.

- solução estoque de cloreto de rutênio, 10 gRu/L, obtida por dissolução de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  com água destilada.

.  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ : P.A., marca MC & B, U.S.A.

- solução estoque de cloreto de zirconilo, 10 gZr/L, obtida por dissolução de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  com água destilada.

.  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ : P.A., marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

- solução estoque de carbonato de césio, 10 gCs/L, obtida por dissolução de  $Cs_2CO_3$  com água destilada.

.  $Cs_2CO_3$ : P.A., marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

- solução estoque de nitrato de estrôncio, 10 gSr/L, obtida por dissolução de  $Sr(NO_3)_2$  com ácido nítrico diluído e levada ao volume desejado com água destilada.

- .  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ : P.A., marca E. Merck, Alemanha Ocidental.
- solução estoque de cloreto de bário, 10 gBa/L, obtida por dissolução de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com água destilada.
- .  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : P.A., marca J. T. Baker, U.S.A.
- solução estoque de molibdato de amônio, 10 gMo/L, obtida por dissolução de  $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com água destilada.
- .  $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : P.A., marca Carlo Erba, Itália.

Todas as soluções de concentrações inferiores utilizadas nos experimentos foram preparadas por diluições das soluções estoque com água destilada.

### III.3 - Condições operacionais do espectrômetro de raios-X

Utilizou-se um tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio para excitação das amostras, cujos parâmetros de excitação foram estabelecidos variando-se a tensão e a intensidade da corrente aplicadas ao mesmo.

Utilizou-se o cristal analisador de  $\text{LiF}(100)$  de distância interplanar,  $2d = 4,028 \text{ \AA}$ .

Os raios-X fluorescentes foram detectados com detector de cintilação de NaI ativado com tório e um analisador de pulsos monocanal, com a seguinte discriminação: janela = 1,1V e linha de base = 0,6V.

Realizaram-se as medidas com rotação de amostra (10 rpm), em atmosfera de ar ou de hélio. Os dados relacionados neste trabalho constituem a média aritmética de 5 medidas.

A estabilidade do equipamento foi assegurada realizando-se controles diários com um padrão de referência constituído de vários metais, pela leitura da intensidade da linha  $NiK\alpha$ ,  $2\theta = 48,47^\circ$ .

#### III.4 - Seleção das linhas analíticas

Para se estabelecer um método de análise, é de fundamental importância a seleção da linha analítica. Para que uma linha característica possa ser utilizada como linha analítica, é necessário que possua intensidade suficiente para ser detectada e que seja livre de interferências.

A fim de selecionar as linhas analíticas, registraram-se inicialmente, os espectros de cada um dos elementos das terras raras. As Figuras 2 e 3 mostram os espectros de uma terra leve (Tb) e de uma terra pesada (Dy), respectivamente. Pelas curvas da Figura 4, observa-se que as

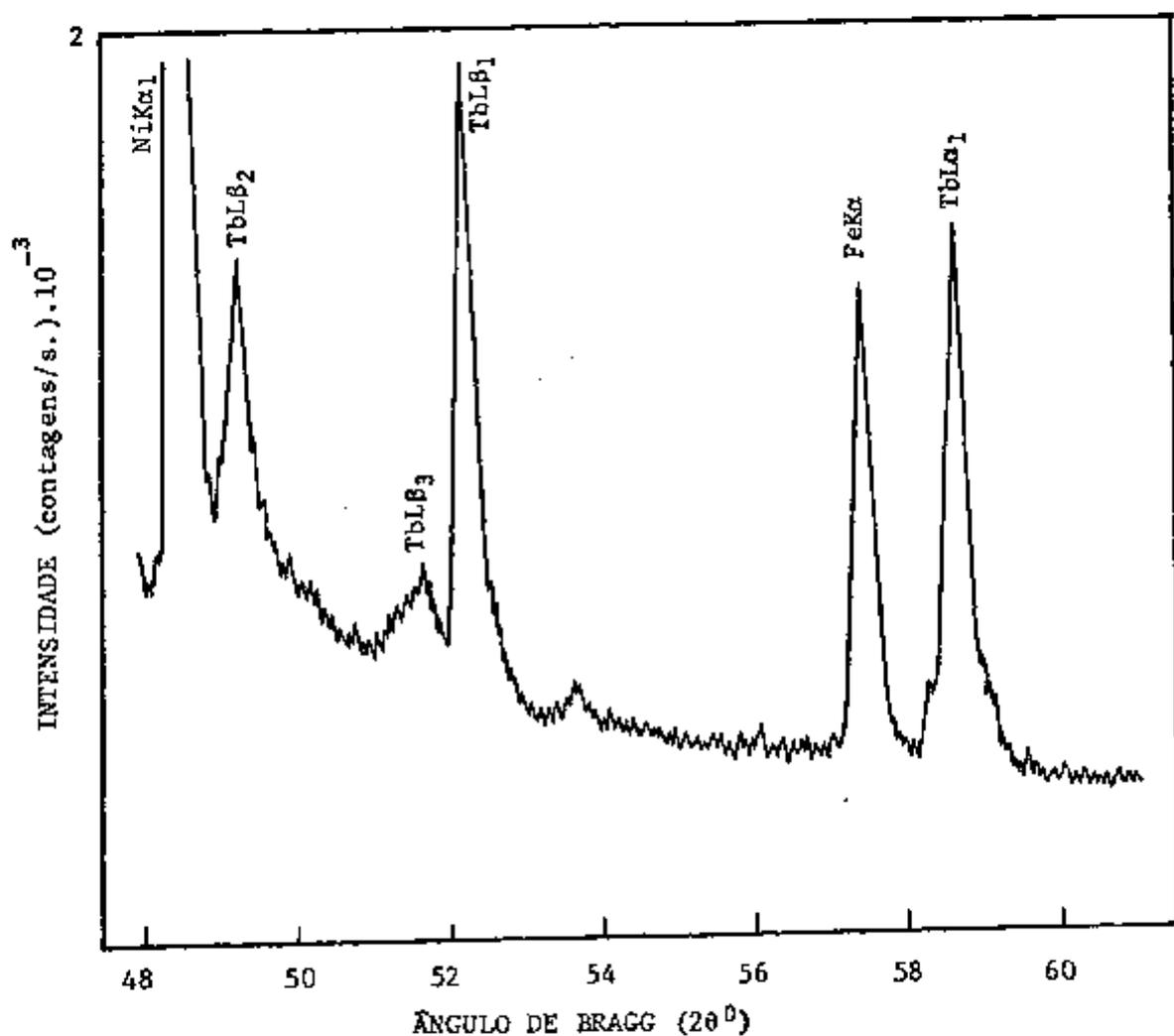
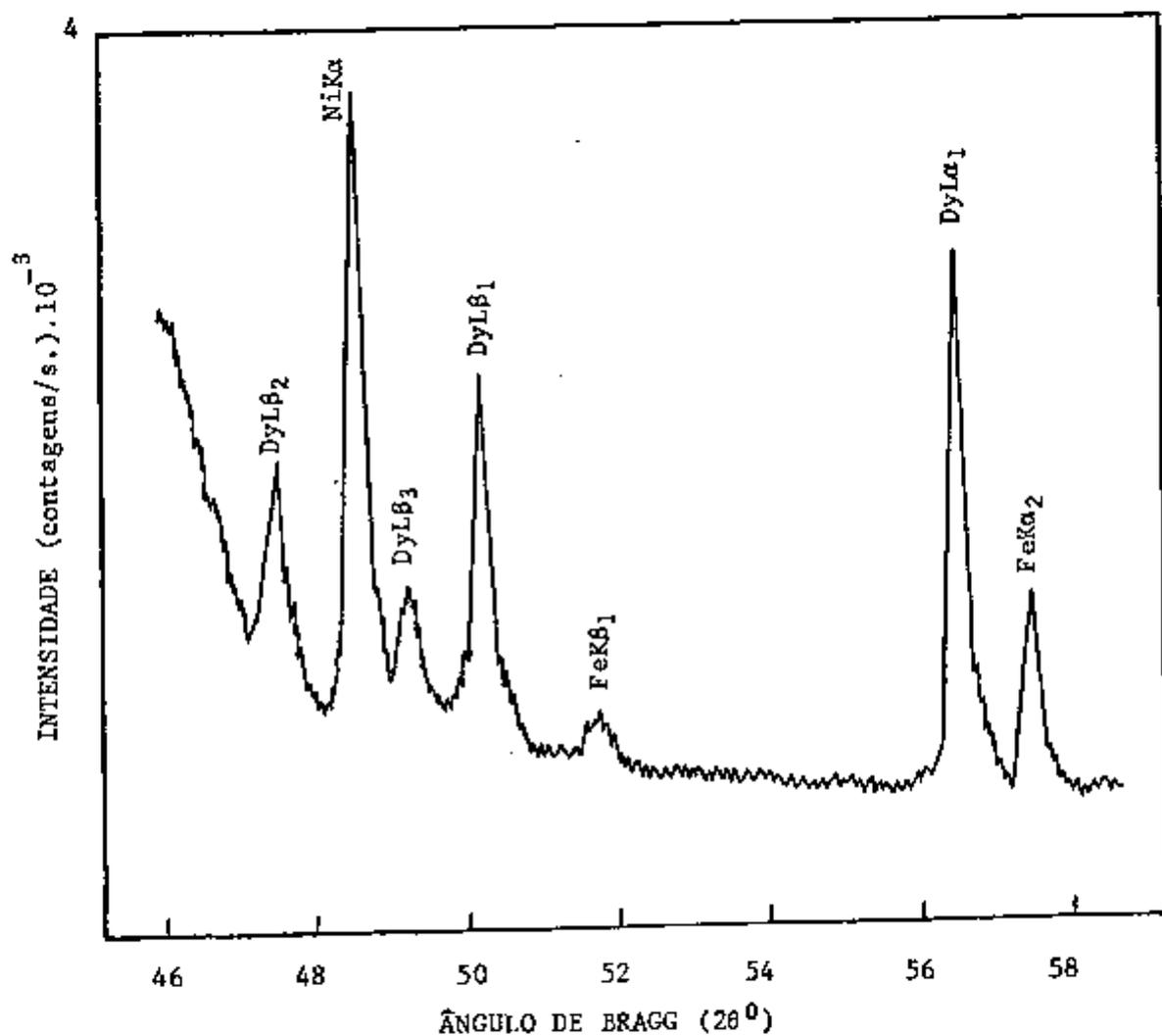


FIGURA 2 - Espectro de raios-X fluorescentes da solução de nitrato de tório.

(Cristal analisador: LiF(100), tubo de tungstênio)



**FIGURA 3** - Espectro de raios-X fluorescentes da solução de nitrato de disprósio.

(Cristal analisador: LiF(100), tubo de tungstênio)

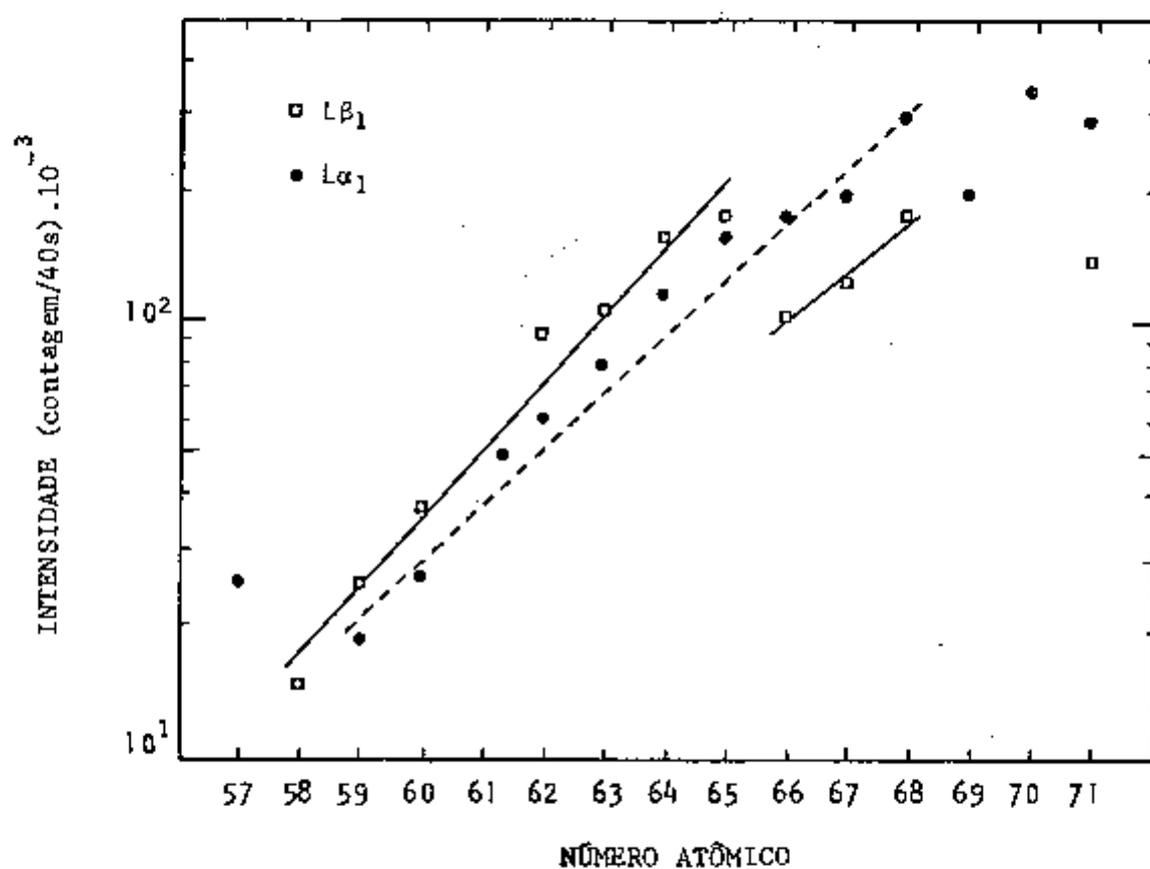


FIGURA 4 - Intensidade das linhas  $L\alpha_1$  e  $L\beta_1$  dos elementos das TR em função do número atômico.

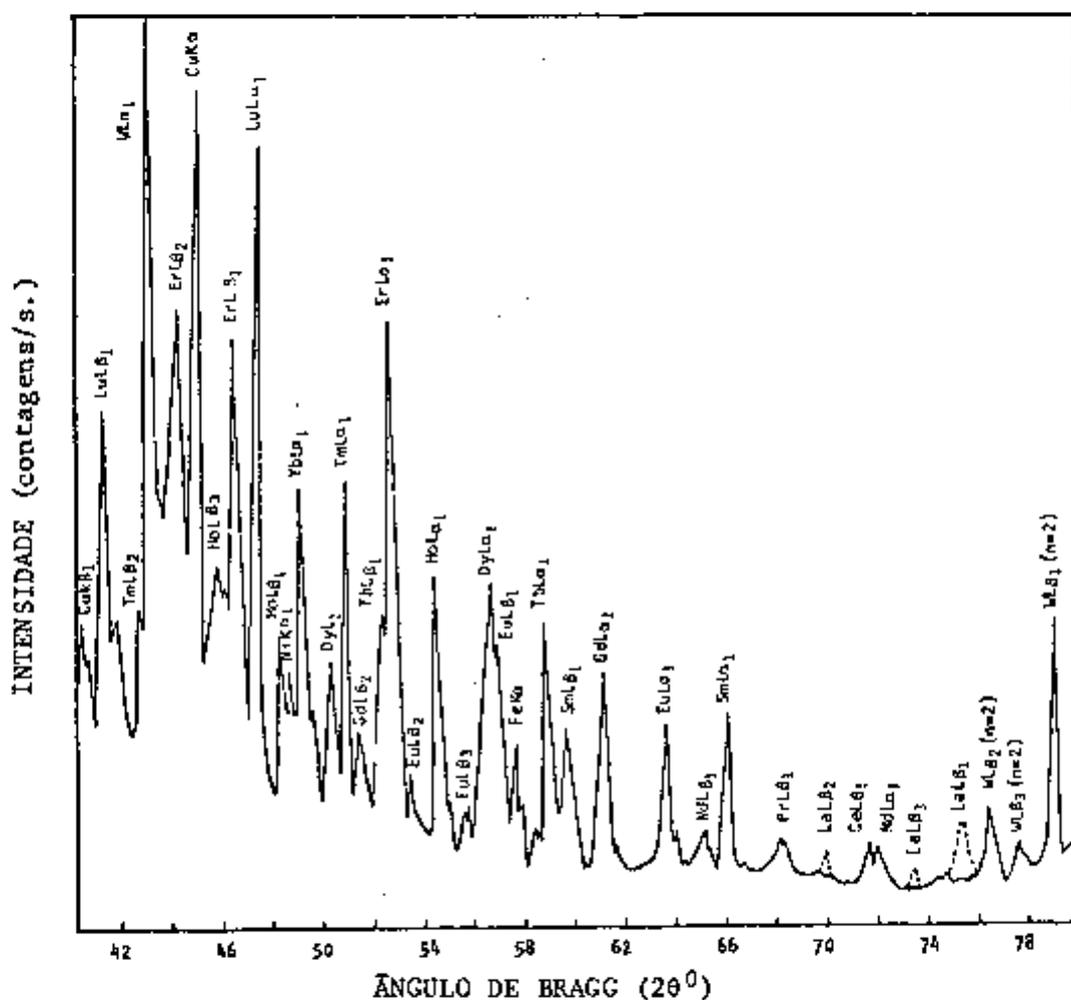
terras mais pesadas ( $Z \geq 66$ ) apresentam as linhas  $La_1$  mais intensas, enquanto que nas terras raras mais leves, as linhas  $L\beta_1$  apresentam maior intensidade.

O espectro da mistura de terras raras (Figura 5), entretanto, mostra a complexidade de linhas dificultando a escolha da linha analítica livre de interferências. Selecionaram-se, assim, como linhas analíticas para os elementos Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Lu, as duas linhas mais intensas,  $La_1$  e  $L\beta_1$ . Para os elementos Ce, Yb e Tm, selecionou-se uma única linha analítica,  $CeL\beta_1$ ,  $YbLa_1$  e  $TmLa_1$ , devido às interferências do tubo de raios-X (W) nas linhas  $CeLa_1$ ,  $YbL\beta_1$  e  $TmL\beta_1$  (Figuras 6, 7 e 8). Para os elementos La e Pr, escolheram-se as linhas  $LaLa_1$  e  $PrL\beta_1$  por serem as únicas livres de interferências, quer seja dos elementos das TR, quer seja do tubo e suas impurezas.

### III.5 - Determinação do ângulo de Bragg

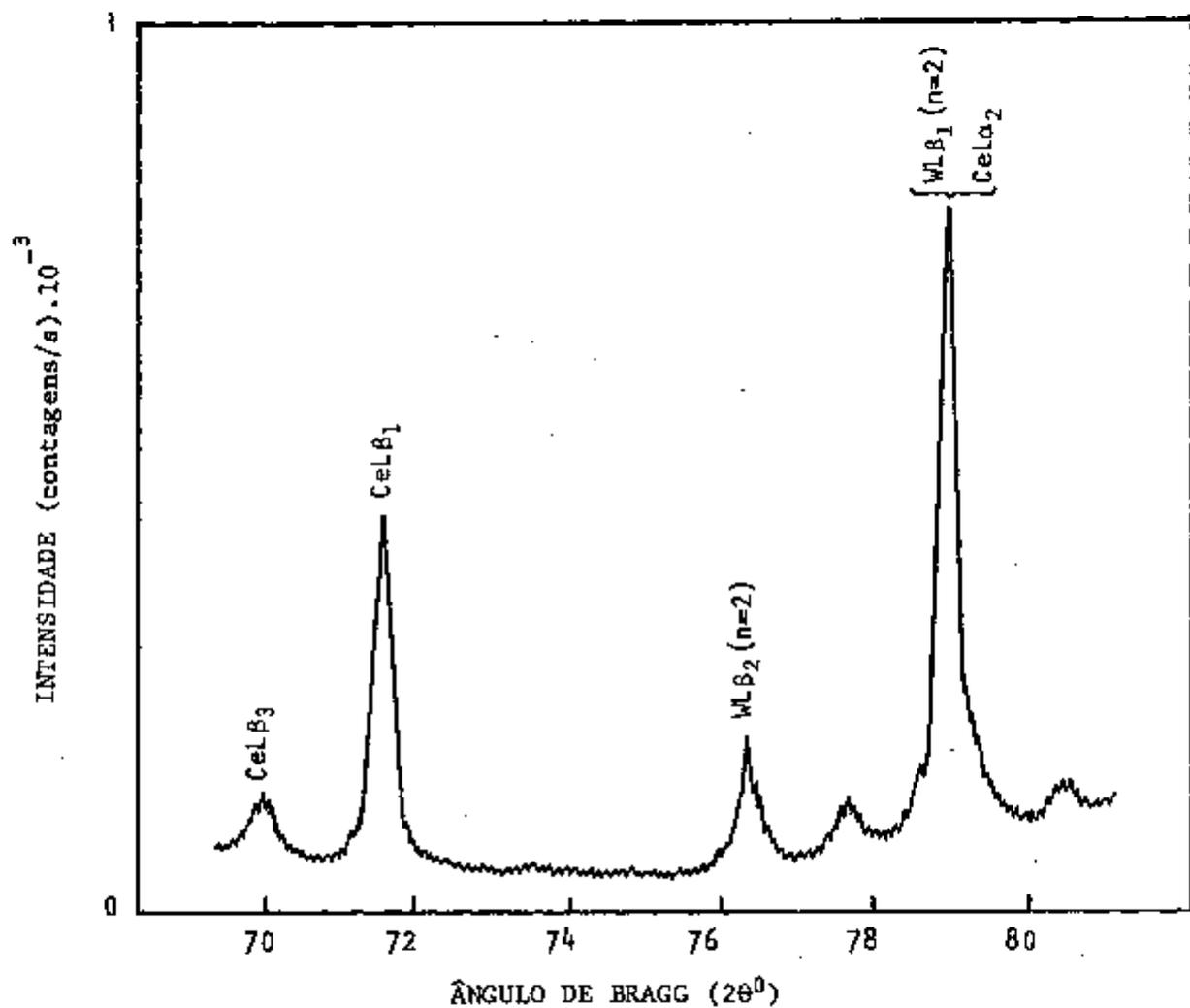
Determinaram-se, experimentalmente, os ângulos de Bragg ( $2\theta$ ), pois pequenas variações que ocorrem no cristal analisador podem acarretar pequenos deslocamentos em relação aos valores de  $2\theta$  citados na literatura.

Verificaram-se os ângulos exatos de Bragg variando-se, manualmente, ponto a ponto e estabeleceram-se, também, os ângulos para correção da radiação de fundo. Na Tabela I têm-se os valores de  $2\theta$  das linhas analíticas de cada



**FIGURA 5** - Espectro de raios-X fluorescentes da mistura de todos os elementos das terras raras.

[Cristal analisador: LiF(100), tubo de tungstênio]



**FIGURA 6** - Espectro de raios-X fluorescentes da solução de nitrato de cério,

(Cristal analisador: LiF(100), tubo de tungstênio)

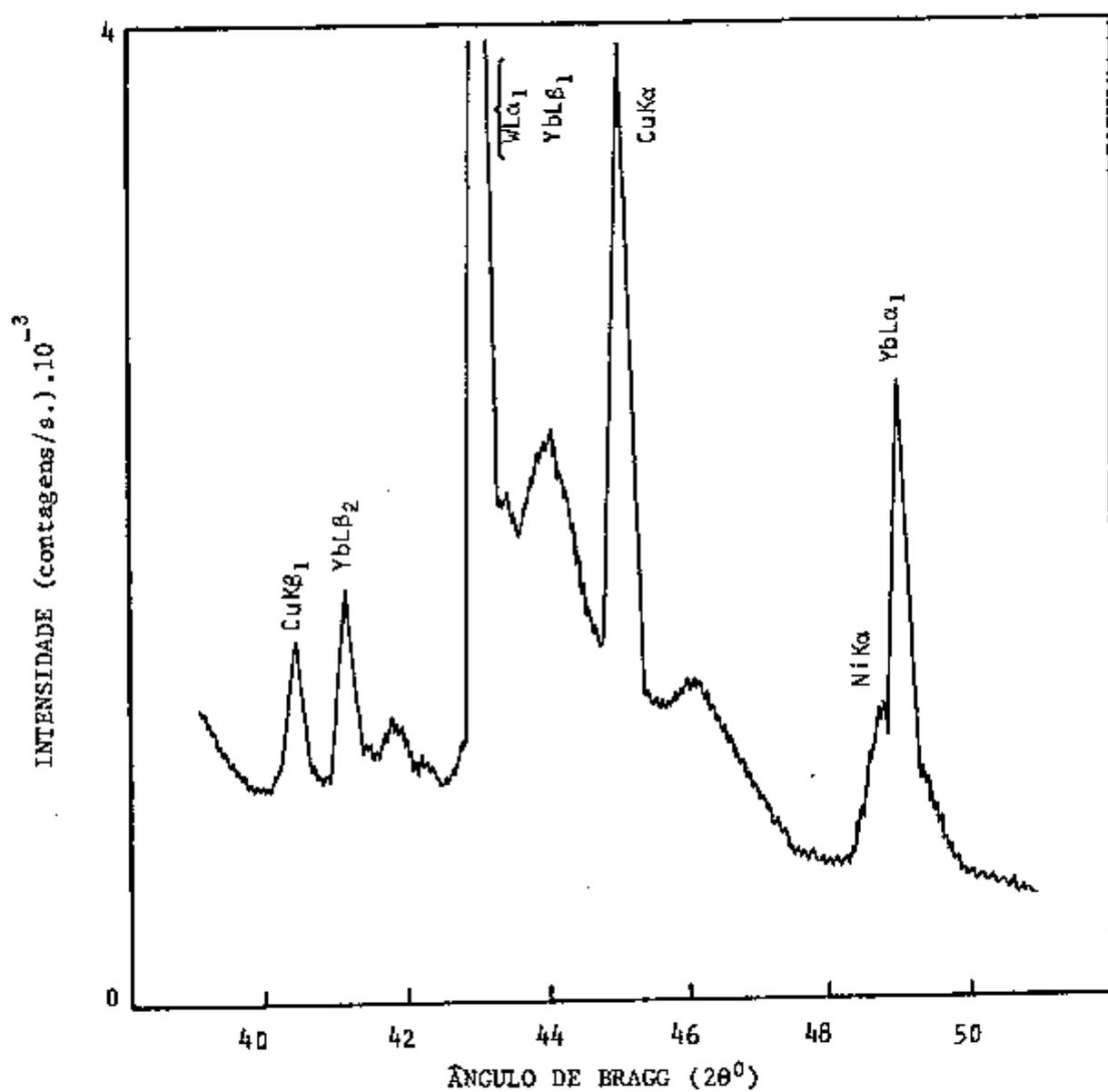
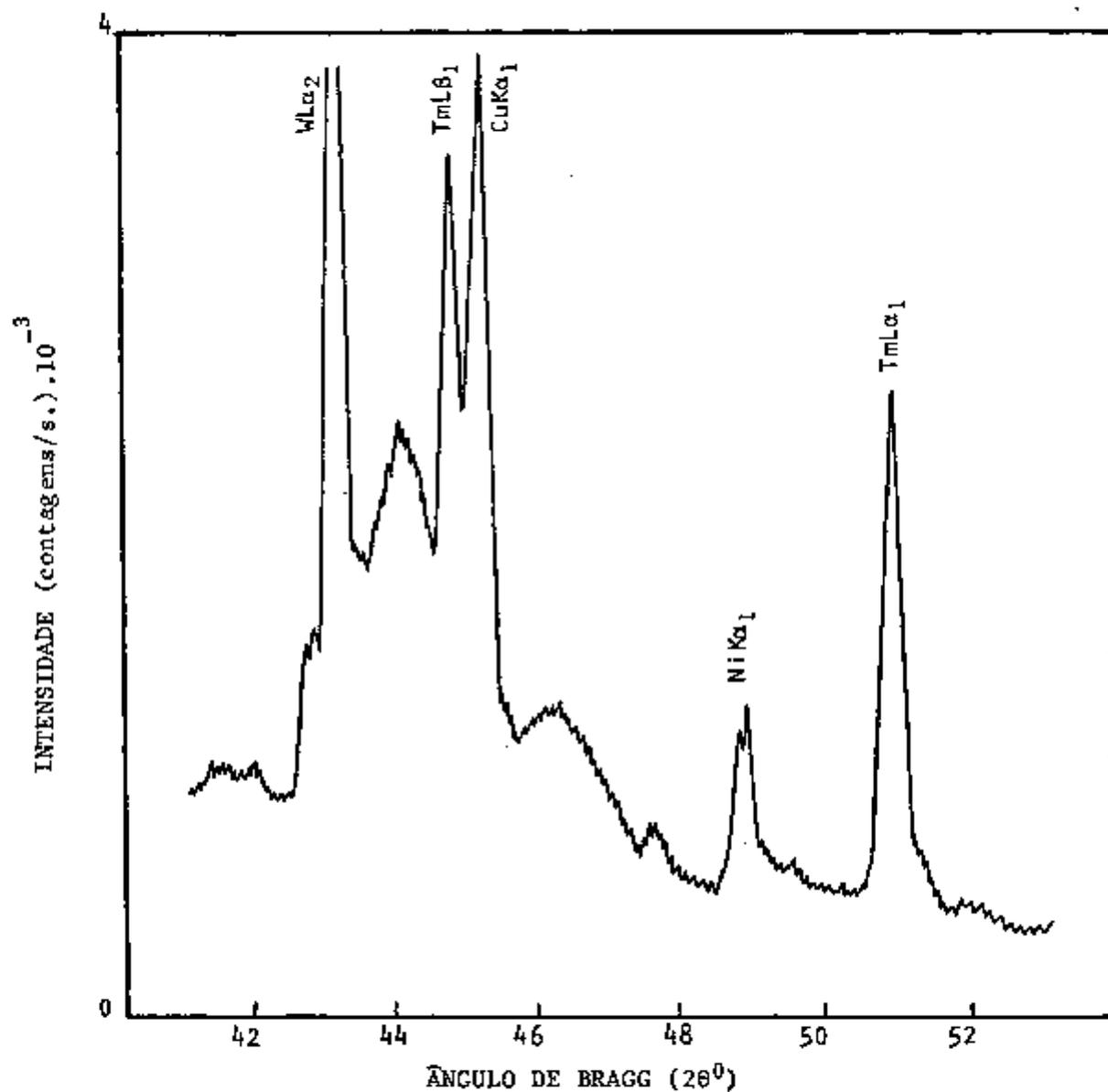


FIGURA 7 - Espectro de raios-X fluorescentes da solução de nitrato de itérbio.

(Cristal analisador: LiF(100), tubo de tungstênio)



**FIGURA 8** - Espectro de raios-X fluorescentes da solução de nitrato de túlio.

(Cristal analisador: LiF(100), tubo de tungstênio).

**TABELA I** - Valores dos ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) das linhas analíticas dos elementos das terras raras.  
[cristal analisador: LiF(100)]

elemento	linha analítica	ângulo de Bragg ( $2\theta^\circ$ )	
		pico	Bg*
La	$L\alpha_1$	82,95	81,95 - 83,95
Ce	$L\beta_1$	71,60	72,50
Pr	$L\beta_1$	68,26	69,90
Nd	$L\alpha_1$	72,13	73,00
	$L\beta_1$	65,10	64,45
Sm	$L\alpha_1$	66,20	65,00
	$L\beta_1$	59,51	60,51
Eu	$L\alpha_1$	63,57	64,50
	$L\beta_1$	56,97	56,40
Gd	$L\alpha_1$	61,09	62,09
	$L\beta_1$	54,59	52,85
Tb	$L\alpha_1$	58,77	59,77
	$L\beta_1$	52,38	50,90
Dy	$L\alpha_1$	56,59	55,50
	$L\beta_1$	50,29	51,00
Ho	$L\alpha_1$	54,54	55,50
	$L\beta_1$	48,30	47,85
Er	$L\alpha_1$	52,63	53,60
	$L\beta_1$	46,44	47,44
Tm	$L\alpha_1$	50,80	49,75
Yb	$L\alpha_1$	49,06	50,50
Lu	$L\alpha_1$	47,43	48,20
	$L\beta_1$	41,42	42,50

\*Bg = radiação de fundo

elemento, bem como os ângulos  $2\theta$  adjacentes para correção da radiação de fundo.

### III.6 - Estabelecimento da tensão e corrente aplicadas ao tubo de raios-X

Selecionadas as linhas analíticas, verificaram-se as melhores condições de excitação para se obter a maior sensibilidade.

Para esse estudo, efetuaram-se as medidas das intensidades das linhas analíticas de cada elemento das terras raras, variando-se a tensão e a corrente aplicadas. Calculou-se, para cada ensaio, a sensibilidade expressa em função da intensidade por unidade de massa, ou seja,  $\text{contas/s.}\mu\text{g}$ .

Estudaram-se as seguintes condições de tensão e corrente: 50kV/40mA, 50kV/46mA, 50kV/50mA, 35kV/60mA, 40kV/60mA e 45kV/60mA.

Pelos dados da Tabela II verifica-se uma sensibilidade maior com uma tensão de 45 kV e corrente de 60 mA. Definiu-se, portanto, essa condição de excitação para determinação dos elementos das TR.

TABELA II - Estudo da influência da tensão e da corrente aplicadas ao tubo de raios-X

elemento	linha analítica	sensibilidade (contagem/s. µg)					
		50kV/40mA	50kV/46mA	50kV/50mA	35kV/60mA	40kV/60mA	45kV/60mA
La	La <sub>1</sub>	2,14	2,50	2,68	1,93	2,44	2,68
Ce	La <sub>1</sub>	1,05	1,23	1,31	1,00	1,16	1,39
Pr	La <sub>1</sub>	1,98	1,94	2,21	2,07	1,97	2,60
Nd	La <sub>1</sub>	2,02	2,10	2,31	2,03	2,09	2,75
	La <sub>1</sub>	3,16	3,30	3,51	3,32	3,30	3,77
Sm	La <sub>1</sub>	4,88	5,42	5,70	4,53	5,26	5,85
	La <sub>1</sub>	7,34	8,09	8,10	6,48	7,73	9,07
Eu	La <sub>1</sub>	7,51	6,81	8,18	5,52	6,46	7,88
	La <sub>1</sub>	8,70	8,30	10,42	7,83	8,25	10,72
Gd	La <sub>1</sub>	10,62	9,84	10,28	8,02	9,60	11,29
	La <sub>1</sub>	10,29	11,81	13,88	10,33	11,54	15,88
Tb	La <sub>1</sub>	14,43	13,04	14,87	12,74	13,01	15,63
	La <sub>1</sub>	13,54	14,03	16,35	12,82	14,12	18,74
Dy	La <sub>1</sub>	14,11	19,29	17,09	13,03	19,09	21,62
	La <sub>1</sub>	8,49	11,82	10,73	7,66	11,71	14,98
Ho	La <sub>1</sub>	15,33	18,51	18,11	13,70	18,12	19,45
	La <sub>1</sub>	9,54	11,35	11,40	9,55	11,47	12,32
Er	La <sub>1</sub>	20,09	24,48	25,99	19,98	24,26	26,72
	La <sub>1</sub>	12,65	14,78	14,86	11,63	14,96	15,57
Tm	La <sub>1</sub>	15,73	18,77	18,63	14,86	18,17	19,47
Yb	La <sub>1</sub>	15,56	19,25	20,20	14,73	19,28	20,68
Lu	La <sub>1</sub>	19,84	23,86	25,65	18,47	23,40	27,75
	La <sub>1</sub>	9,39	11,24	11,74	9,25	11,07	12,74

### III.7 - Seleção do padrão interno

As linhas características dos lantanídeos cobrem um intervalo de comprimento de onda de 1,14 a 2,68 Å, tornando difícil o uso de um único padrão interno para todos os elementos.

Separaram-se, então, as terras raras em dois grupos, de maneira que cada grupo contenha os elementos de maior interferência entre si. Selecionou-se, como padrão interno para os elementos de cada grupo, um elemento pertencente ao outro grupo.

Grupo I: Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Yb e Lu

Grupo II: La, Nd, Sm, Eu, Ho e Tm

Para o primeiro grupo, selecionou-se como padrão interno o Eu e, para o segundo grupo, escolheu-se o Dy. Estudou-se posteriormente a validade desses padrões internos para cada elemento.

### III.8 - Preparação da amostra

Prepararam-se as amostras pela técnica da camada delgada usando papel de filtro como suporte e um padrão interno, segundo as condições estabelecidas por YAMAURA<sup>52</sup> no laboratório de espectrometria de raios-X da Divisão de Re processamento do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP).

### III.8.1 - Materiais

- porta-amostras para líquido, marca Siemens, Alemanha Ocidental
- porta-amostras de carvão com abertura de 23 mm de diâmetro, marca Siemens, Alemanha Ocidental
- micropipetas com ponteiros descartáveis, marca Eppendorf, Alemanha Ocidental
- adesivo de poliéster de 5 cm de diâmetro
- papel de filtro faixa azul de 20 mm de diâmetro, marca Selecta Nr.589<sup>3</sup> (diâmetro = 12,5cm, cinzas = 0,00009g), Alemanha Ocidental.

### III.8.2 - Procedimento

Inicialmente, faz-se uma diluição da solução-análise com a solução do padrão interno utilizando uma relação volumétrica conhecida. Agita-se a solução resultante para completa homogeneização e, posteriormente, retira-se uma alíquota de 50  $\mu$ L e deposita-se no papel de filtro fixo no adesivo de poliéster, o qual está adaptado ao porta-amostra para líquido.

A amostra assim preparada é colocada no porta-amostra de carvão e, em seguida, levada ao espectrômetro para análise por fluorescência de raios-X.

### III.9 - Correção da radiação de fundo e determinação da in tensidade líquida

Fez-se a correção da radiação de fundo para o cálculo da relação de intensidades líquida (intensidade da linha analítica/intensidade da linha do padrão interno), ba seando-se na medida da intensidade do ângulo  $2\theta$  adjacente e pela constante de proporcionalidade (k) existente entre a ra diação de fundo da linha analítica e a do ângulo  $2\theta$  adjacen te<sup>7, 20</sup>.

$$Bg_{pico} = K \cdot Bg_{adj}$$

onde

K = constante de proporcionalidade determinada pela medida da radiação de fundo dos dois ângulos  $2\theta$  ( $Bg_{pico}$  e  $Bg_{adj}$ ) da prova em branco.

A prova em branco consistiu de uma solução de padrão interno diluída com água destilada.

$Bg_{pico}$  = radiação de fundo da linha analítica.

$Bg_{adj}$  = radiação de fundo do ângulo  $2\theta$  adjacente

A relação de intensidades líquida EL/PI foi de terminada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\left( \frac{I_{EL}}{I_{PI}} \right)_{líq} = \left( \frac{I_{EL}}{I_{PI}} \right)_{medida} - k \cdot \left( \frac{I_{adj}}{I_{PI}} \right)$$

$$K = \frac{I_{OEL}}{I_{Oadj}}$$

onde

$I_{EL}$  = intensidade da linha analítica da amostra

$I_{PI}$  = intensidade da linha do padrão interno da amostra

$I_{adj}$  = intensidade da radiação no ângulo  $2\theta$  adjacente da amostra

$I_{OEL}$  = intensidade da linha analítica da prova em branco

$I_{oadj}$  = intensidade da radiação no ângulo  $2\theta$  adjacente da prova em branco

## C A P Í T U L O IV

## DADOS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho, para o desenvolvimento do método de análise para elementos das TR por fluorescência de raios-X, estabeleceu-se a técnica de preparação de amostras em camada delgada, usando papel de filtro de diâmetro de 20 mm como material de suporte e alíquotas de 50  $\mu$ L.

Definidas as condições de tensão e corrente aplicadas ao tubo de raios-X, o padrão interno para cada elemento e as linhas analíticas, desenvolveram-se experimentos a fim de se obter as melhores condições de análise. Realizaram-se todos os ensaios segundo o procedimento descrito no item III.8, fazendo-se as medidas das intensidades das linhas analíticas, do padrão interno e do ângulo  $2\theta$  adjacente (para correção da radiação de fundo).

## IV.1 - Estudo da concentração do padrão interno

Dos padrões internos selecionados para cada grupo de TR (item III.7), o Dy apresenta linhas caracterís

ticas, de intensidades baixas, próximas às linhas analíticas  $NdL\beta_1$ ,  $SmLa_1$ ,  $EuLa_1$ ,  $EuL\beta_1$ ,  $HoLa_1$ ,  $HoL\beta_1$  e  $TmLa_1$ . Da mesma forma, Eu apresenta linhas características próximas às linhas analíticas  $CeL\beta_1$ ,  $DyLa_1$ ,  $ErLa_1$ ,  $ErL\beta_1$ ,  $YbLa_1$  e  $LuLa_1$ . Apesar dessas linhas serem de intensidades baixas, dependendo da concentração do padrão interno, podem apresentar interferências nas linhas analíticas. Estudou-se, portanto, a influência da concentração do padrão interno nas linhas analíticas desses elementos.

Para esses estudos, prepararam-se soluções de concentrações variadas de cada um dos elementos das TR, bem como variou-se a concentração da solução do padrão interno. Nesses experimentos, usou-se sempre a relação de diluição entre o elemento e o padrão interno de 4:1 v/v.

Pelos dados da Tabela III nota-se que o Dy não interfere nas linhas analíticas dos elementos do grupo I (Nd, Sm, Eu, Ho e Tm) até a concentração estudada. Os mesmos resultados observa-se para o Eu em relação aos elementos do grupo II (Ce, Dy, Er, Yb e Lu), segundo os dados da Tabela IV.

#### IV.1.1 - Escolha da concentração do padrão interno

De acordo com os dados estatísticos, obtém-se maior precisão de medidas quando a relação entre as intensidades do elemento-análise e as do padrão interno for igual

TABELA III - Influência da concentração do padrão interno (Dy) nas linhas analíticas dos elementos do Grupo I.  
(Relação de diluição EL/PI = 4:1 v/v)

linha analítica	elemento concentração (g/L)	concentração do padrão interno (g/L)	$I_{EL} K_{ij}$ (contagens/40 s) $\cdot 10^3$	$C$ (%)		
NdL <sub>1</sub>	0,20	0	1,08	7,37		
		0,50	0,97			
		1,94	0,94			
		3,49	1,10			
	2,00	0	2,58		6,41	
		0,50	10,21			
		1,03	10,50			
		3,48	9,03			
	3,50	0	16,33			2,39
		0,50	18,78			
		1,03	18,23			
		3,49	18,79			
BaL <sub>1</sub>	0,10	0	0,88	6,46		
		0,21	0,94			
		0,50	0,96			
		1,12	0,95			
	2,59	0	20,74		3,59	
		0,21	21,98			
		0,50	20,16			
		1,12	21,21			
	4,99	0	41,61			1,31
		0,21	41,60			
		0,50	42,78			
		1,12	41,98			
EuL <sub>1</sub>	0,19	0	2,34	3,88		
		0,50	2,38			
		1,94	2,20			
		3,49	2,41			
	2,55	0	27,16		1,62	
		0,50	27,76			
		1,94	24,99			
		3,49	26,72			
	4,92	0	56,45			1,58
		0,50	59,92			
		1,94	57,69			
		3,49	58,97			
EuL <sub>2</sub>	1,55	0	22,09	3,38		
		0,50	20,92			
		2,91	21,70			
		4,87	20,70			
	1,96	0	28,26		2,03	
		0,50	24,95			
		2,91	17,40			
		4,87	27,38			
	6,10	0	74,01			1,41
		0,50	72,78			
		2,91	71,87			
		4,87	71,82			
HoL <sub>1</sub>	0,19	0	6,35	2,27		
		0,06	6,11			
		0,32	6,37			
		10,08	6,12			
	3,03	0	107,64		1,48	
		0,06	100,72			
		0,32	107,67			
		10,08	109,98			
	9,09	0	168,29			0,80
		0,06	164,90			
		0,32	169,68			
		10,08	166,87			
TmL <sub>1</sub>	0,19	0	4,76	4,48		
		1,94	4,57			
		4,51	4,26			
		8,32	4,44			
	3,60	0	76,39		1,43	
		1,94	73,45			
		4,51	75,51			
		8,32	74,86			
	9,09	0	125,61			0,54
		1,94	124,06			
		4,51	125,94			
		8,32	126,49			
TmL <sub>2</sub>	0,19	0	5,73	1,91		
		4,51	5,89			
		8,32	5,99			
		10,08	5,94			
	1,90	0	26,92		1,71	
		4,51	28,03			
		8,32	26,75			
		10,08	27,89			
	8,44	0	124,71			0,82
		4,51	126,39			
		8,32	124,88			
		10,08	127,07			

TABELA IV - Influência da concentração do padrão interno (EI) nas linhas analíticas dos elementos do Grupo II.  
(Relação de diluição EI/PI = 4:1 v/v)

elemento		concentração do padrão interno (g/L)	I <sup>EL</sup> líq. (contagens/40 s) . 10 <sup>3</sup>	σ (%)	
linha analítica	concentração (g/L)				
CeL <sub>2</sub>	0,24	0	0,48	6,95	
		0,01	0,51		
		0,10	0,56		
		1,02	0,49		
	2,00	0	4,07		3,18
		0,01	3,97		
		0,10	4,15		
		1,02	4,28		
	5,00	0	10,46		2,20
		0,01	10,42		
		0,10	10,94		
		1,02	10,66		
DyL <sub>1</sub>	0,50	0	14,81	3,12	
		11,78	13,91		
		15,02	14,09		
		20,03	13,56		
	2,91	0	95,50		2,13
		11,78	91,92		
		15,02	94,38		
		20,03	89,90		
	5,06	0	189,73		1,92
		11,78	194,95		
		15,02	186,38		
		20,03	192,31		
ErL <sub>1</sub>	0,20	0	7,93	1,37	
		5,10	7,86		
		11,78	7,84		
		15,02	8,08		
	2,73	0	109,56		0,69
		5,10	108,47		
		11,78	109,82		
		15,02	108,34		
	5,56	0	222,06		1,28
		5,10	222,12		
		11,78	221,77		
		15,02	227,69		
ErL <sub>2</sub>	0,20	0	4,54	3,87	
		5,10	4,62		
		11,78	4,30		
		15,02	4,71		
	2,20	0	55,98		2,27
		5,10	56,66		
		11,78	53,81		
		15,02	54,85		
	5,50	0	137,25		0,51
		5,10	138,02		
		11,78	136,37		
		15,02	136,79		
YbL <sub>2</sub>	0,15	0	3,03	4,43	
		11,78	3,28		
		15,02	3,28		
		20,03	3,36		
	1,02	0	39,21		3,35
		11,78	37,79		
		15,02	37,76		
		20,03	40,47		
	5,03	0	247,99		0,62
		11,78	250,89		
		15,02	250,90		
		20,03	248,48		
LaL <sub>1</sub>	0,18	0	6,33	2,87	
		11,78	6,42		
		15,02	6,41		
		20,03	6,75		
	2,49	0	101,13		1,49
		11,78	103,15		
		15,02	100,03		
		20,03	99,99		
	5,48	0	233,39		1,22
		11,78	227,44		
		15,02	229,79		
		20,03	227,55		

ou próxima a  $1^{34}$ .

Assim, selecionou-se, por meio de ensaios preliminares, a concentração do padrão interno que proporciona-se uma relação de intensidades ( $I_{EL}/I_{PI}$ ) que não se afasta-se muito da unidade, mais ou menos na metade do intervalo de concentração considerado ( $\sim 2,5$  gTR/L).

Na Tabela V têm-se as concentrações dos padrões internos escolhidas para cada elemento das terras raras.

#### IV.2 - Análise dos elementos das terras raras

Definidos todos os parâmetros, procurou-se determinar a precisão e o limite inferior de análise, bem como verificar a linearidade entre a relação de intensidades líquida ( $I_{EL}/I_{PI}$ ) e a concentração do elemento. Realizaram-se estudos no intervalo de concentração de 0,05 a 5 gTR/L, este último fixado como limite superior de análise.

As curvas das Figuras 9 a 22 mostram que a precisão de medidas diminui com a concentração. Comparando as linhas  $La_1$  e  $Lb_1$ , nota-se que: para concentrações maiores que 0,30 gTR/L, as linhas  $Lb_1$  dos elementos Nd (Figura 12), Eu (Figura 13) e Gd (Figura 15) e, as linhas  $La_1$  dos elementos Dy (Figura 17), Er (Figura 19) e Lu (Figura 22) apresentam maior precisão de medidas; para os elementos Sm (Figura

TABELA V - Concentrações dos padrões internos utilizadas para determinação dos elementos das TR

elemento	linha analítica	padrão interno	
		linha característica	concentração (g/L)
La	$L\alpha_1$	$DyL\beta_1$	0,01
Ce	$L\beta_1$	$EuL\beta_1$	0,01
Pr	$L\beta_1$	$EuL\beta_1$	1,53
Nd	$L\alpha_1$	$DyL\alpha_1$	0,25
	$L\beta_1$	$DyL\alpha_1$	1,00
Sm	$L\alpha_1$	$DyL\beta_1$	0,25
	$L\beta_1$	$DyL\beta_1$	3,50
Eu	$L\alpha_1$	$DyL\beta_1$	1,94
	$L\beta_1$	$DyL\beta_1$	2,91
Gd	$L\alpha_1$	$EuL\beta_1$	8,57
	$L\beta_1$	$EuL\beta_1$	11,74
Tb	$L\alpha_1$	$EuL\beta_1$	12,00
	$L\beta_1$	$EuL\beta_1$	11,74
Dy	$L\alpha_1$	$EuL\alpha_1$	20,01
	$L\beta_1$	$EuL\alpha_1$	12,00
Ho	$L\alpha_1$	$DyL\beta_1$	9,70
	$L\beta_1$	$DyL\beta_1$	5,82
Er	$L\alpha_1$	$EuL\alpha_1$	11,74
	$L\beta_1$	$EuL\beta_1$	11,74
Tm	$L\alpha_1$	$DyL\alpha_1$	8,32
Yb	$L\alpha_1$	$EuL\beta_1$	15,01
Lu	$L\alpha_1$	$EuL\beta_1$	20,01
	$L\beta_1$	$EuL\alpha_1$	11,74

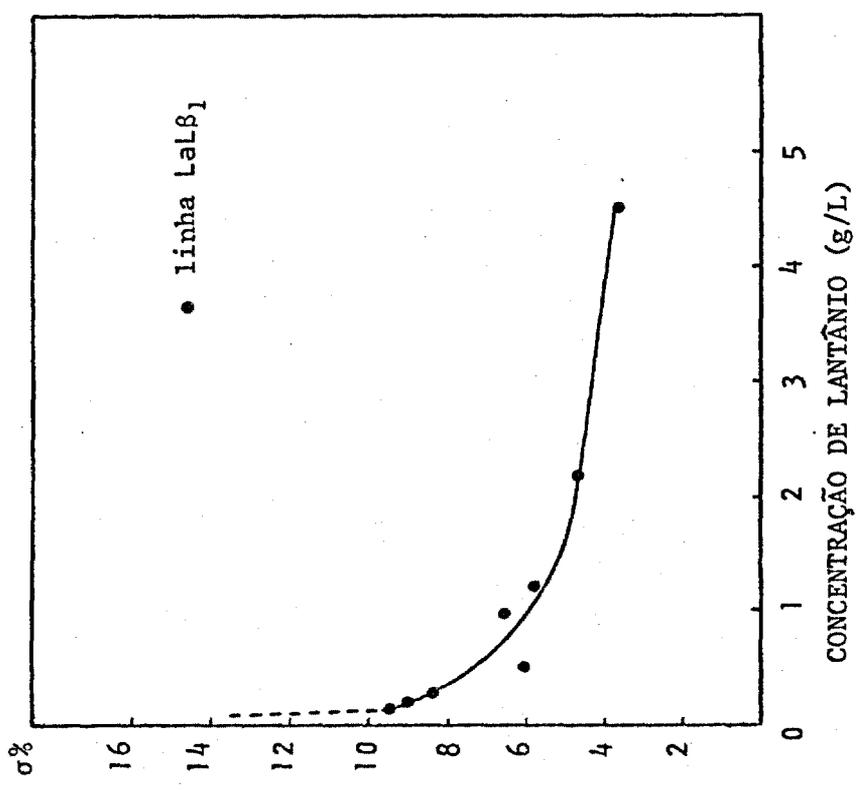


FIGURA 10 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de cério.

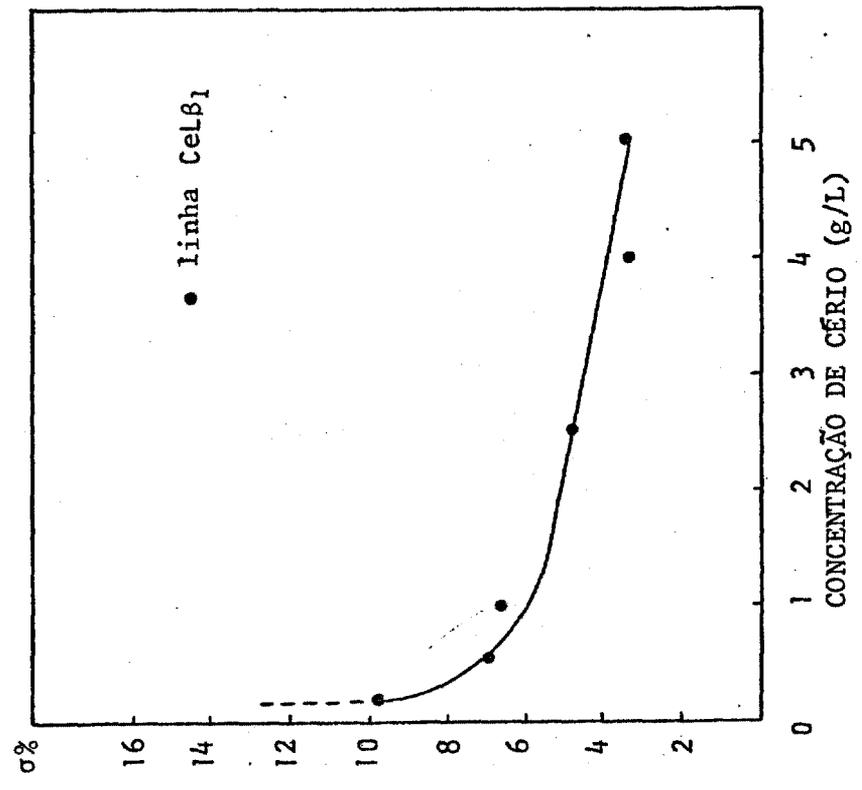


FIGURA 9 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de lantânio.

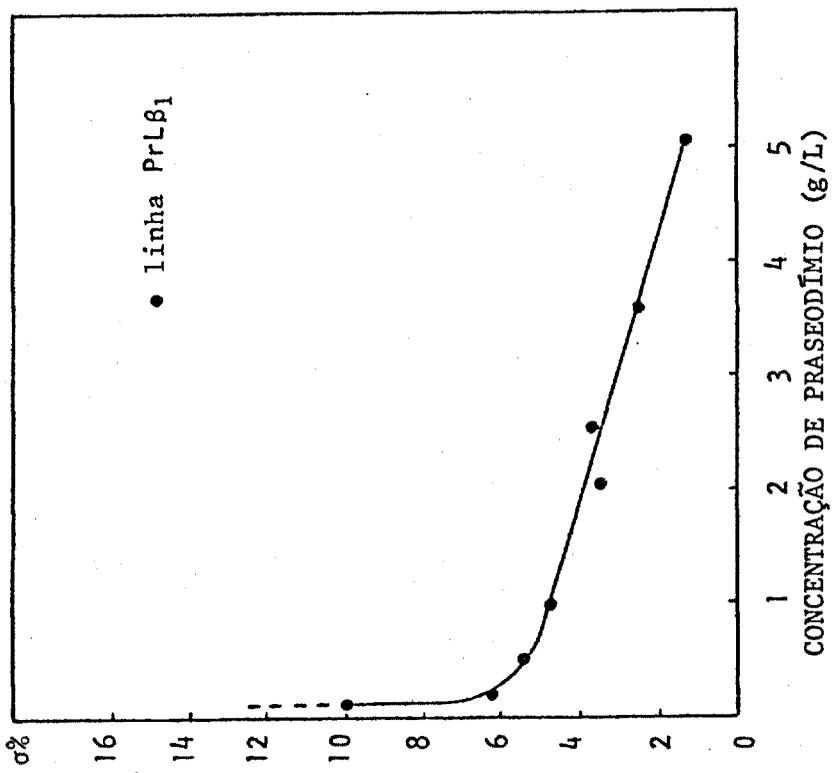


FIGURA 11 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de praseodímio.

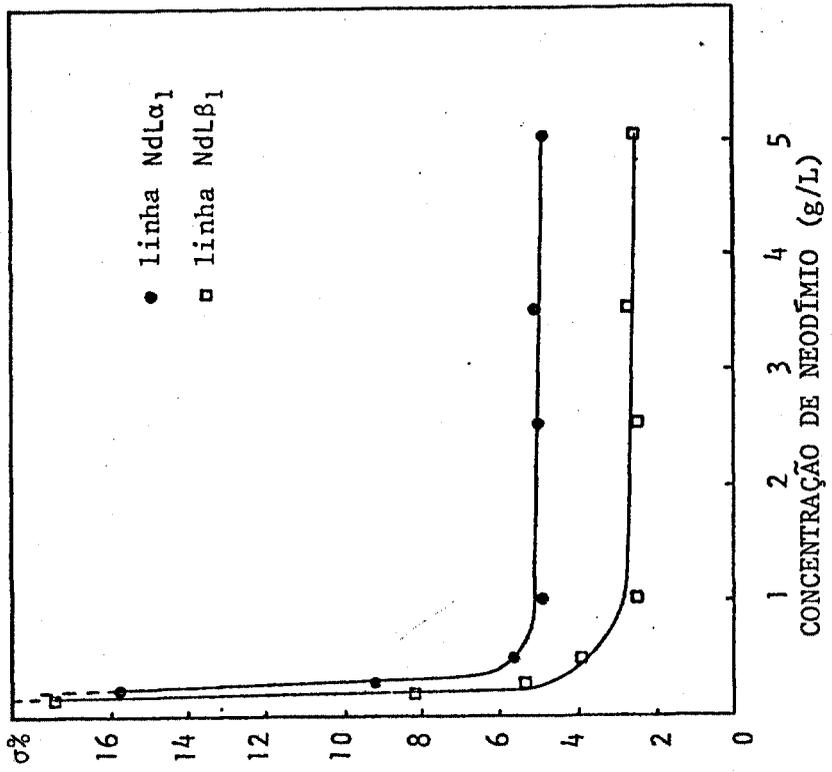


FIGURA 12 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de neodímio.

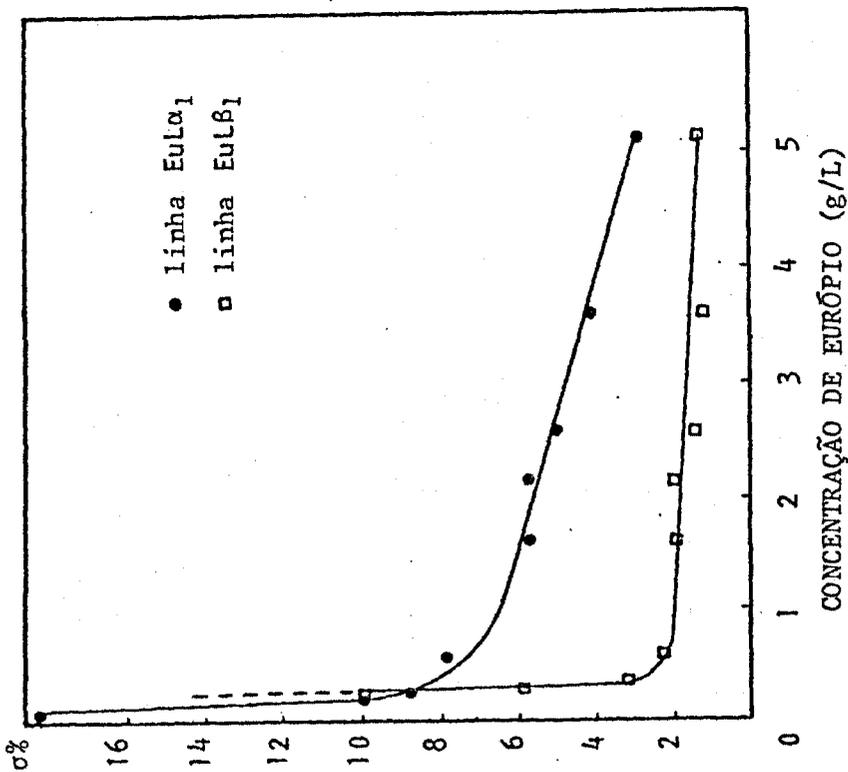


FIGURA 13 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de európio.

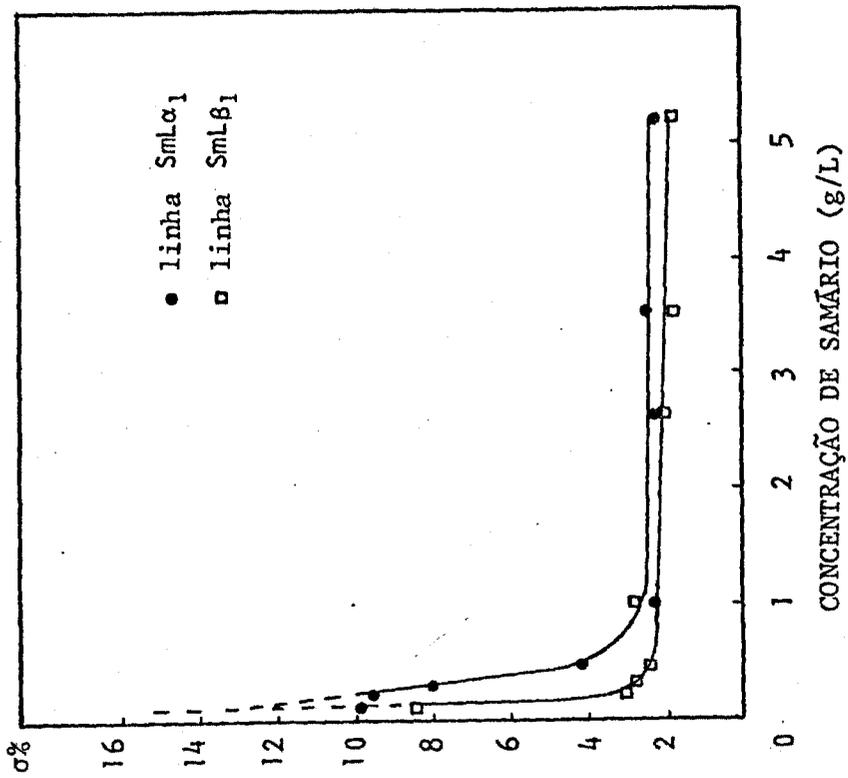


FIGURA 14 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de samário.

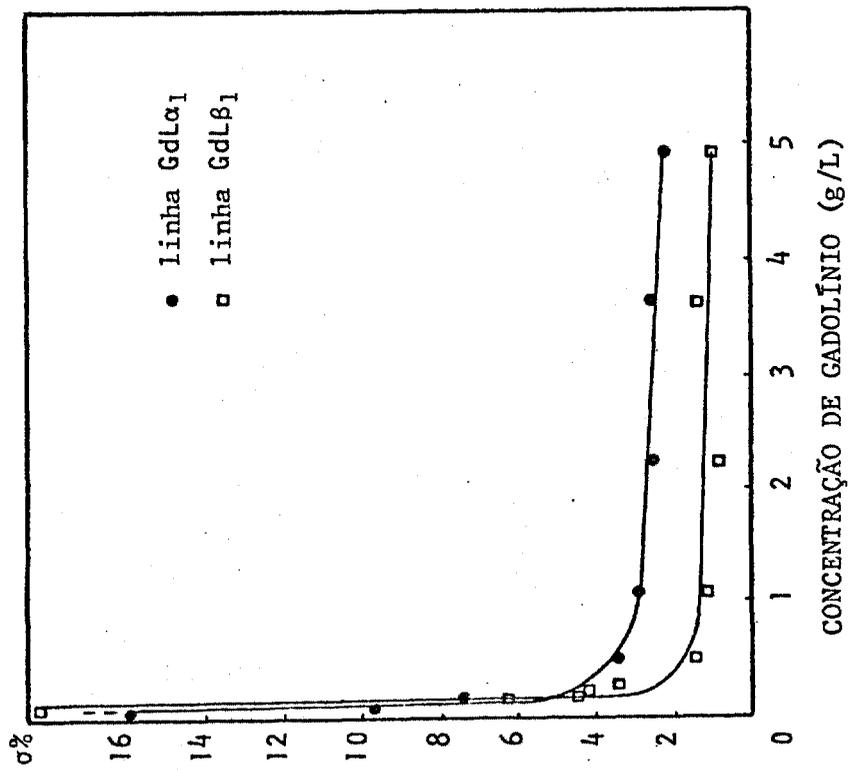


FIGURA. 15 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de gadolínio.

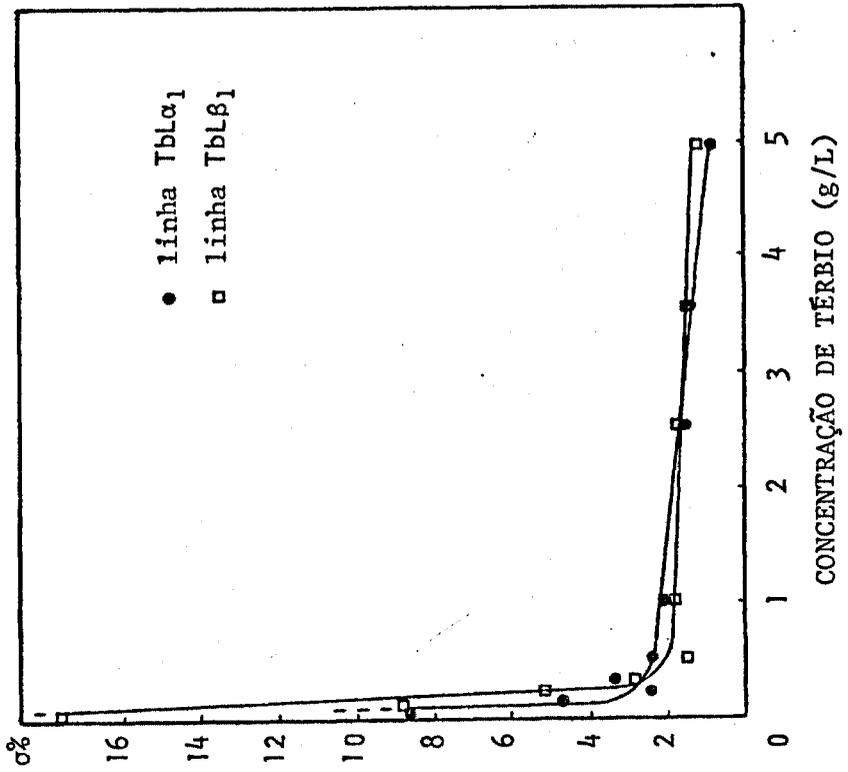


FIGURA 16 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de terbium.

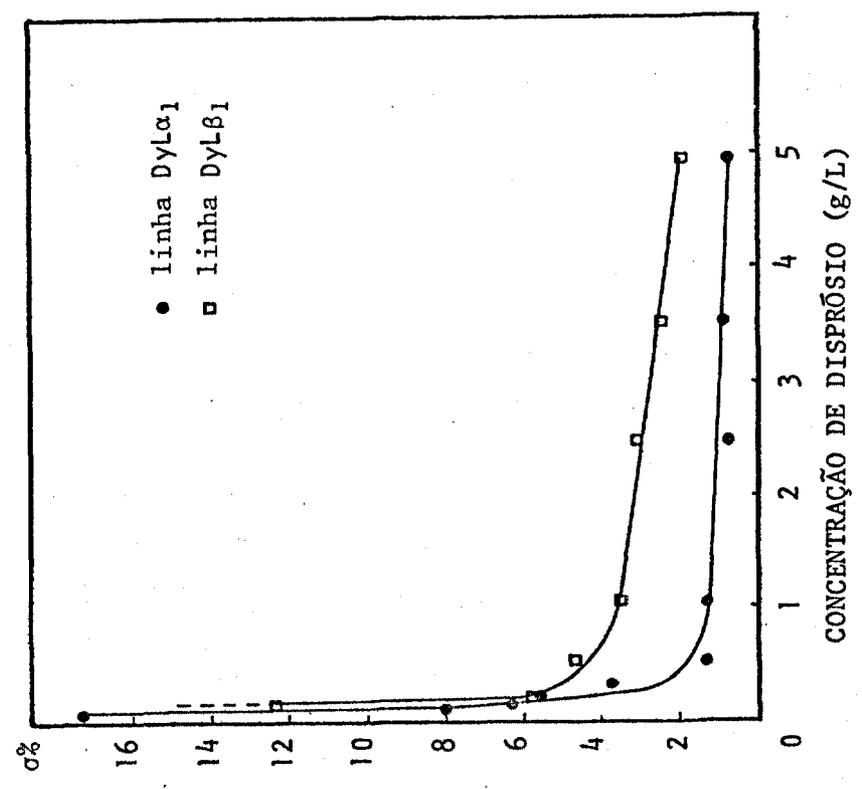


FIGURA 17 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de disprósio.

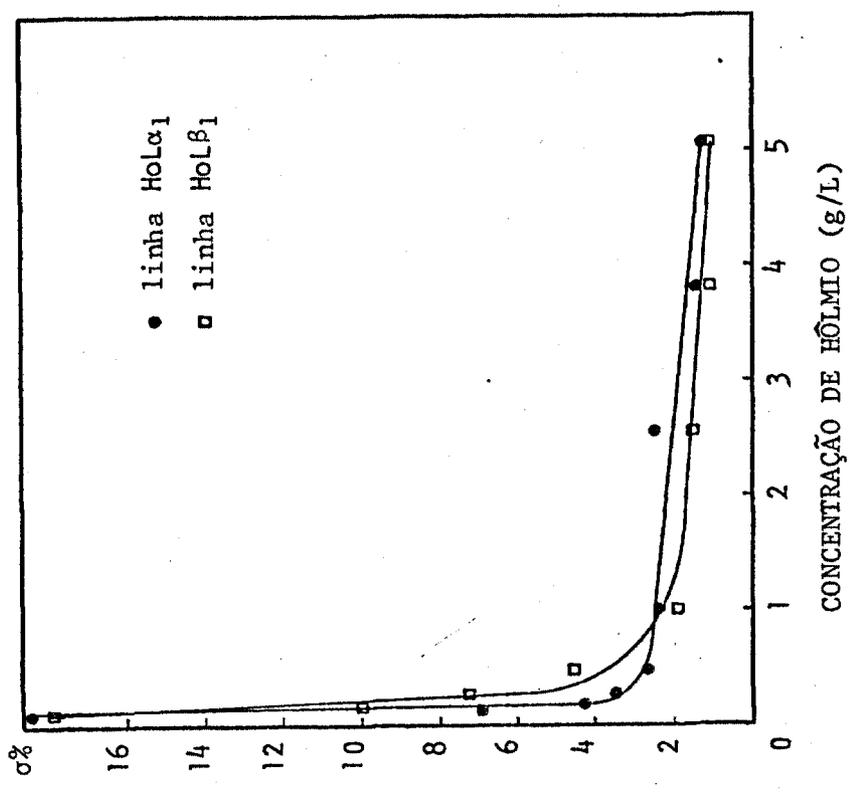


FIGURA 18 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de hólmio.

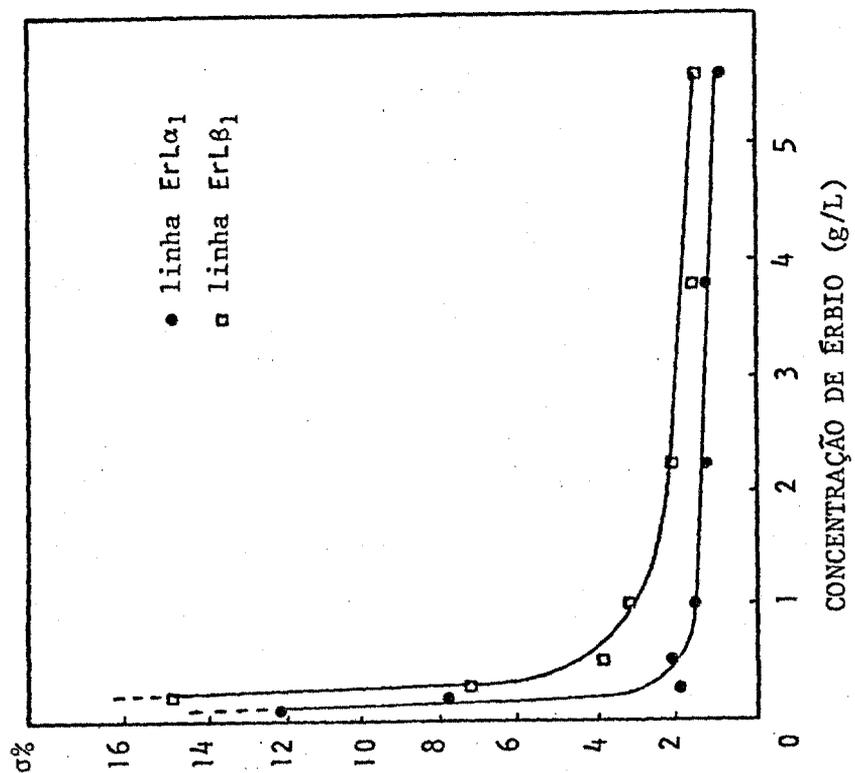


FIGURA 19 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de érbio.

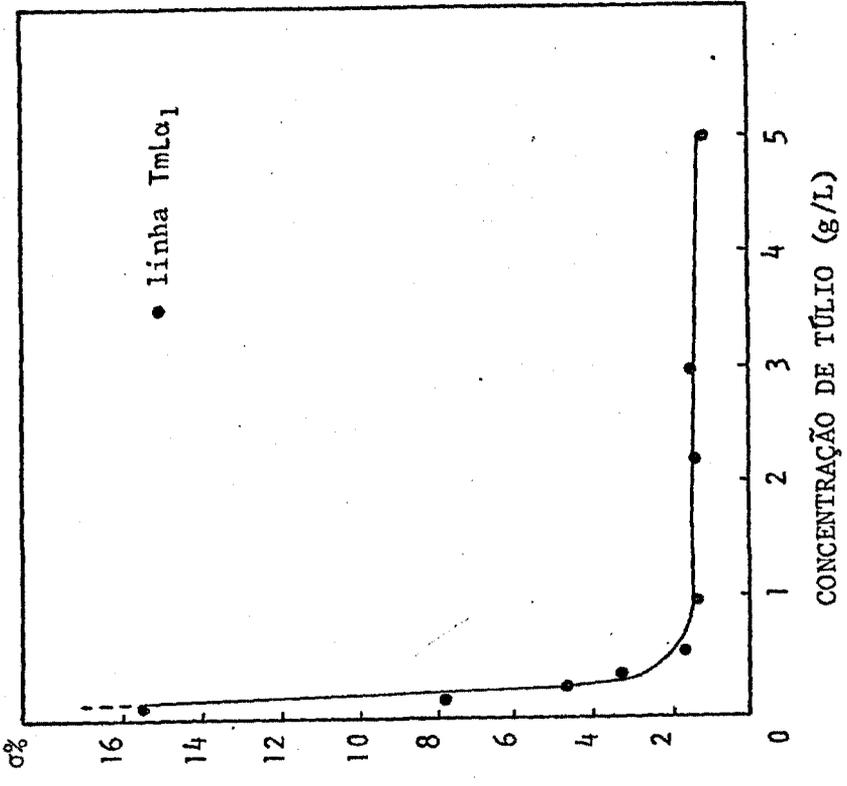


FIGURA 20 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de túlio.

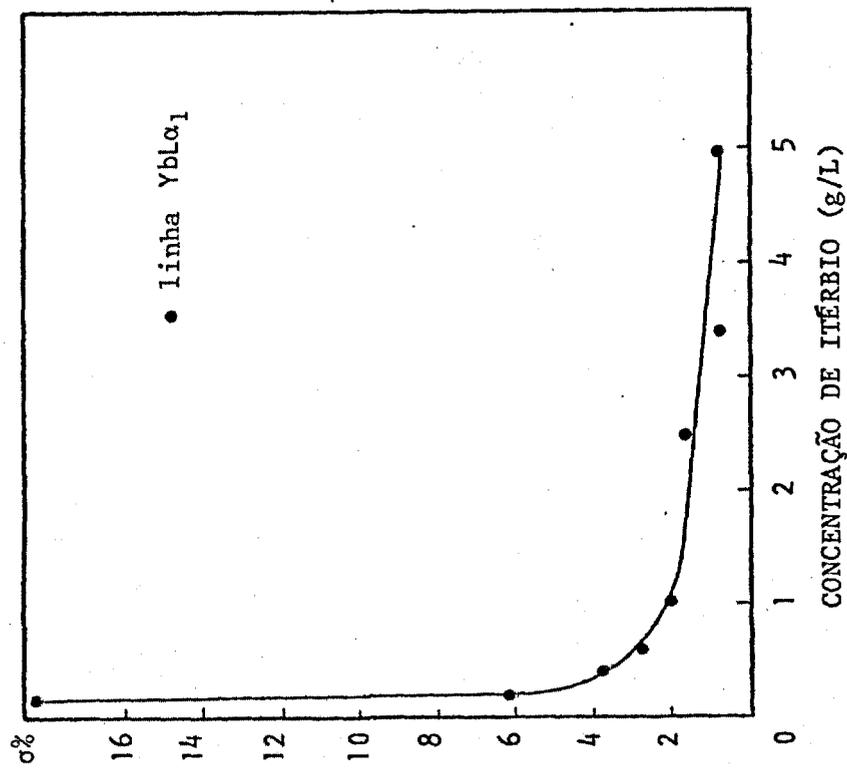


FIGURA 21 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de itérbio.

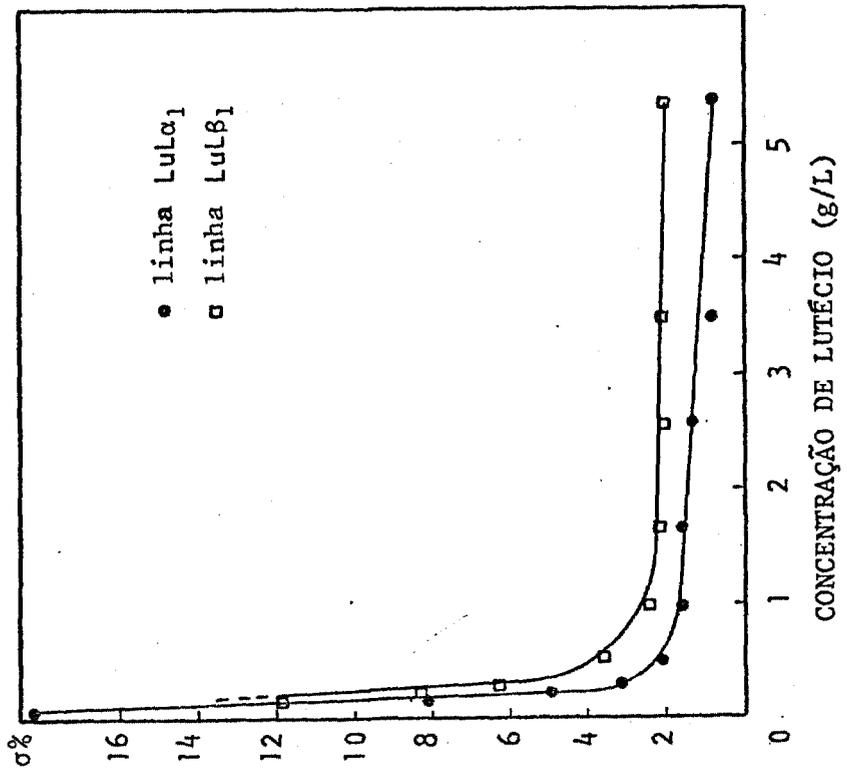


FIGURA 22 - Estudo da reprodutibilidade das medidas para a determinação de lutécio.

14), Tb (Figura 16) e Ho (Figura 18), a precisão é praticamente a mesma para as duas linhas analíticas. Para concentrações inferiores a 0,30 gTR/L, a precisão é praticamente a mesma tanto para as linhas  $L\alpha_1$  quanto para as linhas  $L\beta_1$ .

As curvas de reprodutibilidade mostram, também, que as medidas são mais precisas até uma concentração de 1 gTR/L, diminuindo exponencialmente com a concentração.

Dessa forma, estabeleceu-se como limite inferior de análise aquela concentração que proporcionasse um desvio padrão relativo ( $\sigma\%$ ) não superior a 10%.

Os limites de detecção para cada elemento foram calculados segundo a definição de BIRKS<sup>9</sup>, para um tempo de contagem de 40 segundos.

$$\text{Limite de Detecção (LD)} = \frac{3 \cdot \sqrt{Bq}}{S}$$

onde:  $Bq$  é a radiação de fundo e  $S$  é a sensibilidade (contagens/s.ug).

Na Tabela VI têm-se o limite inferior de análise e o limite de detecção para cada elemento das TR.

#### IV.2.1 - Curvas de calibração

Estabelecido o limite inferior de análise e

TABELA VI - Limite inferior de análise e limite de detecção para cada um dos elementos das terras raras

elemento	linha analítica	limite inferior de análise		LD (µg)
		concentração (g/L)	massa (µg)	
La	L $\alpha_1$	0,15	6,00	1,32
Ce	L $\beta_1$	0,20	8,00	2,20
Pr	L $\beta_1$	0,13	5,20	1,39
Nd	L $\alpha_1$	0,20	8,00	1,20
	L $\beta_1$	0,15	6,00	1,12
Sm	L $\alpha_1$	0,10	4,00	0,78
	L $\beta_1$	0,10	4,00	0,59
Eu	L $\alpha_1$	0,10	4,00	0,60
	L $\beta_1$	0,15	6,00	0,59
Gd	L $\alpha_1$	0,10	4,00	0,44
	L $\beta_1$	0,15	6,00	0,41
Tb	L $\alpha_1$	0,05	2,00	0,40
	L $\beta_1$	0,10	4,00	0,42
Dy	L $\alpha_1$	0,07	2,80	0,29
	L $\beta_1$	0,12	4,80	0,78
Ho	L $\alpha_1$	0,15	6,00	0,38
	L $\beta_1$	0,15	6,00	0,99
Er	L $\alpha_1$	0,10	4,00	0,32
	L $\beta_1$	0,20	8,00	1,44
Tm	L $\alpha_1$	0,15	6,00	0,52
Yb	L $\alpha_1$	0,20	8,00	0,64
Lu	L $\alpha_1$	0,10	4,00	0,49
	L $\beta_1$	0,20	8,00	1,45

conhecida a precisão de medidas, traçaram-se as curvas de calibração para determinação dos elementos das terras raras (relação de intensidades líquida,  $I_{EL}/I_{PI}$ , em função da concentração do elemento). Para tanto, utilizou-se a equação da reta obtida segundo a regressão linear pelo método dos mínimos quadrados<sup>5, 47</sup>.

Nas Figuras 23 a 45 têm-se as curvas de calibração onde se observa uma relação linear entre a relação de intensidades líquida e a concentração do elemento, tanto para as linhas  $La_1$  quanto para as linhas  $L\beta_1$ , no intervalo de concentração considerado para cada um dos elementos das TR.

#### IV.3 - Exatidão e eficiência do método

Avaliaram-se a exatidão e a eficiência do método analisando-se, pelo método proposto, soluções de nitratos de TR de concentrações conhecidas preparadas pela dissolução de óxidos de terras raras de pureza espectrográfica. Avaliou-se a eficiência do método em função do erro total ( $\epsilon_{total}$  %), aplicando-se o teste de aceitabilidade<sup>43</sup>.

Para esse estudo, escolheram-se três concentrações diferentes para cada elemento das TR, considerando-se que a precisão diminui com a concentração do elemento, segundo estudos realizados no item IV.2.

Pelos dados da Tabela VII observa-se que:

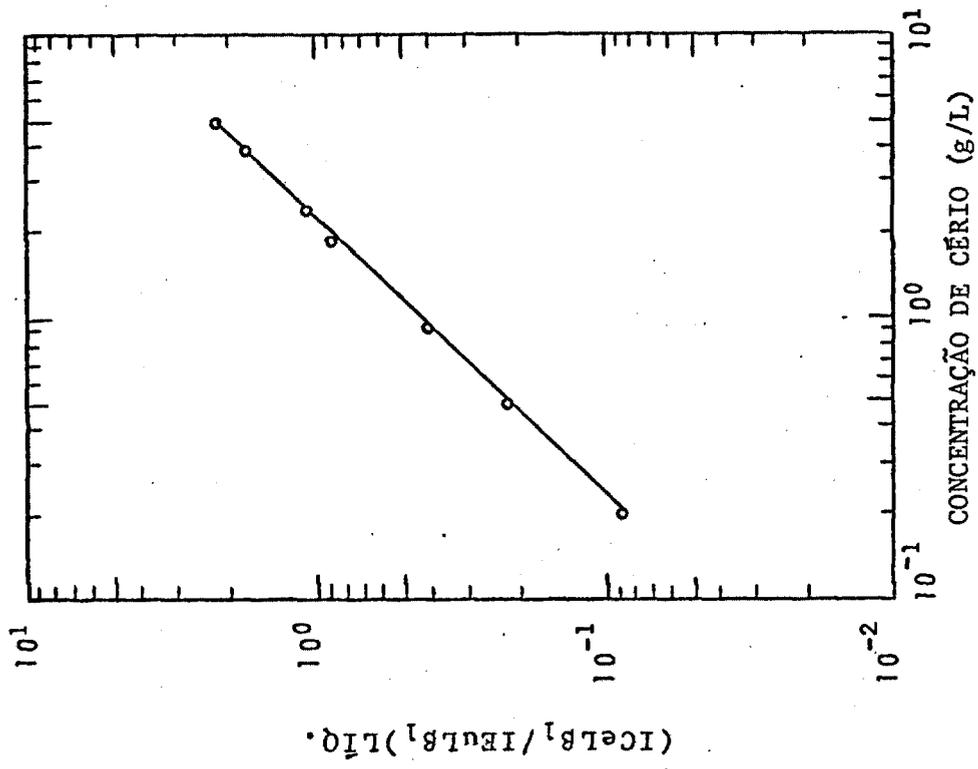


FIGURA 24 - Curva de calibração para a determinação de cério no intervalo de 0,20 a 5,00 g/L.

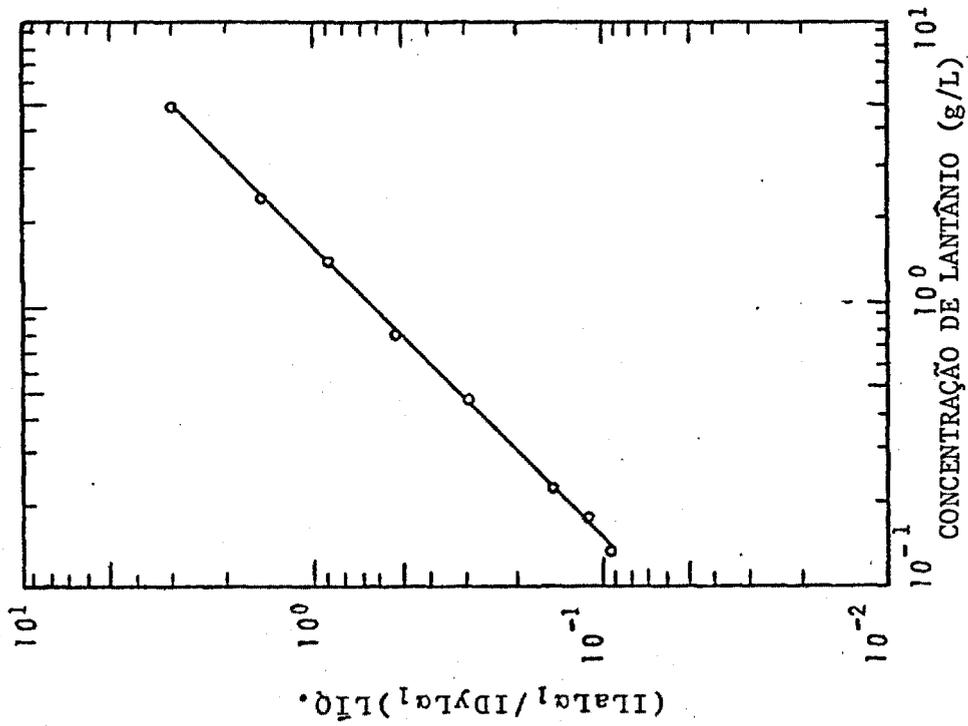


FIGURA 23 - Curva de calibração para a determinação de Lantânio no intervalo de 0,15 a 4,91 g/L.

(INDLα<sub>1</sub>/IDYLa<sub>1</sub>)LÍQ.

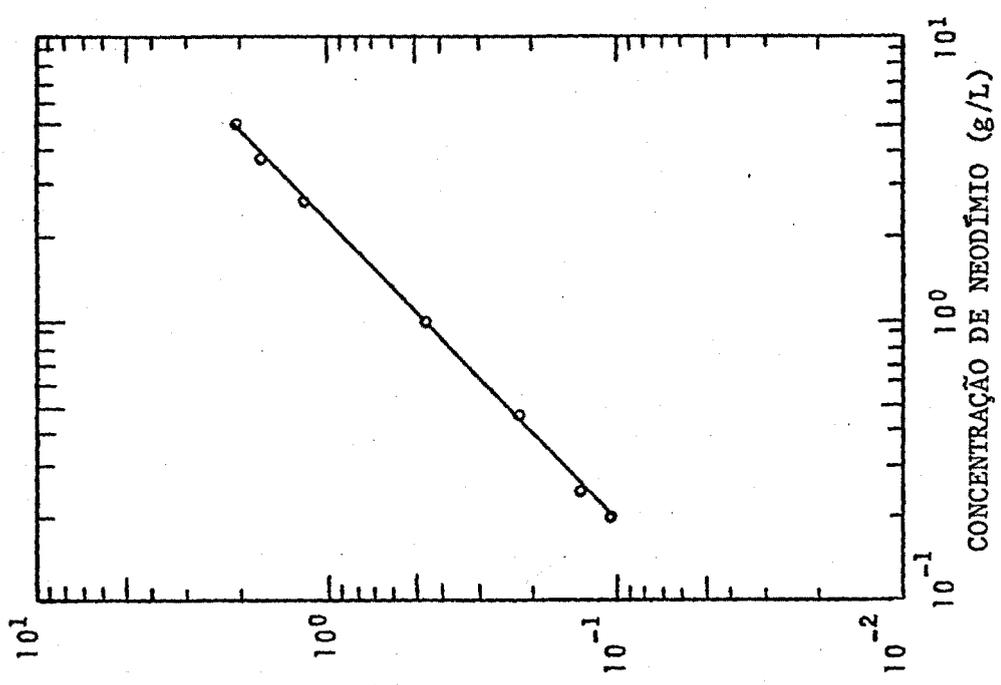


FIGURA 26 - Curva de calibração para a determinação de neodímio no intervalo de 0,20 a 5,00 g/L.

(IPrLB<sub>1</sub>/IEuLB<sub>1</sub>)LÍQ.

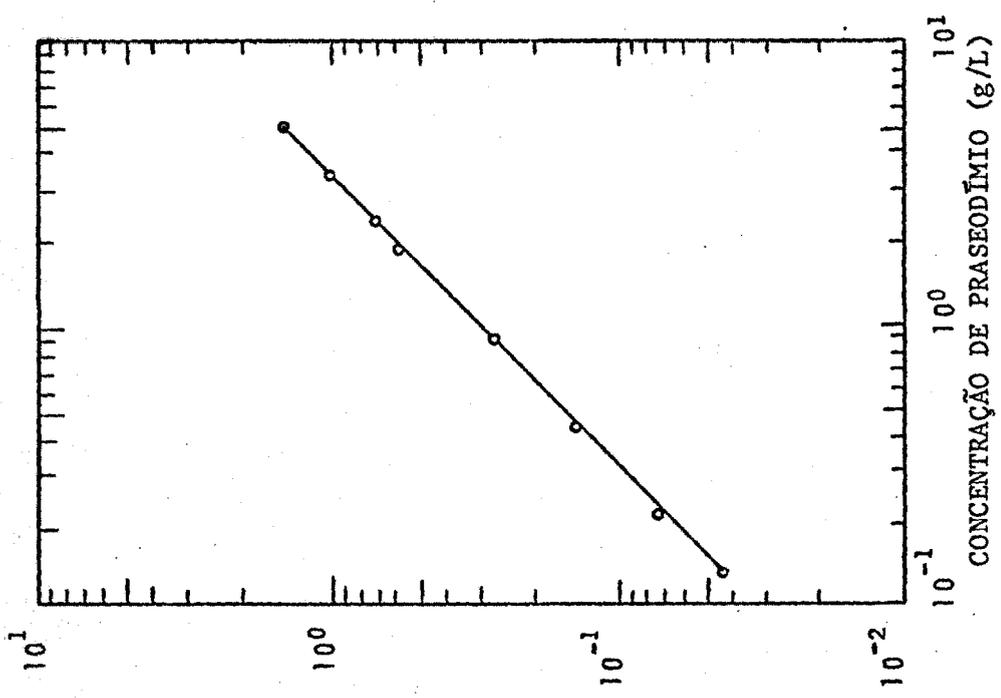


FIGURA 25 - Curva de calibração para a determinação de praseodímio no intervalo de 0,13 a 4,97 g/L.

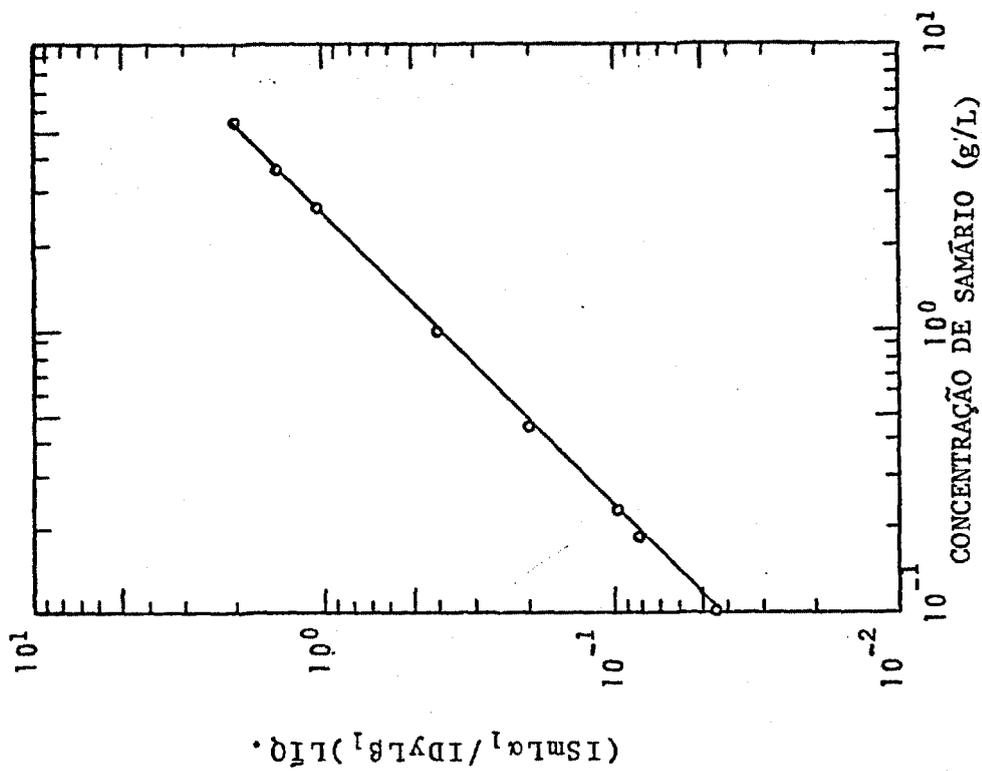


FIGURA 28 - Curva de calibração para a determinação de samário no intervalo de 0,10 a 5,19 g/L.

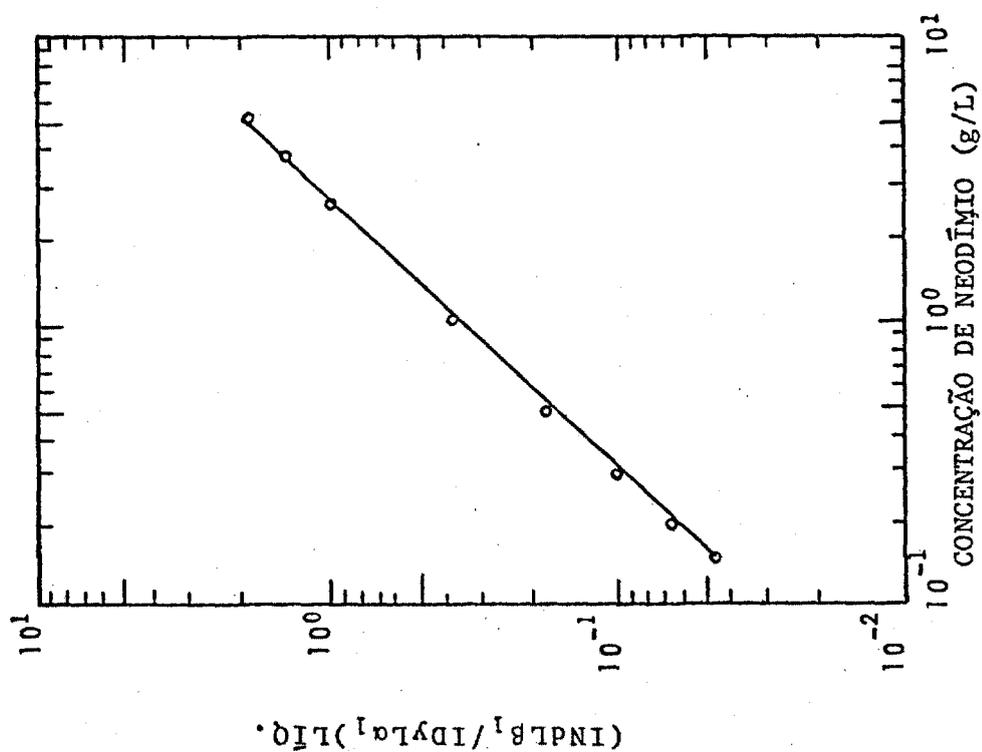


FIGURA 27 - Curva de calibração para a determinação de neodímio no intervalo de 0,15 a 5,00 g/L.

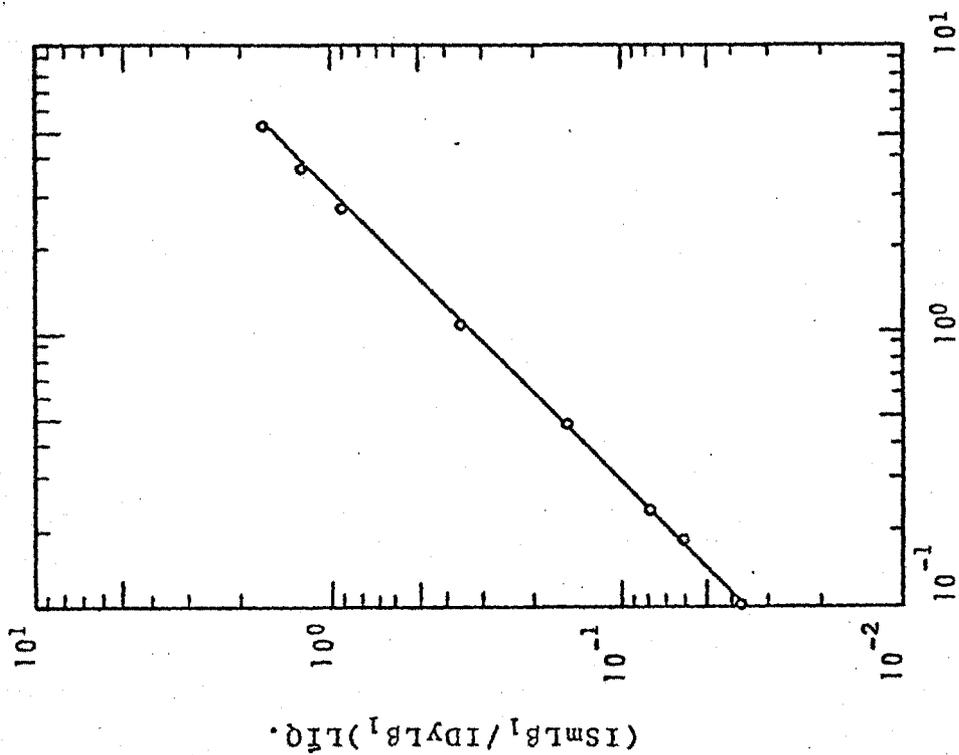


FIGURA 29 - Curva de calibração para a determinação de samário no intervalo de 0,10 a 5,19 g/L.

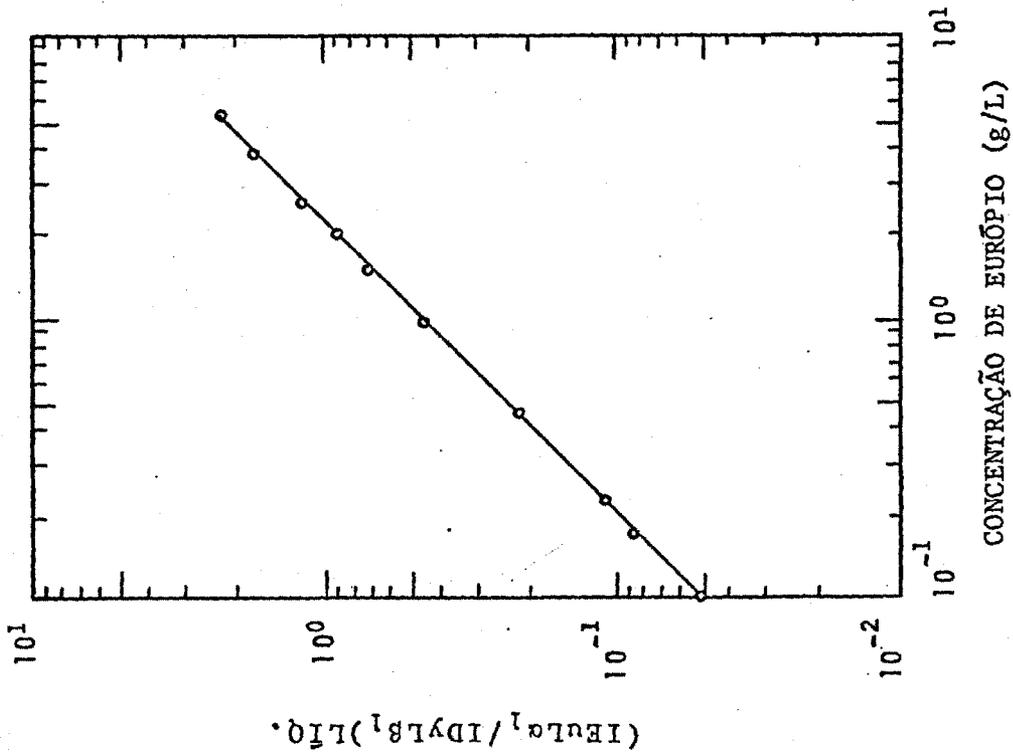


FIGURA 30 - Curva de calibração para a determinação de európio no intervalo de 0,10 a 5,10 g/L.

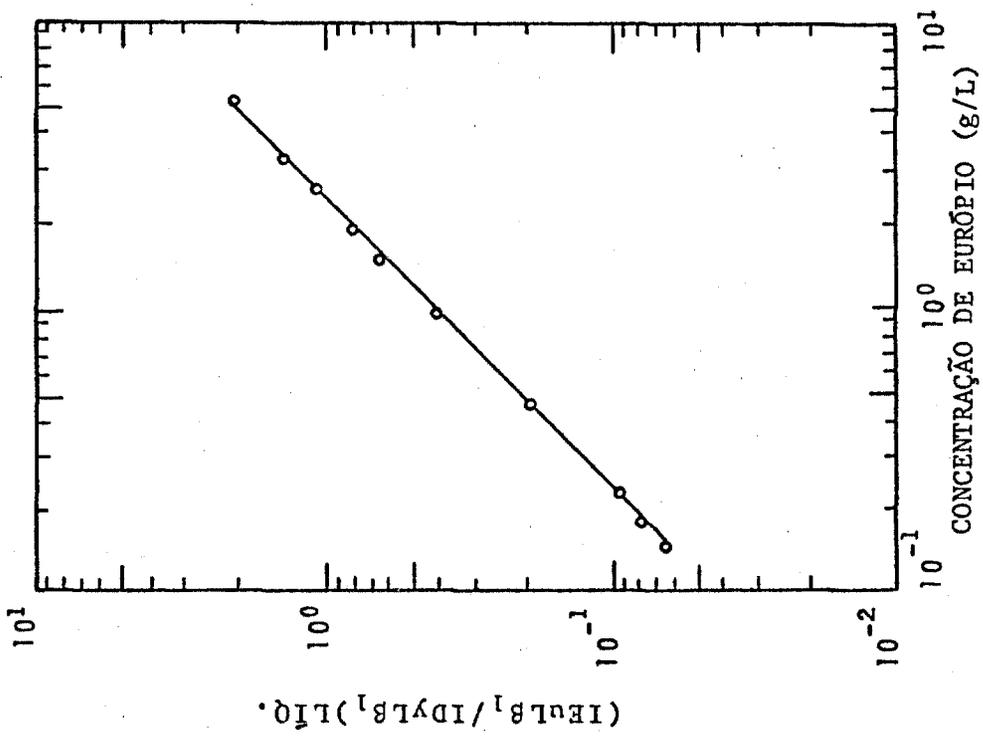


FIGURA 31 - Curva de calibração para a determinação de európio no intervalo de 0,15 a 5,10 g/L.

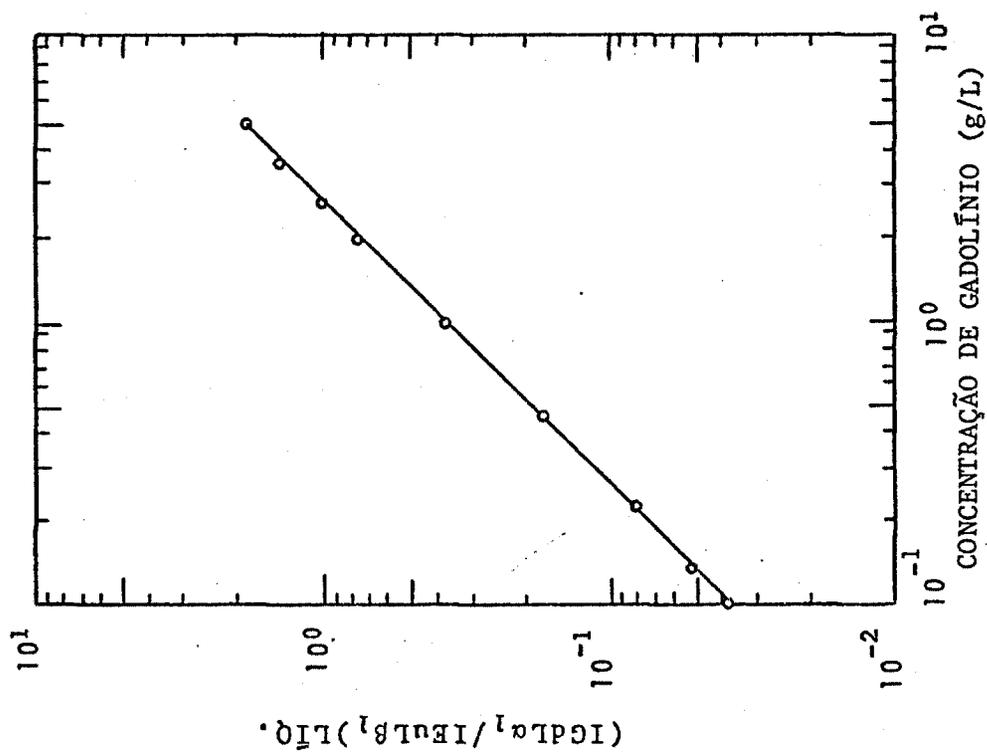


FIGURA 32 - Curva de calibração para a determinação de gadolínio no intervalo de 0,10 a 4,97 g/L.

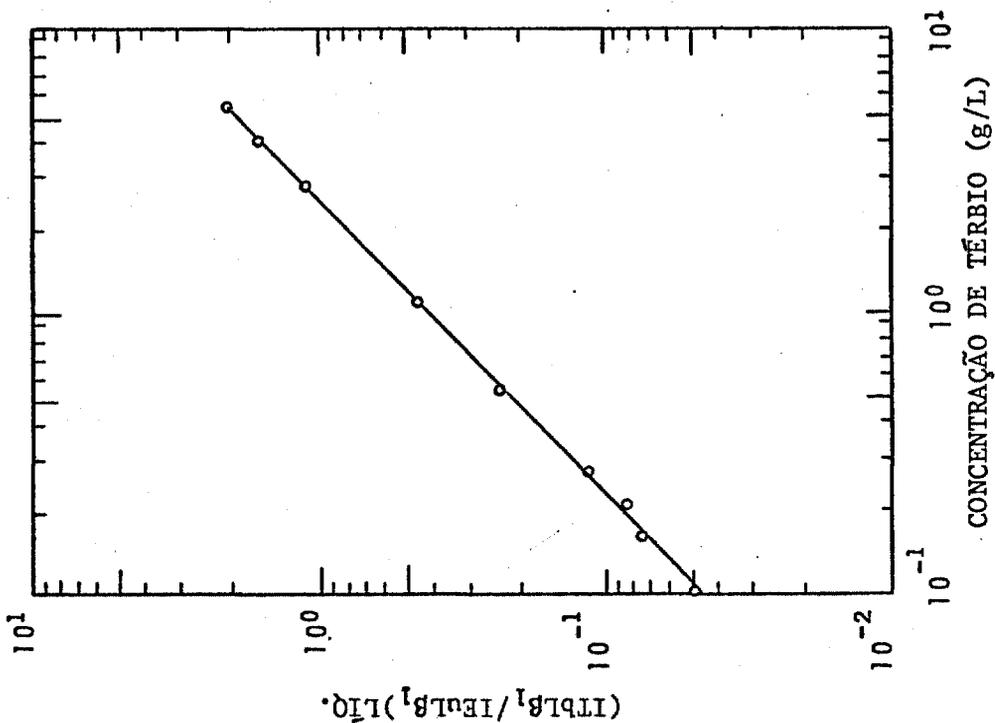


FIGURA 34 - Curva de calibração para a determinação de tébrio no intervalo de 0,10 a 3,46 g/L.

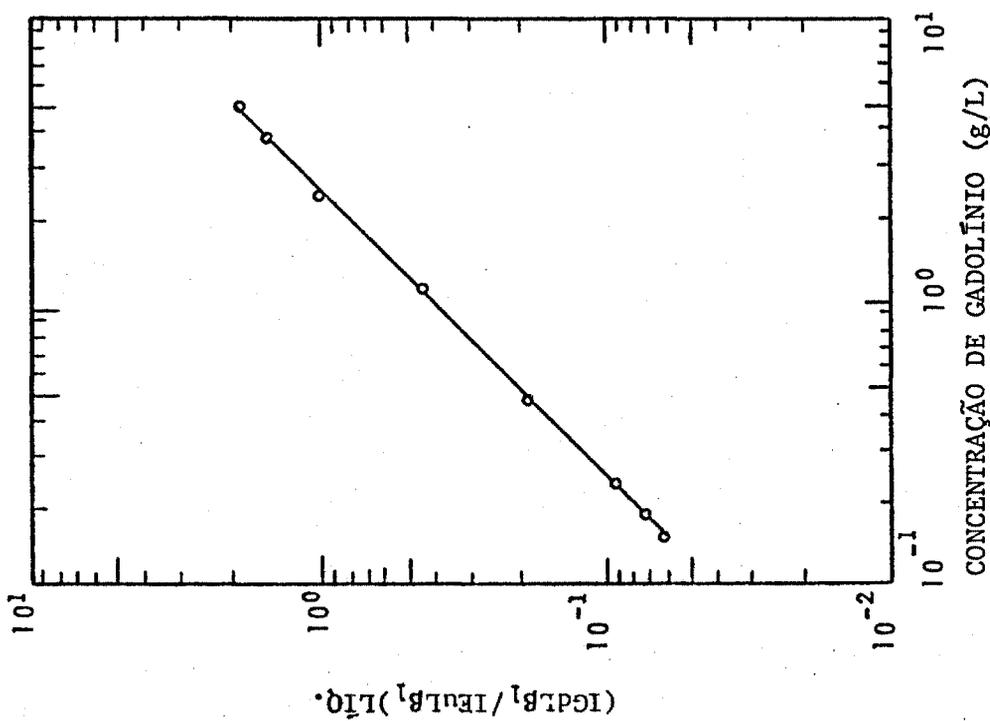


FIGURA 33 - Curva de calibração para a determinação de gadolínio no intervalo de 0,15 a 4,93 g/L.

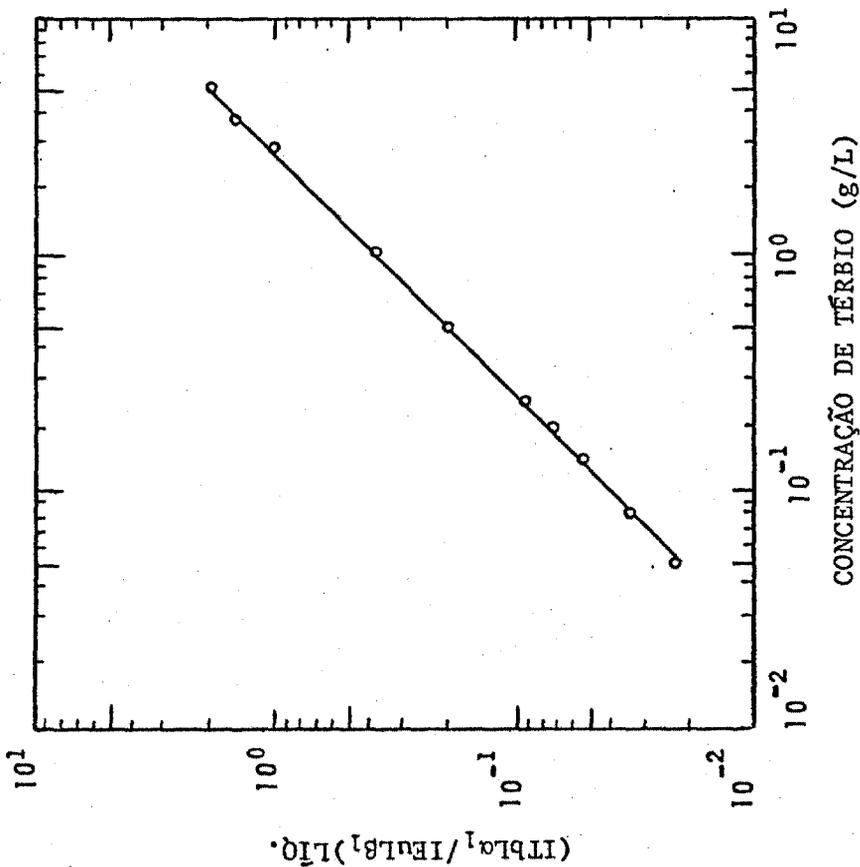


FIGURA 35 - Curva de calibração para a determinação de térpio no intervalo de 0,05 a 4,96 g/L.

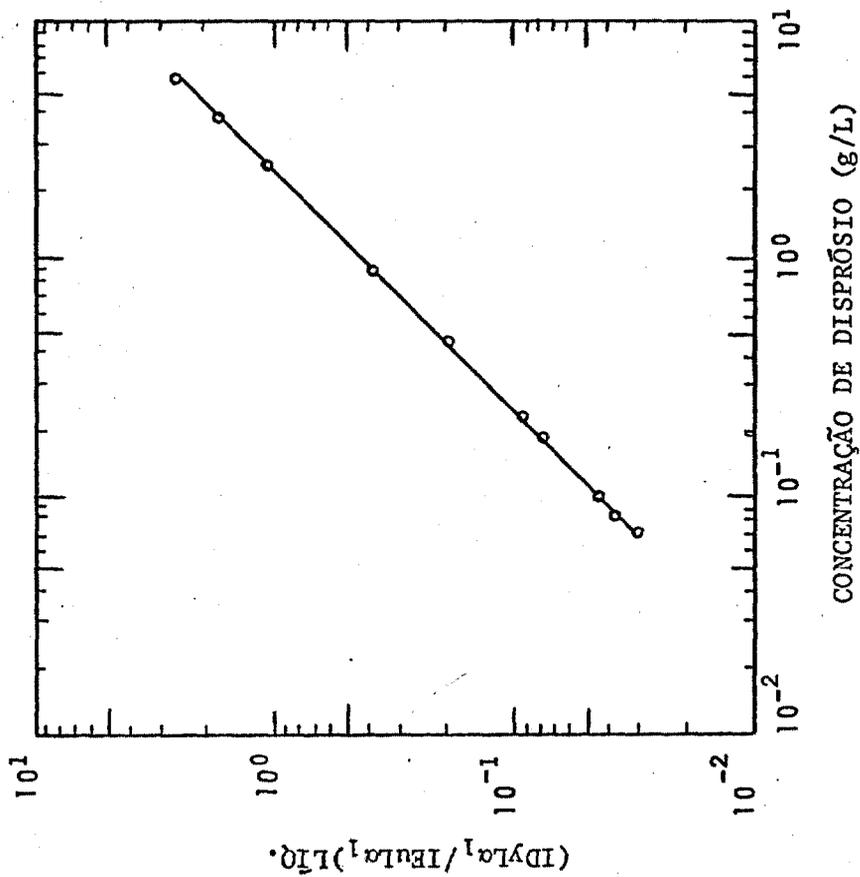


FIGURA 36 - Curva de calibração para a determinação de disprósio no intervalo de 0,07 a 5,82 g/L.

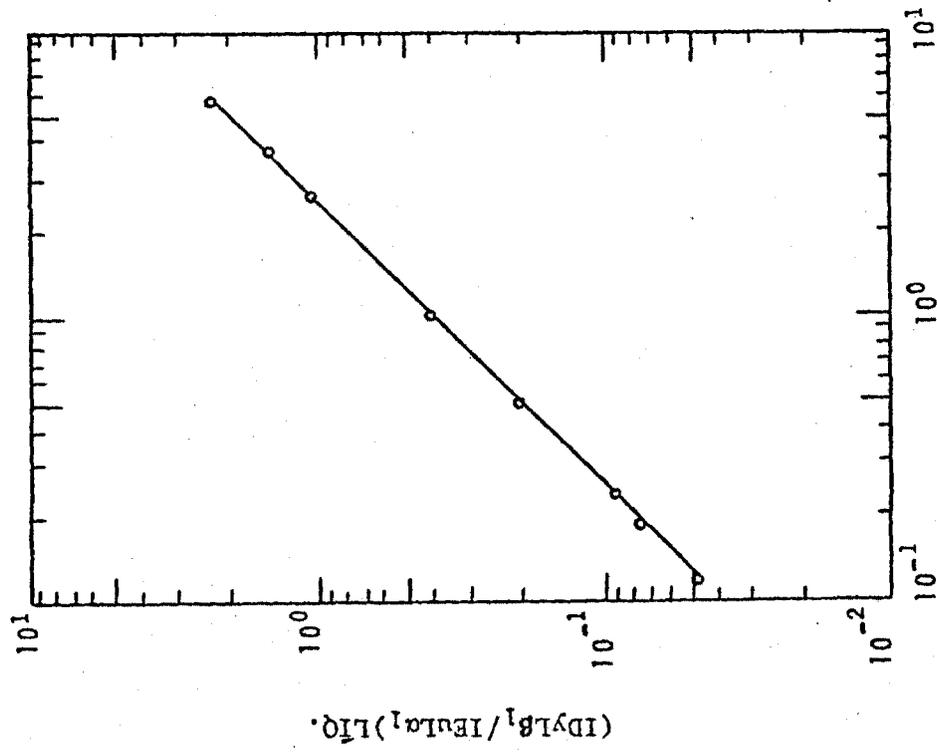


FIGURA 37 - Curva de calibração para a determinação de disprósio no intervalo de 0,12 a 5,82 g/L.

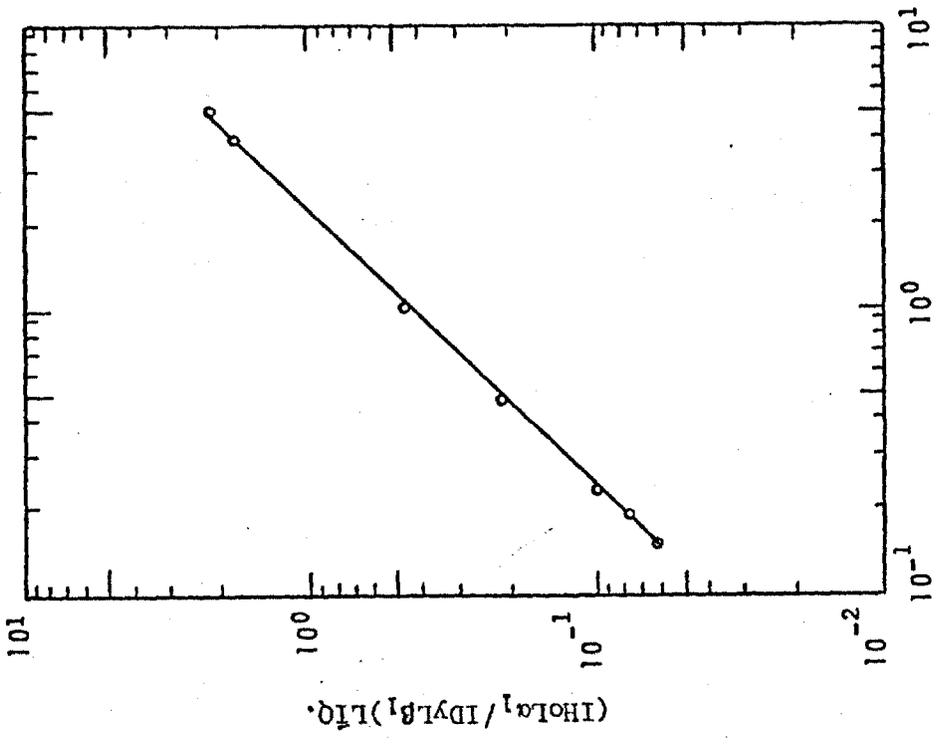


FIGURA 38 - Curva de calibração para a determinação de hólmió no intervalo de 0,15 a 5,01 g/L.

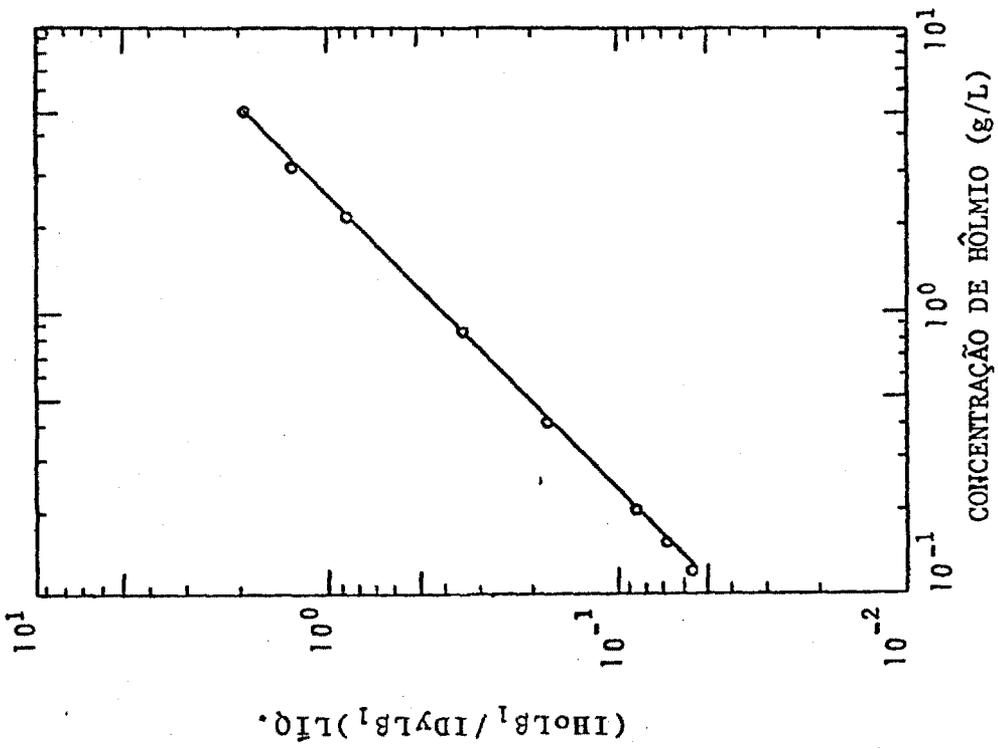


FIGURA 40 - Curva de calibração para a determinação de érbio no intervalo de 0,10 a 5,57 g/L.

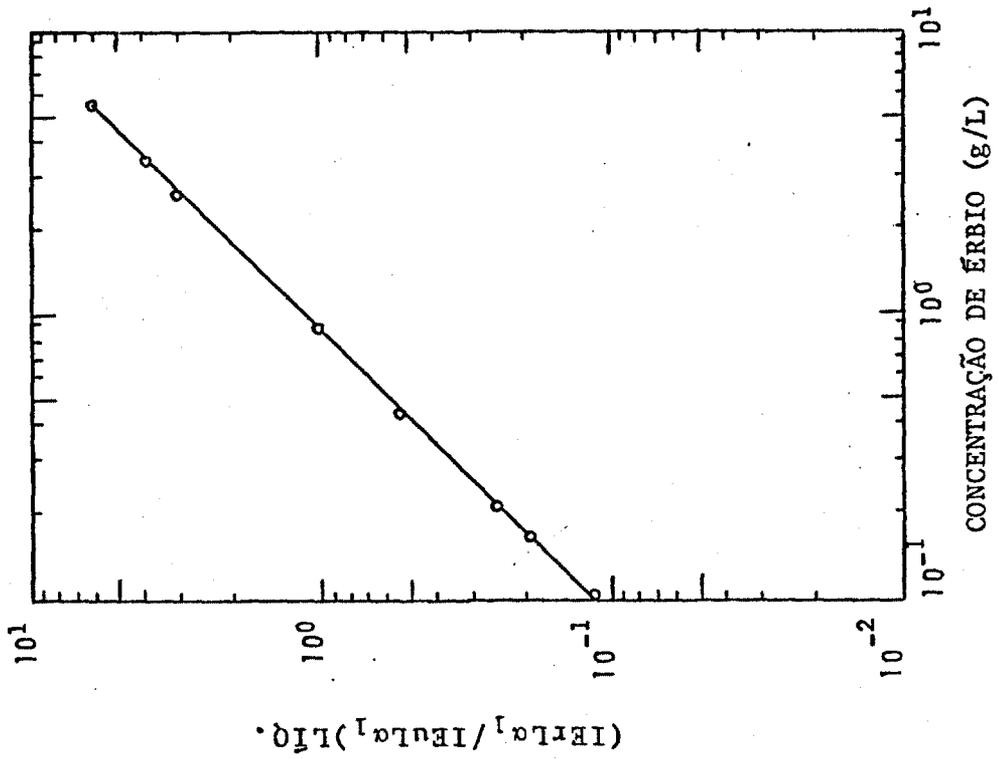


FIGURA 39 - Curva de calibração para a determinação de hólmio no intervalo de 0,15 a 5,01 g/L.

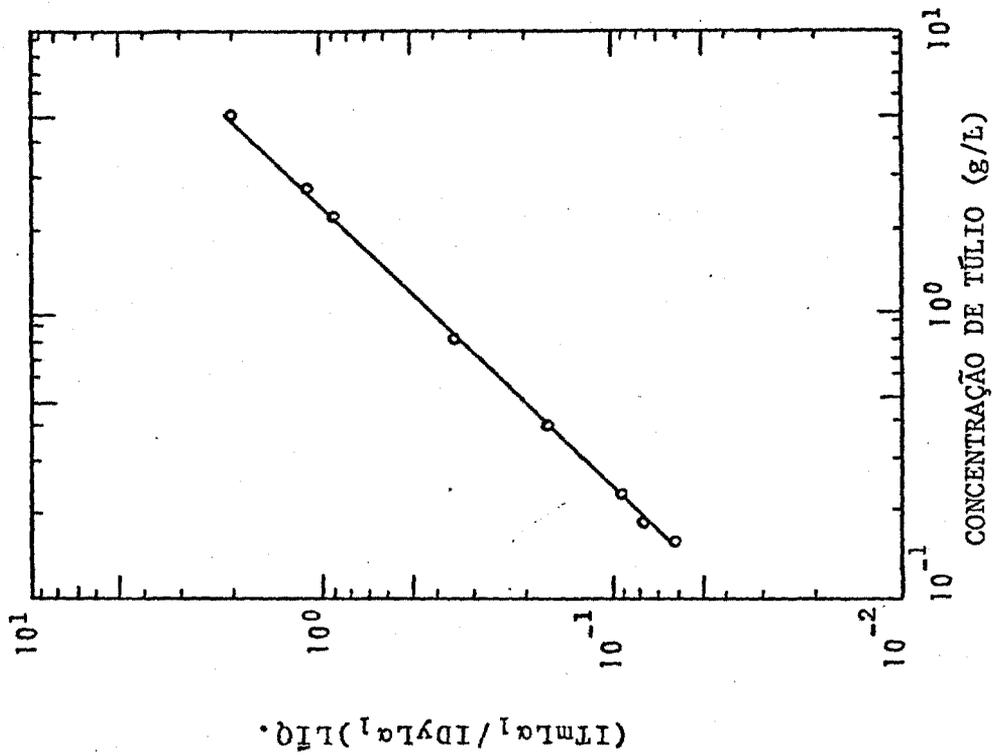


FIGURA 41 - Curva de calibração para a determinação de érbio no intervalo de 0,20 a 5,50 g/L.

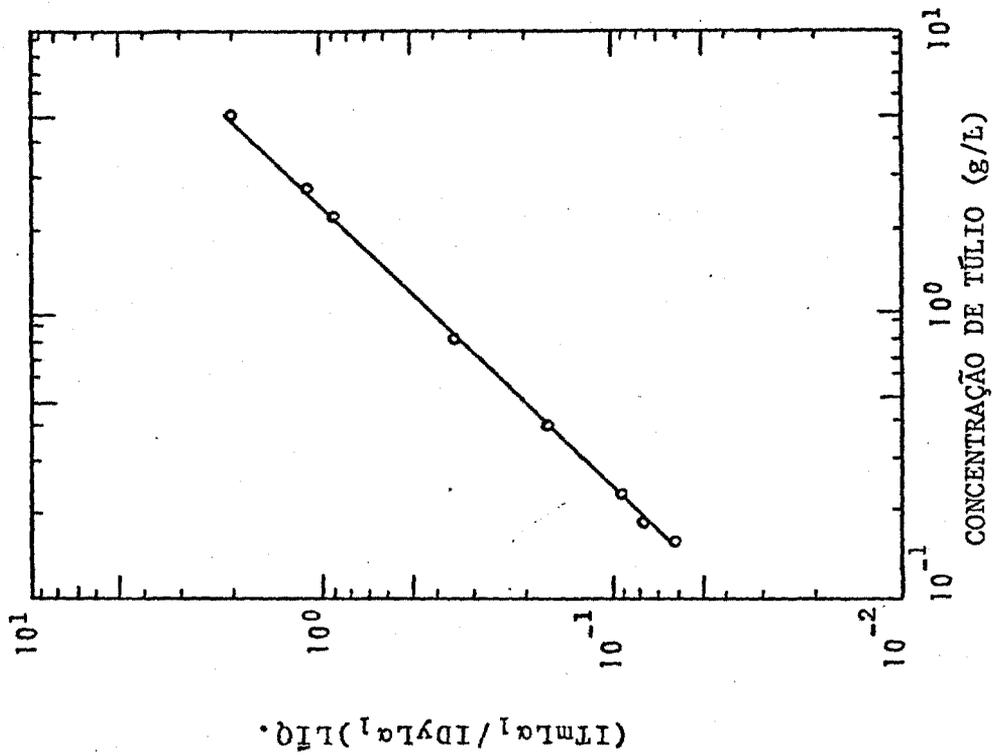


FIGURA 42 - Curva de calibração para a determinação de túlio no intervalo de 0,15 a 5,04 g/L.

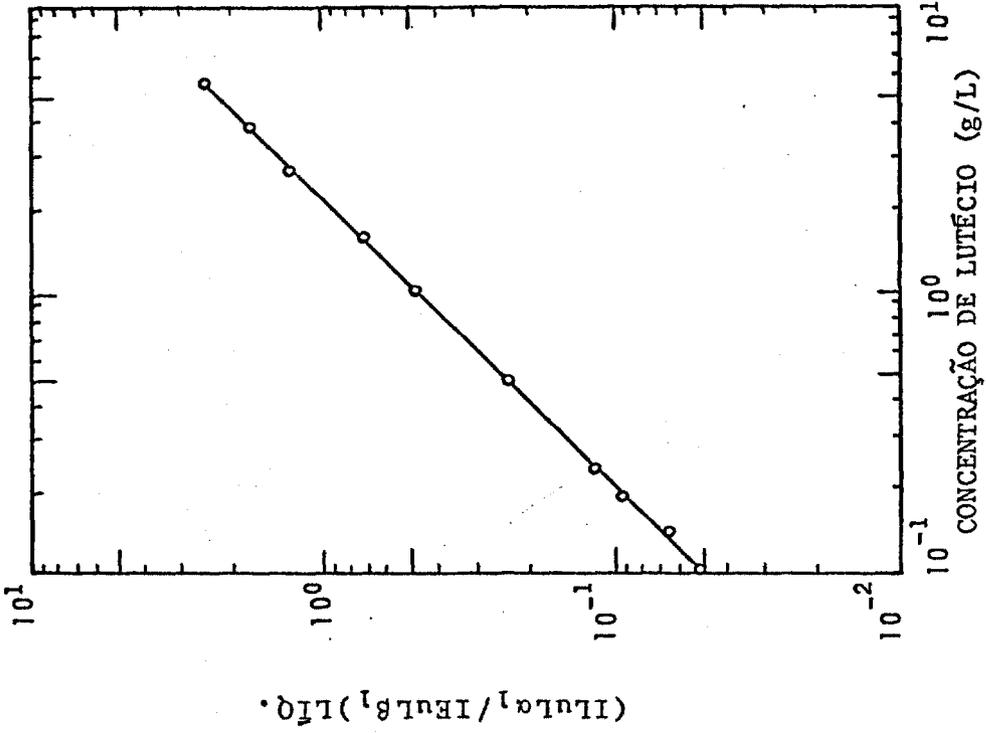


FIGURA 44 - Curva de calibração para a determinação de lutécio no intervalo de 0,10 a 5,48 g/L.

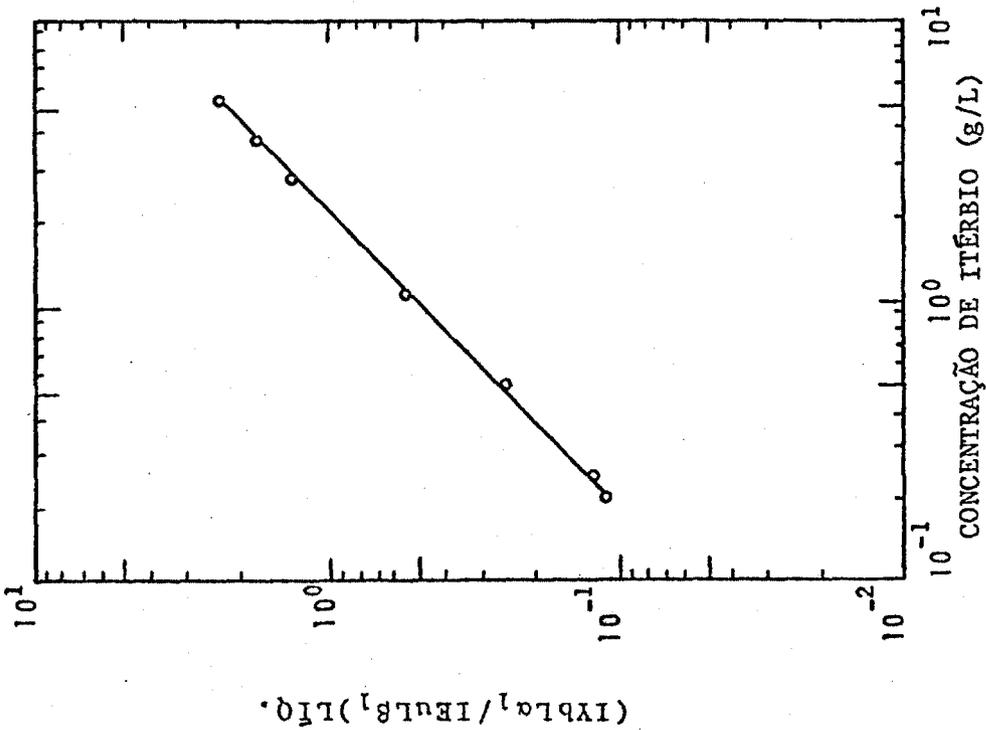


FIGURA 43 - Curva de calibração para a determinação de itérbio no intervalo de 0,20 a 5,09 g/L.

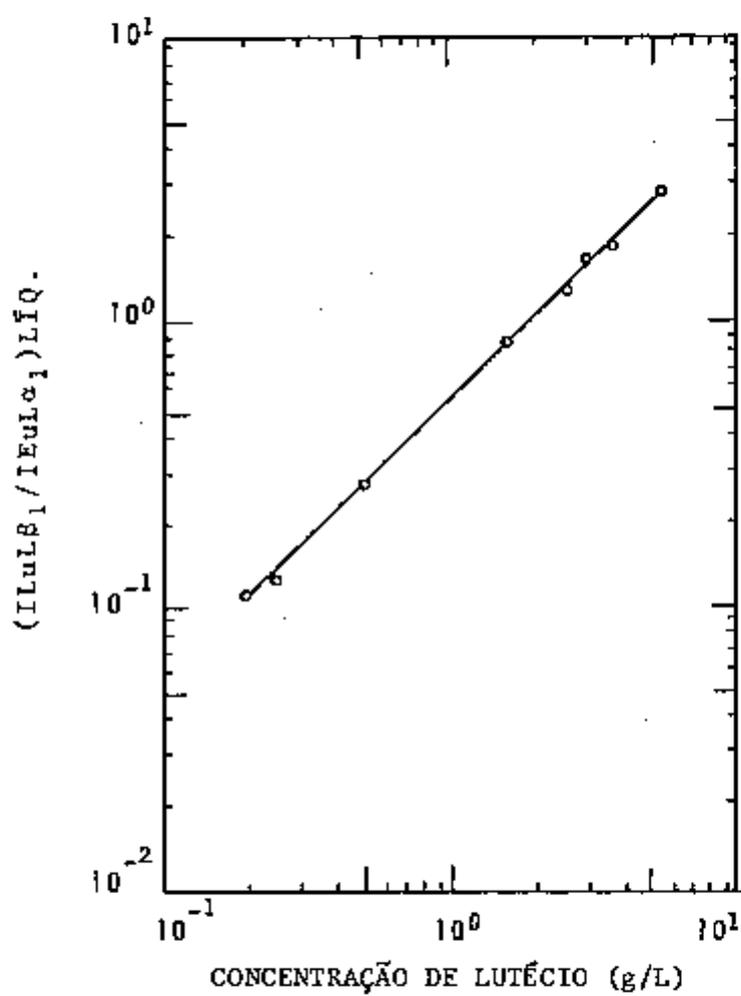


FIGURA 45 - Curva de calibração para a determinação de lutécio no intervalo de 0,20 a 5,48 g/L

TABELA VII - Estudo da exatidão e eficiência do método em soluções puras de nitrato de TR

elemento	linha analítica	concentração de TR (g/L)		$\epsilon$ (%)	$\sigma$	$\epsilon_{total}$ (%)
		valor nominal	valor encontrado			
La	L $\alpha_2$	2,46	2,46	-	0,04	3,25
		0,50	0,49	- 2,00	0,05	22,00
		0,25	0,23	- 8,00	0,01	16,00
Ce	L $\beta_1$	5,00	4,99	- 0,20	0,17	7,00
		1,00	1,00	-	0,06	12,00
		0,20	0,20	-	0,02	10,00
Pr	L $\beta_1$	3,48	3,48	-	0,22	12,54
		0,99	0,97	- 2,02	0,04	10,10
		0,25	0,27	- 8,00	0,02	24,00
Nd	L $\alpha_1$	3,50	3,44	- 1,71	0,20	13,14
		1,00	0,99	- 1,00	0,05	11,00
		0,20	0,20	-	0,01	10,00
	L $\beta_1$	3,50	3,49	- 0,28	0,08	4,86
		1,00	1,01	- 1,00	0,02	5,00
		0,20	0,20	-	0,02	20,00
Sm	L $\alpha_1$	3,46	3,49	- 0,87	0,06	4,33
		1,04	1,06	- 1,92	0,05	11,54
		0,20	0,20	-	0,02	20,00
	L $\beta_1$	3,46	3,37	- 2,60	0,05	5,49
		1,04	1,01	- 2,88	0,03	8,65
		0,20	0,19	- 5,00	0,01	15,00
Eu	L $\alpha_1$	3,57	3,60	- 0,84	0,15	9,24
		0,51	0,48	- 5,88	0,04	21,57
		0,24	0,22	- 8,33	0,01	16,67
	L $\beta_1$	3,57	3,59	- 0,56	0,02	1,68
		1,53	1,49	- 2,61	0,01	3,92
		0,24	0,24	-	0,01	8,33
Gd	L $\alpha_1$	3,48	3,51	- 0,85	0,08	5,46
		0,99	0,95	- 4,04	0,09	22,22
		0,13	0,14	- 7,69	0,01	23,08
	L $\beta_2$	3,48	3,45	- 0,86	0,14	8,91
		1,49	1,53	- 2,68	0,06	10,74
		0,50	0,46	- 4,00	0,02	12,00
Tb	L $\alpha_1$	3,46	3,45	- 0,29	0,02	1,44
		0,99	0,98	- 1,01	0,02	5,05
		0,10	0,09	- 10,00	0,004	16,00
	L $\beta_1$	2,48	2,52	- 1,61	0,03	4,03
		0,15	0,15	-	0,01	13,33
		0,10	0,10	-	0,01	20,00
Dy	L $\alpha_2$	3,50	3,52	- 0,57	0,02	1,71
		1,00	1,01	- 1,00	0,01	3,00
		0,10	0,10	-	0,01	20,00
	L $\beta_2$	3,50	3,52	- 0,57	0,06	4,00
		1,00	1,00	-	0,02	4,00
		0,25	0,25	-	0,002	1,60
Ho	L $\alpha_1$	3,76	3,80	- 1,06	0,06	4,25
		1,00	1,00	-	0,03	6,00
		0,19	0,18	- 5,26	0,01	15,79
	L $\beta_1$	3,76	3,81	- 1,33	0,01	1,86
		1,00	1,04	- 4,00	0,09	22,00
		0,25	0,25	-	0,02	16,00
Er	L $\alpha_2$	3,72	3,65	- 1,88	0,05	4,57
		1,00	0,98	- 2,00	0,01	4,00
		0,20	0,21	- 5,00	0,01	15,00
	L $\beta_2$	3,67	3,75	- 2,18	0,06	5,45
		1,00	0,92	- 8,00	0,01	10,00
		0,20	0,18	- 10,00	0,01	20,00
Tm	L $\alpha_1$	3,03	3,03	-	0,07	4,62
		1,01	1,01	-	0,04	7,92
		0,24	0,24	-	0,01	8,33
Yb	L $\alpha_2$	3,39	3,56	- 0,88	0,03	3,65
		0,50	0,51	- 2,00	0,03	14,00
		0,25	0,25	- 8,00	0,01	16,00

- Sm e Tb podem ser determinados com erro relativo menor (2%) pelas linhas analíticas  $SmLa_1$  e  $TbL\beta_1$ , do que pelas linhas  $SmL\beta_1$  e  $TbLa_1$  (5 e 10%, respectivamente);

- Nd e Dy podem ser analisados com erro relativo menor que 2% tanto pela linha  $La_1$  quanto pela  $L\beta_1$ ;

- Eu, Gd e Ho apresentam erro relativo menor que 5% quando analisados pelas linhas  $L\beta_1$  (3, 4 e 4%, respectivamente), sendo maior para as linhas  $La_1$  (9, 8 e 6%, respectivamente); Er apresenta erro relativo igual ou maior que 5% tanto pela linha  $La_1$  (5%) quanto pela  $L\beta_1$  (10%).

- dos elementos em que se considerou apenas u ma linha analítica, somente Ce e Tm podem ser analisados com erro relativo menor que 2%. La, Pr e Yb apresentam erro relativo maior que 5% (8%).

Pelos erros totais obtidos, verifica-se valores inferiores a 25%, podendo então considerar que o método é eficiente para análise dos elementos das TR, em soluções puras, no intervalo de concentração estudado.

O mesmo estudo não foi realizado para o Lu por não se dispor de padrões espectrográficos.

#### IV.4 - Análise individual dos elementos das terras raras na presença dos demais lantanídeos

Para esse estudo, verificaram-se, inicialmente, os elementos das terras raras que apresentam radiações

características na mesma posição angular ou próxima (com diferença de  $\pm 0,5^\circ$ ) da linha analítica considerada.

Na Tabela VIII apresentam-se as linhas analíticas de cada elemento das terras raras com as possíveis linhas interferentes.

Baseando-se nesses dados, prepararam-se soluções contendo uma quantidade fixa do elemento-análise e quantidades crescentes de um elemento interferente. Os resultados das determinações efetuadas com cada uma dessas misturas binárias encontram-se na Tabela IX, onde se observa a relação de concentração, elemento-interferente/elemento-análise, em que não ocorre interferência na determinação de cada terra rara considerada.

#### IV.5 - Aplicação do método à análise dos produtos de fissão representados por elementos das TR

Com os estudos realizados, verificou-se a possibilidade de aplicação do método à análise de produtos de fissão representados por elementos das TR, em soluções provenientes do tratamento químico de combustível irradiado. Para tanto, fixou-se um combustível de um reator tipo PWR com uma taxa de queima de 30.000 mWd/t a um fluxo de  $3,61 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s e um período de desativação de 2 anos. Na Tabela X tem-se a composição média dos produtos de fissão representados por TR, obtida pelo programa ORIGEN<sup>49</sup>.

TABELA VIII - Linhas analíticas dos elementos das terras raras e possíveis linhas interferentes

elemento	linha analítica	$2\theta^{\circ}$	linhas interferentes de terras raras		
La	$La_1$	82,95	-		
Ce	$L\beta_1$	71,60	$NdLa_1$		
Pr	$L\beta_1$	68,26	-		
Nd	$La_1$	72,13	$CeL\beta_1$		
	$L\beta_1$	65,10	$DyLa_1$		
Sm	$La_1$	66,20	$CeL\beta_2$	$PrL\beta_3$	
	$L\beta_1$	59,51	$TbLa_1$	$ErLa_1$	
Eu	$La_1$	63,57	$PrL\beta_2$	$NdL\beta_3$	$LaLy_1$
	$L\beta_1$	56,97	$DyLa_1$		
Gd	$La_1$	61,09	$NdL\beta_2$	$CeLy_1$	$LaLy_{2,3}$
	$L\beta_1$	54,59	$HoLa_1$	$LuLa_1$	
Tb	$La_1$	58,77	$SmL\beta_{1,3}$	$PrLy_1$	$CeLy_{2,3}$ $TmLa_1$
	$L\beta_1$	52,38	$ErLa_1$		
Dy	$La_1$	56,59	$EuL\beta_{1,3}$	$YbLa_1$	
	$L\beta_1$	50,29	$TmLa_1$	$SmLy_1$	
Ho	$La_1$	54,54	$GdL\beta_1$	$LuLa_1$	
	$L\beta_1$	48,30	$YbLa_1$	$EuLy_1$	$SmLy_{2,3}$
Er	$La_1$	52,63	$TbL\beta_1$	$NdLy_{2,3}$	
	$L\beta_1$	46,44	$LuLa_1$	$HoL\beta_2$	$GdLy_1$ $EuLy_{2,3}$
Tm	$La_1$	50,80	$DyL\beta_1$	$GdL\beta_2$	$TbL\beta_3$ $SmLy_1$
Yb	$La_1$	49,06	$HoL\beta_1$	$TbL\beta_2$	$DyL\beta_3$ $EuLy_1$ $SmLy_{2,3}$
Lu	$La_1$	47,44	$ErL\beta_1$	$DyL\beta_2$	$HoL\beta_3$
	$L\beta_1$	41,42	$YbL\beta_2$	$HoLy_1$	$DyLy_{2,3}$

TABELA IX - Estudo dos principais interferentes na determinação de cada elemento das terras raras

elemento	linha analítica	*[Interferente] / [TR]	
		não há interferência	passa a interferir
La	La <sub>1</sub>	Ni = 3,21	
Ce	La <sub>1</sub>	-	Ni <sup>Δ</sup> = 0,80
Pr	La <sub>1</sub>	-	-
Nd	La <sub>1</sub>	Ce = 9,98	-
	La <sub>1</sub>	-	Dy <sup>Δ</sup> = -
Sm	La <sub>1</sub>	Ce = 7,00 Pr = 6,07	-
	La <sub>1</sub>	Tb = 2,69 Er = 2,11	-
Eu	La <sub>1</sub>	Ni = 4,39	Pr <sup>Δ</sup> = 0,69
	La <sub>1</sub>	-	Dy <sup>Δ</sup> = -
Gd	La <sub>1</sub>	Ni = 4,51	Ce <sup>Δ</sup> = 1,14
	La <sub>1</sub>	Lu = 4,40	Ho <sup>Δ</sup> = 0,07
Tb	La <sub>1</sub>	Pr = 6,34 Ce = 10,06 Tm = 5,35	Sm <sup>Δ</sup> = 1,30
	La <sub>1</sub>	-	Er <sup>Δ</sup> = 0,40
Dy	La <sub>1</sub>	Yb = 5,75	Ei <sup>Δ</sup> = -
	La <sub>1</sub>	-	Tm <sup>Δ</sup> = 0,28 Sm <sup>Δ</sup> = 0,60
Ho	La <sub>1</sub>	-	Gd <sup>Δ</sup> = 0,07 Lu <sup>Δ</sup> = 1,20
	La <sub>1</sub>	Yb = 5,12 Eu = 5,97 Sm = 4,25	-
Er	La <sub>1</sub>	Ni = 5,09	Tb <sup>Δ</sup> = 0,92
	La <sub>1</sub>	-	Ho <sup>Δ</sup> = 0,22 Gd <sup>Δ</sup> = 1,58 Ei <sup>Δ</sup> = - Lu <sup>Δ</sup> = 0,02
Tm	La <sub>1</sub>	Gd = 4,52 Tb = 4,23	Dy <sup>Δ</sup> = - Sm <sup>Δ</sup> = 0,78
Yb	La <sub>1</sub>	Ho = 4,20 Tb = 4,14 Sm = 4,20	Dy <sup>Δ</sup> = 0,45 Ei <sup>Δ</sup> = -
Lu	La <sub>1</sub>	Er = 4,01 Ho = 4,29	Dy <sup>Δ</sup> = 0,90
	La <sub>1</sub>	Yb = 4,62 Ho = 4,29 Dy = 8,10	-

• interfere na linha analítica

• interfere na linha do padrão interno

• interfere no ângulo 2θ adjacente (correção da radiação de fundo)

\* concentração em g/l

TABELA X - Composição aproximada de produtos de fissão representados por elementos das TR no combustível irradiado (reator tipo PWR: taxa de queima 30.000 mWd/tU; fluxo de neutrons:  $3,61 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ )  
Período de desativação: 2 anos

elemento	[ gTR/tU ]
La	$1,16 \times 10^3$
Ce	$2,37 \times 10^3$
Pr	$1,10 \times 10^3$
Nd	$3,66 \times 10^3$
Sm	$7,76 \times 10^2$
Eu	$1,57 \times 10^2$
Gd	$8,51 \times 10^1$
Tb	$1,56 \times 10^0$
Dy	$9,16 \times 10^{-1}$
Ho	$7,52 \times 10^{-2}$
Er	$2,17 \times 10^{-2}$

Dentre várias técnicas existentes para o processamento químico do combustível irradiado, a mais eficiente é a da extração com solventes orgânicos. Baseado nesta técnica, o Processo Purex é o mais eficiente e utiliza o fosfato de tri-n-butila como agente extrator para a separação de urânio dos produtos de fissão.

Neste trabalho, considerou-se a composição mêdia das terras raras (Tabela XI) no efluente radioativo resultante do 1º ciclo de separação de urânio por processo Purex, partindo-se de uma solução 1 M em urânio e 3 M em ácido nítrico.

Pelos dados da Tabela XI observa-se que apenas Ce, Pr, Nd e Sm encontram-se em quantidades superiores aos limites inferiores de análise fixados neste trabalho.

Realizaram-se, para cada um desses elementos, determinações na presença de outros produtos de fissão (Y, Ru, Zr, Sr, Mo, Cs e Ba), bem como, na presença de urânio.

Para o estudo da influência do urânio, prepararam-se soluções contendo uma das TR (Ce, Pr, Nd, Sm) com quantidades variadas de urânio. Pelos dados da Tabela XII verifica-se que o urânio não interfere na determinação desses elementos, pelo menos até a quantidade correspondente a dez vezes a de TR.

Dentre os produtos de fissão, além das terras

TABELA XI - Composição química aproximada de TR no efluente radioativo resultante do 1º ciclo de separação de urânio por processo Purex (solução de alimentação: 240 gU/L)

elemento	[ gTR/L ]
La	0,14
Ce	0,30
Pr	0,14
Nd	0,46
Sm	0,10
Eu	0,02
Gd	< 0,01
Tb	< 0,01
Dy	< 0,01
Ho	< 0,01
Er	< 0,01

TABELA XII - Influência do urânio na determinação dos produtos de fissão: Ce, Pr, Nd e Sm.

elemento		[ U ] / [ TR ]*	ε (%)
linha analítica	concentração (g/L)		
CeL <sub>β1</sub>	1,97	6,34	- 1,87
	0,99	12,63	+ 7,19
	0,48	26,04	+ 1,47
PrL <sub>β1</sub>	1,69	7,40	+ 7,11
	1,00	12,50	+ 5,70
	0,50	25,00	+ 1,80
NdLa <sub>1</sub>	1,82	6,87	+ 2,42
	1,04	12,02	+ 1,92
	0,49	25,51	- 1,63
NdL <sub>β1</sub>	1,83	6,83	+ 6,82
	1,09	11,47	- 1,37
	0,57	21,93	+ 7,07
SmLa <sub>1</sub>	2,15	5,81	+ 8,50
	0,62	20,16	+ 3,89
	0,45	27,78	+ 2,21
SmL <sub>β1</sub>	2,13	5,87	+ 5,59
	0,62	20,16	+ 3,08
	0,47	26,59	+ 3,43

\* concentração em g/l

raras, são encontrados também, em quantidades apreciáveis, os elementos Y, Ru, Zr, Sr, Mo, Cs e Ba. Prepararam-se soluções sintéticas inativas contendo uma das TR e quantidades variáveis de outros produtos de fissão. Pelos dados da Tabela XIII verifica-se que esses elementos não interferem na determinação de Ce, Pr, Nd e Sm, até a quantidade correspondente ao dobro da de cada uma dessas terras.

TABELA XIII - Influência do Y, Ru, Sr, Zr, Mo, Cs e Ba na de  
terminação dos produtos de fissão: Ce, Pr, Nd  
e Sm.

elemento		[Y, Ru, Sr, Zr, Mo, Cs, Ba] / [TR]*	ε (%)
linha analítica	concentração (g/L)		
CeLβ <sub>1</sub>	1,62	0,77	+ 2,84
	0,51	2,45	- 4,27
PrLβ <sub>1</sub>	1,97	0,63	- 4,82
	0,49	2,55	+ 1,21
NdLa <sub>1</sub>	1,52	0,82	+ 3,36
	0,55	2,27	+ 2,00
NdLβ <sub>1</sub>	1,52	0,82	+ 3,09
	0,60	2,08	+ 2,15
SmLa <sub>1</sub>	1,42	0,88	+ 7,18
	0,55	2,27	+ 4,57
SmLβ <sub>1</sub>	1,33	0,94	+ 4,75
	0,52	2,40	- 3,29

\* concentração em g/l

## C A P Í T U L O V

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Na análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X, um dos efeitos de maior predominância é o efeito da matriz. Sob esse aspecto, a técnica de preparação de amostra em camada fina apresenta a vantagem de reduzir os efeitos de absorção e/ou intensificação, dada a utilização de alíquotas muito pequenas.

Essa técnica já é utilizada nos laboratórios da Divisão de Reprocessamento do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP) para determinação de U e Th, para o controle do processo de tratamento de U e Th irradiados. É uma técnica simples e adequada quando do manuseio de soluções ativas. Neste trabalho, utilizou-se a mesma técnica visando a aplicação do método à análise de alguns produtos de fissão representados por TR, em soluções provenientes do tratamento químico do combustível irradiado.

Deu-se maior ênfase ao estudo das terras raras em soluções de concentrações baixas, pois é nesse inter

valo que se encontram as maiores dificuldades em análises químicas, especialmente, quando se tem uma mistura desses elementos, ou na determinação de impurezas de uma terra em outra.

Por essa razão, neste trabalho, fixou-se em 5gTR/L o limite superior e desenvolveu-se um estudo mais detalhado para concentrações mais baixas, a fim de se obter a sensibilidade máxima com uma precisão satisfatória para cada um dos elementos das terras raras.

Dada a complexidade do espectro da mistura de terras raras, verificaram-se as melhores condições de excitação bem como estudaram-se cuidadosamente suas linhas, de tal forma a selecionar, para cada elemento, a melhor linha analítica.

Assim, para os elementos Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Lu, selecionaram-se como linhas analíticas as duas linhas de maior intensidade,  $L\alpha_1$  e  $L\beta_1$ , visto que nem sempre a linha mais intensa é a que apresenta menos interferentes. Para os elementos Ce, Yb e Tm selecionou-se uma única linha analítica,  $CeL\beta_1$ ,  $YbL\alpha_1$  e  $TmL\alpha_1$ , devido às interferências do tubo de raios-X e suas impurezas nas linhas  $CeL\alpha_1$ ,  $YbL\beta_1$  e  $TmL\beta_1$ . Para o La e o Pr selecionou-se, também, uma única linha analítica,  $LaL\alpha_1$  e  $PrL\beta_1$ , por serem as únicas livres de interferências, quer dos elementos das TR, quer do tubo e suas impurezas.

Na seleção do padrão interno, separaram-se as TR em dois grupos, baseando-se nas possíveis interferências, dada a dificuldade da utilização de um único padrão interno para todos os elementos. Para o grupo de terras raras: Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Yb e Lu, selecionou-se o Eu e, para o grupo: La, Nd, Sm, Eu, Ho e Tm, escolheu-se o Dy como padrão interno.

As linhas  $L\alpha_1$  e  $L\beta_1$  do Dy e do Eu não apresentam interferências nas linhas analíticas. Entretanto, dependendo da concentração do padrão interno, outras linhas características de menor intensidade podem apresentar interferências.

Os dados obtidos (Tabelas III e IV) mostraram que, pelo menos até as concentrações estudadas, o Dy e o Eu não interferem nas linhas analíticas. Dentro desse intervalo, definiu-se a concentração do padrão interno para cada uma das terras raras, de tal forma a se ter uma relação de intensidades líquida ( $I_{EL}/I_{PI}$ ) que não se afastasse muito da unidade, a fim de se obter maior precisão de medida.

Em todos os experimentos, utilizou-se uma relação de diluição entre o elemento-análise e o padrão interno de 4:1 v/v, para evitar maior diluição da amostra. Uma relação maior de diluição acarretaria no aumento de concentração do padrão interno, o que poderia ocasionar interferências em algumas linhas analíticas.

Definidas as condições de análise, estabeleceu-se o limite inferior de análise para cada elemento das terras raras. Como a precisão diminui com a concentração, estabeleceu-se como limite inferior de análise aquela concentração em que a medida foi realizada com um desvio padrão relativo menor que 10% (Tabela VI).

A utilização das linhas  $L\alpha_1$  ou  $L\beta_1$  depende da composição da solução. Entretanto, para soluções puras, verificou-se que com a linha  $L\beta_1$  consegue-se um limite inferior de análise menor que com a linha  $L\alpha_1$  para os elementos Eu, Gd, Tb, Dy, Er e Lu. Já para o Nd obtém-se um limite inferior de análise menor com a linha  $L\alpha_1$ , enquanto que Sm e Ho podem ser analisados tanto pela linha  $L\alpha_1$  quanto pela  $L\beta_1$ .

Estabelecido o limite inferior de análise para cada um dos elementos das terras raras, elaboraram-se as curvas de calibração onde se verificou a perfeita linearidade entre a relação de intensidades líquida ( $I_{EL}/I_{PI}$ ) e a concentração do elemento.

Na Tabela XIV apresentam-se, resumidamente, as condições de análise dos elementos das TR.

Verificou-se a exatidão do método realizando-se análises em soluções de nitratos de terras raras preparadas a partir de óxidos de pureza espectrográfica. Os resultados mostraram um erro relativo variando de 0,2 a 10%, dependendo do elemento e sua concentração, e um erro total de no máximo 24%, comprovando-se, portanto, a eficiência do método.

TABELA XIV - Condições para determinação de cada um dos elementos das terras raras

(relação de diluição EL/PI = 4:1, v/v)

elemento	linha analítica	intervalo de análise (g/L)	padrão interno		σ (%)
			linha característica	concentração (g/L)	
La	La <sub>1</sub>	0,15 - 4,91	DyLβ <sub>1</sub>	0,01	4,88 - 9,35
Ce	Lβ <sub>1</sub>	0,20 - 5,00	EuLβ <sub>2</sub>	0,01	3,40 - 9,60
Pr	Lβ <sub>1</sub>	0,13 - 4,97	EuLβ <sub>1</sub>	1,53	1,39 - 9,80
Nd	La <sub>1</sub>	0,20 - 5,00	DyLa <sub>1</sub>	0,25	4,90 - 9,06
	Lβ <sub>1</sub>	0,15 - 5,00	DyLa <sub>1</sub>	1,00	2,29 - 8,00
Sm	La <sub>1</sub>	0,10 - 5,19	DyLβ <sub>1</sub>	0,25	2,42 - 9,60
	Lβ <sub>1</sub>	0,10 - 5,19	DyLβ <sub>1</sub>	3,50	1,54 - 8,01
Eu	La <sub>1</sub>	0,10 - 5,10	DyLβ <sub>1</sub>	1,94	2,69 - 9,69
	Lβ <sub>1</sub>	0,15 - 5,10	DyLβ <sub>1</sub>	2,91	1,16 - 9,82
Gd	La <sub>1</sub>	0,10 - 4,97	EuLβ <sub>1</sub>	8,57	1,66 - 9,55
	Lβ <sub>1</sub>	0,15 - 4,97	EuLβ <sub>1</sub>	11,74	0,66 - 6,12
Tb	La <sub>1</sub>	0,05 - 4,96	EuLβ <sub>1</sub>	12,00	0,86 - 8,50
	Lβ <sub>1</sub>	0,10 - 4,96	EuLβ <sub>1</sub>	11,74	1,21 - 8,60
Dy	La <sub>1</sub>	0,07 - 5,82	EuLa <sub>1</sub>	20,01	1,01 - 8,05
	Lβ <sub>1</sub>	0,12 - 5,82	EuLa <sub>1</sub>	12,00	1,13 - 9,97
Ho	La <sub>1</sub>	0,15 - 5,01	DyLβ <sub>1</sub>	9,70	1,10 - 6,71
	Lβ <sub>1</sub>	0,15 - 5,01	DyLβ <sub>1</sub>	5,82	1,01 - 9,94
Er	La <sub>1</sub>	0,10 - 5,57	EuLa <sub>1</sub>	11,74	0,47 - 7,85
	Lβ <sub>1</sub>	0,20 - 5,50	EuLβ <sub>1</sub>	11,74	0,56 - 6,25
Tm	La <sub>1</sub>	0,15 - 5,04	DyLa <sub>1</sub>	8,32	1,19 - 7,84
Yb	La <sub>1</sub>	0,20 - 5,09	EuLβ <sub>1</sub>	15,01	0,88 - 6,18
Lu	La <sub>1</sub>	0,10 - 5,48	EuLβ <sub>1</sub>	20,01	0,65 - 7,98
	Lβ <sub>1</sub>	0,20 - 5,48	EuLa <sub>1</sub>	11,74	2,01 - 8,27

Visando a aplicação do método à análise individual na presença dos demais lantanídeos, estudaram-se como interferentes aqueles elementos que apresentam linhas características próximas às linhas analíticas, analisando-se sempre misturas binárias (elemento mais um interferente). Esses estudos mostraram a relação máxima, elemento-interferente/ elemento-análise, que permite determinações com precisão de até 10% (Tabela IX).

Conhecendo-se os principais interferentes, o método poderá ser aplicado às análises dos elementos das terras raras em amostras diversas, especialmente, ao controle dos processos de separação das terras raras onde dificilmente são encontradas amostras contendo a mistura de todos os elementos. É evidente que, para obtenção de dados mais completos, será necessária a continuação dos estudos, aumentando-se gradativamente o número de interferentes, até a obtenção da mistura de todos os elementos.

Quanto à aplicação do método à análise dos produtos de fissão representados por elementos das terras raras, realizaram-se estudos preliminares baseados na composição de um combustível do reator tipo PWR. Nesses estudos verificaram-se que apenas Ce, Pr, Nd e Sm estão presentes em quantidades suficientes para serem analisados pelo método proposto, em soluções do combustível irradiado.

Sabe-se que o urânio é forte absorvedor de radiações fluorescentes, dificultando a determinação das TR

na presença desse elemento. Os estudos realizados mostraram que o urânio, quando presente em quantidade equivalente a dez vezes a das TR, não apresenta interferência na determinação dos elementos Ce, Pr, Nd e Sm.

Com relação aos demais produtos de fissão, verificaram-se que Y, Ru, Zr, Sr, Mo, Cs e Ba não interferem na determinação de Ce, Pr, Nd e Sm, pelo menos até a quantidade equivalente ao dobro das quantidades dessas TR.

Os trabalhos deverão prosseguir, com soluções simuladas contendo a mistura de todos os produtos de fissão, para se ter resultados mais concretos da viabilidade de aplicação do método em soluções ativas. Esses estudos serão realizados também para a determinação daqueles elementos das terras raras utilizados como envenenadores durante o processo de tratamento do combustível irradiado.

Embora os elementos Sc e Y sejam também considerados terras raras, não foram incluídos no presente trabalho por apresentarem radiações fluorescentes com comprimentos de onda distantes da dos lantanídeos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ADLER, I. & AXELROD, J.M. Internal standards in fluorescent X-ray spectroscopy. Spectrochim. Acta, 7:91-99, 1955.
- 2 - AGRAWAL, R.M. & KHANNA, P.P. Direct XRF determination on individual rare earth in ThO<sub>2</sub>. In: ANNUAL Progress report for 1973-74. Bombay, India, Bhabha Atomic Centre, 1974. p.28. (BARC-783).
- 3 - AGRAWAL, R.M. & KHANNA, P.P. X-ray fluorescence analysis of high purity U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> for rare earths. In: ANNUAL progress report for 1972-73. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1973. p.43. (BARC-684).
- 4 - ANDERSON, W.K. Nuclear applications of yttrium and the lanthanons. In: SPEDDING, F. H. & DAANE, A. H. The rare earths. New York, John Wiley, 1961. cap.22. p.522-69.
- 5 - ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Maio 1978. (IEA-Inf-60).
- 6 - BEATTIE, H.J. & BRISSEY, R.M. Calibration method for X-ray fluorescence spectrometry. Anal. Chem., 26(6): 980-3, Jun. 1954.
- 7 - BERTIN, E.P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, Plenum, 1970.
- 8 - BILLIET, J.; DAMS, R.; HOSTE, J. Multielement thin film standards for XRF analysis. X-ray Spectrometry, 9(4):206-11, 1980.
- 9 - BIRKS, L.S. X-ray spectrochemical analysis. New York,

Interscience, 1959. p.54.

- 10 - BOCHINSKI, J.; SMUTZ, M.; SPEDDING, F.H. Separation of monazite rare earth by solvent extraction. Ind. Eng. Chem., 50:157-60, 1958.
- 11 - BRIL, K.J.; FEDERGRÜN, L.; LOURENÇO, A.S. Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita. I. Composição das terras raras na monazita. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-Pub-116).
- 12 - BRONAUGH, H.J. & SUTTLE, J.F. Chelation of the rare earth elements as a function of pH using thenoyltri fluoroacetone. New México, Los Alamos Scientific Lab., Jun. 1953. (LA-1561).
- 13 - BURKE, W.E. & WOOD, D.L. Rare earth analyses by x-ray excited optical fluorescence. Advan. X-ray Anal., 11:204-13, 1968.
- 14 - CAZOTTI, R.I. & ABRÃO, A. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides onto an alumina column. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-295).
- 15 - CHANDOLA, L.C.; KHANNA, P.P.; THOMAS, A. X-ray fluorescence analysis of erbium oxide/oxalate for rare earth impurities. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1981. (BARC-1088).
- 16 - CHANDOLA, L.C.; MACHADO, I.J.; MOHILE, A.N. An XRF method for analysis of Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Y in  $Tb_4O_7$ . In: ANNUAL progress report for 1973-74. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1974. p.23. (BARC-783).
- 17 - CHANDOLA, L.C.; MACHADO, I.J.; MOHILE, A.N. Determination of rare earth impurities in cerium dioxide and oxalate by X-ray fluorescence technique. J. Radioanal. Chem., 34:389-91, 1976.

- 18 - CHANDOLA, L.C. & MOHILE, A.N. X-ray fluorescence analysis of neodymium oxide/oxalate for rare earth impurities. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1977. (BARC-886).
- 19 - CHRISTIAN, G.D. & FELDMAN, F.J. Atomic absorption spectroscopy. New York, John Wiley, 1970. p.378-83.
- 20 - CLAISSE, F. Norelco Repr. 4,3(1957) apud MANEVAL, D. R. & LOVELL, H.L. Determination of lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium as major components by X-ray emission spectroscopy. Anal. Chem., 32(10):1289-92, Sept. 1960.
- 21 - CLARK, G.L.; WAGNER, W.F.; CARLEY, D.W. University of Illinois, N6 or :71, Chemistry Task Force No. VII, (Aug. 18, 1947) apud STEVER, K.R. & HEADY, H.H. Rare earths: X-ray spectrometry. In: CLARK, G.L. The encyclopedia of X-rays and gamma rays. New York, Reinhold., 1963. p.913-5.
- 22 - CORYELL, C.D. & SUGGARMANN, N. Radiochemical studies: the fission products. New York, McGraw-Hill, 1951. v.3.
- 23 - CULLEN, T.J. X-ray methods for the analysis of solutions. Dev. Appl. Spectrosc., 8:76-83, 1969.
- 24 - DeIGROSSO, D.A. & LANDIS, F.P. Spectrochemical determination of selected rare earth elements. Schenectady, New York, Knolls Atomic Power Lab., May 1967. (KAPL-M-6702).
- 25 - DÍAZ-GUERRA, J.P. Análisis de sodio metal por espectrometría de fluorescencia de rayos-x. Determinación de Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V y Zr. Madrid, Junta de Energía Nuclear, 1981. (JEN-486).
- 26 - DUNN, H.W. A study of X-ray fluorescence for the analysis of rare earths and other complex group. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Aug. 1955. (ORNL-1917).

- 27 - EBY, N. Determination of rare-earth, yttrium, and scandium abundances in rocks and minerals by an ion exchange-X-ray fluorescence procedure. Anal. Chem., 44(13):2137-43, Nov. 1972.
- 28 - ERTEL, D. & WETTSTEIN, W. Röntgenfluoreszenzanalytische bestimmung von uran und plutonium in Kernbrennstoff lösungen. Karlsruhe, Kernforschungszentrum. März, 1968. (KFK-747).
- 29 - FELTEN, E.J.; FANKUCHEN, I.; STEIGMAIN, J. A possible solution to the matrix problem in X-ray fluorescence spectroscopy. Anal. Chem., 31(11):1771-6, 1959.
- 30 - GORDON, L.; SALUTSKY, M.L.; WILLARD, H.H. Precipitation from homogeneous solutions. New York, John Wiley, 1959.
- 31 - GUNN, E.L. X-ray fluorescent intensity of elements e vaporated from solution onto thin film. Anal. Chem., 33(7):921-7, Jun. 1961.
- 32 - HAKKILA, E.A.; HURLEY, R.G.; WATERBURY, G.R. X-ray fluorescence spectrometric determination of rare earths in plutonium. Appl. Spectrosc., 22(5):434-7, 1968.
- 33 - HUGHES, D.J. & HARVEY, J.A. Neutron cross sections. 2ed. New York, McGraw-Hill, 1955.
- 34 - KAEUBLE, E.F. Handbook of x-rays. New York, McGraw-Hill, 1967.
- 35 - KARAMANOVA, J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in x-ray analysis. J. Radioanal. Chem., 57(2):473-9, 1980.
- 36 - KLEINBERG, J.; TAEBEL, W.A.; AUDRIETH, L.F. Sulfamic acid in the separation of the rare earths. Ind. Eng. Chem. Anal. Edition, 11:368-9, 1939.
- 37 - KOHN, H.W. & TOMPKINS, E.R. Activation analysis of the rare earths. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1949. (ORNL-390).

- 38 - KORKISCH, J. Modern Methods for the separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969.
- 39 - LARSEN, R.P.; ALDHAM, R.D.; SCHABLASKE, R.V. Determination of burnup by X-ray spectrometric measurement of rare-earth fission-products. Argonne, Ill., Argonne National Lab., Jan.-Jun. 1972. p.3-19. (ANL-7924).
- 40 - LYTLE, F.W. & HEADY, H.H. X-ray emission spectrographic analysis of high-purity rare earth oxides. Anal. Chem., 31(5):809-11, May 1959.
- 41 - MANDLE, R.M. & MANDLE, H.H. Uses and applications. Progress in the science and technology of the rare earths. New York, Pergamon, 1964. v.1. p.416-500.
- 42 - MARSH, J.K. The separation of the lanthanons. Q. Rev. Chem. Soc., 1:126-43, 1947.
- 43 - MCFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42(3):358-65, Mar. 1970.
- 44 - MOELLER, T. The chemistry of lanthanides. New York, Reinhold, 1963.
- 45 - MULLER, E.A.W. Wave length and angle tables for X-ray spectra analysis. Karlsruhe, Siemens and Halske A. G., 1960.
- 46 - MURATA, M. & MUROKADO, K. A formed filter paper medium for microdroplet analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. X-Ray Spectrom., 11(4): 159-63, 1982.
- 47 - NALIMOV, V.V. The applications of mathematical statistics to chemical analysis. Oxford, Pergamon, 1963.
- 48 - OIWA, I.T. High purity rare earth products. Chem. Econ. Eng. Rev., 2(26):29-33, Jun. 1970.
- 49 - ORIGEN. Isotope generation and depletion code, matrix exponential method. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Na

- tional Lab., s.d. (CCC-217). (RSIC computer code collection).
- 50 - PEPPARD, D.F.; HORWITZ, E.P.; MASON, G.W. Comparative liquid-liquid extraction behavior of europium-II and europium-III. J. Inorg. Nucl. Chem., 24:429-39, 1962.
- 51 - PETERSON, S. & WYMER, R.G. Chemistry in nuclear technology. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963. p. 357-59.
- 52 - PIERCE, T.B. & PECK, P.F. The extraction of the lanthanide elements from perchloric acid by Di-(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate, Analyst, 88:217-21, 1963.
- 53 - RAY, W.E. The lanthanons as reactor poisons. In ANDERSON, W.K. & THEILACKER, J.S. eds. Neutron absorber materials for reactor control. Washington, D. C. USAEC, 1962. cap.6. p.531-618.
- 54 - SALMON, M.L. & BLACLODGE, J.P. Analysis of rare earth mixtures by fluorescence X-ray spectrography. Anal. Chem., 26(10):1667, 1954.
- 55 - SALUTSKY, M.L. & QUILL, L.L. The rare earth metals and their compounds. Carbonates of lanthanum, neodymium and samarium. J. Amer. Chem. Soc., 72:3306-7, 1950.
- 56 - SCHNETZLER, C.; THOMAS, H.H.; PHILPOTTS, J.A. Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric, stable isotope dilution technique. Anal. Chem., 39(10):1888-90, Dec. 1967.
- 57 - SPEDDING, F.H. & DAANE, A.H. The rare earths. New York, John Wiley, 1961.
- 58 - STEVER, K.R. & HEADY, H.H. Rare earths: X-ray spectrometry. In: CLARK, G.L. The encyclopedia of X-rays and gamma rays. New York, Reinhold, 1963. p.913-15.
- 59 - STEWART, D.C. & KATO, D. Analysis of rare earth mix

- tures by a recording spectrophotometer. Anal. Chem., 30:164-72, Feb. 1958.
- 60 - TOPP, N.E. The use of complexing agents for rare earth separation by ion exchange techniques. Chem. & Ind., 45:1320-3, Nov. 1956.
- 61 - WARF, J.C. Extraction of cerium (IV) nitrate by butyl phosphate. J. Amer. Chem. Soc., 71:3257-8, 1949.
- 62 - YAMAURA, M. Determinação de tório em soluções do processo Thorex por espectrometria de fluorescência de raios-X. São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, IPEN/CNEN).