

BR9024213  
INIS-BR--2238

**APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSA NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS  
DE TERRAS-RARAS EM MATERIAL GEOLÓGICO**

**NOEMIA MARIA PEREIRA DE MORAES**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Sundarem Sankara Subba Iyer



**SÃO PAULO**

**1988**

*Aos meus pais,*

**MARIA ALICE e JOSÉ MORAIS**

(in memoriam)

*Aos meus filhos,*

**THIAGO, ANA PAULA e**

**CLARISSA**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial ao Dr. SUNDARAM SANKARA SUBBA IYER pela orientação, colaboração além da confiança e amizade em mim depositadas durante todo o decorrer deste trabalho.

Quero agradecer ao Dr. CLÁUDIO RODRIGUES pela orientação inicial e apoio, e ao Dr. SPERO PENHA MORATO, pela oportunidade e amizade recebida.

Ao Prof. RUI RIBEIRO FRANCO pela valiosa colaboração e sugestões na redação.

Ao Msc. KEY SATO pela colaboração na realização das análises isotópicas.

A Dra. MARINA B. VASCONCELLOS, Msc. LUIZ CARLOS P. REINO, pela colaboração e fornecimento de dados para comparação de resultados.

A Msc. HELENA M. SHIHOMATSU pelas discussões durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos, MARIA CRISTINA SCORZA, OLIMPIA V. MIYAMOTO, ALDER S.A. PEREIRA pela colaboração na realização da parte experimental.

A MERY P.Z. IGAMI pela revisão bibliográfica.

*Queria deixar registrado aqui um agradecimento especial ao meu pai, minha irmã NATÁLIA, e aos amigos MARIA RODRIGUES, MARIA G. DE MORAIS, LUCILA N. ESTEVES e CÂNDIDA R. ESTEVES pelo apoio, amizade e incentivo nas horas adversas.*

*Aos colegas do IPEN, pela amizade e estímulo.*

*Ao IPEN, CNPq, CPGeo/IG pelo apoio material e suporte financeiro.*

*Noemia*

# **APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS EM MATERIAL GEOLÓGICO**

**NOEMIA MARIA PEREIRA DE MORAES**

## **RESUMO**

Discute-se, neste trabalho o estabelecimento dos procedimentos experimentais empregados na determinação de elementos do grupo das terras-raras em amostras geológicas pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa. Os procedimentos envolvem a preparação e calibração dos traçadores isotópicos, diluição isotópica, dissolução em frasco de teflon submetido a pressão, separação química e análise isotópica, utilizando um espectrômetro de massa termoiônico da Micromass VG ISOTOPEs modelo 354, totalmente automatizado.

Para a separação química inicial das terras-raras totais empregou-se uma resina catiônica e ácidos HCl e HNO<sub>3</sub> como eluentes. Numa segunda etapa, os elementos das terras-raras foram separados em frações individuais (La, Ce e Nd) e subgrupos (Sm-Eu-Gd, Yb-Er-Dy), utilizando a mesma resina catiônica e  $\alpha$ -HIBA como eluente.

Foram determinados nove elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er e Yb por este método em amostras-padrão do "United States Geological Survey" (USGS) GSP-1, AGV-1 e G-2 com

uma precisão total de  $\pm 1$  a 2% e uma exatidão de  $\pm 5\%$ .

As concentrações dos elementos de terras-raras determinadas na amostra padrão PCC-1 mostraram que os níveis de branco analítico foram de submicrogramas.

As concentrações dos elementos de terras-raras nas mesmas amostras foram também determinadas pela análise por ativação neutrônica instrumental (não-destrutiva) e com separação química antes da irradiação (destrutiva) e por espectrometria de emissão com plasma de argônio acoplado indutivamente. Os procedimentos químicos empregados para estes métodos são os mesmos utilizados na diluição isotópica por espectrometria de massa.

Com base nos resultados obtidos, cada método foi avaliado considerando suas vantagens e desvantagens. O estudo mostrou claramente que o procedimento químico similar empregado para todas estas técnicas foi satisfatório.

# **APPLICATION AND EVALUATION OF THE MASS SPECTROMETRIC ISOTOPE DILUTION TECHNIQUE IN THE DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES**

**NOEMIA MARIA PEREIRA DE MORAES**

## **ABSTRACT**

Establishment of the experimental procedures employed in the rare earth element determination of geological samples by mass spectrometric isotope dilution analysis is discussed in the present work. The procedures involve preparation and calibration of the isotope tracers isotope dilution, dissolution in a teflon pressure vessel, chemical separation and isotope analysis using a fully automated Micromass VG ISOTOPES model 354 thermal ionization mass spectrometer.

For the initial chemical separation of total rare earths the cationic resin was employed and HCl and HNO<sub>3</sub> acids as eluents. In the second step rare earths elements were separated into individual (La, Ce and Nd) and subgroups (Sm-Eu-Gd, Yb-Er-Dy) fractions using the same cationic resin and  $\alpha$ -HIBA as eluent.

Nine elements La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb are determined by this method in the "United States Geological Survey" (USGS) standard samples GSP-1, AGV-1 and G-2.

with an overall precision of  $\pm 1$  to 2% and an accuracy of 5%.

The concentration of rare earth element determined in the standard sample PCC-1 showed that the total analytical blanks are in submicrogram levels.

The concentration of rare earth elements in the same USGS standard samples were also determined by instrumental neutron activation analysis, neutron activation analysis with chemical separation before irradiation and inductively coupled argon plasma spectroscopy. The chemical procedures employed for these methods are the same as that used for mass spectrometric isotope dilution. Based on the results obtained, each method was evaluated pointing out their merits and defects. The study clearly showed that the chemical procedure employed for all these techniques was satisfactory.

# SUMÁRIO

	Página
I. INTRODUÇÃO .....	1
I.1. Considerações Gerais sobre elementos do grupo de terras-raras .....	1
I.2. Técnicas analíticas empregadas na determina- ção das terras-raras .....	4
I.3. Objetivo.....	6
II. TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA, POR ESPECTROMETRIA DE MASSA - CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	7
II.1. Espectrometria de massa termoiônica .....	7
II.2. Diluição Isotópica por Espectrometria de massa .....	10
II.3. Algumas aplicações da técnica de diluição isotópica por espectrometria nas áreas de geologia e nuclear .....	15
II.3.1. Determinação de elementos de terras -raras em materiais geológicos.....	15
II.3.2. Determinação de elementos de terras -raras em combustíveis nucleares..	19
III. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE PLASMA - PRINCÍPIOS BÁSICOS..	24

III.1. Espectrometria de emissão com fonte plasma .....	24
III.2. Análise por Ativação Neutrônica .....	28
III.2.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental .....	30
III.2.2. Análise por Ativação Neutrônica com Separação Química .....	32
IV. MÉTODO DE SEPARAÇÃO QUÍMICA DAS TERRAS-RARAS ....	34
IV.1. Separações Químicas em Trocadores Catiônicos .....	35
IV.2. Separações Químicas em Trocadores Catiônicos utilizando Agente Complexante Orgânico..	37
V. PARTE EXPERIMENTAL .....	41
V.1. Considerações Gerais .....	41
V.2. Procedimentos químico-analíticos na determinação de terras-raras pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa...	42
V.2.1. Calibração dos Traçadores Isotópicos.	43
V.2.2. Procedimento de Dissolução das amostras .....	48
V.2.3. Separação Química das terras-raras ..	51
V.2.3.1. Separação das terras-raras totais.....	51
V.2.3.2. Separação das terras-raras individuais e subgrupos ....	58
V.2.4. Análise por Espectrometria de Massa..	63

V.3. Procedimentos químico-analíticos na determi nação de terras-raras em rochas pela técni- ca de análise por ativação neutrônica .....	70
V.3.1. Preparação das Amostras .....	70
V.3.2. Condições de Irradiação .....	71
V.3.3. Análise por Espectrometria Gama.....	73
V.4. Procedimentos químico-analíticos na determi nação de terras-raras em rochas pela técni- ca de espectrometria de emissão com fonte plasma .....	73
V.4.1. Preparação de amostras e padrão ....	73
V.4.2. Análise por espectrometria de emis- são com fonte plasma .....	75
 VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	 78
VI.1. Determinação de terras-raras em amostras geológicas pela técnica de diluição por es- pectrometria de massa .....	 78
VI.1.1. Calibração das soluções de traçado res isotópicos .....	 79
VI.1.2. Determinação da concentração de terras-raras em rochas-padrão ....	 89
VI.1.2.1. Análise da rocha PCC-1 do U.S.G.S. - Prova em bran- co .....	 89
VI.1.2.2. Análise das rochas-pa- drão do U.S.G.S., AGV-1, GSP-1 e G-2.....	 99

VI.2. Determinação de terras-raras em amostras geológicas pela técnica de análise por ativação neutrônica .....	109
VI.2.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (não-destrutiva) .....	109
VI.2.2. Análise por Ativação Neutrônica com separação química pré-irradiação (destrutiva) .....	111
VI.3. Determinação de terras-raras em amostras geológicas pela técnica de espectrometria de emissão com fonte plasma .....	113
VII. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	118
VII.1. Técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa .....	118
VII.1.1. Calibração dos traçadores isotópicos .....	118
VII.1.2. Determinação de concentração de terras-raras em rochas do U.S.G.S..	121
VII.1.2.1. Avaliação dos Resultados .....	123
VII.2. Técnica de Análise por Ativação Neutrônica.....	132
VII.3. Técnica de Espectrometria de Emissão com fonte plasma .....	137
VII.4. Conclusões Gerais .....	139
VII.4.1. Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa .....	140
VII.4.2. Análise por Ativação Neutrônica.	142

VII.4.3. Espectrometria de emissão com plasma .....	142
VII.4.4. Avaliação Final .....	143
APÊNDICE 1 .....	145
APÊNDICE 2 .....	147
APÊNDICE 3 .....	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	153

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura I.1 : Variação de valência e raio iônico das terras-raras.....	4
Figura III.1: Tocha de plasma de acoplamento indutivo .....	25
Figura V.1 : Diagrama geral para preparação e calibração dos traçadores isotópicos .....	46
Figura V.2 : Esquema do procedimento adotado para calibração dos traçadores isotópicos .....	47
Figura V.3 : Bomba de pressão para dissolução de amostras .....	49
Figura V.4 : Esquema do procedimento químico de dissolução .....	50
Figura V.5 : Curva de eluição de ferro e estrôncio com HCl 2N (primeira coluna)..	53
Figura V.6 : Curva de eluição de ferro e estrôncio com HCl 2N (segunda coluna) ..	54
Figura V.7 : Curva de eluição das terras-raras totais utilizando HCl 8N como eluente .....	55
Figura V.8 : Curva de eluição das terras-raras totais utilizando HNO <sub>3</sub> como eluente .....	56

Figura V.9 : Curva de eluição das terras-raras individuais e subgrupos .....	60
Figura V.10 : Esquema de eluição das terras-raras individuais e subgrupos .....	62
Figura V.11 : Esquema do espectrômetro de massa VG 354.....	64
Figura V.12 : Esquema do procedimento adotado para análise das amostras pela diluição isotópica por espectrometria de massa.	66
Figura V.13 : Diagrama de abundâncias isotópicas e número de massa das terras-raras individuais e subgrupos .....	67
Figura V.14 : Diagrama geral dos procedimentos químicos --analíticos da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa .....	69
Figura VII.1: Curva de distribuição de elementos das terras-raras normalizada por condrito em rochas-padrão do U.S.G.S. baseada em dados obtidos neste trabalho .....	130
Figura VII.2: Curva de distribuição de elementos das terras-raras normalizada por condrito em rochas-padrão do U.S.G.S. (Hooker et al, 1975).	131
Figura VII.3: Curva de distribuição de elementos das terras-raras normalizada por condrito em rochas-padrão do U.S.G.S. (Gladney, 1983).....	131

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela II.1 : Abundância isotópica natural dos elementos das terras-raras .....	18
Tabela II.2 : Produtos de fissão que podem ser utilizados como monitores para determinação da taxa de queima do combustível nuclear .....	23
Tabela III.1 : Linhas espectrais utilizadas na análise de rochas por espectrometria de emissão com fonte plasma .....	27
Tabela III.2 : Dados nucleares dos radionuclídeos das terras-raras.....	31
Tabela IV.1 : Separação de terras-raras em resinas de troca iônica .....	40
Tabela V.1 : Abundância isotópica dos traçadores de terras-raras empregados neste trabalho .....	44
Tabela V.2 : Correntes de filamentos utilizadas nas análises isotópicas de terras-raras .....	68
Tabela V.3 : Dados nucleares das terras-raras de interesse e principais interferências .....	72

<b>Tabela V.4</b>	<b>: Linhas espectrais utilizadas e limites de detecção obtidos nas análises por espectrometria de emissão com plasma .....</b>	<b>76</b>
<b>Tabela VI.1</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{138}\text{La}</math> ....</b>	<b>80</b>
<b>Tabela VI.2</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{142}\text{Ce}</math>.....</b>	<b>81</b>
<b>Tabela VI.3</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{143}\text{Nd}</math> ....</b>	<b>82</b>
<b>Tabela VI.4</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{149}\text{Sm}</math> ....</b>	<b>83</b>
<b>Tabela VI.5</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{153}\text{Eu}</math> ....</b>	<b>84</b>
<b>Tabela VI.6</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{155}\text{Gd}</math> ....</b>	<b>85</b>
<b>Tabela VI.7</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{161}\text{Dy}</math> ....</b>	<b>86</b>
<b>Tabela VI.8</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{167}\text{Er}</math>.....</b>	<b>87</b>
<b>Tabela VI.9</b>	<b>: Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em <math>^{171}\text{Yb}</math> ....</b>	<b>88</b>
<b>Tabela VI.10</b>	<b>: Determinação de lantânio na rocha padrão PCC-1 .....</b>	<b>90</b>
<b>Tabela VI.11</b>	<b>: Determinação de cério na rocha padrão PCC-1 .....</b>	<b>91</b>
<b>Tabela VI.12</b>	<b>: Determinação de neodímio na rocha padrão PCC-1 .....</b>	<b>92</b>
<b>Tabela VI.13</b>	<b>: Determinação de samário na rocha padrão PCC-1 .....</b>	<b>93</b>

Tabela VI.14	: Determinação de európio na rocha padrão PCC-1 .....	94
Tabela VI.15	: Determinação de gadolínio na rocha padrão PCC-1 .....	95
Tabela VI.16	: Determinação de disprósio na rocha padrão PCC-1 .....	96
Tabela VI.17	: Determinação de érbio na rocha padrão PCC-1 .....	97
Tabela VI.18	: Determinação de itérbio na rocha padrão PCC-1 .....	98
Tabela VI.19	: Determinação de lantânio em amostras geológicas U.S.G.S.....	100
Tabela VI.20	: Determinação de cério em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	101
Tabela VI.21	: Determinação de neodímio em amostras geológicas do U.S.G.S.....	102
Tabela VI.22	: Determinação de samário em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	103
Tabela VI.23	: Determinação de európio em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	104
Tabela VI.24	: Determinação de gadolínio em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	105
Tabela VI.25	: Determinação de disprósio em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	106
Tabela VI.26	: Determinação de érbio em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	107
Tabela VI.27	: Determinação de itérbio em amostras geológicas do U.S.G.S. ....	108

Tabela VI.28	: Resultados das análises de terras-raras em rochas pela técnica de ativação com nêutrons térmicos (instrumental) .....	110
Tabela VI.29	: Resultados das análises de terras-raras em rochas pela técnica de ativação com nêutrons térmicos (separação química) .....	112
Tabela VI.30	: Resultados obtidos para concentração de terras-raras no padrão sintético ( $P_I$ ) pela técnica de espectrometria de emissão com fonte plasma .....	114
Tabela VI.31	: Resultados obtidos na determinação da concentração de terras-raras na amostra AGV-1 pela técnica de espectrometria de emissão com plasma ....	115
Tabela VI.32	: Resultados obtidos na determinação da concentração de terras-raras na amostra GSP-1 pela técnica de espectrometria de emissão com plasma ....	116
Tabela VI.33	: Resultados obtidos na determinação de terras-raras na amostra G-2 pela técnica de espectrometria de emissão com plasma .....	117
Tabela VII.1	: Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão PCC-1 .....	126

<b>Tabela VII.2 : Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão AGV-1 .....</b>	<b>127</b>
<b>Tabela VII.3 : Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão GSP-1 .....</b>	<b>128</b>
<b>Tabela VII.4 : Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão G-2 .....</b>	<b>129</b>
<b>Tabela VII.5 : Análises comparativas de terras-raras por ativação neutrônica destrutiva e não-destrutiva para o padrão AGV-1.</b>	<b>134</b>
<b>Tabela VII.6 : Análises comparativas de terras-raras por ativação neutrônica destrutiva e não-destrutiva para o padrão GSP-1 .....</b>	<b>135</b>
<b>Tabela VII.7 : Análises comparativas de terras-raras por ativação neutrônica destrutiva e não-destrutiva para o padrão G-2 .....</b>	<b>136</b>
<b>Tabela VII.8 : Análises comparativas de terras-raras pela espectrometria de emissão com plasma para amostras-padrão do U.S.G.S. ....</b>	<b>141</b>

## I. INTRODUÇÃO

### I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ELEMENTOS DO GRUPO DAS TERRAS -RARAS

Entre as várias matérias-primas da indústria moderna, os elementos do grupo das terras-raras vem apresentando importância crescente, pois desde a sua primeira exploração comercial, houve uma grande mudança nos tipos de depósitos explorados e nas aplicações industriais.

Ao contrário do que seu nome genérico sugere, os elementos das terras-raras não são terras (óxido metálico), nem são raros (Gunter et al, 1988).

Além do termo terras-raras não ser adequado existe ainda um desacordo sobre o número de elementos que formam o grupo. Na literatura há várias definições (Henderson, 1984), mas em 1968 a "International Union for Pure and Applied Chemistry" recomendou que o grupo de terras raras deve se referir aos elementos escândio, ítrio, lantânio e os lantanídeos (cério a lutécio). Entretanto, esta definição não é normalmente adotada e as terras-raras ou elementos lantanídicos abrangem um grupo de 15 elementos (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) com números atômicos variando de 57 (La) a 71 (Lu).

Geralmente, as terras-raras de números atômicos mais baixos do que o európio, são denominadas de terras-raras leves, enquanto que as de maiores números atômicos são denominadas de terras-raras pesadas. Alguns autores preferem subdividi-las ainda mais, considerando as terras-raras de samário ao térbio como terras-raras médias.

As terras-raras encontram-se presentes na maioria dos minerais, em concentrações ao nível de traços em abundância maior do que a prata, o ouro, o mercúrio e o tungstênio. Mesmo considerando-se que a extração de terras-raras seja proibitiva numa grande parte dos minerais, existem outros cuja concentração é suficientemente alta, como monazita  $[(TR, Th(Y)PO_4)]$ , para permitir a sua extração, devido a estes serem de numerosas aplicações na fabricação de vários produtos da indústria moderna.

Assim, cério e érbio são componentes de ligas metálicas de alto desempenho; neodímio, hólmio, e disprósio são utilizados em certos tipos de cristais lasers. Samário é o componente chave de poderosos magnetos permanentes, que tem possibilitado projetos de motores elétricos. As propriedades magnéticas do itérbio e térbio são aplicadas na indústria de computação; európio ativa o fósforo vermelho da tela de televisão. Talvez a maior aplicação e a mais interessante está na manufatura de cerâmicas que se tornam supercondutores em temperaturas elevadas. Lantânio foi um dos primeiros componentes de tal cerâmica. As terras-raras são catalisadores na refinação de petróleo e regulam o índice de refração de lentes de vidro e fibras ópticas.

O perfil mundial do consumo de terras-raras para

várias indústrias, pode ser assim distribuído (Morato, 1988):

Cerâmicas e vidros	37%
Catalisadores	33%
Metalurgia	25%
Outros	5%

Novos avanços no desenvolvimento de técnicas químico-analíticas, estabelecidos por pesquisadores na área nuclear e geoquímica, vêm ajudando a caracterização e controle de qualidade nos campos de aplicação dos elementos de terras-raras.

Estas técnicas permitem medidas precisas da concentração de elementos das terras-raras individuais, em vários materiais, mesmo em concentrações baixas, além do fato destes elementos formarem um grupo coerente, no qual as propriedades químicas de seus membros são muito semelhantes.

A grande semelhança no comportamento químico dos elementos do grupo das terras-raras é devida ao fato de que as diferenças em suas estruturas eletrônicas envolvem os elétrons internos 4f, enquanto são os elétrons exteriores s e p (e algumas vezes d) que participam de ligações químicas com outros átomos. Com o acréscimo da carga no núcleo, através da série dos lantanídeos, há uma contração dos vários sub-níveis, especialmente os subníveis 5s e 5p. Isso leva a um decréscimo do raio iônico das terras-raras com número atômico crescente, num efeito conhecido como a contração lantanídica. A variação regular do raio iônico das terras-raras trivalentes é observada na Fig. 1.1 (Shannon, 1976).

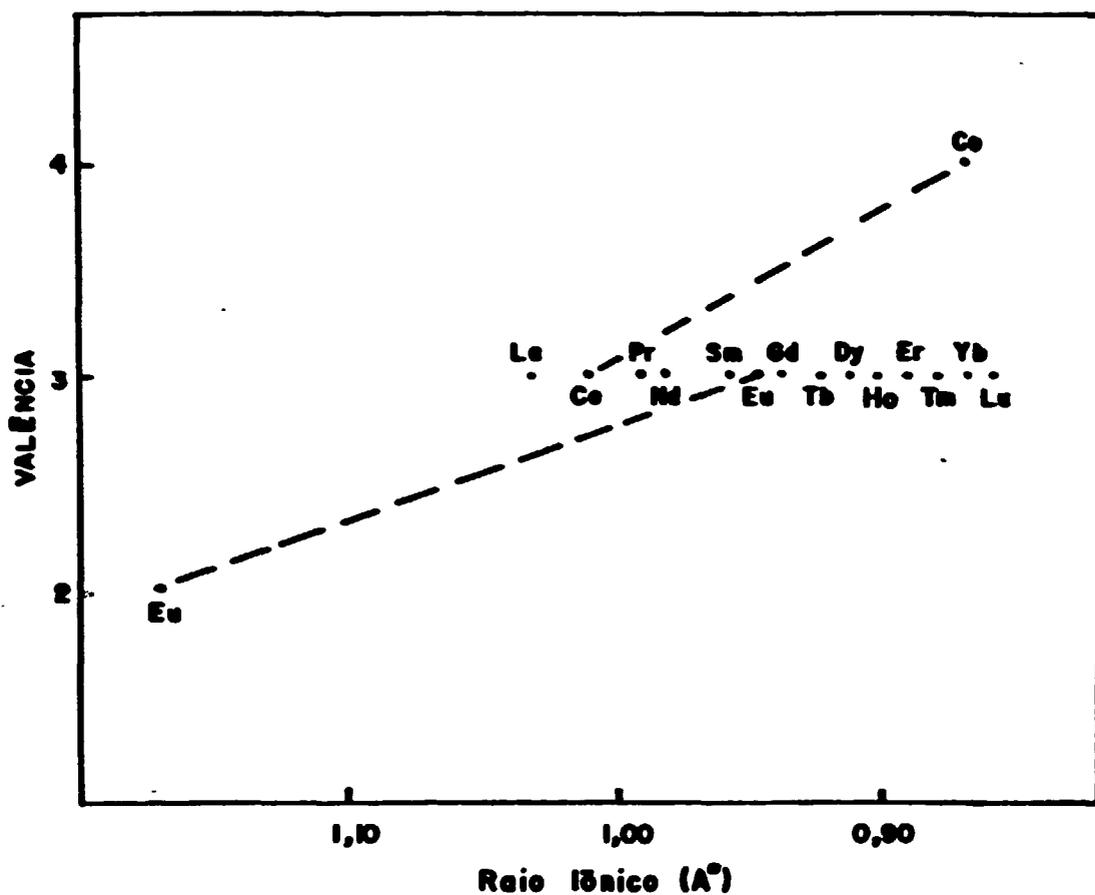


Figura 1.1. Variação de valência e raio iônico das terras-raras

## 1.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DE TERRAS-RARAS

O desenvolvimento recente de técnicas analíticas tem possibilitado as determinações precisas e exatas de elementos das terras-raras em vários materiais, mesmo em concentrações muito baixas.

3.

Considerando-se que estes elementos possuem características químicas semelhantes, e sejam, portanto de difícil separação individual conseguiu-se em grande parte a detecção precisa e exata destes elementos baseada nas suas propriedades físicas, o que contribuiu no desenvolvimento e aperfeiçoamento rápido de técnicas analíticas.

Os dois métodos geralmente empregados na determinação de elementos das terras-raras são a análise por ativação neutrônica instrumental (Brunfelt et al, 1977; Vasconcellos, 1978; Vasconcellos et al, 1986) e a diluição isotópica por espectrometria de massa (Schneitzler et al, 1967; Pankhurst, 1976; Strelow et al, 1974; Hooker et al, 1975; Hanson, 1976; Thirwell, 1982). Uma outra técnica que vem sendo muito utilizada é a espectrometria de emissão por plasma (Broekaert, 1978; Walsh et al, 1980; Walsh et al, 1981; Crock et al, 1982). Esta técnica, de importância indiscutível, vem sendo usada por vários laboratórios em análise de rotina.

Além destas, outras técnicas são empregadas, por exemplo: fluorescência de raios X (Eby, 1972), espectroscopia de absorção atômica (Van Loon et al, 1971).

As vantagens e desvantagens de cada técnica podem ser avaliadas, tomando por base os vários parâmetros, por exemplo: precisão, exatidão, limite de detecção, elementos a serem determinados, efeito matriz, concentração dos elementos, número de amostras e custo de análise.

Entretanto, qualquer que seja a aplicação dos dados analíticos obtidos, os fatores mais importantes a serem considerados são a precisão e a exatidão que determinam a qualidade dos dados (Millis, 1986; Tölg, 1988).

### 1.3. OBJETIVO

Considerando-se a importância da precisão e exatidão de dados analíticos, pretende-se estabelecer, neste trabalho, a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa para análise de elementos do grupo das terras-raras, já que esta possui alta sensibilidade, sendo uma das mais precisas e exatas.

Além disso, pretende-se avaliar o método estabelecido, baseando-se nos resultados obtidos por outras técnicas como: análise por ativação neutrônica destrutiva e não-destrutiva e análise por espectrometria de emissão com fonte plasma.

Dentro do objetivo geral, estudou-se a separação química por troca iônica dos elementos de terras-raras em grupo e individual.

O método foi estabelecido em rochas padrão internacionais, podendo ser aplicado aos combustíveis nucleares pré-irradiados, para controle da pureza, e pós-irradiados para determinação da taxa de queima, através da medida de algumas terras-raras que podem ser utilizadas como monitores de fissão.

## II. TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA, POR ESPECTROMETRIA DE MASSA - CONSIDERAÇÕES GERAIS

### II.1. ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA

A espectrometria de massa é empregada em medidas precisas de abundâncias isotópicas, e para determinação da concentração ao nível de traços utiliza-se a diluição isotópica.

Os princípios básicos envolvidos na espectrometria de massa são: a ionização (fonte de íons), separação (analisador de massas) e a detecção de íons (coletor). Na espectrometria de massa termoiônica o processo de formação de íons ocorre a partir de uma amostra sólida, quando aquecida em vácuo em temperatura acima de  $1000^{\circ}\text{C}$ , na superfície de um metal com uma alta função trabalho, por exemplo: tântalo, tungstênio, rênio ou platina (Spitzer et al, 1963; Wilson et al, 1963).

Esses íons são posteriormente acelerados por um campo elétrico e separados por um campo magnético de acordo com a razão massa/carga dos íons. Com a variação do campo magnético, íons de diferentes massas têm diferentes raios de curvatura, que passam através de uma fenda do coletor, onde são detectados. O resultado da interação dos feixes de íons separados com o detector é transformado em corrente elétrica que é amplificada e registrada.

A comparação do tamanho do sinal para dois números de massa quaisquer permite a determinação da razão isotópica correspondente ao elemento no material sólido original.

Uma fonte de íons por termoionização é baseada no fato de que átomos ou moléculas numa superfície de um metal aquecido podem evaporar, havendo probabilidade de produção de íons ou de partículas neutras.

No processo termo-iônico a dependência da razão de moléculas ionizadas para moléculas neutras com a temperatura é dada pela equação de Saha-Langmuir (McDowell, 1963; Stevens, 1964; Kiser, 1965).

$$\frac{n^+}{n_0} = A \exp \left[ \frac{e (\phi - I)}{k T} \right] \quad (II.1)$$

onde:

$e$  = carga do elétron

$k$  = constante dos gases de Boltzman

$T$  = temperatura absoluta da superfície

$I$  = potencial de ionização do elemento

$\phi$  = função trabalho da superfície

$A$  = constante de proporcionalidade

A expressão mostra que quanto maior a razão  $n^+/n_0$  maior será a eficiência de ionização. O fenômeno é bastante seletivo, pois depende do parâmetro  $(\phi - I)$  e  $T$ . Portanto deve haver um compromisso entre  $(\phi - I)$  e  $T$  para se conseguir a eficiência de ionização máxima.

O material de filamento mais comumente empregado nas análises isotópicas por espectrometria de massa é o rênio,

9.

por apresentar maior pureza, alta função de trabalho e elevado ponto de fusão (Turnbull, 1963; Tyrrell, 1978). Os filamentos podem ser utilizados em vários tipos de arranjos: filamentos simples, duplos, triplos e superfícies especialmente preparadas, que são apenas variações dos filamentos citados.

Para filamentos simples, as moléculas da amostra depositada no filamento sofrem um processo simultâneo de evaporação e ionização. Esse arranjo é adequado para amostras nas quais se alcança uma ionização suficientemente alta no nível da temperatura de evaporação.

Para o tipo de arranjo de filamento duplo, as moléculas da amostra depositada em um dos filamentos sofrem um processo inicial de evaporação e posterior ionização ao colidirem com um segundo filamento aquecido a uma temperatura mais alta. Isto permite a realização de análises em amostras para as quais a temperatura de ionização é muito mais elevada do que a temperatura de evaporação.

Para o arranjo de filamento triplo a evaporação e ionização ocorrem em filamentos independentemente aquecidos, como para o caso de filamentos duplos. As moléculas da amostra depositada em um ou ambos filamentos laterais sofrem um processo de evaporação e posterior ionização, sendo o filamento central (de ionização) aquecido em temperaturas mais altas que os filamentos evaporadores.

Utiliza-se uma variedade dos mais complicados métodos de preparação das superfícies emissoras. Na maioria dos casos, o propósito é obter um feixe de íons mais intenso e mais estável, e em outros casos para reduzir ou eliminar o fracionamento dos isótopos durante a evaporação (Fenner, 1964;

Kakazu, 1980; Shihomatsu, 1987).

Geralmente, o elemento a ser analisado deve estar na forma de óxido. A amostra é colocada no filamento na forma de um sal solúvel, por exemplo: nitrato, sulfato, que proporciona maior contato entre a amostra e o filamento, e é em seguida aquecida, de modo a se obter uma amostra na forma de óxido.

Os fatores: espécie química da amostra, a natureza e função trabalho da superfície do filamento, a aderência da amostra ao filamento, podem afetar a intensidade e estabilidade do feixe iônico.

Entretanto, cada elemento apresenta suas características próprias, e, para melhorar a sensibilidade, algumas investigações preliminares do melhor método e forma química da amostra são necessárias na maioria dos casos.

## II.2. DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

A técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa é sensível, específica e uma das mais precisas na análise de elementos em traços. Geralmente, é utilizada para resolver problemas que envolvem determinações de um elemento ou mesmo de um isótopo particular frequentemente em concentrações muito baixas. A técnica baseia-se na medida da variação da composição isotópica de um elemento na amostra causada pela adição de um traçador. Esta variação medida está relacionada com a concentração do elemento na amostra. O traçador empregado é constituído geralmente por um isótopo estável do

elemento, e com composição isotópica diferente do elemento na amostra.

São as seguintes as etapas básicas envolvidas no procedimento de análise por diluição isotópica:

- Adição de uma alíquota da solução do traçador isotópico de concentração conhecida a uma alíquota de amostra. Em geral esta mistura deve ser realizada com base em peso para se obter medidas precisas.

- Dissolução da amostra de forma adequada e uma mistura completa da solução resultante, para assegurar equilíbrio isotópico entre o traçador e a amostra.

- Separação química dos elementos de interesse.

- Medida da composição isotópica por espectrometria de massa e cálculo de concentração do elemento da amostra.

A técnica de diluição isotópica apresenta várias vantagens, quando comparada a outros métodos analíticos:

a) O resultado final para as análises depende somente da razão isotópica, assim não é necessária uma separação química quantitativa do elemento após a preparação da mistura de traçador e amostra. A razão isotópica permanece inalterada, mesmo que haja perda de material durante a separação.

b) As abundâncias isotópicas e a concentração do elemento a ser analisado podem ser obtidas simultaneamente.

c) A quantidade do elemento a ser empregado nas análises pode ser da ordem de nanogramas, o que a torna uma técnica ideal para a análise de combustíveis nucleares irradiados, onde uma pequena quantidade de amostra é essencial para

garantir facilidade de manipulação e proteção contra radiação nuclear.

d) A técnica, além de ser extremamente sensível na medida de elementos em nível de traços, apresenta grande precisão e exatidão, não exigindo calibração constante com padrões. A precisão é da ordem de 1% para a maioria dos elementos que podem ser determinados (Webster, 1959; Fudge, 1978).

Embora a técnica apresente uma série de vantagens deve-se considerar que esta só é aplicável para elementos poliisotópicos. Entretanto, com a disponibilidade atual de traçadores radioativos de meia-vida longa, a técnica pode ser estendida a alguns desses elementos, com as devidas correções para o decaimento radioativo.

O cálculo para a determinação da concentração de um elemento numa amostra, quando se aplica a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa é dado pela expressão (Pankhurst, 1976):

$$C_a = C_t \frac{m_t}{m_a} \frac{M_a}{M_t} \frac{A_t}{A_a} \left[ \frac{R_t - R_m}{R_m - R_a} \right] \quad (\text{II.2})$$

onde:

$C_a, C_t$  = concentrações do elemento na amostra e na solução do traçador, respectivamente.

$m_a, m_t$  = massas das alíquotas da amostra e da solução do traçador, respectivamente.

$M_a, M_t$  = pesos atômicos do elemento na amostra e no traçador, respectivamente.

$A_a, A_t$  = abundâncias do isótopo de referência na amostra e no traçador, respectivamente.

13.

$R_a, R_t, R_m$  = razões entre os isótopos de referência na amostra, no traçador e na mistura, respectivamente.

No apêndice 1 encontra-se a dedução desta expressão.

As medidas de razões isotópicas quando se utiliza a espectrometria de massa termoiônica sofrem um desvio sistemático denominado de discriminação de massa, devido ao efeito de fracionamento isotópico. Este efeito ocorre em consequência dos isótopos mais leves de um determinado elemento serem preferencialmente evaporados e ionizados, em relação às espécies mais pesadas. Esse efeito de fracionamento isotópico é inerente à técnica termoiônica (Moraes, 1978), extremamente dependente da temperatura, e uma função de massa dos isótopos.

Para correção deste efeito pode-se utilizar a técnica de normalização isotópica (Long et al, 1974; Moore et al, 1974), quando o elemento possui outros isótopos cujas razões são bem conhecidas, por exemplo: estrôncio, neodímio, gadolínio. Quando não é possível utilizar a técnica de normalização, empregam-se padrões de composição isotópica exatamente conhecida (Ridley et al, 1965; Moraes, 1978). Para o caso de urânio, por exemplo, o padrão isotópico geralmente empregado é o NBSU-500. Assim, o fator de correção que é determinado experimentalmente é aplicado aos valores medidos das razões isotópicas do elemento.

Entretanto, quando se utiliza a técnica de diluição isotópica, o efeito de fracionamento torna-se desprezível,

se a solução do traçador é calibrada pela mesma técnica (Webster, 1959; Michiels et al, 1983).

Para a determinação da concentração do elemento de interesse no traçador a técnica de diluição isotópica é aplicada, utilizando-se um padrão do elemento a ser analisado, quimicamente puro, estável e com composição isotópica bem definida e diferente do traçador. A concentração do elemento no traçador é calculada por meio da expressão:

$$C_t = C_p \frac{m_p}{m_t} \frac{M_t}{M_p} \frac{A_p}{A_t} \left( \frac{R_m - R_p}{R_t - R_m} \right) \quad (II.3)$$

onde:

$C_t, C_p$  = concentrações do elemento nas soluções do traçador e do padrão de calibração, respectivamente.

$m_t, m_p$  = massas das alíquotas das soluções do traçador e do padrão de calibração, respectivamente.

$M_t, M_p$  = pesos atômicos do elemento no traçador e no padrão, respectivamente.

$A_t, A_p$  = abundâncias do isótopo de referência no traçador e padrão, respectivamente.

$R_t, R_p, R_m$  = razões entre os isótopos de referência no traçador, no padrão e na mistura, respectivamente.

### II.3. ALGUMAS APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA NAS ÁREAS DE GEOLOGIA E NUCLEAR

Há muitos anos, as áreas nuclear e geológica são campos de importante aplicação da espectrometria de massa.

Em geologia, o estudo das variações na composição isotópica de muitos elementos na natureza, conduziram a progressos importantes e decisivos em nosso conhecimento de processos naturais que ocorrem na Terra e no sistema solar.

Na área nuclear a espectrometria de massa é uma técnica bem estabelecida e rotineiramente empregada na caracterização do combustível para medidas da taxa de queima, contabilidade de material nuclear e salvaguarda.

Desde a primeira aplicação da espectrometria de massa na geologia e estudos nucleares há quarenta anos (Hagemann, 1982), realizadas por Nier, a técnica continua a ser a única capaz de fornecer dados de abundâncias isotópicas cada vez mais precisos e exatos.

#### II.3.1. Determinação de elementos das terras-raras em materiais geológicos

A técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa é aplicada a dez dos elementos das terras-raras, incluindo os que são críticos nas interpretações de processos geológicos. É também muito sensível, e freqüentemente se necessita de 50 a 100 mg de material para a análise, sendo também adequada para minerais puros. Por estas razões o método representa um avanço muito importante no desenvolvimento da

geoquímica de terras-raras, especialmente no tratamento quantitativo do seu fracionamento durante a formação de rochas ígneas.

Assim, as terras-raras são aplicáveis a estudos petrogenéticos, porque apesar de apresentarem características físicas e químicas muito semelhantes, diferem levemente e de maneira sistemática, desde o menor até o maior número atômico. Dessa forma podem resultar em fracionamentos parciais, durante processos petrológicos e mineralógicos.

Com a utilização de técnicas analíticas capazes de medir com precisão e exatidão teores do maior número de elementos das terras-raras, pode-se obter informações sobre o grau de fracionamento em rochas ou minerais, permitindo um estudo completo da evolução geoquímica de sistemas ígneos, metamórficos e sedimentares.

Uma das maiores aplicações da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa para os elementos das terras-raras é a datação Samário-Neodímio, um dos sistemas isotópicos mais recentemente estabelecidos (Wasserburg, 1981). O método baseia-se na desintegração alfa do isótopo de meia-vida longa, Sm-147 a Nd-143.

A idade é determinada por meio das concentrações de samário e neodímio e da composição isotópica de neodímio. As variações isotópicas encontradas para o neodímio neste processo, tem sido utilizadas com êxito como traçador para interpretação de processos naturais. Além disso, devido às suas propriedades, estes elementos se encontram juntos na totalidade das rochas e minerais e apresentam uma grande diferença de meia-vida, comparada a outros sistemas utilizados em datações

como: U-Pb, Th-Pb, Rb-Sr, e ao contrário dos alcalinos e alcalinos terrosos, não sofrem modificações de pós-cristalização.

Na aplicação da técnica de diluição isotópica para elementos das terras-raras em material geológico as abundâncias são determinadas somente no traçador e mistura (traçador e amostra) já que a maioria dos elementos tem uma composição fixa em materiais naturais. Variações resultantes do decaimento radioativo natural, também são muito baixas. Por exemplo,  $^{143}\text{Nd}$  é um produto de decaimento de  $^{147}\text{Sm}$ , mas a estatística do decaimento é tal que  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  em rochas mudam de 0,507 para cerca de 0,515. A composição isotópica dos elementos das terras-raras que ocorrem naturalmente é dada na Tabela II.1 (Henderson, 1984); quatro elementos Pr, Tb, Ho e Tm, são monoisotópicos e portanto não podem ser analisados pela técnica descrita. Lantânio e cério tem dois isótopos, um deles de abundância muito alta com relação ao outro. Európio também apresenta dois isótopos, mas presentes em proporções iguais. Cada uma das terras-raras restantes, tem vários isótopos, alguns bem representados, outros presentes em menor abundância, mas com nenhum excedendo o outro de forma significativa.

TABELA II.1. Abundância Isotópica natural dos elementos de terras-raras (Henderson, 1984)

ELEMENTO	ISÓTOPO PRINCIPAL	ISÓTOPOS E ABUNDÂNCIA (Percentagem Atômica)						
LANTÂNIO	139	138	139					
		0,089	99,91					
CÉRIO	140	136	138	140	142			
		0,19	0,25	88,48	11,07			
PRASEODÍMIO	141	141						
		100						
NEODÍMIO	142	142	143	144	145	146	148	150
		27,17	12,20	23,79	8,29	17,18	5,75	5,62
SAMÁRIO	152	144	147	148	149	150	152	154
		3,07	15,00	11,24	13,82	7,38	26,74	22,75
EURÓPIO	153	151	153					
		47,82	52,18					
GADOLÍNIO	158	152	154	155	156	157	158	160
		0,20	2,15	14,73	20,47	15,68	24,87	21,90
TÉRBIO	159	159						
		100						
DISPRÓSIO	164	156	158	160	161	162	163	164
		0,05	0,09	2,29	18,88	25,53	24,97	28,18
HÓLMIO	165	165						
		100						
ÉRBIO	166	162	164	166	167	168	170	
		0,13	1,56	33,41	22,94	27,07	14,88	
TÓLIO	169	169						
		100						
ITÉRBIO	174	168	170	171	172	173	174	176
		0,13	3,03	14,31	21,82	16,13	31,84	12,73
LUTÉCIO	175	175	176					
		97,41	2,59					

### II.3.2. Determinação de elementos das terras-raras em combustíveis nucleares

A determinação dos elementos das terras-raras tem grande aplicação na área nuclear em medidas para o controle da qualidade do combustível nuclearmente puro (Ahmad, 1984) e em análises de combustíveis irradiados para determinação de "burn up" (taxa de queima), salvaguarda etc. (Rein, 1972, Chitambar, 1975, Erikson, 1980; Tromp, 1981).

Sabe-se que várias terras-raras têm grandes seções de choque de captura neutrônica, exigindo portanto de qualquer combustível nuclear um controle rigoroso quanto ao nível de contaminação pelos elementos lantanídicos. Sua medida no combustível nuclear é portanto um assunto de considerável importância no controle de qualidade. Por exemplo, as concentrações máximas permissíveis desses elementos no urânio, usado como combustível está no intervalo de 0,04 a 0,1 ppm (Chitambar, 1975).

Geralmente, os métodos rotineiramente empregados no controle de qualidade do combustível são a espectrografia óptica e a espectrometria de emissão com plasma devido à sua rapidez e baixo custo de análise. Entretanto, a diluição isotópica por espectrometria de massa, dada a sua grande sensibilidade, pode ser empregada como um método de referência.

Outra importante aplicação de técnica de diluição isotópica é a determinação do número de fissões (taxa de queima) numa amostra de combustível irradiado, utilizando alguns elementos das terras-raras, produtos de fissão (Sm, Nd, Ce), como monitores (Bulović, 1971; Marsh, 1974; Taddei, 1977;

Vandergraaf, 1978; Krtil, 1984).

O método baseia-se na medida de um produto de fissão estável, o que permite o cálculo da percentagem de átomos fissionados em combustíveis nucleares, a partir das medidas das quantidades absolutas do produto de fissão, de urânio e plutônio presentes no combustível após a irradiação, conhecidos os rendimentos de fissão. Uma grande vantagem do método é o fato de não ser necessário o conhecimento dos parâmetros nucleares envolvidos no processo de irradiação, nem dos detalhes específicos dessa irradiação, como exigido quando produtos de fissão radioativos são empregados como monitores da queima.

A percentagem total de átomos fissionados é calculada pela relação entre o número total de fissões ocorridas no combustível, que é diretamente obtida pela medida da quantidade absoluta do produto de fissão, e o número total de átomos de urânio e plutônio inicialmente presentes no combustível. Este último é obtido somando-se ao número de fissões ocorridas, o número de átomos de urânio e plutônio presentes após a irradiação. A relação é dada por:

$$F = 100 \frac{P/Y}{P/Y+H}$$

onde:

F = percentagem de fissões

P = concentração atômica do produto de fissão monitor da queima

Y = valor efetivo de rendimento de fissão

H = concentração de átomos de núclídeos pesados.

Para tanto, a escolha do produto de fissão estável deve apresentar as seguintes características (Rein,1972):

1. Baixa migração no combustível, portanto não ser volátil, o que resultaria num gradiente de valores de queima em função da distribuição dos átomos no combustível.

2. Não ter precursores voláteis.

3. Estável ou meia-vida longa, e meia-vida curta de precursores.

4. Independência do rendimento de fissão com a energia neutrônica e baixos rendimentos de formação através de cadeias de massa adjacentes.

5. Rendimentos de fissão próximos para os principais nuclídeos fissionáveis no combustível.

6. Não ser constituinte normalmente presente em materiais combustíveis nucleares não irradiados.

7. Apresentar um isótopo blindado, que pode ser usado para avaliação da contaminação natural.

8. Permitir avaliação de um método analítico adequado para sua determinação em vários tipos de combustíveis.

Em geral, um dos produtos de fissão selecionados para monitor de fissão, e portanto utilizado em medidas de razões isotópicas, é o  $^{148}\text{Nd}$ . Realizando avaliação sobre rendimentos de fissão, migração, meia-vida, variação do rendimento de fissão com o nuclídeo fissionável, composição isotópica do combustível e métodos químico-analíticos adequados, pode-se utilizar os produtos de fissão: cério e samário, como monitores da queima do combustível.

Como já foi apresentado anteriormente, para preencher as condições necessárias numa medida por espectrometria

de massa-diluição isotópica, o elemento deve apresentar um isótopo que pode ser utilizado como traçador isotópico, neste caso este deve ter baixo rendimento de fissão, e um isótopo não produzido por fissão, que pode ser utilizado para avaliação de contaminação natural, além de apresentar boas características de emissão termoiônica (Delmore, 1978).

Na tabela II.2 são apresentados alguns núclídeos que podem ser utilizados como monitores de queima no combustível nuclear, bem como os isótopos utilizados como traçador e medida de contaminação natural.

Para a medida da concentração do isótopo de interesse, utilizando-se a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa é necessária a determinação da razão entre o isótopo de interesse e outro isótopo do mesmo elemento escolhido como traçador. Esta razão isotópica obtida da solução resultante da mistura do combustível nuclear com a solução do traçador, deve conter somente átomos do isótopo do produto de fissão estável, escolhido como monitor da queima proveniente da fissão, e átomos do isótopo escolhido para traçador, proveniente somente do traçador. Portanto essa razão obtida para a mistura de combustível e traçador isotópico deve ser então corrigida para as contribuições dos isótopos do monitor e traçador provenientes da contaminação do elemento natural.

Tabela II.2 - Produtos de fissão que podem ser utilizados como monitores para determinação da taxa de queima do combustível nuclear

PRODUTO DE FISSÃO			CARACTERÍSTICA
Ce	Sm	Nd	
Ce-140 (6.36)*	Sm-149+150 (1.06)*	Nd-144 (5.36)* Nd-148 (1.66)*	Isótopo do produto de fissão monitor
Ce-136	Sm-152	Nd-150	Isótopo do traçador para diluição isotópica
Ce-138	Sm-144	Nd-142	Isótopo para medida de contaminação natural

\* Re: timento de fissão em percentagem atômica (Walker, 1973).

### **III. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE PLASMA-PRINCÍPIOS BÁSICOS**

Com a crescente demanda de análises de elementos das terras-raras em materiais geológicos, vem sendo elaborado um aperfeiçoamento de técnicas analíticas (Kantipuly et al, 1988). Entre as técnicas comumente utilizadas além da diluição isotópica por espectrometria da massa, estão a análise por ativação neutrônica, com ou sem separação química, e a espectrometria da emissão com plasma (Dutra, 1984). Outras técnicas incluem a fluorescência de Raios X (Eby, 1972), absorção atômica (Loon et al, 1971), cromatografia líquida (HPLC) (Cassidy, 1987).

Os princípios básicos de alguns desses métodos, suas vantagens e aplicações são apresentados neste capítulo.

#### **III.1. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE PLASMA**

O desenvolvimento de fontes de plasma por espectroscopia de emissão atômica (Wendt et al 1965) foi um dos grandes avanços para a química analítica. Assim, a espectrometria de emissão com plasma vem se tornando um método rotineiro para determinação simultânea de muitos elementos em vista de

sua rapidez e baixo custo de análise.

O sistema analítico de emissão com plasma se baseia na produção de um espectro que se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofreqüência.

Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado para se tornar condutor com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento de temperatura. O plasma se forma tornando-se auto-sustentado. Como a temperatura pode atingir até  $11.000^{\circ}\text{K}$ , é necessária a introdução de um fluxo circular de argônio para resfriamento por meio de uma camisa externa. (Fig. III.1)

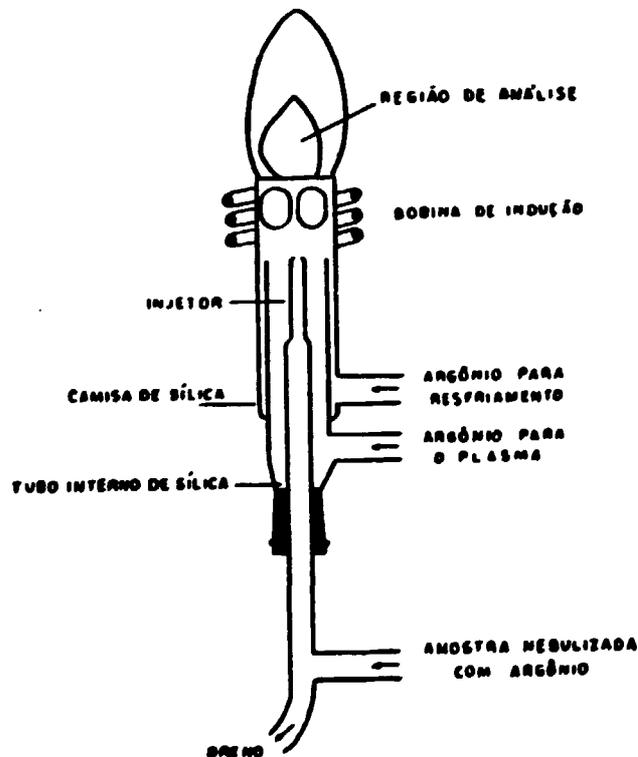


Figura III.1 - Tocha de plasma de acoplamento indutivo.

Neste tipo de excitação, predomina uma população de átomos ionizados sobre os átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais.

O espectrômetro consiste em um retículo de difração e fendas de saída para linhas espectrais, cada uma com a sua própria fotomultiplicadora. Os sinais da fotomultiplicadora são enviados para um sistema de aquisição de dados que compara as intensidades das linhas espectrais da amostra com a curva de calibração e calcula a concentração.

Já se demonstrou (Wash et al, 1980) que a espectrometria de emissão com plasma apresenta boa sensibilidade e precisão para análise de elementos em altas concentrações e traços em amostras de rochas e minerais. O método exige, entretanto, a dissolução da amostra, mas em poucos minutos pode-se obter uma determinação simultânea de muitos elementos.

Para a análise de quantidades em traços de elementos das terras-raras é necessário, para assegurar boa sensibilidade, que os elementos sejam separados. Normalmente a técnica utilizada para separação química desses elementos é a troca iônica (Roelandts, 1988; Iwasaki, 1988).

As medidas de elementos das terras-raras, em vários tipos de materiais: rochas e minerais, podem ser realizadas, utilizando-se as linhas espectrais dadas na tabela III.1, baseadas em maior sensibilidade e menor interferência, embora existam várias outras linhas que são escolhidas dependendo das condições experimentais.

Assim a espectrometria de emissão com plasma é uma técnica sensível para os elementos das terras-raras, espe

Tabela III.1. Linhas espectrais utilizadas na análise de rochas por espectrometria de emissão com fonte plasma. (Walsh et al, 1981)

ELEMENTO	LINHA (nm)	OBSERVAÇÕES
La	398,85	A linha mais sensível é 394,91 nm (sujeita à interferência)
Ce	418,66	
Pr	422,30	pequena interferência de Ce, Sr e Ca
Nd	406,11	
Sm	359,26 373,92	pequena interferência de Nd e Gd menos sensível - pequena interferência de Pr
Eu	381,97	pequena interferência de Nd
Gd	335,05	pequena interferência de Ca
Tb	350,92	
Dy	353,17	
Ho	345,60	
Er	390,63 369,27	
Tm	313,13	
Yb	328,94	
Lu	261,54	

cialmente com a separação química desses elementos. A técnica é particularmente sensível na determinação de Nd, Eu, Dy, Ho, Yb e Lu, onde níveis de cerca de 0.5 ppm podem ser medidos precisamente. A maioria das outras terras-raras pode ser determinada na faixa de 1 a 2 ppm, exceto Ce, Tb e Tm que não apresentam boas linhas espectrais.

Portanto, as maiores vantagens da técnica são: rapidez, sensibilidade, determinação simultânea de um grande número de elementos, além da simplicidade do procedimento de correção para algumas interferências de linhas espectrais, fatores que levam a um baixo custo de análise. Entretanto, a técnica necessita dissolução da amostra, separação química quantitativa dos elementos e quantidade razoavelmente grande de amostra para baixos teores de lantanídeos e para medida de alguns elementos que apresentam interferência espectral, que se tornam desvantagens da técnica.

### III.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Um dos métodos mais utilizados na determinação de elementos das terras-raras em materiais geológicos é a análise por ativação neutrônica, sendo dos mais sensíveis e versáteis. É praticamente capaz de determinações simultâneas de muitos elementos em ppm ou ppb, freqüentemente sem necessidade de destruir a amostra.

Basicamente, a técnica consiste em irradiar amostras com padrões, num fluxo constante de nêutrons, onde reações nucleares dão origem a novos isótopos radioativos dos

elementos presentes. Após a irradiação, as radiações gama emitidas pelos isótopos são discriminadas, medidas e comparadas com as radiações dos padrões. Devido a cada isótopo radioativo apresentar seu espectro de energia característica de radiação gama, é possível identificar a presença de um isótopo particular, sendo a intensidade daquela radiação diretamente proporcional à quantidade daquele isótopo presente na amostra. O elemento La pode ser utilizado como exemplo. A ocorrência natural de La consiste em dois isótopos:  $^{139}\text{La}$  (abundância 99,91%) e  $^{138}\text{La}$  (abundância 0,09%). Na irradiação com nêutrons térmicos, uma pequena porção do isótopo  $^{139}\text{La}$  produzirá  $^{140}\text{La}$  por uma reação de captura neutrônica. Então, para  $^{139}\text{La}$ :  $^{139}\text{La} + {}_0^1\text{n} \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$  [ $^{139}\text{La}(n, \gamma) ^{140}\text{La}$ ]. O  $^{140}\text{La}$  é radioativo, com uma meia-vida de 40,27 horas. Seu decaimento envolve a emissão de raios gama de várias energias, mas as de 486,8 e 1.595,4 Kev são as mais intensas. (Adams, 1969)

A discriminação e medida da intensidade das radiações gama são geralmente analisadas, usando detectores de estado-sólido de Ge ultra puro, ou Ge-Li acoplados a um analisador multicanal. A resolução de energia de modernos detectores é tal que análises para os elementos das terras-raras numa grande variedade de matrizes e em baixos níveis de concentração pode ser detectados em quantidades pequenas de amostra, sem nenhum tratamento químico. Assim, este método é denominado Análise por Ativação neutrônica instrumental.

A concentração de um elemento das terras-raras na amostra é diretamente proporcional a área do pico associada com determinado isótopo do elemento. A razão da área do pico entre a amostra e o padrão é usada para cálculo da concentra-

ção. A precisão do método é dependente principalmente, da estatística de contagem.

Algumas vezes a matriz tem uma composição que pode apresentar interferências significativas no espectro gama de terras-raras, por picos de alguns outros elementos. Nesses casos, a separação química dos elementos das terras-raras, de alguns outros elementos é necessária, geralmente após a irradiação. Esta técnica é denominada análise por ativação neutrônica radioquímica.

### III.2.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

As condições de análise, por exemplo: peso da amostra, tempos de irradiação e tempos de contagem e resfriamento, todas dependem da amostra a ser analisada.

Dados selecionados para os isótopos de elementos das terras-raras, relevantes para análise por ativação neutrônica, são apresentados na Tabela III.2. Estudos da Tabela III.2 indicam uma grande variação para cada caso, na determinação dos elementos das terras-raras individuais. O praseodímio é raramente determinado porque o  $^{142m}\text{Pr}$  não emite raios gama, enquanto que os raios gama de  $^{142}\text{Pr}$  são de baixa intensidade. O érbio é algumas vezes determinado, mas há dificuldades, principalmente devido à sua meia-vida de 7,52 horas. Em geral, para análises de rotina, são medidos seis ou sete elementos do grupo das terras-raras (Vasconcellos et al, 1986).

A precisão obtida para a análise por ativação neutrônica instrumental está bastante relacionada, mas não inteiramente, com a estatística de contagem. Pequenas variações na

Tabela III.2. Dados nucleares dos radionuclídeos das terras-raras (Adams, 1969)

ISÓTOPO	MEIA-VIDA	ENERGIA GAMA (Kev)	INTENSIDADE RELATIVA (%)
$^{140}\text{La}$	40,27 h	328,6	38
		486,8	48
		815,5	44
		1595,4	100
$^{141}\text{Ce}$	32,5 d	145,4	100
$^{142}\text{Pr}$	19,2 h	1575,9	100
$^{147}\text{Nd}$	11,1 d	91,4	100
		531,0	45
$^{153}\text{Sm}$	47,1	69,6	20
		103,2	100
$^{192}\text{Eu}$	12,2 a	121,8	60
		344,2	100
$^{153}\text{Gd}$	236 d	97,5	100
		103,2	79
$^{159}\text{Gd}$	18 h	363,5	100
$^{160}\text{Tb}$	73 d	87,0	37
		298,6	97
		879,4	100
$^{165\text{m}}\text{Dy}$	1,25 m	108,2	100
		515,5	55
$^{165}\text{Dy}$	2,36 h	94,6	100
$^{166}\text{Ho}$	26,9 h	80,6	100
$^{171}\text{Er}$	7,8 h	308,1	100
$^{170}\text{Tm}$	129 d	84,4	100
$^{169}\text{Yb}$	30,6 d	63,5	100
		110,0	40
		177,0	50
		197,8	85
$^{175}\text{Yb}$	101 h	113,5	30
		396,1	100
$^{177}\text{Lu}$	6,75 a	113,0	60
		208,4	100

geometria de contagem, condições de irradiação, integração de picos, levam a uma precisão raramente melhor do que 2% para muitos elementos das terras-raras.

Para concentrações de elementos de terras-raras em contradas, por exemplo, numa rocha padrão (BCR-1), uma precisão de 2 - 4% pode ser obtida para os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu e Yb; 3 - 6% para Tb e Lu; e 4 - 10% para Gd, Ho e Tm (Henderson et al, 1984).

Em geral, exatidão ao redor de 5%, pode ser encontrada para sete dos elementos das terras-raras: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb e Yb.

### III.2.2. Análise por Ativação Neutrônica com separação química

Como foi mencionado anteriormente, este método é utilizado quando não é possível a determinação direta ou com suficiente precisão e exatidão, dos elementos desejados, pela análise por ativação neutrônica instrumental. Isto pode ser devido à baixa concentração e quantidade de amostra, ou a presença de interferência e radiação de fundo significativa.

O objetivo é separar o grupo de elementos das terras-raras de outros elementos na amostra, geralmente após a irradiação, e usar a fração separada para análise quantitativa por espectrometria gama. Quando alguns elementos a serem determinados estão presentes em baixas concentrações, exige-se a adição de uma quantidade conhecida do elemento da terra-rara inativo na amostra irradiada, a fim de agir como um carregador químico durante os processos de separação química. Isto

também facilita a determinação do rendimento químico de separação. A análise por ativação neutrônica pode ser também realizada com separação química pré irradiação (Croudace, 1980). Este tipo de análise apresenta algumas vantagens distintas sobre a separação pós-irradiação, embora haja pequeno risco de contaminação durante a separação química. Estas vantagens incluem: atividades mais baixas após irradiação dada a ausência de elementos de alta atividade (por exemplo Na); possibilidade para medir elementos das terras-raras de meia-vida curta (por exemplo Dy, Ho) imediatamente após irradiação. Uma das principais vantagens deste método sobre a análise por ativação neutrônica instrumental, é a maior sensibilidade.

A maioria dos elementos de terras-raras, já foi determinada com teores abaixo de 0,05 ppm e para Eu, Tm, Lu abaixo de 0,005 ppm. O Ce e o Nd já foram determinados em níveis entre 0,05 e 0,1 ppm (Henderson, 1984).

Em resumo, a análise por ativação neutrônica é uma técnica muito sensível e específica, que pode não ser destrutiva e possibilita determinações simultâneas, em poucas horas. Provou-se ser um excelente método para determinação das terras-raras, sendo amplamente empregado em laboratórios de pesquisa geoquímica (Condie, 1981; 1986).

#### IV. MÉTODO DE SEPARAÇÃO QUÍMICA DAS TERRAS-RARAS

A determinação de elementos do grupo das terras-raras em matrizes complexas, por exemplo, combustíveis nucleares e amostras geológicas, necessita de uma separação prévia desses elementos de outros interferentes. Além disso, alguns métodos, como a espectrometria de massa, exigem uma separação individual ou vários subgrupos de elementos de terras-raras pesadas, médias e leves, para evitar problemas de interferência isobárica.

Separações químicas envolvendo terras-raras são, na maioria dos casos, difíceis e durante muitos anos as únicas técnicas disponíveis foram: cristalização fracionada e precipitação fracionada. Esses procedimentos, exceto em alguns casos, tornaram-se obsoletos, com a utilização de separações através de resinas de troca iônica.

Dessa forma, a separação de terras-raras eram realizadas por métodos químicos convencionais, mas a partir da década de quarenta, a técnica de troca iônica foi utilizada e grande evolução foi observada com os trabalhos de Korisch (1969).

Na literatura encontram-se vários esquemas de separações químicas, utilizando a técnica de troca iônica, já desenvolvidos, e que são empregados rotineiramente na separa-

ção do grupo de elementos das terras-raras (Fritz et al, 1964; Korkisch et al, 1964). Alguns desses métodos são apresentados posteriormente, onde são destacados diferentes tipos de resina, eluentes, aplicações etc.

Para separações individuais de elementos de terras-raras em colunas de troca iônica, vários métodos foram desenvolvidos, utilizando misturas de solventes orgânicos com ácidos clorídrico e nítrico (Faris et al, 1962; Strelow et al, 1969), entretanto o emprego de soluções eluentes contendo agentes complexantes orgânicos, por exemplo:  $\alpha$ -hidroxi-isobutírico (Wolfsberg, 1962; Zeligman, 1969; Raaphorst et al, 1979; Baker et al, 1982), ou ácidos aminopoliácéticos (Atalla, 1977) tem resultado em separações mais eficientes.

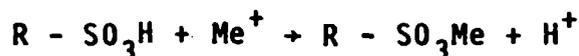
Como neste trabalho empregou-se a separação de terras-raras totais e separações em subgrupos desses elementos, através de resinas de troca catiônica e agentes complexantes orgânicos, uma breve descrição da teoria relevante é apresentada a seguir.

#### IV.1. SEPARAÇÕES QUÍMICA EM TROCADORES CATIONICOS

As separações químicas dos elementos das terras-raras, realizadas por troca iônica, estão baseados no fato de que há um decréscimo gradual do raio iônico desses elementos com o aumento do número atômico.

Dessa forma, a afinidade dos íons hidratados de terras-raras trivalentes, numa resina catiônica aumenta com a ordem decrescente do número atômico. A formação do sal entre

a parte negativa da resina e um cation envolve forças de natureza eletrostática, e quanto maior o raio de íon hidratado, menos fortemente é este íon atraído pela parte negativa da resina.



Assim os íons  $La^{+++}$  serão melhores fixados numa resina catiônica do que o último elemento da série lantanídica,  $Lu^{+++}$ . Por exemplo, numa eluição de cloretos de lantanídeos, o íon lutécio aparecerá primeiro no eluente. Mesmo apresentando este comportamento, a afinidade de terras-raras em trocadores iônicos são muito semelhantes, para a maioria dos eluentes, que implica em coeficientes de distribuição muito próximos, e para obtenção de uma boa separação desses elementos, torna-se importante a escolha de um eluente adequado para o tipo de separação desejada.

Os lantanídeos são retidos em resinas catiônicas fortes, com soluções de ácidos inorgânicos diluídos.

Em ácido clorídrico com normalidade no intervalo de 0,1 a 0,5N os coeficientes de distribuição são maiores que  $10^3$ , observando-se sempre uma diminuição regular dos coeficientes de distribuição com o aumento do número atômico. Esta retenção é observada até concentrações próximas de 2N de HCl. Entretanto, soluções de ácido clorídrico não podem ser empregadas para a separação efetiva de terras-raras individuais, devido à pequena diferença nos coeficientes de distribuição, mas é adequado, para separação de terras-raras totais de vários outros íons metálicos, que são menos fortemente retidos, por

exemplo, íons mono ou divalentes em resinas de troca catiônica.

Em soluções de ácido sulfúrico os elementos das terras-raras mostram características semelhantes à do ácido clorídrico, embora os coeficientes de distribuição sejam mais altos.

Em geral, como para o ácido clorídrico, em soluções diluídas de ácido perclórico e ácido nítrico as terras-raras mostram boa retenção em resinas catiônicas.

Na tabela IV.1 encontram-se alguns dos métodos utilizados para a separação de terras-raras em vários tipos de resina, eluentes, aplicações etc.

#### IV.2. SEPARAÇÕES QUÍMICAS EM TROCADORES CATIONICOS, UTILIZANDO AGENTE COMPLEXANTE ORGÂNICO

Com a finalidade de aumentar a eficiência da separação individual ou subgrupos das terras-raras em resinas catiônicas, utiliza-se frequentemente como eluente, um complexo orgânico.

Na presença de um ligante complexante, a distribuição dos cátions de terras-raras entre uma solução e um trocador catiônico, dependerá de dois efeitos, ou seja, a afinidade do cátion para com a resina e agente complexante, respectivamente. Como, para duas terras-raras adjacentes, a afinidade para a resina é muito similar, então o fator de separação será simplesmente a razão das constantes de associação dos íons para o ligante. Os elementos das terras-raras com a afinidade mais alta para o agente complexante, passará para o fa

se de solução e eluirá primeiramente da coluna de troca iônica. Assim, misturas de íons trivalentes seguirão a seqüência de afinidade para o agente complexante. Novamente, a eluição de elementos das terras-raras, numa resina catiônica, utilizando um agente complexante, seguirá a ordem inversa dos números atômicos. Vários agentes complexantes podem ser utilizados para a separação de terras-raras em resinas catiônicas. A grande maioria é de sais de ácidos  $\alpha$ -hidróxi-isobutírico, lactato, citrato e glicolato, ou sais de ácidos aminopoliacéticos, ácido acético e outros. As eficiências de separação nestes reagentes variam muito e existem alguns que exigem condições rigorosas e controladas para sua utilização.

Um dos eluentes mais eficientes, e que foi utilizado neste trabalho, é o  $\alpha$ -hidróxi-isobutírico. O sal de amônio deste agente complexante ( $\alpha$ -HIBA) é um dos mais adequados para a separação química dos elementos de terras-raras. Este eluente apresenta fatores de separação melhores quando comparado a outros ácidos  $\alpha$ -hidróxi-carboxílicos, por exemplo: ácido láctico e cítrico (Choppin, 1956). Uma das principais vantagens é sua utilização em temperatura ambiente, empregando uma resina como Dowex 50X4 ou X8.

Segundo Korkisch (1969), alguns pesquisadores já conseguiram melhores fatores de separação para a maioria das terras-raras em temperaturas mais elevadas ( $87^{\circ}\text{C}$ ) com uma resina como Dowex 50X12. Outro fator que também aumenta os fatores de separação para as terras-raras é quando se emprega o ácido  $\alpha$ -hidróxi-isobutírico com uma parte da fase aquosa trocada por álcoois alifáticos ou outros solventes orgânicos. O aumento do fator de separação está diretamente ligado a con-

centração do álcool.

Baseados nas considerações elaboradas neste capítulo, podemos observar que a escolha de resinas trocadoras de íons, bem como de eluentes para separação de terras-raras dependem principalmente do tipo de amostra a ser analisada, da técnica analítica a ser empregada, bem como do nível e rendimento de separação desejados.

Tabela IV.1. Separação de terras-raras em resinas de troca iônica

RESINA	MATRIZ	ELUENTES	COMENTÁRIOS	REFERÊNCIA
AGIX8	Rocha	a) 10% HNO <sub>3</sub> 5M/90% ácido acético glacial para Ba e outros elementos interferentes b) 0,05M HNO <sub>3</sub> para TR	- Retenção de traços de Fe - Separação não quantitativa	(Hooker et al, 1975)
AG50WX8	Rocha	a) HNO <sub>3</sub> 2N para elementos interferentes b) 6N e 8N HNO <sub>3</sub> para TR	Eluição de Fe com TR	(Crock et al, 1984)
AG50WX8	Rocha	a) HCl 1,7N para elementos interferentes b) HCl 4N para TR	Grande volume de eluente	(Wash et al, 1981)
AG50WX8	Rocha	a) 1,75N HCl b) HNO <sub>3</sub> 8N	Boa separação	(Roelandts, 1988)
AG50WX8	Rocha	a) HCl 2N elementos interferentes b) HNO <sub>3</sub> 2,5N para Ba c) HNO <sub>3</sub> 4N para TR	-	(Jahn et al, 1980)
AG50WX8	Rocha	a) ácido oxálico 0,1M/HCl 0,5M para Fe, Sc alcalinos b) HNO <sub>3</sub> 2N alcalinos terrosos c) HCl 6M TR	Várias etapas para separação	(Duke et al, 1978).
DOWEX 1X8	Urânio nucleante puro	8M HCl para terras raras	Pré-separação de urânio por extração com solvente	(Chatambar et al, 1975)
DOWEX 1X8	Urânio combustível irradiado	8M HNO <sub>3</sub> para produtos de fissão	U e Pu são retidos	(Koch, 1972)

## V. PARTE EXPERIMENTAL

### V.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho foram analisadas as rochas padrões do United States Geological Survey (USGS) denominadas AGV-1 andesito, GSP-1 granodiorito G-2 granito, e a PCC-1 peridotito, esta última praticamente não contém elementos de terras-raras e foi utilizada para a prova em branco.

Dã-se, a seguir uma breve descrição das amostras:  
(Flanagan, 1973)

AGV-1 - (andesito) - é um tipo de rocha vulcânica, proveniente de Guano Valley, Lake County, Oregon, USA. Apresenta como elementos essenciais:  $\text{SiO}_2$ (59%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (17%),  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (6%),  $\text{CaO}$ (5%),  $\text{Na}_2\text{O}$ (4%),  $\text{K}_2\text{O}$ (2,9%), sendo um dos padrões mais comumente utilizados. Este tipo de rocha apresenta um dos teores mais baixos para elementos do grupo das terras-raras.

GSP-1 - (granodiorito) - proveniente de Silver Pluma, Colorado, USA. Apresenta  $\text{SiO}_2$ (67%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (15%),  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (4%), alcalinos (10%). É um tipo de rocha ácida ígnea, apresentando alto enriquecimento de elementos de terras-raras leves em relação aos pesados, com anomalia negativa de európio.

G-2 - (granito) - é uma rocha granular típica, proveniente de Westerly Granite, Bradford, Rhode Island, USA. Apresenta composição semelhante à rocha GSP-1, sem anomalia de európio.

PCC-1 - (peridotito) - é uma rocha ultrabásica, vulcânica, proveniente de Sonoma County, Califórnia, USA. Apresenta  $\text{SiO}_2$ (42%),  $\text{MgO}$ (43%),  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (8%). É um tipo de rocha que apresenta teores muito baixos de terras-raras, sendo normalmente utilizada como branco analítico.

As etapas envolvidas nos procedimentos químico-analíticos gerais adotados podem ser divididas em:

- . dissolução das amostras
- . separação química das terras-raras totais
- . separação química individual e subgrupos dos elementos de terras-raras
- . análise instrumental

Neste capítulo apresentaremos as etapas citadas acima para a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa estabelecida neste trabalho, e para as técnicas de análise por ativação neutrônica e espectrometria de emissão com plasma, utilizadas como técnicas comparativas.

## V.2. PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DAS TERRAS-RARAS PELA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

A aplicação da diluição isotópica por espectrometria

tria de massa para a determinação de elementos do grupo das terras-raras em amostras de rochas, envolve a calibração dos traçadores isotópicos, preparação da amostra, separação química e procedimentos de análise no espectrômetro de massa.

### V.2.1. Calibração dos Traçadores Isotópicos

A determinação precisa das concentrações das soluções de traçadores isotópicos de terras-raras exige a aplicação da técnica de diluição isotópica. Na figura V.1 é apresentado o esquema geral adotado para a preparação e calibração dos traçadores isotópicos, que foram fornecidos pelo "Oak Ridge National Laboratory" e cuja composição isotópica é apresentada na tabela V.1. Estes traçadores são calibrados com padrões espectrográficos de Johnson Matthey, e suas abundâncias isotópicas, naturais podem ser encontradas na tabela II.1.

Para a calibração dos traçadores isotópicos as soluções de padrão, traçador e mistura são preparadas da maneira seguinte:

a) Solução de traçador: foram preparadas pela dissolução de uma quantidade predeterminada e pesada dos óxidos de lantanídeos, em aproximadamente 2 ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi diluída com água bidestilada a uma concentração de aproximadamente  $10^{-6}$  g de terra-rara por grama de solução.

As soluções dos traçadores isotópicos foram preparadas individualmente para lantânio, cério e neodímio e os grupos samário-európio-gadolínio e itérbio-érbio-disprósio. As soluções em grupo foram preparadas com o objetivo de limi-

Tabela V.1. Abundância isotópica dos traçadores de terras-raras empregados neste trabalho

ELEMENTO	ISÓTOPO ENRIQUECIDO	ISÓTOPOS E ABUNDÂNCIAS (PERCENTAGEM ATÔMICA)						
LANTÂNIO	138	138	139					
		7,03	92,97					
CÉRIO	142	136	138	140	140			
		<0,05	<0,05	7,89	92,11			
NEODÍMIO	143	142	143	144	145	146	148	150
		2,92	91,68	4,27	0,46	0,52	0,09	0,06
SAMÁRIO	149	144	147	148	149	150	152	154
		0,03	0,37	0,77	97,72	0,55	0,38	0,17
EUROPIO	153	151	153					
		5,55	94,45					
GADOLÍNIO	155	152	154	155	156	157	158	160
		0,01	0,64	91,61	5,14	1,23	0,95	0,41
DISPRÓSIO	161	156	158	160	161	162	163	164
		<0,05	<0,05	0,63	90,41	6,52	1,45	0,98
ÉRBIO	167	162	164	166	167	168	170	
		<0,03	0,06	2,93	91,54	5,14	0,33	
ITÉRBIO	171	168	170	171	172	173	174	176
		<0,01	0,38	95,07	2,61	0,74	0,99	0,21

Obs.: Os valores foram fornecidos pelo "Oak Ridge National Laboratory"

tar o número de análises no espectrômetro de massa e escolhidas de tal forma para evitar efeitos de interferência isobárica.

b) Solução padrão de calibração: foram preparadas pela dissolução de uma quantidade exatamente conhecida e pesada dos óxidos de composição isotópica natural (padrões espectrográficos) em 2 ml de ácido nítrico concentrado e diluídas com água bidestilada a concentrações de  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  g de terra-rara por grama de solução.

Devido à absorção do  $\text{CO}_2$  da atmosfera e vapor de água, especialmente pelos óxidos de terras-raras mais leves, é necessário aquecer os óxidos até peso constante a cerca de  $800^\circ\text{C}$  em cadinhos de quartzo.

Estes tipos de absorção foram particularmente evidenciados para o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$  de Johnson Matthey and Co. Ltd.) que apresentou 14% em peso de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Hooker et al, 1975). Gast et al (1970) observou uma diferença de 17% em peso para óxido de lantânio.

Da mesma forma, foram preparadas soluções padrões de calibração individuais para lantânio, cério, neodímio e os grupos samário-európio-gadolínio e itérbio-érbio-disprósio.

c) Solução mistura - as misturas de padrões de calibração e traçadores isotópicos foram preparadas em triplicatas, de acordo com o diagrama mostrado na figura V.2.

As alíquotas das soluções de padrão e traçador foram pesadas em seringas tipo descartável e transferidas para um bequer de teflon, seguindo-se a pesagem da seringa descartável vazia.

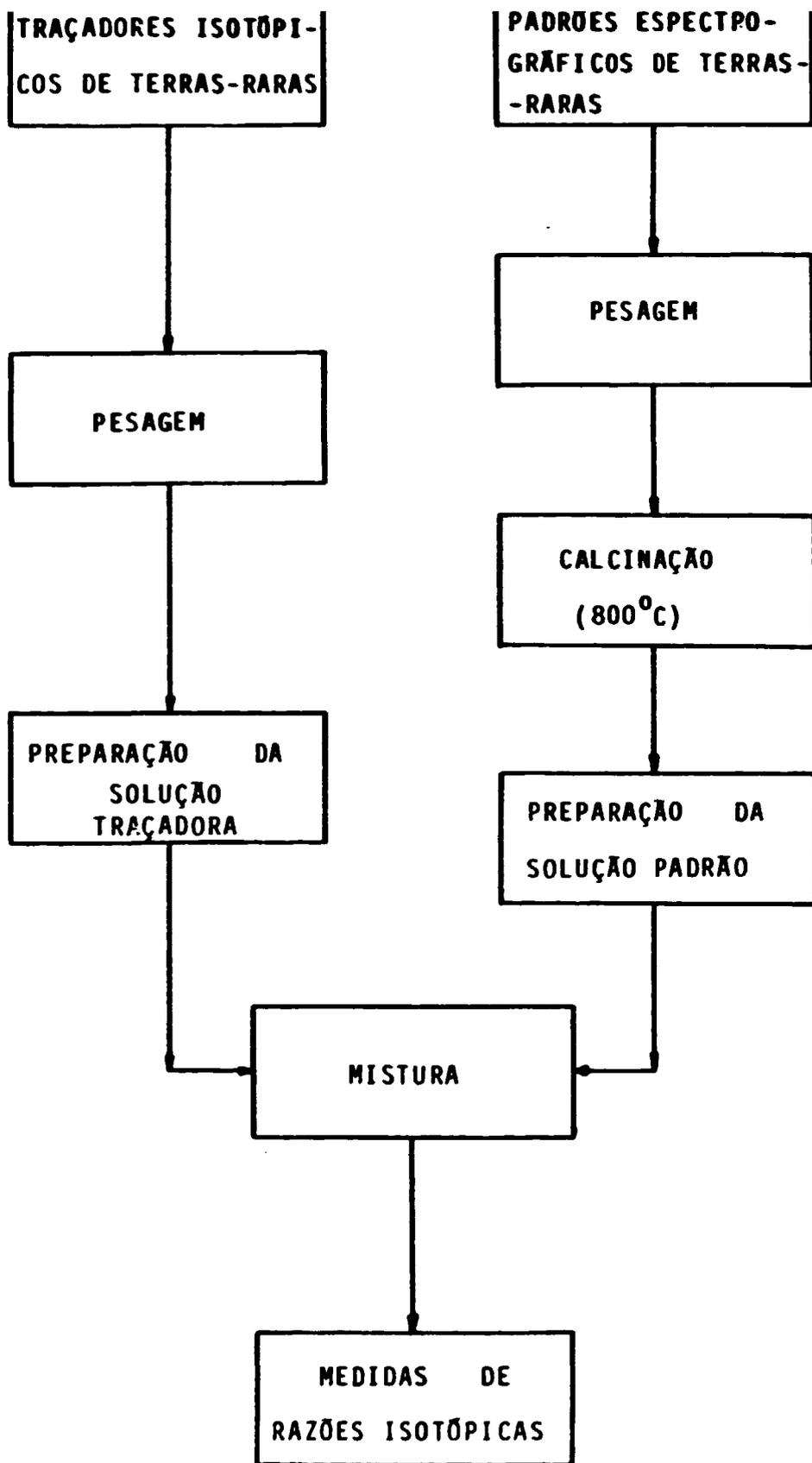
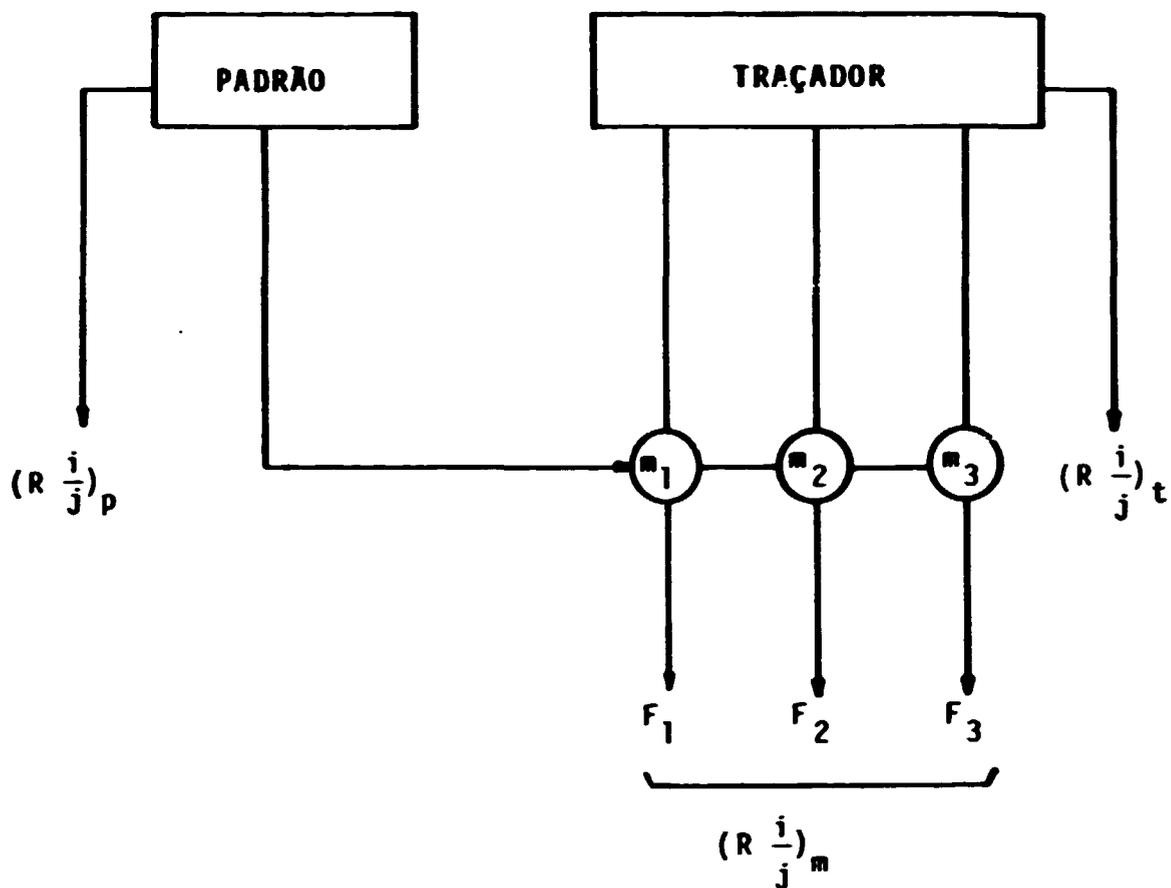


Figura V.1. Diagrama geral para a preparação e calibração dos traçadores isotópicos



$R \frac{i}{j}$  = razão entre os isótopos  $i$  e  $j$  para um determinado elemento

$p, t, m$  = padrão, traçador e mistura, respectivamente

$F$  = filamento

Figura V.2. Esquema do procedimento adotado para calibração dos traçadores isotópicos

### V.2.2. Procedimento de dissolução das amostras

Em análises destrutivas a solução a ser analisada deve ser representativa da amostra original. Isto torna-se particularmente importante para o caso de matrizes mais complexas, como rochas e combustíveis nucleares. Uma dissolução total é imperativa, especialmente para terras-raras em amostras geológicas, por estes elementos estarem presentes em minerais mais resistentes, como zircão, apatita e monazita.

Com esta finalidade, o procedimento de dissolução das amostras foi baseado no método de Patchett et al (1980) que apresentou bons resultados nas análises de urânio em rochas no laboratório do IPEN-CNEN/SP (Shihomatsu, 1987).

Obteve-se a dissolução das amostras em uma bomba de pressão, composta por um bēquer e tampa de teflon, e carcaça de aço inoxidável, mostrados na figura V.3.

Uma quantidade conhecida de cada traçador preparado das terras-raras, foi adicionada a uma quantidade previamente pesada da amostra. Os pesos das amostras utilizadas foram da ordem de 200 mg.

As quantidades de traçador adicionadas variam de acordo com os teores dos elementos de terras-raras presentes nas amostras.

O material amostra e traçador foi submetido a um ataque químico com uma mistura de 0,5 ml de ácido nítrico concentrado e 8 ml de ácido fluorídrico 40% em bēquer de teflon. Em seguida, a mistura foi agitada em ultra-som por duas horas. Após a agitação a solução foi evaporada e o resíduo dissolvido novamente em 0,5 ml de ácido nítrico e 8 ml de ácido

fluorídrico 40%. O bēquer contendo a soluçāo amostra foi en-  
tāo colocado na carcaça de aço inoxidāvel e levado a uma mu-  
fla durante 18 horas ā temperatura de 160<sup>0</sup>C. Esse procedimen-  
to permite ao ācido fluorídrico atacar sob pressāo, quaisquer  
minerais mais resistentes.

Apōs o resfriamento da bomba de pressāo e evapo-  
raçāo da soluçāo, adiciona-se 5 ml de ācido perclōrico concen-  
trado e 10 ml de ācido nĩtrico concentrado para eliminar mate-  
rial orgānico e ācido fluorídrico presentes na mistura. Apōs a  
evaporaçāo a mistura foi submetida ā dissoluçāo em ācido clo-  
rĩdrico 2N repetida por duas vezes, garantindo assim a troca  
quĩmica e preparaçāo para a primeira etapa de separaçāo quĩmi-  
ca por troca iônica. O esquema do procedimento de dissoluçāo  
das amostras, adotado neste trabalho, encontra-se na figura V.4.

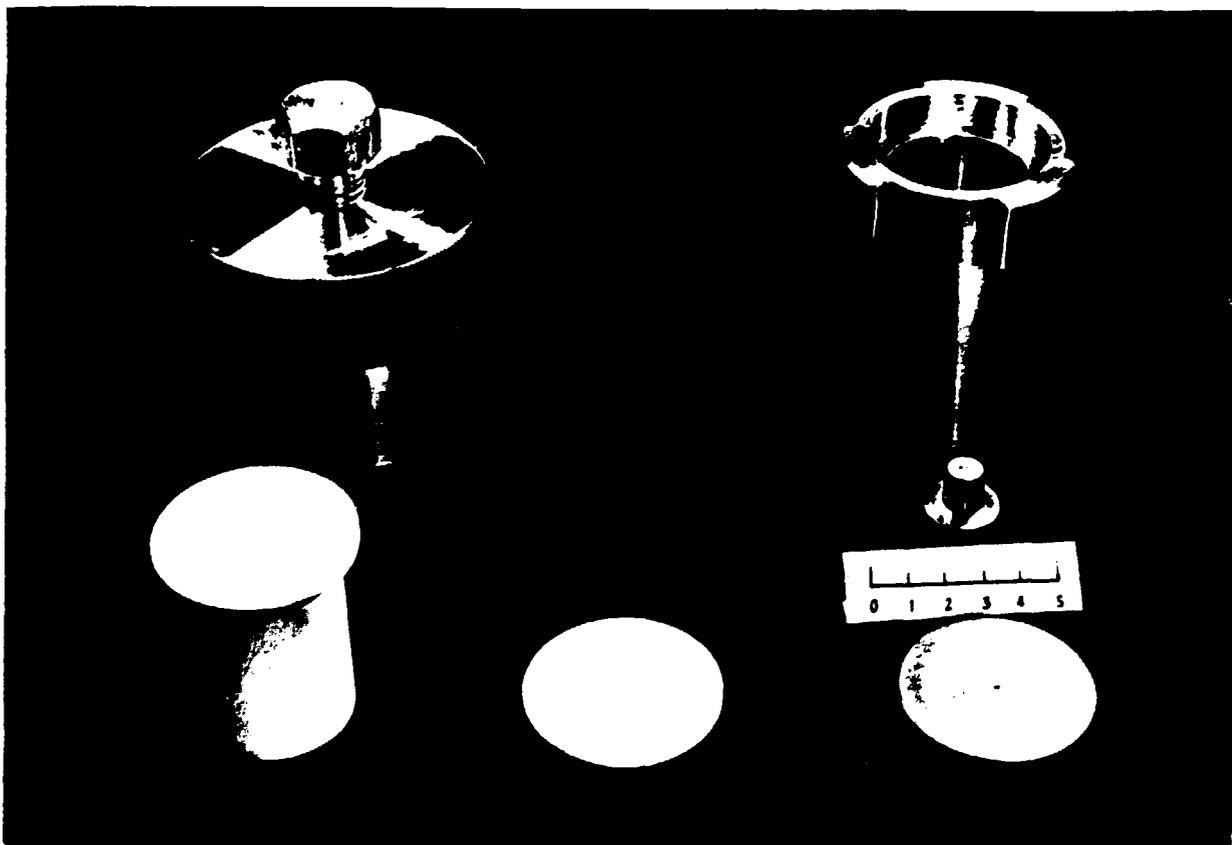


Figura V.3. Bomba de pressāo para dissoluçāo de amostras

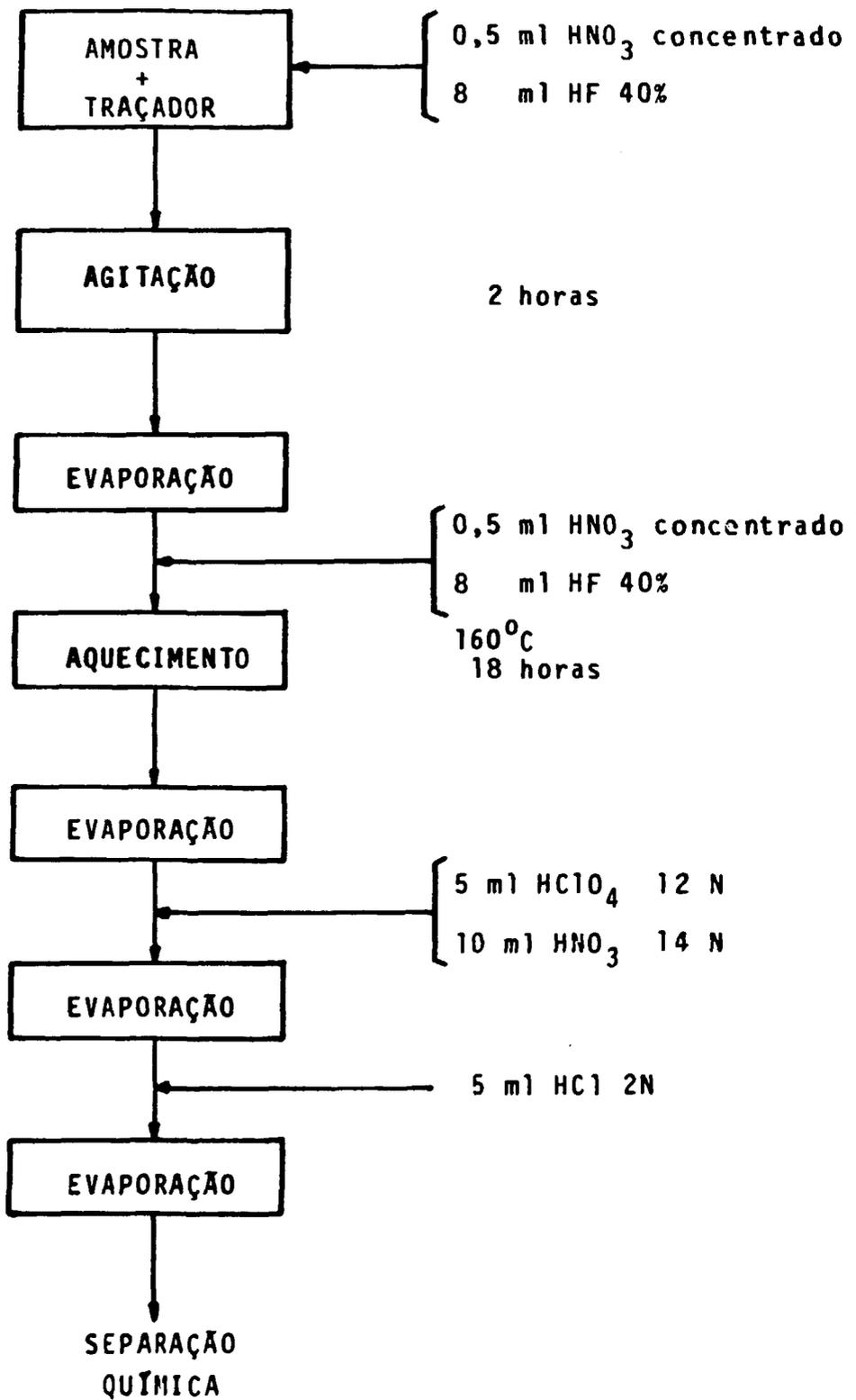


Figura V.4 - Esquema do procedimento químico de dissolução

### V.2.3. Separação química das terras-raras

Para a análise de terras-raras pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa foi necessário que a separação química desses elementos por troca iônica fosse realizada em duas etapas. A primeira etapa envolvendo a separação das terras-raras em amostras geológicas de metais alcalinos, ferro, magnésio, estrôncio etc., e uma segunda etapa para separação de subgrupos desses elementos, de modo a evitar as interferências isobáricas, durante a análise.

Para o estabelecimento do método, várias condições foram investigadas sobre a separação de terras-raras de outros elementos em resinas de troca catiônica (Walsh et al, 1981; Crock et al, 1982; Roelandts, 1987). Estas condições incluem os parâmetros seguintes: tipo de resina, dimensões e tipo de coluna, volume e concentração dos eluentes utilizados.

#### V.2.3.1. Separação das terras-raras totais

Foram realizados estudos da separação química das terras-raras totais em resinas catiônicas, empregando-se ácido clorídrico 2N como eluente, para elementos interferentes, por exemplo, ferro, metais alcalinos e outros elementos presentes em amostras geológicas. A utilização de ácido nítrico de mesma concentração apresenta a desvantagem de não separar o ferro (Crock et al, 1984).

Em meio clorídrico 2N são eluídos os elementos interferentes e em seguida as terras-raras retidas na resina, podem ser eluídas em concentrações maiores de ácido clorídrico

ou nítrico.

Inicialmente, a separação foi analisada numa coluna de quartzo de 8 mm de diâmetro interno, preenchida até 280 mm de altura com resina AG50WX8 (200-400 "mesh") na forma cloreto.

Para a calibração da coluna, utilizou-se o critério de Crock et al, (1984) onde a eluição de estrôncio, indica a remoção da maioria dos elementos interferentes. A calibração foi realizada, recolhendo-se frações de eluição de 3 em 3 ml, que foram analisadas por espectrometria de emissão com plasma.

A mesma separação química, foi submetida a prova diminuindo-se a quantidade de resina, ou seja a coluna foi preenchida até 140 mm de altura, observando-se a eluição de estrôncio como anteriormente.

Numa segunda etapa, utilizando-se esta última coluna, verificou-se a eluição de terras-raras, empregando-se como eluente os ácidos clorídrico e nítrico 8N. A calibração da coluna foi observada, nesta segunda etapa, recolhendo-se frações de 1 em 1 ml para terras-raras e analisadas por espectrometria de emissão com plasma.

As curvas de eluição para ferro e estrôncio podem ser observadas nas figuras V.5 e V.6, para os dois tipos de colunas utilizadas (primeira coluna e segunda coluna), e as curvas de eluição para terras-raras nas figuras V.7 e V.8, utilizando-se ácidos clorídrico e nítrico 8N, respectivamente.

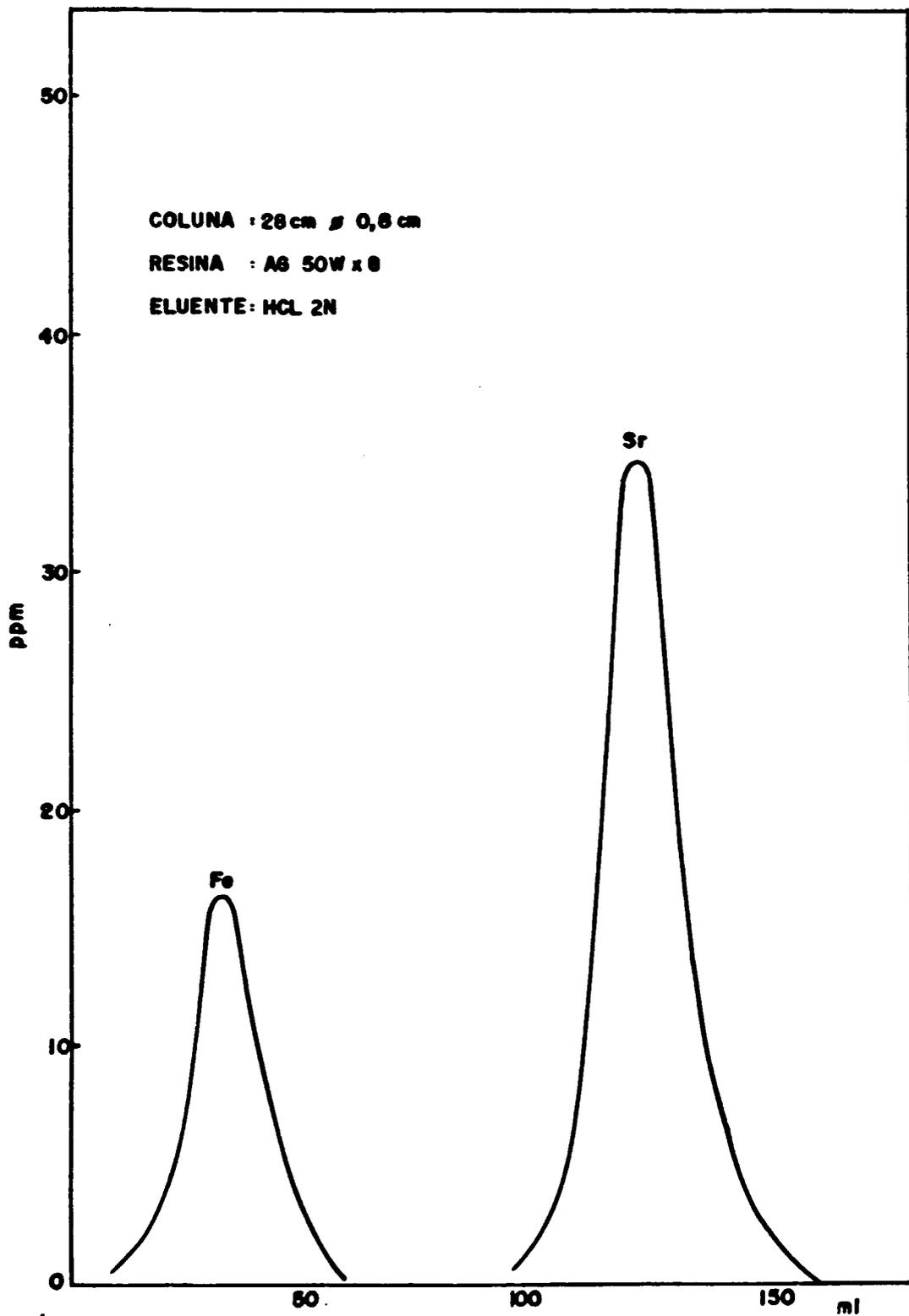


Figura V.5. Curva de eluição de ferro e estrôncio com HCl 2N  
(primeira coluna)

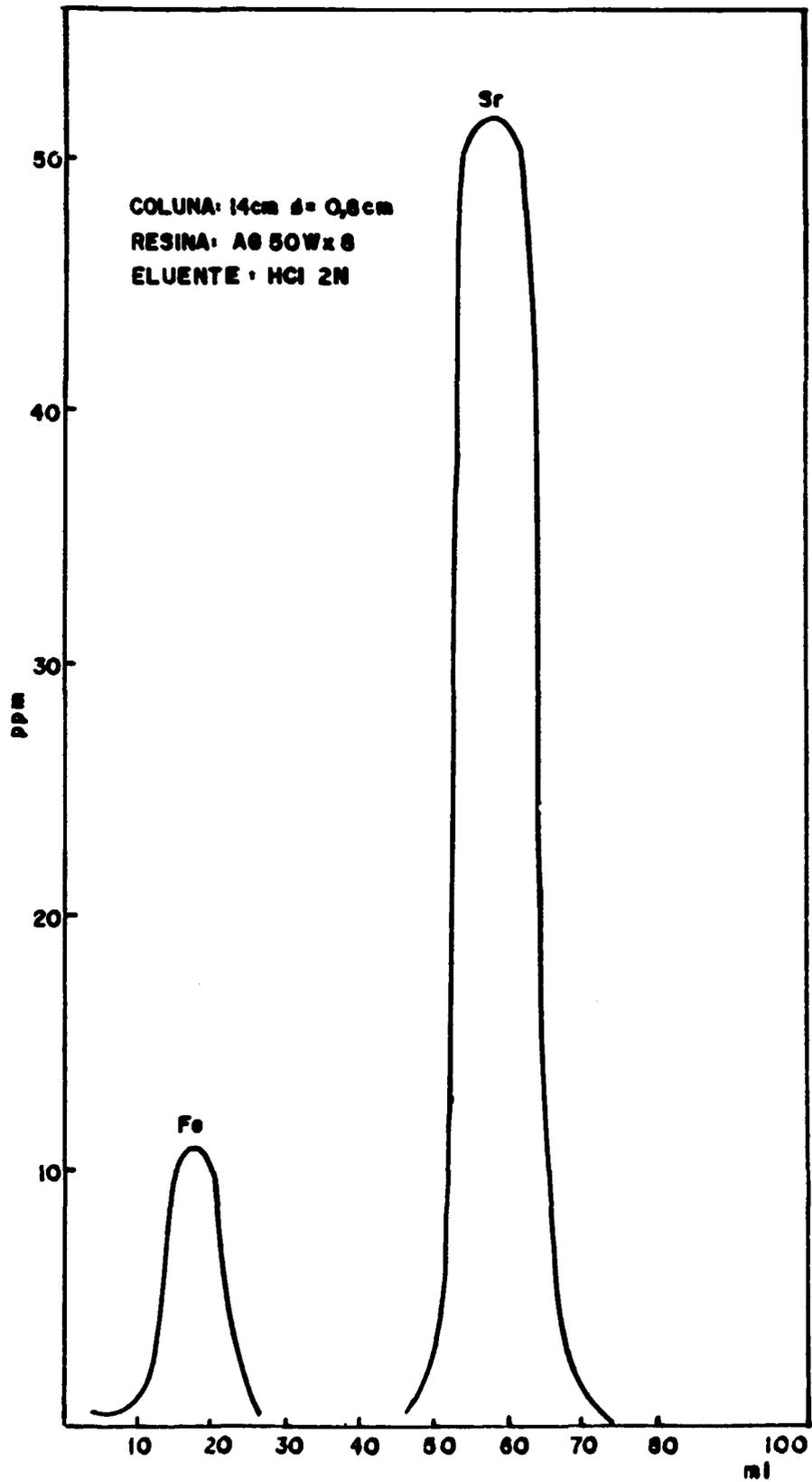


Figura V.6. Curva de eluição de ferro e estrôncio com HCl 2N  
(segunda coluna)

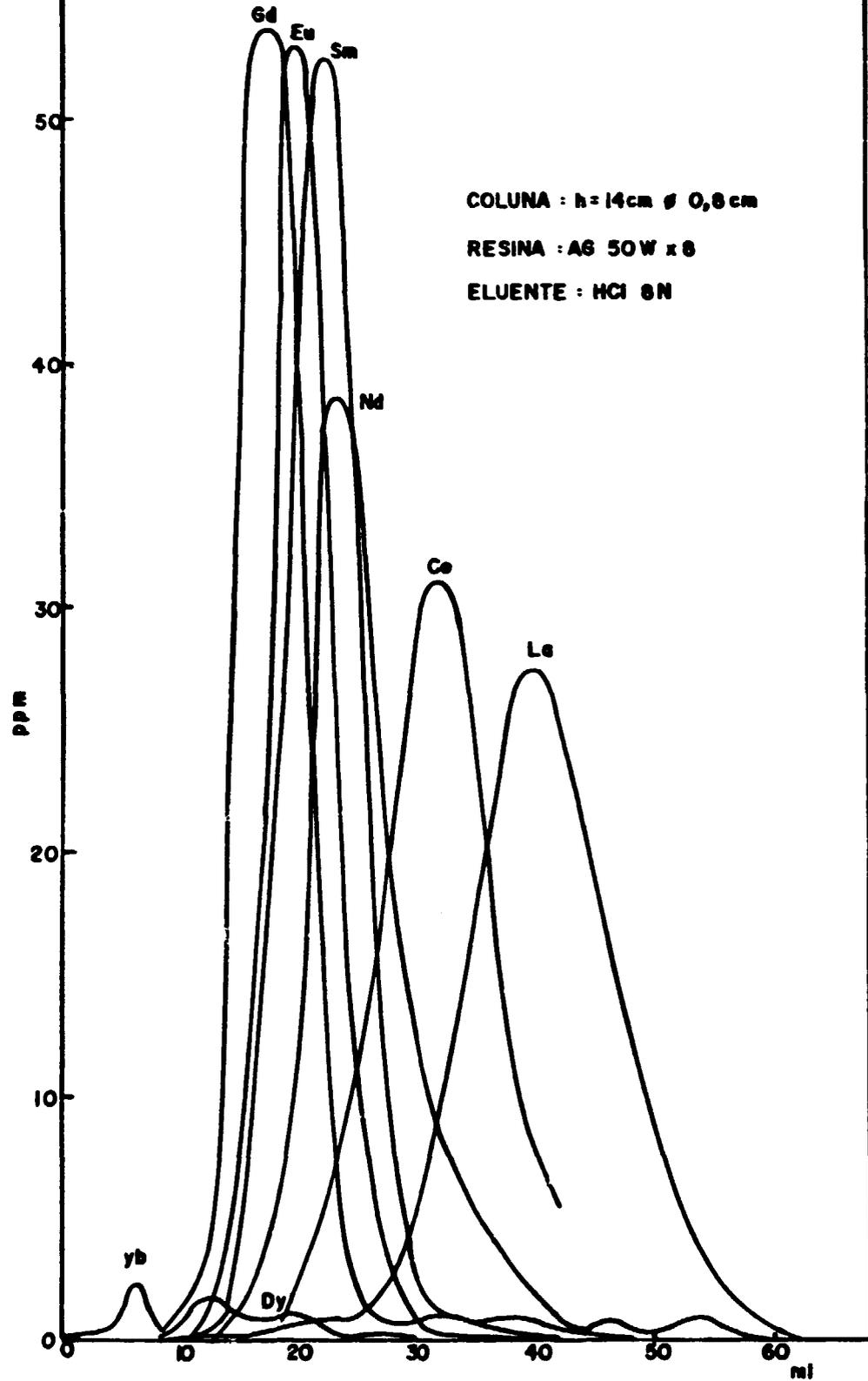


Figura V.7. Curva de eluição das terras-raras totais, utilizando HCl 8 N como eluente

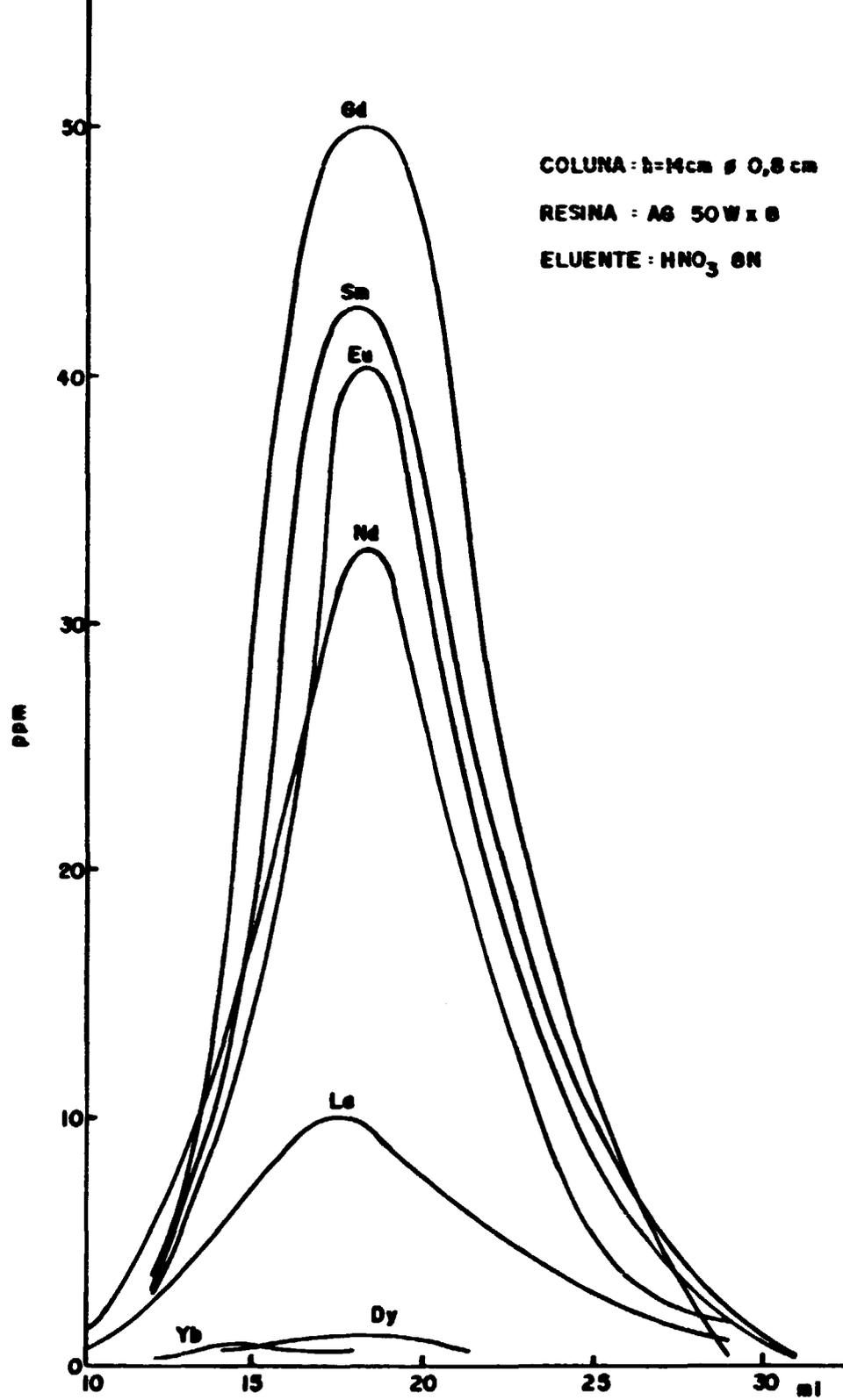


Figura V.8. Curva de eluição das terras-raras totais, utilizando HNO<sub>3</sub> 8N como eluente

Os procedimentos para separação química das terras-raras totais por troca catiônica foram otimizados por meio destes ensaios preliminares e a partir das observações seguintes:

a) Empregando-se a coluna de dimensões ( 280 x 8 mm) pode-se observar na curva de eluição (Fig. V.5) um volume de aproximadamente 150 ml, até eluição total de estrôncio, utilizado como elemento de calibração para as terras-raras.

b) Para a segunda coluna de dimensões (140 x 8 mm) observa-se na curva de eluição (Fig. V.6 ) um volume de aproximadamente 70 ml até eluição total de estrôncio.

c) Da mesma forma, a partir das Figuras V.7 e V.8 pode-se observar que utilizando ácido clorídrico 8N como eluente, as terras-raras totais são eluídas num volume de aproximadamente 60 ml, enquanto que se utilizando ácido nítrico 8N as terras-raras são eluídas num intervalo de aproximadamente 30 ml.

A partir destas observações optou-se pelo emprego da segunda coluna (140 x 8 mm) e ácido nítrico 8N como eluente, para terras-raras totais, devido a estes oferecerem vantagens da utilização de menor volume de reagentes.

Procedimento estabelecido para separação de terras-raras totais:

1a. etapa      Preparação da coluna de troca iônica  
                    . coluna 140 x 8 mm

- . resina AG 50WX8 (200.400 "mesh")
- . acondicionamento da resina com HCl 2N

2a. etapa      Preparação da amostra

- . A amostra previamente dissolvida e evaporada é diluída em 2 ml de HCl 2N

3a. etapa      Separação química

- . A solução da amostra é percolada pela coluna
- . A eluição dos elementos interferentes é obtida totalmente com 80 ml de HCl 2N.
- . Em seguida, neutraliza-se o meio, utilizando-se cerca de 5 ml de água bidestilada.
- . Os elementos de terras-raras são eluídos totalmente, utilizando-se 40 ml de HNO<sub>3</sub> 8N.

V.2.3.2. Separação de terras-raras individuais e sub grupos

Como foi mencionado no item IV.2, pode-se dizer que um dos melhores eluentes empregados na separação individual de terras-raras é o ácido  $\alpha$ -hidroxi-isobutírico.

Realizaram-se estudos preliminares em colunas de quartzo de 3mm de diâmetro interno, preenchidas com resina AG 50WX8 até 125 mm de altura.

Para a análise por espectrometria de massa, os seguintes grupos podem ser separados e analisados sem que haja problemas de interferências isobáricas:

Yb-Er-Dy,

Gd-Eu-Sm,

Nd, Ce, La.

Para a separação desses subgrupos, fizeram-se percolar soluções contendo as terras-raras totais em resina ca-tiônica AG 50WX8, utilizando-se como eluente o ácido  $\alpha$ -hidro-xi-isobutírico numa concentração 0,25N epH=4,6. Frações de um em um ml eluídas da coluna foram coletadas e analisadas por espectrometria de emissão com plasma.

A figura V.9 mostra a curva de eluição para as terras-raras individuais e subgrupos.

O procedimento adotado para a separação de ter-ras-raras individuais e subgrupos foi realizado de acordo com as etapas seguintes:

1a. etapa      Preparação da coluna

- . coluna 125 x 3mm
- . resina AG 50WX8 (200-400 "mesh")
- . massa de resina seca 1,505 g
- . acondicionamento
  - 3 ml H<sub>2</sub>O bidestilada
  - 2 ml NH<sub>4</sub>OH
  - 3m ml  $\alpha$ -HIBA 0,25N pH=4,6
  - H<sub>2</sub>O (0,5ml)
  - 3 ml  $\alpha$ -HIBA 0.25N pH=4,6

2a. etapa      Preparação da amostra

- . A amostra de terras-raras totais é dissolvida em 250  $\mu$ l de HCl 0,1N e percolada na coluna. Em seguida percola-se 0.5 ml de H<sub>2</sub>O bidestilada.

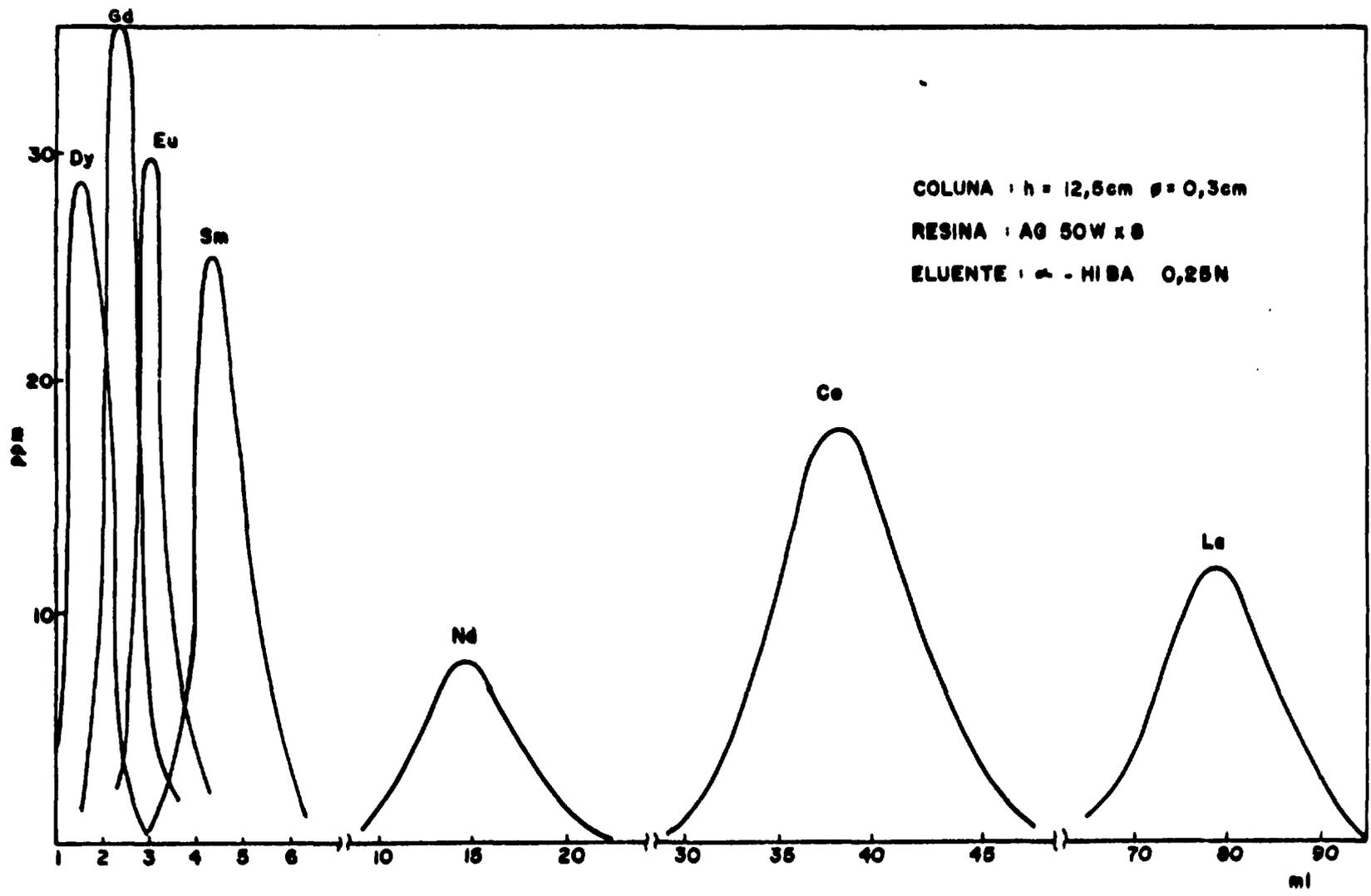


Figura V.9 - Curva de eluição das terras-raras individuais e sub-grupos

3a. etapa      Separação química

. As terras-raras são eluídas da coluna com  $\alpha$ -HIBA 0,25N pH=4,6 num fluxo de aproximadamente 4 gotas/min. As frações das terras-raras eluídas são coletadas de acordo com o esquema mostrado na figura V.10.

4a. etapa      As frações da etapa anterior são evaporadas, dissolvidas em HCl 1N e percoladas numa coluna de 7 mm de diâmetro preenchida até uma altura de 40 mm com resina catiônica AG 50WX8 para eliminar o eluente. Faz-se esta separação para diminuir a quantidade de material orgânico no espectrômetro de massa.

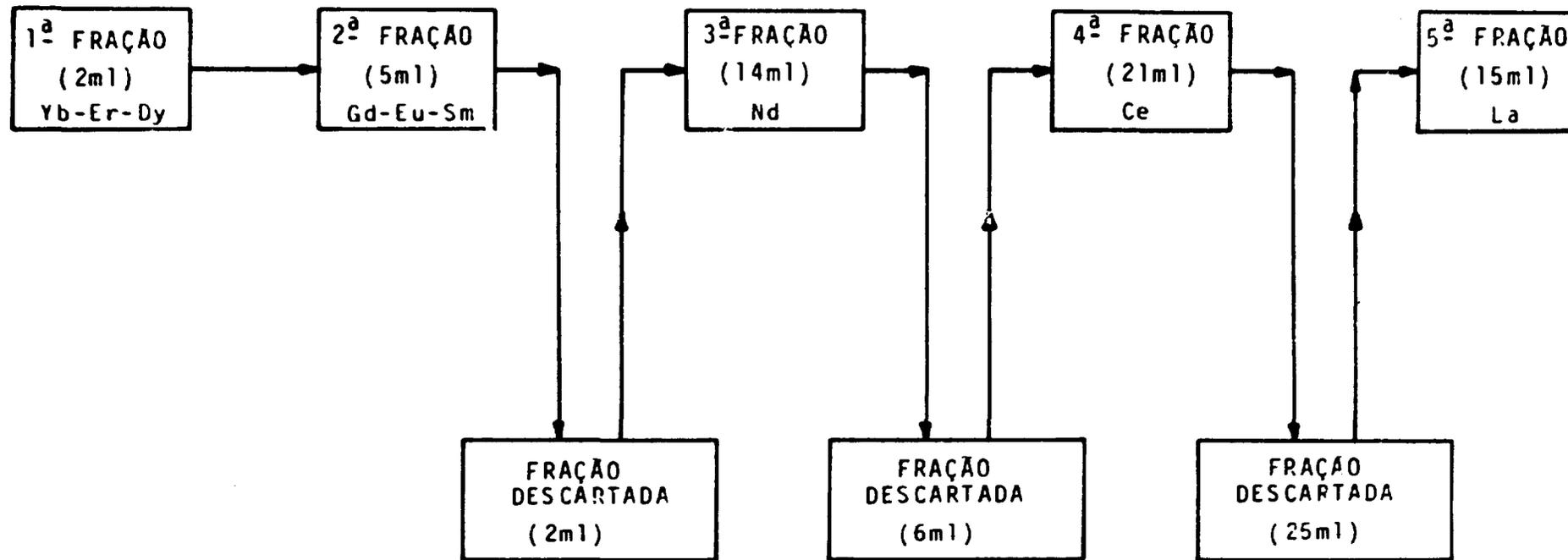


Figura V.10. Esquema da eluição das terras-raras individuais e subgrupos

## V.2.4. Análise por Espectrometria de Massa

### A. Equipamento

As análises isotópicas de terras-raras foram realizadas num espectrômetro de massa termoiônico, totalmente automatizado, da Micromass VG isotopes modelo 354 acoplado a uma unidade de controle e processamento de dados, baseado no sistema Hewlett Packard com software VG ISSUE III. A figura V.11 mostra o esquema do espectrômetro.

O equipamento é equipado com uma fonte iônica que pode ser usada com configurações de filamentos: simples, duplo ou triplo. Os circuitos fornecem correntes até 8A para o filamento central e 6A para os filamentos laterais, com estabilidade de 15 ppm/°C.

O espectrômetro contém um porta-amostra com 16 unidades de filamento, que permite análise de maior número de amostras.

O sistema analisador é do tipo magnético, com focalização simples, tubo espectrométrico de 27 cm de raio de curvatura, com deflexão iônica de 90°. O intervalo de massa é de 1 a 280 u.m.a com estabilidade do pico de 30 ppm na massa em 30 minutos e sensibilidade de abundância de 2 ppm na massa 237 em relação à massa 238.

Os detectores de íons empregados são do tipo "cup Faraday" e "Daly". O detector Faraday apresenta uma estabilidade no topo do pico de  $\pm 1 \times 10^{-4}$  acima de 500 ppm em massa, e uma linearidade melhor do que  $\pm 2$  ppm com relação ao fundo de escala. O detector Daly apresenta uma estabilidade no topo do

pico  $\pm 1 \times 10^{-3}$  acima de 240 ppm em massa, e uma linearidade de  $\pm 0,25\%$  para corrente menor do que  $5 \times 10^{-13}$  A. Ganho do coletor Daly é de  $10^7$ .

O sistema de vácuo assegura uma pressão na fonte iônica de  $10^{-7}$  torr e uma pressão de  $10^{-9}$  torr no sistema analisador.

O equipamento apresenta uma unidade de desgaseificação de filamentos que trabalha com  $10^{-6}$  torr, obtida com bomba difusora de 170 l/s, que permite até 6A de corrente por filamento.

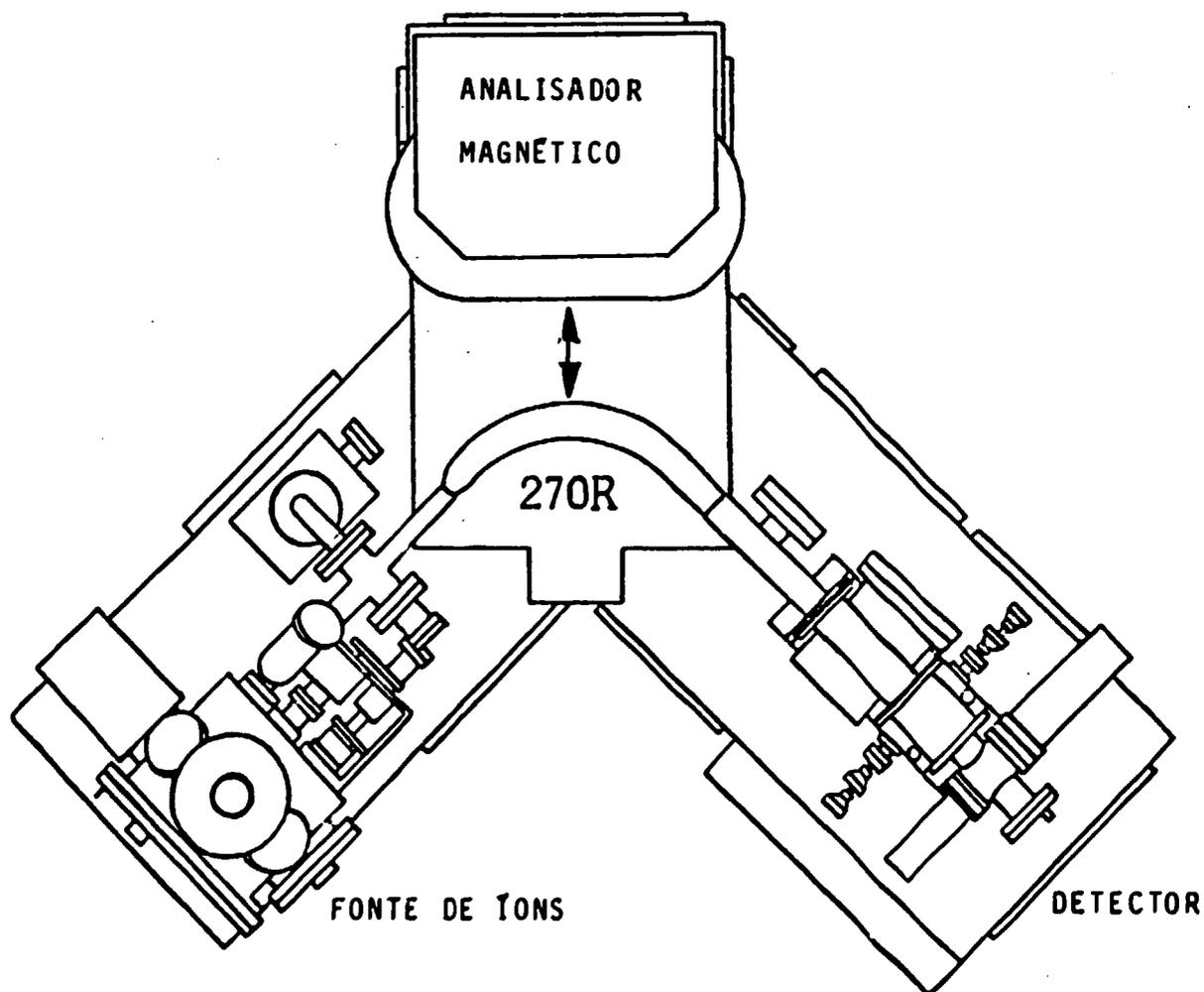


Figura V.11. Esquema do espectrômetro de massa VG-354

## B. Análise isotópica

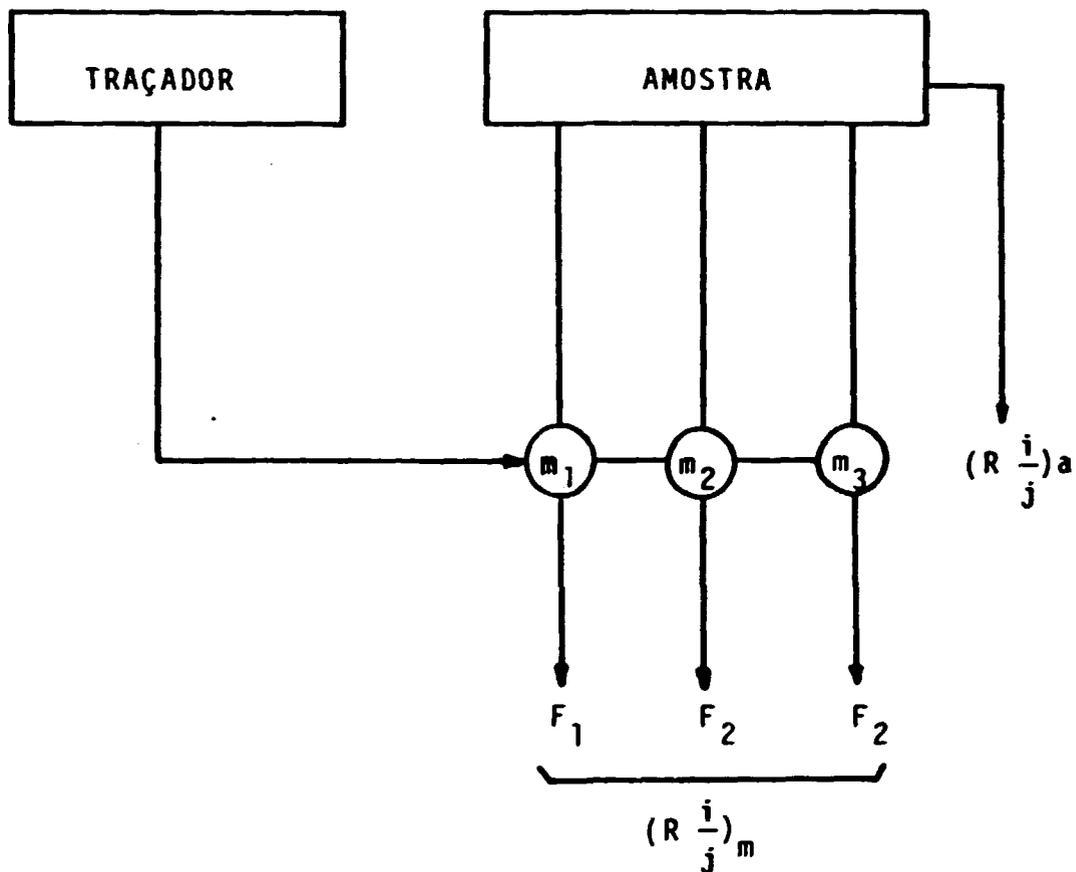
Nas análises realizadas pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa, as amostras foram preparadas em triplicatas, tanto para as calibrações dos traçadores como para a determinação da concentração dos elementos nas amostras. Os diagramas esquemáticos dos procedimentos adotados para os traçadores e amostras encontram-se nas figuras V.2 e V.12, respectivamente.

Alguns elementos de terras-raras, apresentam ionização preferencial na forma de óxido, caso de gadolínio, samário, neodímio, cério e lantânio, que podem causar interferências isobáricas. Entretanto isto ocorre quando se utiliza filamento simples para análise. Como neste trabalho empregou-se filamento triplo, onde a evaporação e a ionização ocorrem em filamentos independentemente aquecidos, as medidas foram realizadas nas massas correspondentes aos íons metálicos desses elementos.

No diagrama apresentado na figura V.13 pode-se visualizar as possíveis interferências isobáricas na região de massa estudada. Em alguns casos, devem ser feitas correções antes da aplicação da equação II.1 para o cálculo da concentração.

As amostras foram depositadas em um dos filamentos laterais do arranjo triplo de filamento de rênio. O filamento central e o outro lateral foram utilizados para ionização.

Na deposição, empregou-se ácido fosfórico 0,25N, pois observou-se que a emissão iônica se mantém estável por períodos mais prolongados.



$R \frac{i}{j}$  = razão entre os isótopos  $i$  e  $j$  para um determinado elemento

$a, m$  = amostra e mistura, respectivamente

$F$  = filamento

Figura V.12. Esquema do procedimento adotado para análise das amostras pela diluição isotópica por espectrometria de massa

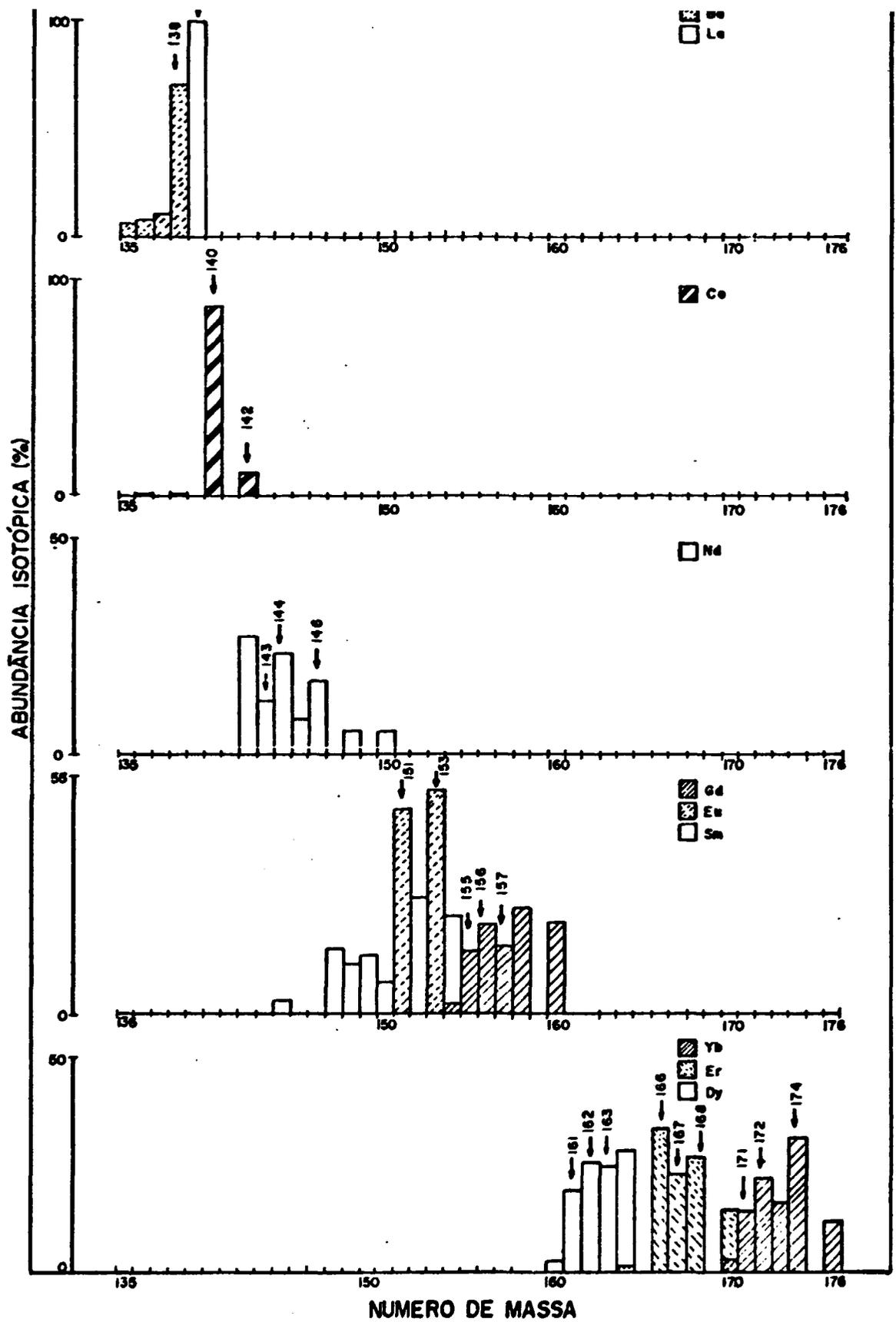


Figura V.13. Diagrama de abundâncias isotópicas e número de massa das terras-raras individuais e subgrupos

A tabela V.2 apresenta as correntes do filamento central ionizador, e do filamento amostra, utilizadas nas análises dos elementos das terras-raras.

Alguns elementos foram analisados com o detector Faraday e Daly, sendo realizada uma média de dez varreduras por filamento. O sistema de processamento de dados fornece a média das razões isotópicas por varredura, abundâncias e desvio padrão para a média individual e total. Estas razões são corrigidas para instabilidade de correntes iônicas e linha base.

Tabela V.2. Correntes de filamentos utilizadas nas análises isotópicas de terras-raras.

ELEMENTO	CORRENTE FILAMENTO LATERAL (A)	CORRENTE FILAMENTO CENTRAL (A)
La	-2,0 - 2,8	5,0
Ce	1,8 - 2,3	5,4
Nd	-2,6 - 3,0	5,0
Sm	2,4 - 3,2	5,0
Eu	1,6 - 3,0	5,0
Gd	2,6 - 3,4	5,2
Dy	-2,0	5,2
Er	-2,4	5,2
Yb	-2,0	5,2

Em resumo, todas as etapas apresentadas para os procedimentos químico-analíticos da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa, podem ser melhor visualizadas na figura V.14



### V.3. PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DE TER- RAS-RARAS EM ROCHAS PELA TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

As análises das amostras de rochas, AGV-1, GSP-1 e G-2, foram realizadas pela técnica de análise por ativação neutrônica instrumental e análise por ativação neutrônica com separação química pré-irradiação.

Os dois métodos envolvem preparação, irradiação e contagem gama das amostras. A única diferença entre os dois tipos de análise é a preparação das amostras.

#### V.3.1. Preparação das Amostras

Para as duas análises foram utilizadas cerca de 100 mg de amostra. Na análise por ativação instrumental (não destrutiva), as amostras pulverizadas são colocadas em frascos de polietileno, de alta pureza, para irradiação junto com padrões.

As análises de rochas foram realizadas em duplicata e para cada uma delas, as outras amostras a serem analisadas foram utilizadas como padrões comparativos. Por exemplo, para a análise de GSP-1, as amostras AGV-1 e G-2 foram empregadas como padrões.

Na análise por ativação neutrônica com separação química (destrutiva) a preparação das amostras envolve as etapas de dissolução e separação das terras-raras totais. Os procedimentos de dissolução das amostras e separação química são análogos aos adotados para a técnica de diluição isotópica por

espectrometria de massa, itens V.2.2 e V.3.2.1.

Após a separação química dos elementos de terras-raras totais, as amostras são transferidas para os frascos de polietileno próprios para irradiação, evaporadas lentamente com lâmpada infravermelha e irradiadas junto com padrões sintéticos.

Os padrões sintéticos de comparação foram preparados a partir das soluções de terras-raras espectrograficamente puras de concentração exatamente conhecida. As alíquotas das soluções de cada padrão foram pesadas e misturadas para obtenção do padrão, contendo todos os elementos das terras-raras de interesse em proporções semelhantes às das rochas a serem analisadas. A solução padrão é então evaporada, seguindo o mesmo procedimento adotado para as amostras.

#### V.3.2. Condições de Irradiação

As amostras de rochas dissolvidas e as rochas pulverizadas foram irradiadas no reator IEA-R1, por um período de 8 horas, sob um fluxo de nêutrons de aproximadamente  $10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

As amostras foram irradiadas em tubos de alumínio, colocando-se dentro de cada tubo duas amostras e um padrão, assegurando um fluxo praticamente constante.

Após a irradiação, foram realizadas duas séries de medidas, com uma semana e a seguir com duas semanas de decaimento. Na tabela V.3 são apresentadas as principais características nucleares das terras-raras de interesse, bem como as principais interferências.

Tabela V.3. Dados nucleares das terras-raras de interesse e principais interferências (Vasconcellos, 1986)

ELEMENTO	RADIOISÓTOPO	MEIA-VIDA	ENERGIA GAMA (keV)	PRINCIPAIS INTERFERÊNCIAS
La	$^{140}\text{La}$	1,68 d	328,6* 486,8 815,5* 1595,4*	- $^{147}\text{Hf}$ (482) $^{154}\text{Eu}$ (815,7) $^{154}\text{Eu}$ (1596)
Ce	$^{141}\text{Ce}$	32,5 d	145,4	$^{59}\text{Fe}$ (142)
Nd	$^{147}\text{Nd}$	11,1 h	91,4 531,0	$^{160}\text{Tb}$ (87) $^{169}\text{Yb}$ (93,6) Efeito Compton ( $^{24}\text{Na}$ e $^{46}\text{Sc}$ )
Sm	$^{153}\text{Sm}$	1,96 d	103,0	$^{153}\text{Gd}$ (103,2) $^{182}\text{Ta}$ (100,1)
Eu	$^{152}\text{Eu}$	12,2 a	121,8 344,2 1407,5*	$^{131}\text{Ba}$ (124) $^{181}\text{Hf}$ (345,7)
Gd	$^{153}\text{Gd}$	236 d	97,4* 103,2	$^{182}\text{Ta}$ (100,3) $^{233}\text{Pa}$ (98,4 e 103,6)
Dy	$^{165}\text{Dy}$	2,36 d	94,6 361,7 545,7	$^{159}\text{Gd}$ (363,5) $^{149}\text{Nd}$ (540,5)
Er	$^{171}\text{Er}$	7,5 h	111,6 124,0 308,1*	$^{175}\text{Yb}$ (113,5) $^{131}\text{Ba}$ (124,2) $^{169}\text{Yb}$ (307,5)
Yb	$^{169}\text{Yb}$	32,6 d	63,0* 177,0* 197,8 396,0	$^{182}\text{Ta}$ (179,5) $^{182}\text{Ta}$ (198,4) $^{233}\text{Pa}$ (398,2)

(\*) Melhor energia para medida

### V.3.3. Análise por Espectrometria Gama

As medidas foram realizadas num espectrômetro de raios gama, constituído de detector de Ge (ENERTEC), acoplado a um multianalisador ORTEC (modelo 7450) e microcomputador compatível com IBM-PC (Monydata).

Os cálculos das áreas dos picos foram realizados pelo programa TFR, em linguagem PASCAL (adaptação do Programa FALA, desenvolvido em linguagem BASIC para microcomputador HP 2100 A).

### V.4. PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DE TERRAS-RARAS EM ROCHAS PELA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE PLASMA

Os procedimentos químico-analíticos para a determinação de terras-raras por espectrometria de emissão com plasma, envolvem a dissolução das amostras, a separação química das terras-raras totais, preparação de padrões de calibração e análise instrumental.

#### V.4.1. Preparação de amostras e padrão

##### A. Amostras

As amostras AGV-1, GSP-1 e G-2 foram analisadas, utilizando-se cerca de 200 e 400 mg de material.

Os procedimentos de dissolução e separação de

terras-raras totais são análogos aos adotados para a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa, itens V.2.2. e V.2.3.1.

Cabe ressaltar aqui, que para a maioria dos pesquisadores que atuam nesta área, a dissolução da amostra é realizada normalmente com ataque químico do ácido fluorídrico ou fusão com borato de sódio, potássio ou lítio. Mesmo utilizando a técnica de ataque ácido, alguns pesquisadores (Walsh et al, 1981; Jarvis et al, 1988) empregam a fusão com NaOH ou  $\text{KHF}_2$  para minerais mais resistentes. Segundo Bernas (1968), a fusão pode causar ataque incompleto da amostra, bem como a solubilidade limitada para alguns íons metálicos pode levar a perdas durante a preparação. Além disso, geralmente os agentes fundentes são utilizados em grande quantidade (algumas vezes o dobro da quantidade de amostra), conduzindo em altos níveis de branco, e aumento da radiação de fundo.

A aplicação do método de dissolução das amostras, adotado neste trabalho, para análises por espectrometria de emissão com plasma, utilizando ataque químico com ácidos em bomba de teflon, apresenta a vantagem de eliminar o processo de fusão.

#### B. Padrão Sintético ( $P_1$ )

Além do padrão de elementos de terras-raras, contendo 10  $\mu\text{g/ml}$ , que é utilizado para calibração do espectrômetro no laboratório de emissão, foi empregado um padrão com teores de terras-raras individuais nos níveis encontrados nas rochas.

Baseados nos resultados obtidos nas análises deste padrão, foram corrigidas as interferências de linhas espectrais de terras-raras entre si, nas soluções de amostras.

Este padrão é obtido misturando-se quantidades conhecidas de soluções de terras-raras individuais, que são preparadas a partir de padrões espectrograficamente puros.

#### V.4.2. Análises por espectrometria de emissão com fonte plasma

As determinações de terras-raras em rochas foram realizadas utilizando-se as seguintes condições experimentais:

##### A. Equipamento

- . Plasma de Argônio Acoplado Indutivamente (ICAP), fabricado pela Jarrel Ash Atom. Comp. Series 800
- Computador PDP-8A
- . Tocha do Plasma
  - Fluxo de argônio: 20 litros/minuto (resfriamento) e 1 litro/minuto (fluxo auxiliar)
  - Nebulizador: fluxo cruzado (não ajustável)
  - Argônio de arraste: 0,5 litro/minuto
  - Altura de observação: 16 mm acima da bobina de indução
  - Gerador de rádio-freqüência: opera numa freqüência de 27,12 MHz com uma potência de 1200 W.

## B. Linhas Espectrais

As linhas espectrais utilizadas para as análises e limites de detecção são apresentados na tabela V.4.

Tabela V.4. Linhas espectrais utilizadas e limites de detecção obtidos nas análises por espectrometria de emissão com plasma

ELEMENTO	$\lambda$ (nm)	LIMITE DE DETECÇÃO (ppm)
La	397,47	0,006
Ce	413,76	-
Nd	401,22	0,01
Sm	442,40	0,01
Eu	381,90	0,002
Gd	302,76	0,02
Dy	353,17	0,003
Er	337,27	-
Yb	328,93	-

Obs: Os elementos cério, érbio e itérbio foram determinados no espectrômetro n+1 canais da Jarrel Ash. Atom Comp. Series 800

### C. Correções

Para cada medida foram realizadas duas queimas nas soluções padrão ( $P_I$ ) e amostra, e o cálculo da concentração final corrigida, para as terras-raras individuais, na amostra é dado por:

$$\text{Conc. final corrigida} = \frac{\text{conc. medida} \times \text{volume}}{\text{massa de amostra}} \times f$$

onde:

$$f = \frac{\text{conc. real no padrão } (P_I)}{\text{conc. medida no padrão } (P_I)}$$

## VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos nas análises de terras-raras em rochas-padrão, do U.S.G.S., por diluição isotópica-espectrometria de massa, envolvendo as várias etapas de estabelecimento da técnica. Serão apresentados também, os resultados obtidos para as terras-raras em rochas-padrão pelas técnicas de análise por ativação neutrônica instrumental (não-destrutiva) e com separação química (destrutiva) e análise por espectrometria de emissão com plasma, para obtenção de uma avaliação e comparação das técnicas que são normalmente empregadas neste tipo de determinação.

### VI.1. DETERMINAÇÃO DE TERRAS-RARAS EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PELA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA-ESPECTROMETRIA DE MASSA

Como foi exposto no item V.2 esta determinação envolve as calibrações das soluções dos traçadores isotópicos, determinação de prova em branco, análises isotópicas de terras-raras e cálculos das concentrações de terras-raras nas amostras.

A avaliação dos resultados experimentais, envolve os parâmetros: precisão interna ( $\sigma_{in}$ ), precisão externa ( $\sigma_{ex}$ ), precisão total ( $\sigma_t$ ), exatidão e outros (Moraes, 1978).

No apêndice 2, encontra-se uma definição dos principais parâmetros empregados.

Apresentamos a seguir os resultados obtidos para cada etapa.

#### VI.1.1. Calibração das soluções de traçadores isotópicos

Como tivemos a oportunidade de ver na calibração de traçadores no item V.2.1, ocorre como primeira etapa a preparação das soluções de calibração a partir de padrões espectrograficamente puros. As concentrações dos elementos das terras-raras determinadas gravimetricamente, dadas em g/g, foram: La( $8,26 \times 10^{-5}$ ), Ce( $1,04 \times 10^{-5}$ ), Nd( $8,84 \times 10^{-6}$ ), Sm( $1,19 \times 10^{-4}$ ), Eu( $1,05 \times 10^{-4}$ ), Gd( $1,44 \times 10^{-4}$ ), Dy( $1,37 \times 10^{-6}$ ), Er( $2,32 \times 10^{-6}$ ) e Yb( $1,49 \times 10^{-6}$ ).

Nas tabelas VI.1 a VI.9 encontram-se os dados e resultados obtidos pela técnica de diluição isotópica na determinação da concentração dos elementos das terras-raras nas soluções dos traçadores enriquecidos em  $^{138}\text{La}$ ,  $^{142}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{171}\text{Yb}$ .

Mesmo considerando-se a separação química em grupos, as razões isotópicas foram escolhidas de modo a evitar interferências isobáricas. Entretanto, alguns elementos permitem a determinação da concentração, utilizando-se duas razões isotópicas independentes, como é o caso de itérbio, érbio, disprósio, gadolínio e neodímio.

As concentrações dos traçadores empregados na técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa são calculadas a partir da equação (II.3). As concentrações assim calculadas e relatadas nas tabelas VI.1 a VI.9 foram empregadas para a determinação das terras-raras nas amostras.

Tabela VI.1. Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em  $^{138}\text{La}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA $^{139}\text{La}/^{138}\text{La}$ NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{^{139}}{^{138}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO - 138 (átomos/g) $\left[ C_t(^{138}\text{La}) \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{15}$
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$		
1	2,2510	0,5594	$77,70 \pm 0,15$	$1,170 \pm 0,001$
2	2,3947	0,5824	$82,98 \pm 0,14$	$1,150 \pm 0,001$
3	2,3735	0,5415	$80,20 \pm 0,11$	$1,220 \pm 0,003$

Obs: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de lantânio

. Concentração de  $^{139}\text{La}$  no padrão  $C_p(^{139}\text{La}) = [3,580 \pm 0,005] \times 10^{17}$  át/g

. Razão isotópica  $\frac{^{138}\text{La}}{^{139}\text{La}}$  no padrão  $\left[ R \frac{^{138}}{^{139}} \right]_p = [9,97 \pm 0,13] \times 10^{-4}$

. Razão isotópica  $\frac{^{139}\text{La}}{^{138}\text{La}}$  no traçador  $\left[ R \frac{^{139}}{^{138}} \right]_t = 13,37 \pm 0,03$

Concentração média de  $^{138}\text{La}$  no traçador e precisão total

$$\left[ \bar{C}_t(^{138}\text{La}) \pm o \right] = [1,18 \pm 0,03] \times 10^{15} \text{ átomos/g}$$

Tabela VI.2. Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em  $^{142}\text{Ce}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{140}{142} \right)_m \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{-2}$	CONCENTRAÇÃO DE CÉRIO-142 (átomos/g) $\left[ C_t(^{142}\text{Ce}) \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{16}$
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$		
1	1,0948	1,0795	$87,39 \pm 0,02$	$4,401 \pm 0,004$
2	1,0928	1,0702	$86,840 \pm 0,007$	$4,400 \pm 0,004$
3	1,0877	1,0772	$87,52 \pm 0,06$	$4,410 \pm 0,003$

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de Cério

. Concentração de  $^{140}\text{Ce}$  no padrão  $C_p(^{140}\text{Ce}) = [3,940 \pm 0,004 \times 10^{16}] \text{át/g}$

. Razão isotópica  $\frac{^{142}\text{Ce}}{^{140}\text{Ce}}$  no padrão  $\left[ R \frac{142}{140} \right]_p = [125,420 \pm 0,006] \times 10^{-3}$

. Razão isotópica  $\frac{^{140}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}}$  no traçador  $\left[ R \frac{140}{142} \right]_t = [87,000 \pm 0,006] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{142}\text{Ce}$  no traçador e precisão total

$$|\bar{C}_t(^{142}\text{Ce}) \pm \sigma| = [4,400 \pm 0,005] \times 10^6 \text{ átomos/g}$$

TABELA VI.3. Calibração da solução do traçador enriquecido em  $^{143}\text{Nd}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO - 143 (átomos/g)	
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$	$\frac{^{144}\text{Nd}}{^{143}\text{Nd}}$	$\frac{^{146}\text{Nd}}{^{143}\text{Nd}}$	$(1) [C_t(^{143}\text{Nd}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$	$(2) [C_t(^{143}\text{Nd}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$
			(1) $[(R_{\frac{144}{143}})_m \pm \sigma_{in}] \times 10^{-3}$	(2) $[(R_{\frac{146}{143}})_m \pm \sigma_{in}] \times 10^{-3}$		
1	1,0831	0,5492	185,711 $\pm$ 0,009	108,403 $\pm$ 0,008	2,89 $\pm$ 0,01	2,87 $\pm$ 0,01
2	1,0884	0,541	183,01 $\pm$ 0,12	105,701 $\pm$ 0,01	2,91 $\pm$ 0,02	2,91 $\pm$ 0,03
3	1,0926	0,5699	189,902 $\pm$ 0,028	111,110 $\pm$ 0,02	2,88 $\pm$ 0,02	2,87 $\pm$ 0,01

Obs: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de Neodímio

- Concentração de  $^{144}\text{Nd}$  e  $^{146}\text{Nd}$  no padrão (1)  $C_p(^{144}\text{Nd}) = [8,80 \pm 0,02] \times 10^{15}$  at/g (2)  $C_p(^{146}\text{Nd}) = [6,30 \pm 0,02] \times 10^{15}$

- Razão Isotópica  $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$ ,  $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{146}\text{Nd}}$  no padrão (1)  $[R_{\frac{143}{144}}]_p = [51,12 \pm 0,07] \times 10^{-2}$  (2)  $[R_{\frac{143}{146}}]_p = [70,65 \pm 0,13] \times 10^{-2}$

- Razão Isotópica  $\frac{^{144}\text{Nd}}{^{143}\text{Nd}}$ ,  $\frac{^{146}\text{Nd}}{^{143}\text{Nd}}$  no traçador (1)  $[R_{\frac{144}{143}}]_t = [46,0112 \pm 0,0005] \times 10^{-3}$  (2)  $[R_{\frac{146}{143}}]_t = [55,01 \pm 0,02] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{143}\text{Nd}$  no traçador e precisão total

(1)  $[\bar{C}_t(^{143}\text{Nd}) \pm \sigma] = [2,89 \pm 0,02] \times 10^{16}$  átomos/g (2)  $[\bar{C}_t(^{143}\text{Nd}) \pm \sigma] = [2,88 \pm 0,02] \times 10^{16}$  átomos/g

Tabela VI.4. Calibração do traçador isotópico enriquecido em  $^{149}\text{Sm}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{147}{149} \right)_m \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{-2}$	CONCENTRAÇÃO DE SAMÁRIO - 149 (átomos/g) $\left[ C_t(^{149}\text{Sm}) \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{16}$
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$		
1	1,3456	1,1102	59,440 $\pm$ 0,003	4,59 $\pm$ 0,02
2	1,4676	1,1390	57,610 $\pm$ 0,003	4,62 $\pm$ 0,01
3	1,3804	1,1121	58,680 $\pm$ 0,006	4,61 $\pm$ 0,02

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de samário

. Concentração de  $^{147}\text{Sm}$  no padrão  $C_p(^{147}\text{Sm}) = [7,20 \pm 0,02] \times 10^{16}$  át/g

. Razão isotópica  $\frac{^{149}\text{Sm}}{^{148}\text{Sm}}$  no padrão  $\left[ R \frac{149}{147} \right]_p = [91,512 \pm 0,005] \times 10^{-2}$

. Razão isotópica  $\frac{^{147}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}$  no traçador  $\left[ R \frac{149}{147} \right]_t = [3,772 \pm 0,004] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{149}\text{Sm}$  no traçador de precisão total

$$\left[ \bar{C}_t(^{149}\text{Sm}) \pm \sigma \right] = [4,60 \pm 0,02] \times 10^{16} \text{ átomos/g}$$

Tabela VI.5. Calibração da solução do traçador isotópico enriquecido em  $^{153}\text{Eu}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{151}{153} \right)_m \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{-2}$	CONCENTRAÇÃO DE EURÓPIO - 153 (átomos/g) $\left[ C_t(^{153}\text{Eu}) \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{16}$
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$		
1	1,3456	1,1102	$81,101 \pm 0,001$	$2,490 \pm 0,005$
2	1,4676	1,1390	$80,320 \pm 0,008$	$2,540 \pm 0,003$
3	1,3804	1,1121	$80,630 \pm 0,002$	$2,550 \pm 0,002$

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de európio

. Concentração de  $^{151}\text{Eu}$  no padrão  $C_p(^{151}\text{Eu}) = \left[ 2,000 \pm 0,002 \right] \times 10^{17}$  át/g

. Razão isotópica  $\frac{^{153}\text{Eu}}{^{151}\text{Eu}}$  no padrão  $\left[ R \frac{153}{151} \right]_p = \left[ 109,286 \pm 0,005 \right] \times 10^{-2}$

. Razão isotópica  $\frac{^{151}\text{Eu}}{^{153}\text{Eu}}$  no traçador  $\left[ R \frac{151}{153} \right]_t = \left[ 56,80 \pm 0,03 \right] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{153}\text{Eu}$  no traçador e precisão total

$$\left[ \bar{C}_t(^{153}\text{Eu}) \pm \sigma \right] = \left[ 2,52 \pm 0,03 \right] \times 10^{16} \text{ átomos/g}$$

Tabela VI.6. Calibração da solução do traçador enriquecido em  $^{155}\text{Gd}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE GADOLÍNIO - 155	
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$	$\frac{^{157}\text{Gd}}{^{155}\text{Gd}}$	$\frac{^{156}\text{Gd}}{^{155}\text{Gd}}$	(átomos/g)	
			(1) $\left[ \left( R_{\frac{^{157}}{^{155}}} \right)_m \pm \sigma_{1n} \right] \times 10^{-2}$	(2) $\left[ \left( R_{\frac{^{156}}{^{155}}} \right)_m \pm \sigma_{1n} \right] \times 10^{-2}$	(1) $\left[ C_t(^{155}\text{Gd}) \pm \sigma_{1n} \right] \times 10^{16}$	(2) $\left[ C_t(^{155}\text{Gd}) \pm \sigma_{1n} \right]$
1	1,3456	1,1102	$73,13 \pm 0,06$	$96,57 \pm 0,08$	$3,050 \pm 0,005$	$3,080 \pm 0,0$
2	1,4676	1,1390	$71,50 \pm 0,04$	$95,11 \pm 0,04$	$3,090 \pm 0,005$	$3,050 \pm 0,0$
3	1,3804	1,1121	$72,48 \pm 0,09$	$95,99 \pm 0,1$	$3,070 \pm 0,006$	$3,070 \pm 0,0$

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de Gadolínio

- Concentração de  $^{157}\text{Gd}$  e  $^{156}\text{Gd}$  no padrão (1)  $C_p(^{157}\text{Gd}) = [8,70 \pm 0,01] \times 10^{16}$  (2)  $C_p(^{156}\text{Gd}) = [1,13 \pm 0,02] \times 10^{17}$
- Razão Isotópica  $\frac{^{155}\text{Gd}}{^{157}\text{Gd}}$ ,  $\frac{^{155}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}}$  no padrão (1)  $\left[ R_{\frac{^{155}}{^{157}}} \right]_p = [94,970 \pm 0,007] \times 10^{-2}$  (2)  $\left[ R_{\frac{^{155}}{^{156}}} \right]_p = [72,460 \pm 0,004] \times 10^{-2}$
- Razão Isotópica  $\frac{^{157}\text{Gd}}{^{155}\text{Gd}}$ ,  $\frac{^{156}\text{Gd}}{^{155}\text{Gd}}$  no traçador (1)  $\left[ R_{\frac{^{157}}{^{155}}} \right]_t = [13,440 \pm 0,007] \times 10^{-3}$  (2)  $\left[ R_{\frac{^{156}}{^{155}}} \right]_t = [56,301 \pm 0,008] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{155}\text{Gd}$  no traçador e precisão total

$$(1) \left[ \bar{C}_t(^{155}\text{Gd}) \pm \sigma \right] = [3,07 \pm 0,02] \times 10^6 \text{ átomos/g} \quad (2) \left[ \bar{C}_t(^{155}\text{Gd}) \pm \sigma \right] = [3,06 \pm 0,01] \times 10^6 \text{ átomos/g}$$

Tabela VI.7. Calibração da solução do traçador enriquecido em  $^{161}\text{Dy}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE DISPRÓSIO - 161 (átomos/g)	
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$	$\frac{^{163}\text{Dy}}{^{161}\text{Dy}}$	$\frac{^{162}\text{Dy}}{^{161}\text{Dy}}$	$(1) [C_t(^{161}\text{Dy}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$	$(2) [C_t(^{161}\text{Dy}) \pm \sigma_{in}]$
			$(1) \left[ \left( R \frac{^{163}}{^{161}} \right)_{m \pm \sigma_{in}} \right] \times 10^{-3}$	$(2) \left[ \left( R \frac{^{162}}{^{161}} \right)_{m \pm \sigma_{in}} \right] \times 10^{-3}$		
1	1,3808	1,1622	$38,560 \pm 0,009$	$95,46 \pm 0,05$	$4,540 \pm 0,005$	$4,510 \pm 0,005$
2	1,3603	1,1033	$37,74 \pm 0,05$	$94,84 \pm 0,01$	$4,540 \pm 0,005$	$4,480 \pm 0,004$
3	1,3502	1,1098	$38,01 \pm 0,05$	$95,02 \pm 0,01$	$4,46 \pm 0,03$	$4,411 \pm 0,002$

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de disprósio

- Concentração de  $^{163}\text{Dy}$  e  $^{162}\text{Dy}$  no padrão (1)  $C_p(^{163}\text{Dy}) = [1,270 \pm 0,002] \times 10^{15}$  at/g (2)  $C_p(^{162}\text{Dy}) = [1,290 \pm 0,002] \times 10^{15}$
- Razão Isotópica  $\frac{^{161}\text{Dy}}{^{163}\text{Dy}}$ ,  $\frac{^{162}\text{Dy}}{^{163}\text{Dy}}$  no padrão (1)  $\left[ R \frac{^{161}}{^{163}} \right]_p = [76,23 \pm 0,01] \times 10^{-2}$  (2)  $\left[ R \frac{^{161}}{^{162}} \right]_p = [74,240 \pm 0,009] \times 10^{-2}$
- Razão Isotópica  $\frac{^{163}\text{Dy}}{^{161}\text{Dy}}$ ,  $\frac{^{162}\text{Dy}}{^{161}\text{Dy}}$  no traçador (1)  $\left[ R \frac{^{163}}{^{161}} \right]_t = [15,701 \pm 0,007] \times 10^{-3}$  (2)  $\left[ R \frac{^{162}}{^{161}} \right]_t = [73,110 \pm 0,007] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{161}\text{Dy}$  no traçador e precisão total

$$(1) [\bar{C}_t(^{161}\text{Dy}) \pm \sigma] = [4,51 \pm 0,03] \times 10^{16} \text{ átomos/g} \quad (2) [\bar{C}_t(^{161}\text{Dy}) \pm \sigma] = [4,46 \pm 0,05] \times 10^{16} \text{ átomos/g}$$

Tabela VI.8. Calibração da solução do traçador enriquecido em  $^{167}\text{Er}$

MISTURA	MASSA(g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE ÉRBITO-167 (átomos/g)	
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$	$\frac{^{168}\text{Er}}{^{167}\text{Er}}$	$\frac{^{166}\text{Er}}{^{167}\text{Er}}$	$[C_t(^{167}\text{Er}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$	$[C_t(^{167}\text{Er}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$
			(1) $[(R\frac{^{168}}{^{167}})_{m \pm \sigma_{in}}] \times 10^{-3}$	(2) $[(R\frac{^{166}}{^{167}})_{m \pm \sigma_{in}}] \times 10^{-3}$	(1) $[C_t(^{167}\text{Er}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$	(2) $[C_t(^{167}\text{Er}) \pm \sigma_{in}] \times 10^{16}$
1	1,3808	1,1622	123,280 $\pm$ 0,002	175,530 $\pm$ 0,009	2,520 $\pm$ 0,002	2,520 $\pm$ 0,001
2	1,3603	1,1033	120,90 $\pm$ 0,02	114,69 $\pm$ 0,02	2,520 $\pm$ 0,003	2,520 $\pm$ 0,002
3	1,3502	1,1098	124,01 $\pm$ 0,01	119,02 $\pm$ 0,01	2,420 $\pm$ 0,002	2,420 $\pm$ 0,002

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de érbio

- Concentração de  $^{168}\text{Er}$  e  $^{166}\text{Er}$  no padrão (1)  $C_p(^{168}\text{Er}) = [2,26 \pm 0,02] \times 10^{15}$  at/g (2)  $C_p(^{166}\text{Er}) = [2,79 \pm 0,02] \times 10^{15}$  at/g

- Razão Isotópica  $\frac{^{167}\text{Er}}{^{168}\text{Er}}$ ,  $\frac{^{166}\text{Er}}{^{168}\text{Er}}$  no padrão (1)  $[R\frac{^{167}}{^{168}}]_p = [84,63 \pm 0,01] \times 10^{-2}$  (2)  $[R\frac{^{167}}{^{166}}]_p = [68,30 \pm 0,01] \times 10^{-2}$

- Razão Isotópica  $\frac{^{168}\text{Er}}{^{167}\text{Er}}$ ,  $\frac{^{166}\text{Er}}{^{167}\text{Er}}$  no traçador (1)  $[R\frac{^{168}}{^{167}}]_t = [55,701 \pm 0,005] \times 10^{-3}$  (2)  $[R\frac{^{166}}{^{167}}]_t = [31,901 \pm 0,004] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{167}\text{Er}$  no traçador e precisão total

(1)  $[\bar{C}_t(^{167}\text{Er}) \pm \sigma] = [2,48 \pm 0,05] \times 10^{16}$  átomos/g (2)  $[\bar{C}_t(^{167}\text{Er}) \pm \sigma] = [2,48 \pm 0,05] \times 10^{16}$  átomos/g

Tabela VI.9. Calibração da solução do traçador enriquecido em  $^{171}\text{Yb}$

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA DA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE ITÉRBIO-171 (átomos/g)	
	TRAÇADOR $m_t$	PADRÃO $m_p$	$\frac{^{172}\text{Yb}}{^{171}\text{Yb}}$	$\frac{^{174}\text{Yb}}{^{171}\text{Yb}}$	(1) $[c_t(^{172}\text{Yb})_{\pm\sigma_{in}}] \times 10^{16}$	(2) $[c_t(^{171}\text{Yb})_{\pm\sigma_{in}}] \times 10^{16}$
1	1,3808	1,1622	$58,26 \pm 0,02$	$55,81 \pm 0,02$	$2,940 \pm 0,005$	$2,970 \pm 0,005$
2	1,3603	1,1033	$56,89 \pm 0,02$	$54,21 \pm 0,03$	$2,960 \pm 0,005$	$2,970 \pm 0,005$
3	1,3502	1,1098	$57,01 \pm 0,01$	$54,90 \pm 0,01$	$2,990 \pm 0,004$	$2,960 \pm 0,002$

Obs.: Dados adicionais empregados na calibração do traçador de itérbio

- Concentração de  $^{172}\text{Yb}$  e  $^{174}\text{Yb}$  no padrão (1)  $c_p(^{172}\text{Yb}) = [1,130 \pm 0,002] \times 10^{15}$  at/g (2)  $c_p(^{174}\text{Yb}) = [1,650 \pm 0,003] \times 10^{15}$  at/g

- Razão Isotópica  $\frac{^{171}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}}$ ,  $\frac{^{171}\text{Yb}}{^{174}\text{Yb}}$  no padrão (1)  $[R_{172}^{171}]_p = [65,32 \pm 0,01] \times 10^{-2}$  (2)  $[R_{174}^{171}]_p = [44,701 \pm 0,007] \times 10^{-2}$

- Razão Isotópica  $\frac{^{172}\text{Yb}}{^{171}\text{Yb}}$ ,  $\frac{^{174}\text{Yb}}{^{171}\text{Yb}}$  no traçador (1)  $[R_{172}^{172}]_t = [27,110 \pm 0,008] \times 10^{-3}$  (2)  $[R_{171}^{174}]_t = [10,177 \pm 0,009] \times 10^{-3}$

Concentração média de  $^{171}\text{Yb}$  no traçador de precisão total

(1)  $[c_t(^{171}\text{Yb}) \pm \sigma] = [2,96 \pm 0,02] \times 10^{16}$  átomos/g (2)  $[c_t(^{171}\text{Yb}) \pm \sigma] = [2,960 \pm 0,008] \times 10^{16}$  átomos/g

## VI.1.2. Determinação de concentração de terras-raras em rochas-padrão

Como foi mencionado no capítulo II, as medidas das abundâncias por espectrometria de massa são afetadas pelo efeito de fracionamento isotópico. Assim para obtenção de medidas exatas, as razões isotópicas devem ser corrigidas, normalmente, com o emprego de padrões, cuja composição seja exatamente conhecida. Estudos realizados por Webster demonstraram que este efeito de fracionamento em análises pela técnica de diluição isotópica torna-se desprezível quando a concentração da solução do traçador é obtida pela mesma técnica. Dessa forma, as razões isotópicas obtidas neste trabalho, não foram corrigidas para o efeito de fracionamento.

Entretanto, os valores obtidos para as concentrações dos elementos de interesse ao nível de traços devem ser corrigidos para possíveis contaminações naturais, provenientes de outras fontes, por exemplo, reagentes, resinas etc.

### VI.1.2.1. Análise da rocha PCC-1 do U.S.G.S. - Prova em Branco

Realizou-se a prova em branco utilizando-se a rocha padrão do U.S.G.S., PCC-1, que apresenta níveis de concentração para os elementos do grupo das terras-raras abaixo do limite de detecção. Analisaram-se duas misturas da amostra e traçador, após serem submetidas ao procedimento químico estabelecido.

Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas VI.10 a VI.18. O cálculo para a determinação da concentração de cada elemento é alcançado com a aplicação da equação II.2.

Tabela VI.10. Determinação de lantânio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA(g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA	CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO NA AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE LANTANIO NA AMOSTRA
	TRAÇADOR	AMOSTRA			
	$m_t$	$m_a$	$\left[ \left( R \frac{138}{139} \right)_m \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{-3}$	$\left[ C_a (La) \pm \sigma_{in} \right] \text{ (ppm)}$	$\left[ \bar{C}_a (La) \pm \sigma \right] \text{ (ppm)}$
PCC-1 1	5,2429	0,2028	$78,82 \pm 0,10$	$0,5 \pm 0,01$	
					$0,5 \pm 0,04$
PCC-1 2	5,2957	0,2122	$72,77 \pm 0,70$	$0,5 \pm 0,09$	

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de lantânio consultar tabela VI.1.

Tabela VI.11. Determinação de Cério na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA(g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{142}{140} \right) m \pm \sigma_{in} \right]$	$\frac{^{142}\text{Ce}}{^{140}\text{Ce}}$	CONCENTRAÇÃO DE CÉRIO NA AMOSTRA $\left[ C_a(\text{Ce}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CÉRIO NA AMOSTRA $\left[ \bar{C}_a(\text{Ce}) \pm \sigma \right]$ (ppm)
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$				
PCC-1 1	5,2924	0,2028	$10,823 \pm 0,003$		$0,330 \pm 0,002$	$0,23 \pm 0,09$
PCC-1 2	5,2541	0,2122	$11,201 \pm 0,004$		$0,132 \pm 0,001$	

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de Cério consultar tabela VI.2.

Tabela VI.12. Determinação de Neodímio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA(g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$ $(1) (R \frac{^{143}}{^{144}})_m \pm \sigma_{in}$	$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{146}\text{Nd}}$ $(2) (R \frac{^{143}}{^{146}})_m \pm \sigma_{in}$	$(1) C_a(\text{Nd}) = \sigma_{in}$ (ppm)	$(2) C_a(\text{Nd}) \pm \sigma_{in}$ (ppm)
PCC-1 1	1,4934	0,2028	$20,620 \pm 0,002$	$136,66 \pm 0,05$	$0,108 \pm 0,001$	$0,110 \pm 0,001$
PCC-1 2	1,3091	0,2122	$21,191 \pm 0,016$	$157,28 \pm 0,40$	$0,0432 \pm 0,0005$	$0,0432 \pm 0,0003$

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de Neodímio consultar tabela VI.3.

Concentração média de neodímio na amostra e precisão total

$$(1) \left[ \bar{C}_a(\text{Nd}) \pm \sigma \right] = [0,0756 \pm 0,032] \text{ ppm} \quad (2) \left[ \bar{C}_a(\text{Nd}) \pm \sigma \right] = [0,0766 \pm 0,033] \text{ ppm}$$

Tabela VI.13. Determinação de Samário na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA $(R \frac{149}{147})_m \pm \sigma_{in}$	CONCENTRAÇÃO DE SAMÁRIO NA AMOSTRA $C_a(Sm) \pm \sigma_{in}$	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE SAMÁRIO NA AMOSTRA $\bar{C}_a(Sm) \pm \sigma$
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$			
PCC-1 1	0,5501	0,2028	230,96 $\pm$ 0,97	0,0226 $\pm$ 0,0002	0,0180 $\pm$ 0,004
PCC-1 2	0,5519	0,2122	242,99 $\pm$ 0,50	0,0134 $\pm$ 0,0004	

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de Samário consultar tabela VI.4.

Tabela VI.14. Determinação de Európio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{153}{151} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	CONCENTRAÇÃO DE EURÓPIO NA AMOSTRA $\left[ C_a(Eu) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE EURÓPIO NA AMOSTRA $\left[ \bar{C}_a(Eu) \pm \sigma \right]$ (ppm)
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$			
PCC-1 1	0,5501	0,2028	$17,291 \pm 0,004$	$0,0080 \pm 0,0001$	$0,0072 \pm 0,0008$
PCC-1 2	0,5519	0,2122	$17,337 \pm 0,005$	$0,0064 \pm 0,0001$	

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de Európio consultar a tabela VI.5.

Tabela VI.15. Determinação de Gadolínio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DG NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{155}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}}$ $(1) \left[ \left( R \frac{^{155}}{^{156}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$\frac{^{155}\text{Gd}}{^{157}\text{Gd}}$ $(2) \left[ \left( R \frac{^{155}}{^{157}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$(1) \left[ C_a(\text{Gd}) \pm c_{in} \right]$ (ppm)	$(2) \left[ C_a(\text{Gd}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)
PCC-1 2	0,5519	0,2122	$17,52 \pm 0,05$	$59,43 \pm 0,73$	$0,016 \pm 0,002$	$0,0092 \pm 0,0003$

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de gadolínio consultar tabela VI.6.

Tabela VI.16. Determinação de Disprósio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE DISPRÓSIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{161}\text{Dy}}{^{163}\text{Dy}}$  (1) $\left[ \left( R \frac{^{161}}{^{163}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$\frac{^{161}\text{Dy}}{^{162}\text{Dy}}$  (2) $\left[ \left( R \frac{^{161}}{^{162}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	(1) $\left[ C_a(\text{Dy}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)	(2) $\left[ C_a(\text{Dy}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)
PCC-1 1	0,5930	0,2028	$61,55 \pm 0,12$	$13,55 \pm 0,17$	$0,0150 \pm 0,0005$	$0,020 \pm 0,001$
PCC-1 2	0,5709	0,2122	$61,896 \pm 0,051$	$12,608 \pm 0,003$	$0,012 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de Disprósio consultar a tabela VI.7.

Tabela VI.17. Determinação de Érbio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE ÉRBIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{167}\text{Er}}{^{168}\text{Er}}$ $(1) \left[ R \frac{^{167}}{^{168}} \right]_m \pm \sigma_{in}$	$\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}$ $(2) \left[ R \frac{^{167}}{^{166}} \right]_m \pm \sigma_{in}$	$(1) \left[ C_a(\text{Er}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)	$(2) \left[ C_a(\text{Er}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)
PCC-1 1	0,5930	0,2028	$17,38 \pm 0,04$	$29,37 \pm 0,12$	$0,03 \pm 0,01$	$0,024 \pm 0,001$
PCC-1 2	0,5709	0,2122	$17,31 \pm 0,02$	$29,61 \pm 0,03$	$0,030 \pm 0,005$	$0,021 \pm 0,002$

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de Érbio consultar tabela VI.8

Tabela VI.18. Determinação de Itérbio na rocha padrão PCC-1

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE ITÉRBIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{171}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}}$ $(1) \left[ \left( R \frac{^{171}}{^{172}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$\frac{^{171}\text{Yb}}{^{174}\text{Yb}}$ $(2) \left[ \left( R \frac{^{171}}{^{174}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$(1) \left[ C_a(\text{Yb}) \pm c_{in} \right]$ (ppm)	$(2) \left[ C_a(\text{Yb}) \pm \sigma_{in} \right]$ (ppm)
PCC-1 1	0,5930	0,2028	$35,24 \pm 0,15$	$92,60 \pm 0,18$	$0,030 \pm 0,001$	$0,0096 \pm 0,0001$
PCC-1 2	0,5709	0,2122	$32,41 \pm 0,25$	$93,9 \pm 0,2$	$0,080 \pm 0,001$	$0,0070 \pm 0,0002$

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de itérbio consultar tabela VI.9.

## VI.1.2.2. Análise das rochas-padrão do U.S.G.S., AGV-1, GSP-1 e G-2

Os resultados obtidos para rochas-padrão são apresentados a seguir. Da mesma forma que para o traçador, são apresentados duas razões isotópicas distintas, para alguns elementos, livres de interferência isobárica.

Um exemplo do roteiro para execução do programa empregado para calcular a concentração de um elemento pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa, é dado no apêndice 3.

Nas tabelas VI.19 a VI.27 são apresentados os dados e resultados obtidos para concentração de cada elemento determinado nas amostras AGV-1, GSP-1 e G-2.

Embora os elementos, cério, neodímio e lantânio tenham sido separados individualmente, é necessário para alguns casos, a correção por interferência isobárica. Para amostras que apresentam uma concentração alta de neodímio, por exemplo, observa-se alguma interferência nas análises de cério, devido a  $^{142}\text{Nd}$ , isôbaro do cério. Para o lantânio, o principal problema é o bário, sempre presente em reagentes, de difícil eliminação e que apresenta seu mais abundante isótopo na massa 138, isôbaro do lantânio. Além disso, o lantânio pode receber pequena contribuição do  $^{138}\text{Ce}$ , presente em baixa abundância naturalmente.

Assim, em alguns casos as razões isotópicas obtidas de lantânio e cério foram corrigidas para interferências isobáricas de bário-cério e neodímio, respectivamente.

As correções aplicadas para as razões isotópicas

Tabela VI.19. Determinação de Lantânio em amostras geológicas de USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA	$\frac{^{138}\text{La}}{^{139}\text{La}}$	CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO NA AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE LANTÂNIO NA AMOSTRA
	TRAÇADOR	AMOSTRA				
	$m_t$	$m_a$	$\left[ \left( R \frac{^{138}}{^{139}} \right)_m^* \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{-2}$			
AGV-1 1	5,3072	0,2123	$5,2 \pm 0,1$		$38,0 \pm 0,3$	
AGV-1 2	5,2936	0,2067	$5,4 \pm 0,1$		$38,0 \pm 0,3$	$39,4 \pm 2,5$
AGV-1 3	5,3846	0,2032	$5,19 \pm 0,01$		$42,4 \pm 0,4$	
GSP-1 1	5,4178	0,2075	$2,6 \pm 0,1$		$180 \pm 1$	
GSP-1 2	5,3629	0,2156	$2,71 \pm 0,05$		$162 \pm 2$	$174 \pm 10$
GSP-1 3	5,3172	0,2121	$2,6 \pm 0,1$		$180 \pm 1$	
G-2 1	5,3932	0,2175	$3,9 \pm 0,1$		$82,0 \pm 0,5$	
G-2 2	5,3468	0,2043	-		-	$81 \pm 1$
G-2 3	5,2634	0,2038	$4,05 \pm 0,01$		$80,0 \pm 0,9$	

\* Razão isotópica corrigida para interferência de bário e cério.

\*\*  $C_a$  = concentração de lantânio corrigida para prova em branco.

Obs. Dados adicionais empregados na determinação de lantânio consultar tabela VI.1.

Tabela VI.20. Determinação de Cério em amostras geológicas do USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{^{142}}{^{140}} \right)_m \pm \sigma_{in} \right] \times 10^{-2}$	CONCENTRAÇÃO DE CÉRIO NA AMOSTRA $C_a(\text{Ce}) \pm \sigma_{in}$ (ppm)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CÉRIO NA AMOSTRA $\bar{C}_a^*(\text{Ce}) \pm \sigma$ (ppm)
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$			
AGV-1 1	5,4430	0,2123	299,6 ± 0,1	76,3 ± 0,4	
AGV-1 2	5,4203	0,2067	303,8 ± 0,4	76,5 ± 0,4	76,2 ± 0,4
AGV-1 3	5,3677	0,2032	306,8 ± 0,1	76,0 ± 0,7	
GSP-1 1	5,3953	0,2075	71,97 ± 0,01	473 ± 6	
GSP-1 2	5,3818	0,2156	70,39 ± 0,05	468 ± 4	466,2 ± 6,7
GSP-1 3	5,4523	0,2121	73,26 ± 0,01	457,7 ± 6,0	
G-2 1	5,4541	0,2175	153,050 ± 0,004	179 ± 2	
G-2 2	5,3028	0,2043	156,85 ± 0,02	182,0 ± 0,8	181 ± 2,0
G-2 3	5,3777	0,2038	157,1 ± 0,1	182 ± 2	

\* $\bar{C}_a$  = concentração de cério corrigida para prova em branco

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de cério consultar tabela VI.2.

Tabela VI.21. Determinação de Neodímio em amostras geológicas do USGS

MISTURA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO NA AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE NEODÍMIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_p$	$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$ (1) $\left[\left(R\frac{^{143}}{^{144}}\right)_m \pm \sigma_{in}\right] \times 10^{-2}$	$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{146}\text{Nd}}$ (2) $\left[\left(R\frac{^{143}}{^{146}}\right)_m \pm \sigma_{in}\right] \times 10^{-2}$	(1) $[C_a(\text{Nd}) \pm \sigma_{in}]$ (ppm)	(2) $[C_a(\text{Nd}) \pm \sigma_{in}]$ (ppm)	(1) $[\bar{C}_a^*(\text{Nd}) \pm \sigma]$ (ppm)	(2) $[\bar{C}_a^*(\text{Nd}) \pm \sigma]$ (ppm)
AGV-1 1	1,4188	0,2123	524,6 ± 0,2	893,8 ± 0,3	31,0 ± 0,2	31,3 ± 0,2		
AGV-1 2	1,3986	0,2067	544,0 ± 0,6	933,5 ± 0,1	29,8 ± 0,2	30,2 ± 0,2		
AGV-1 3	1,2996	0,2032	503,60 ± 0,06(F) 505,7 ± 0,02(D)	849,1 ± 0,2(F) 859,0 ± 0,6(D)	31,4 ± 0,8	31,8 ± 0,9	30,8 ± 0,6	31,1 ± 0,4
GSP-1 1	5,4521	0,2075	365,91 ± 0,06	578,4 ± 0,1	201 ± 1	203 ± 1		
GSP-1 2	5,4263	0,2156	355,80 ± 0,04	561,50 ± 0,02	200 ± 5	202 ± 6	196,6 ± 5,4	198,6 ± 5,3
GSP-1 3	5,3222	0,2121	369,42 ± 0,07	568,6 ± 0,1	189 ± 0,4	191 ± 1		
G-2 1	2,4287	0,2175	519,55 ± 0,08	881,6 ± 0,2	52,5 ± 0,4	53,1 ± 0,4		
G-2 2	2,4512	0,2043	515,22 ± 0,08	873,2 ± 0,1	55,3 ± 0,4	55,9 ± 0,4	53,6 ± 1,5	54,3 ± 1,5
G-2 3	2,3683	0,2038	527,4 ± 0,2	898,3 ± 0,4	53,0 ± 0,8	54,0 ± 0,6		

\* $\bar{C}_a$ : concentração de neodímio corrigida para prova em branco F: detector Faraday D: detector Daly

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de neodímio consultar tabela VI.3.

Tabela VI.22. Determinação de Samário em amostras geológicas do USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{149}{147} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$\frac{149\text{Sm}}{147\text{Sm}}$	CONCENTRAÇÃO DE SAMÁRIO NA AMOSTRA $C_a(\text{Sm}) \pm \sigma_{in}$ (ppm)	CONCENTRAÇÃO DE SAMÁRIO NA AMOSTRA $\bar{C}_a^* (\text{Sm}) \pm \sigma$ (ppm)
	TRACADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$				
AGV-1 2	0,5577	0,2067	39,131 $\pm$ 0,009		4,47 $\pm$ 0,03	5,32 $\pm$ 0,73
AGV-1 3	0,5783	0,2032	33,274 $\pm$ 0,012 (F)		5,71 $\pm$ 0,04	
			32,962 $\pm$ 0,008 (D)		5,78 $\pm$ 0,04	
GSP-1 1	0,5490	0,2075	8,684 $\pm$ 0,006		24,50 $\pm$ 0,01	
GSP-1 2	0,5483	0,2156	8,143 $\pm$ 0,002		25,30 $\pm$ 0,03	25,16 $\pm$ 0,61
GSP-1 3	0,5540	0,2121	8,226 $\pm$ 0,003		25,70 $\pm$ 0,01	
G-2 1	0,5535	0,2175	25,43 $\pm$ 0,01		6,97 $\pm$ 0,04	
G-2 2	0,5544	0,2043	25,35 $\pm$ 0,01		7,32 $\pm$ 0,04	7,14 $\pm$ 0,17
G-2 3	0,5428	0,2038	25,996 $\pm$ 0,008		7,12 $\pm$ 0,01	

$\bar{C}_a^*$  = concentração de Samário corrigida para prova em branco

F : detetor faraday; D: detetor daly.

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de samário consultar tabela VI.4.

Tabela VI.23. Determinação de Európio em amostras geológicas de USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA $\left[ \left( R \frac{153}{151} \right)_m \pm \sigma_{in} \right]$	$\frac{153}{151} \text{Eu}$	CONCENTRAÇÃO DE EURÓPIO NA AMOSTRA $C_a(\text{Eu}) \pm \sigma_{in}$ (ppm)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE EURÓPIO NA AMOSTRA $\bar{C}_a^*(\text{Eu}) \pm \sigma$ (ppm)
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$				
AGV-1 1	0,7331	0,2123	11,102 $\pm$ 0,010		1,68 $\pm$ 0,01	
AGV-1 2	0,5577	0,2067	11,276 $\pm$ 0,007		1,26 $\pm$ 0,01	1,52 $\pm$ 0,15
AGV-1 3	0,5783	0,2033	10,673 $\pm$ 0,002 (F)		1,54 $\pm$ 0,01	
			10,534 $\pm$ 0,006 (D)		1,60 $\pm$ 0,01	
GSP-1 1	0,5490	0,2075	8,965 $\pm$ 0,001		2,16 $\pm$ 0,02	
GSP-1 2	0,5483	0,2156	8,739 $\pm$ 0,002		2,19 $\pm$ 0,01	2,15 $\pm$ 0,05
GSP-1 3	0,5540	0,2121	8,964 $\pm$ 0,005		2,10 $\pm$ 0,02	
G-2 1	0,5535	0,2175	10,368 $\pm$ 0,003		1,52 $\pm$ 0,01	
G-2 2	0,5544	0,2043	10,875 $\pm$ 0,006		1,37 $\pm$ 0,01	1,41 $\pm$ 0,12
G-2 3	0,5428	0,2038	10,928 $\pm$ 0,009		1,36 $\pm$ 0,01	

\* $\bar{C}_a^*$  = concentração de európio corrigida para prova em branco

F : detetor faraday; D: detetor daly

Obs. : Dados adicionais empregados na determinação de európio consultar tabela VI.5.

Tabela VI.24. Determinação de Gadolínio em amostras geológicas do USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE GADOLÍNIO NA AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE GADOLÍNIO NA AMOSTRA		
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{155}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}}$	$\frac{^{155}\text{Gd}}{^{157}\text{Gd}}$					
			(1) $\left[ \left( R \frac{^{155}}{^{156}} \right)_{m \pm \sigma_{in}} \right]$	(2) $\left[ \left( R \frac{^{155}}{^{157}} \right)_{m \pm \sigma_{in}} \right]$	(1) $C_a(\text{Gd}) \pm \sigma_{in}$	(2) $C_a(\text{Gd}) \pm \sigma_{in}$	(1) $\bar{C}_a^*(\text{Gd}) \pm \sigma$	(2) $\bar{C}_a^*(\text{Gd}) \pm \sigma$	
					(ppm)		(ppm)		
AGV-1	1	0,7331	0,2123	9,735 $\pm$ 0,010	21,40 $\pm$ 0,02	6,69 $\pm$ 0,05	6,13 $\pm$ 0,04		
AGV-1	2	0,5577	0,2067	9,416 $\pm$ 0,010	-	5,64 $\pm$ 0,04	-	6,37 $\pm$ 0,64	6,06 $\pm$ 0,06
AGV-1	3	0,5783	0,2032	8,817 $\pm$ 0,012	18,96 $\pm$ 0,02	6,80 $\pm$ 0,01	6,01 $\pm$ 0,08		
GSP-1	1	0,5490	0,2075	6,00 $\pm$ 0,02	-	12,80 $\pm$ 0,01	-		
GSP-1	2	0,5483	0,2156	5,660 $\pm$ 0,030	9,456 $\pm$ 0,045	13,6 $\pm$ 0,3	13,3 $\pm$ 0,2	12,27 $\pm$ 1,30	11,89 $\pm$ 1,40
GSP-1	3	0,5540	0,2121	6,709 $\pm$ 0,01	11,741 $\pm$ 0,003	10,42 $\pm$ 0,07	10,49 $\pm$ 0,07		
G-2	1	0,5535	0,2175	10,456 $\pm$ 0,002	22,26 $\pm$ 0,01	4,16 $\pm$ 0,07	4,28 $\pm$ 0,06		
G-2	2	0,5544	0,2043	10,751 $\pm$ 0,01	23,56 $\pm$ 0,12	4,10 $\pm$ 0,04	4,05 $\pm$ 0,03	4,19 $\pm$ 0,03	4,25 $\pm$ 0,03
G-2	3	0,5428	0,2038	-	22,39 $\pm$ 0,09	-	4,44 $\pm$ 0,05		

\* $\bar{C}_a$  = concentração de gadolínio corrigida para prova em branco

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de gadolínio consultar tabela VI.6.

Tabela VI.25. Determinação de Disprósio em amostras geológicas do USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE DISPRÓSIO NA AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE DISPRÓSIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{161}\text{Dy}}{^{162}\text{Dy}}$	$\frac{^{161}\text{Dy}}{^{163}\text{Dy}}$	(1) $C_a(\text{Dy}) \pm \sigma_{in}$	(2) $C_a(\text{Dy}) \pm \sigma_{in}$	(1) $\bar{C}_a^*(\text{Dy}) \pm \sigma$	(2) $\bar{C}_a^*(\text{Dy}) \pm \sigma$
AGV-1 1	0,5789	0,2123	$9,936 \pm 0,010$	$23,407 \pm 0,010$	$3,84 \pm 0,02$	$3,75 \pm 0,02$		
AGV-1 2	0,5833	0,2067	$9,662 \pm 0,010$	$23,974 \pm 0,007$	$4,40 \pm 0,03$	$3,73 \pm 0,02$	$3,91 \pm 0,31$	$3,75 \pm 0,03$
AGV-1 3	0,5865	0,2032	$10,133 \pm 0,001(F)$	$23,975 \pm 0,006(F)$	$3,77 \pm 0,03$	$3,81 \pm 0,03$		
			$10,213 \pm 0,004(D)$	$24,255 \pm 0,010(D)$	$3,65 \pm 0,03$	$3,74 \pm 0,03$		
GSP-1 1	0,5858	0,2075	$8,89 \pm 0,04$	$17,859 \pm 0,010$	$5,74 \pm 0,09$	$5,85 \pm 0,04$		
GSP-1 2	0,5838	0,2156	$8,75 \pm 0,01$	$17,257 \pm 0,020$	$5,77 \pm 0,05$	$5,89 \pm 0,05$	$5,64 \pm 0,21$	$5,74 \pm 0,22$
GSP-1 3	0,5754	0,2121	$8,951 \pm 0,003$	$18,151 \pm 0,010$	$5,41 \pm 0,06$	$5,49 \pm 0,04$		
G-2 1	0,5772	0,2175	$11,153 \pm 0,005$	$30,752 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,01$		
G-2 2	0,5798	0,2043	$11,311 \pm 0,002$	$31,988 \pm 0,01$	$2,18 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,12$	$2,21 \pm 0,03$
G-2 3	0,5743	0,2038	$11,286 \pm 0,070$	$31,573 \pm 0,07$	$2,00 \pm 0,07$	$2,20 \pm 0,04$		

$\bar{C}_a^*$  : concentração de disprósio corrigida para prova em branco

F : detetor faraday; D: detetor daly

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de disprósio consultar tabela VI.7..

Tabela VI.26. Determinação de Érbio em amostras geológicas do USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE ÉRPIO NA AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ÉRPIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}$	$\frac{^{167}\text{Er}}{^{168}\text{Er}}$	$C_a(\text{Er})$	$C_a(\text{Er})$	$\bar{C}_a^*(\text{Er})$	$\bar{C}_a^*(\text{Er})$
			(1) $(R \frac{^{167}}{^{166}})_{m_t} \pm \sigma_{in}$	(2) $(R \frac{^{167}}{^{168}})_{m_t} \pm \sigma_{in}$	(1) $C_a(\text{Er}) \pm \sigma_{in}$	(2) $C_a(\text{Er}) \pm \sigma_{in}$	(1) $\bar{C}_a^*(\text{Er}) \pm \sigma$	(2) $\bar{C}_a^*(\text{Er}) \pm \sigma$
					(ppm)	(ppm)		
AGV-1 1	0,5789	0,2123	15,050 $\pm$ 0,004	11,785 $\pm$ 0,003	2,05 $\pm$ 0,02	2,22 $\pm$ 0,02		
AGV-1 2	0,5833	0,2067	15,141 $\pm$ 0,001	12,186 $\pm$ 0,006	2,10 $\pm$ 0,02	2,07 $\pm$ 0,02	2,07 $\pm$ 0,02	2,15 $\pm$ 0,07
AGV-1 3	0,5865	0,2032	15,381 $\pm$ 0,005(F)	12,185 $\pm$ 0,003(F)	2,08 $\pm$ 0,02	2,12 $\pm$ 0,02		
			15,421 $\pm$ 0,004(D)	12,043 $\pm$ 0,012(D)	2,07 $\pm$ 0,02	2,20 $\pm$ 0,02		
GSP-1 1	0,5858	0,2075	13,832 $\pm$ 0,01	11,395 $\pm$ 0,01	2,49 $\pm$ 0,02	2,54 $\pm$ 0,02		
GSP-1 2	0,5838	0,2156	11,246 $\pm$ 0,01	13,460 $\pm$ 0,01	2,53 $\pm$ 0,02	2,51 $\pm$ 0,02	2,50 $\pm$ 0,02	2,42 $\pm$ 0,17
GSP-1 3	0,5754	0,2121	14,644 $\pm$ 0,01	11,752 $\pm$ 0,008	2,50 $\pm$ 0,02	2,23 $\pm$ 0,04		
G-2 1	0,5772	0,2175	20,027 $\pm$ 0,02	14,211 $\pm$ 0,01	1,030 $\pm$ 0,009	1,070 $\pm$ 0,009		
G-2 2	0,5798	0,2043	20,622 $\pm$ 0,02	14,492 $\pm$ 0,01	1,005 $\pm$ 0,009	1,033 $\pm$ 0,009	1,09 $\pm$ 0,10	1,03 $\pm$ 0,04
G-2 3	0,5743	0,2038	19,038 $\pm$ 0,11	14,584 $\pm$ 0,11	1,25 $\pm$ 0,02	1,00 $\pm$ 0,04		

$\bar{C}_a^*$  : concentração de érbio corrigida para prova em branco

F : detetor faraday; D: detetor daly

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de érbio consultar tabela VI.8..

Tabela VI.27. Determinação de Itérbio em amostras geológicas no USGS

AMOSTRA	MASSA (g)		RAZÃO ISOTÓPICA NA MISTURA		CONCENTRAÇÃO DE ITÉRBIO NA AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ITÉRBIO NA AMOSTRA	
	TRAÇADOR $m_t$	AMOSTRA $m_a$	$\frac{^{171}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}}$	$\frac{^{171}\text{Yb}}{^{174}\text{Yb}}$	$(1)C_a(\text{Yb}) \pm \sigma_{in}$	$(2)C_a(\text{Yb}) \pm \sigma_{in}$	$(1)\bar{C}_a^*(\text{Yb}) \pm \sigma_{in}$	$(2)\bar{C}_a^*(\text{Yb}) \pm \sigma_{in}$
					(ppm)		(ppm)	
AGV-1 1	0,5789	0,2123	$24,24 \pm 0,01$	$30,46 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,01$	$1,70 \pm 0,01$		
AGV-1 2	0,5833	0,2067	$23,19 \pm 0,01$	$30,82 \pm 0,02$	$1,79 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,01$	$1,70 \pm 0,14$	$1,72 \pm 0,0$
AGV-1 3	0,5865	0,2032	$23,08 \pm 0,06(F)$	$30,72 \pm 0,04(F)$	$1,86 \pm 0,03$	$1,77 \pm 0,03$		
			$24,14 \pm 0,01(D)$	$31,91 \pm 0,03(D)$	$1,64 \pm 0,03$	$1,68 \pm 0,03$		
GSP-1 1	0,5858	0,2075	$22,83 \pm 0,04$	$29,21 \pm 0,01$	$1,87 \pm 0,03$	$1,87 \pm 0,01$		
GSP-1 2	0,5838	0,2156	$23,58 \pm 0,01$	$30,84 \pm 0,01$	$1,64 \pm 0,03$	$1,65 \pm 0,03$	$1,69 \pm 0,16$	$1,69 \pm 0,1$
GSP-1 3	0,5754	0,2121	$24,000 \pm 0,007$	$31,94 \pm 0,01$	$1,56 \pm 0,04$	$1,57 \pm 0,01$		
G-2 1	0,5772	0,2175	$29,32 \pm 0,01$	$49,54 \pm 0,07$	$0,732 \pm 0,005$	$0,725 \pm 0,005$		
G-2 2	0,5798	0,2043	$29,97 \pm 0,01$	$51,73 \pm 0,03$	$0,695 \pm 0,005$	$0,704 \pm 0,005$	$0,72 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,0$
G-2 3	0,5743	0,2038	$29,63 \pm 0,02$	$50,94 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,06$	$0,727 \pm 0,050$		

$\bar{C}_a^*$  : Concentração de itérbio corrigida para prova em branco

F : detetor faraday; D: detetor daly

Obs.: Dados adicionais empregados na determinação de itérbio consultar tabela VI. 9.

são apresentadas a seguir:

A. Lantânio

$$\begin{bmatrix} {}^{138}\text{La} \\ {}^{139}\text{La} \end{bmatrix}_{\text{real}} = \begin{bmatrix} {}^{138}(\text{La} + \text{Ba} + \text{Ce}) \\ {}^{139}\text{La} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} {}^{138}\text{Ba} \\ {}^{137}\text{Ba} \end{bmatrix}_{\text{tabelada}} \cdot \begin{bmatrix} {}^{137}\text{Ba} \\ {}^{139}\text{La} \end{bmatrix}_{\text{medida}}$$

$$\begin{matrix} {}^{138}\text{Ce} & & {}^{142}\text{Ce} \\ {}^{142}\text{Ce} & \text{calculada} & {}^{139}\text{La} & \text{medida} \end{matrix}$$

B. Cério

$$\begin{bmatrix} {}^{142}\text{Ce} \\ {}^{140}\text{Ce} \end{bmatrix}_{\text{real}} = \begin{bmatrix} {}^{142}(\text{Ce} + \text{Nd}) \\ {}^{140}\text{Ce} \end{bmatrix}_{\text{medida}} - \begin{bmatrix} {}^{142}\text{Nd} \\ {}^{143}\text{Nd} \end{bmatrix}_{\text{calculada}} \cdot \begin{bmatrix} {}^{143}\text{Nd} \\ {}^{140}\text{Ce} \end{bmatrix}_{\text{medida}}$$

**VI.2. DETERMINAÇÃO DE TERRAS-RARAS EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PE-  
LA TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

**V.2.1. Análise por ativação neutrônica instrumental  
(não destrutiva)**

Neste método, os padrões de comparação utilizados, foram as próprias amostras de rochas-padrão da U.S.G.S.

Na tabela VI.28 encontram-se os resultados obtidos para cada elemento nas amostras AGV-1, GSP-1 e G-2. Cada amostra foi analisada em duplicata, empregando-se como padrão as outras amostras de rochas-padrão. Por exemplo, a amostra AGV-1 foi analisada, empregando-se como padrões as amostras G-2 e GSP-1.

Tabela VI.28. Resultados das análises de terras-raras em rochas pela técnica de ativação com nêutrons têrmicos (Instrumental)

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (ppm)					
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb
AGV-1 (G-2)*	37,6 ± 0,2	56 ± 1	31 ± 10	**	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,2
AGV-1 (GSP-1)*	39,5 ± 0,1	58 ± 1	31 ± 9	**	1,9 ± 0,2	1,2 ± 0,2
GSP-1 (AGV-1)*	175 ± 0,5	464 ± 7	204 ± 61	**	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,7
GSP-1 (G-2)*	174 ± 0,9	397 ± 3	188 ± 25	25 ± 0,3	2,1 ± 0,3	1,3 ± 0,3
G-2 (AGV-1)*	86,3 ± 3,0	186 ± 3	57 ± 18	**	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,2
G-2 (GSP-1)*	90,5 ± 0,5	162 ± 1	53 ± 7	7,71 ± 0,08	1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,3

\* Rocha utilizada como padrão em cada análise    \*\* Não determinado

**V.2.2. Análise por ativação neutrônica com separação química pré-irradiação (destrutiva)**

Neste método os padrões de comparação utilizados foram aqueles preparados de acordo com o item V.3.1.

Na tabela VI.29 são apresentados os resultados obtidos para cada elemento nas amostras AGV-1, GSP-i e G-2.

Tabela VI.29. Resultados das análises de terras-raras em rochas pela técnica de ativação com nêutrons térmicos (separação química)

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (ppm)					
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb
AGV-1	39,7 ± 1,1	74 ± 1	42 ± 5	6,11±0,03	2,3 ± 0,4	1,6 ± 0,6
GSP-1	159 ± 2	426 ± 3	213 ± 11	22,9± 0,2	3,1 ± 0,2	1,6 ± 0,3
G-2	90,2 ± 0,7	178 ± 3	52 ± 14	7,45±0,07	1,6 ± 0,3	0,78± 0,31

### VI.3. DETERMINAÇÃO DE TERRAS-RARAS EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS PE- LA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE PLAS- MA

Neste método, o padrão de comparação sintético empregado nas análises por espectrometria de emissão com plasma foi preparado de acordo com o item V.4.1.

Na tabela VI.30 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações de cada elemento analisado no padrão de comparação ( $P_1$ ) juntamente com os valores calculados, e na tabela VI.31 a VI.33 os dados utilizados e resultados obtidos para a concentração de cada elemento nas amostras AGV-1, GSP-1 e G-2, respectivamente.

Tabela VI.30. Resultados obtidos para concentração de terras-raras no padrão sintético ( $P_1$ ) pela técnica de espectrometria de emissão com fonte plasma

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO PADRÃO ( $P_1$ )	
	REAL (Calculada) ppm	MEDIDA (ICP) ppm
La	8,759	9,122
Ce	8,250	11,230
Nd	7,240	9,564
Sm	1,220	1,496
Eu	1,033	1,326
Gd	1,335	1,604
Dy	0,233	0,271
Er	0,337	0,369
Yb	0,277	0,281

Tabela VI.31. Resultados obtidos na determinação da concentração de terras-raras na amostra AGV-1 pela técnica de espectrometria de emissão com plasma

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MEDIDA (ppm)		CONCENTRAÇÃO FINAL CORRIGIDA (ppm)	
	AGV-1 (A)	AGV-1 (B)	AGV-1 (A)	AGV-1 (B)
La	0,6928	0,6734	36,62	35,75
Ce	-	1,857	-	75,44
Nd	0,8488	0,7916	35,37	33,14
Sm	0,1023	0,0902	4,59	4,06
Eu	0,0353	0,0342	1,51	1,46
Gd	0,0562	0,0442	2,56	2,03
Dy	0,0817	0,0740	3,86	3,51
Yb	0,0433	0,0305	2,35	1,66

Obs.: Dados adicionais para o cálculo da concentração final corrigida  
 massa da amostra: AGV-1 (A) - 0,1998 g AGV-1 (B) - 0,1989 g  
 volume de solução: AGV-1 (A) e AGV-1 (B) - 11ml

Tabela VI.32. Resultados obtidos na determinação da concentração de terras-raras na amostra GSP-1 pela técnica de espectrometria de emissão com plasma

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MEDIDA (ppm)		CONCENTRAÇÃO FINAL CORRIGIDA (ppm)	
	GSP-1 (A)	GSP-1 (B)	GSP-1 (A)	GSP-1 (B)
La	5,813	5,454	153,65	144,52
Ce	14,94	16,44	302,14	333,3
Nd	8,198	7,8406	170,83	163,8
Sm	1,069	0,8902	24,0	20,03
Eu	0,1135	0,0823	2,43	1,77
Gd	0,4639	0,3909	10,62	8,97
Dy	0,2720	0,2059	6,43	4,88
Yb	0,0973	0,0804	2,64	2,18

Obs.: Dados adicionais para o cálculo da concentração final corrigida

massa de amostra: GSP-1 (A) - 0,3996 g GSP-1 (B) - 0,3986 g

volume de solução: GSP-1 (A) e GSP-1 (B) - 11 ml.

Tabela VI.33. Resultados obtidos na determinação da concentração de terras-raras na amostra G-2 pela técnica de espectrometria de emissão com plasma

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MEDIDA (ppm)		CONCENTRAÇÃO FINAL CORRIGIDA (ppm)	
	G-2 (A)	G-2 (B)	G-2 (A)	G-2 (B)
La	2,157	2,343	80,38	86,10
Ce	5,413	5,524	154,3	155,3
Nd	2,307	2,444	67,7	70,8
Sm	0,193	0,2401	6,11	7,49
Eu	0,037	0,043	1,12	1,28
Gd	0,187	0,205	6,04	6,53
Dy	0,075	0,082	2,50	2,70
Yb	0,025	0,029	0,95	1,09

Obs.: Dados adicionais para o cálculo da concentração final corrigida

massa da amostra: G-2 (A) - 0.2190 g G-2 (B) - 0.2221 g

volume de solução: G-2 (A) e G-2 (B) - 8.5 ml

## VII. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Neste capítulo serão discutidos principalmente os resultados obtidos nas determinações dos elementos das terras-raras pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa, estabelecida no presente trabalho. Os valores das concentrações obtidas nas amostras analisadas, são comparados com os obtidos pela análise por ativação neutrônica não-destrutiva e destrutiva e espectrometria de emissão com plasma, estas duas últimas utilizando o mesmo procedimento de separação química do grupo das terras-raras totais. Procura-se assim, fazer uma comparação de cada técnica analítica, baseada na precisão e exatidão dos resultados obtidos, bem como no número de elementos analisados em materiais geológicos. Com isto, pode-se avaliar a aplicabilidade de cada técnica para a determinação dos elementos das terras-raras.

### VII.1. TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

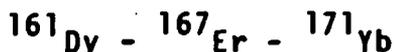
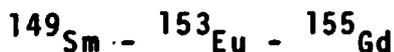
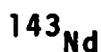
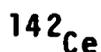
#### VII.1.1. Calibração dos Traçadores Isotópicos

Conforme foi mencionado no capítulo II, a aplicação da técnica de diluição isotópica na calibração dos traça-

dores baseia-se principalmente numa determinação precisa da abundância isotópica e concentração dos elementos de interesse a serem determinados no traçador. Uma das vantagens desta calibração é que se torna desnecessário a correção para fracionamento isotópico.

Os traçadores isotópicos preparados e calibrados podem ser estocados em ampolas, de preferência de quartzo que são seladas para evitar evaporação e absorção nas paredes, por períodos de até seis meses, sem a necessidade de novas calibrações.

As calibrações foram realizadas em cinco grupos dos elementos das terras-raras a serem determinados, ou sejam:



Para os casos de lantânio, cério, samário e európio, utilizou-se apenas uma razão isotópica para a determinação da concentração, enquanto para os demais elementos foram empregadas duas razões isotópicas.

A escolha do isótopo de referência na calibração é baseada em dois fatores:

- a) abundância relativa dos isótopos
- b) interferência isobárica

O lantânio e o európio apresentam somente dois isótopos, enquanto que o cério apresenta quatro isótopos, mas

somente dois mais abundantes. Para o caso de samário, a medida de outra razão entre os seus sete isótopos implicaria em interferências isobáricas.

Os resultados observados na tabela VI.1 a VI.9 para as calibrações dos traçadores isotópicos empregados neste trabalho, mostram uma precisão interna, baseada nos erros das medidas de razões isotópicas da ordem de 0,1 a 0,2%. Podemos observar também que, quando se utiliza duas razões isotópicas para a mesma diluição, os valores concordam dentro de 0,5%, o que demonstra que o feito de fracionamento isotópico é desprezível. Considerando o caso de itérbio, como exemplo, podemos observar que nas razões medidas  $\frac{^{171}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}}$  e  $\frac{^{171}\text{Yb}}{^{174}\text{Yb}}$ , as

diferenças de massas entre os isótopos são de uma e três respectivamente, que não têm influência nos resultados finais.

Os traçadores foram calibrados em triplicata, observando-se uma precisão externa de aproximadamente 2% para o lantânio e de 0,5% para os demais elementos analisados. Para o caso do lantânio, a principal dificuldade é que este tem dois isótopos, sendo um com abundância de 99,9%. O traçador utilizado apresenta enriquecimento de apenas 7% para o isótopo empregado, além do lantânio sofrer interferência de bário, elemento de difícil eliminação dos reagentes envolvidos no procedimento total.

Para a obtenção de bons resultados na diluição isotópica é necessário que o isótopo traçador seja altamente enriquecido em comparação ao padrão natural. É muito difícil a obtenção de traçadores altamente enriquecidos em La-138, com baixo custo.

As concentrações calculadas para os traçadores são mostradas nas tabelas VI.1 a VI.9 em átomos do isótopo principal por grama de solução, que é a unidade utilizada na determinação da concentração dos elementos das terras-raras nas amostras. A concordância dos resultados obtidos pela técnica de diluição isotópica, mostra que os isótopos escolhidos são livres de interferência isobárica, bem como houve troca isotópica durante o procedimento químico da preparação da mistura.

#### VII.1.2. Determinação da concentração dos elementos das terras-raras em rochas do USGS

Foram analisadas quatro tipos de rochas padrão do "United States Geological Survey", fornecidas por Flanagan (1973).

Na literatura existem muitos valores publicados para os elementos das terras-raras nestes padrões que são denominados de "valores recomendados", "valores certificados", "valores usáveis", "valores de consenso" etc... Para a avaliação da exatidão do método estabelecido neste trabalho, foram escolhidos três tipos de valores, entre os vários compilados na literatura, baseados na recomendação de Jarvis et al (1988). Estes são denominados de valores "usáveis" de Abbey (1980, 1983) e valores de "consenso" de Gladney et al (1983), que são baseados em determinações dos elementos nas amostras por várias técnicas. Além disso, os valores obtidos neste trabalho são comparados com determinações realizadas pela técnica de diluição isotópica por Hooker et al (1975).

Um assessoramento adicional da exatidão obtida no método é uma representação gráfica do teor dos elementos das terras-raras. Entretanto, as terras-raras do número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos ímpares. Desse modo, para compará-las graficamente, torna-se necessário eliminar o efeito zigue-zague, normalizando-se a concentração de cada terra-rara na amostra.

O método de normalização mais freqüente é o de usar o meteorito tipo condrito, como padrão, pois estes meteoritos são considerados como sendo representativos da composição da Terra.

Dessa forma, os valores das terras-raras divididos por seus valores nos condritos são representados graficamente numa escala logarítmica, com números atômicos ou raios iônicos no eixo horizontal. Os valores mais usados para a normalização por condritos normalmente eram uma média de vários condritos (Haskin et al, 1968; Frey et al, 1968; Evensen et al, 1978). Entretanto foi observado certo fracionamento das terras-raras em condritos e vários autores passaram a usar os dados de abundância do condrito de Leedey (Masuda et al, 1973) divididos por 1,20, para torná-los mais parecidos com a média anteriormente usada. Estes valores foram utilizados para a normalização de dados neste trabalho.

Devido ao comportamento geoquímico coerente do grupo dos elementos das terras-raras a representação gráfica resulta numa curva contínua, exceto para os elementos cério e európio. Isto pode ser explicado, devido ao fato das terras-raras serem trivalentes na maioria das condições geológicas, com exceção de európio e cério, que podem ocorrer como  $\text{Eu}^{2+}$ ,

(dependendo da fugacidade de  $\text{Ce}^{4+}$ ) e sob condições altamente oxidantes. Este desvio é conhecido pela denominação de anomalia de európio e cério. A anomalia do európio é denominada positiva, quando a concentração normalizada de európio é maior do que as concentrações normalizadas de samário e gadolínio, caso contrário é denominada anomalia negativa.

#### VII.1.2.1. Avaliação dos Resultados

Analisando-se as tabelas VI.19 a VI.27 para os resultados obtidos das concentrações dos elementos das terras-raras, podemos observar que a precisão interna ( $\sigma_{i,n}$ ) é geralmente menor do que 1% para a maioria dos elementos. Esta precisão está diretamente relacionada com a precisão na calibração dos traçadores, já que o desvio nas medidas de razões isotópicas isoladas dão uma precisão da ordem de 0,2%.

Como podemos observar para os elementos neodímio, gadolínio, itérbio, érbio e disprósio, que permitem a medida de suas razões isotópicas independentes, os valores obtidos para as concentrações são na maioria dos casos, concordantes.

Na maioria das análises das terras-raras, especialmente os elementos pesados, que apresentam baixa concentração e conseqüentemente baixa eficiência de ionização, o número de íons produzidos que pode ser registrado no coletor é muito pequeno, necessitando o uso do detector Daly.

Podemos observar que os valores obtidos com os dois tipos de detectores Daly e Faraday, também apresentam boa concordância, mostrando assim a confiabilidade no uso do detector Daly que é geralmente empregado para detecção de baixas correntes iônicas (McCormick, 1978). Isso mostrou que o fra

cionamento isotópico introduzido pelo detector Daly é muito pequeno, dessa forma há um aumento da sensibilidade da técnica, mantendo o nível de precisão e exatidão das análises isotópicas.

Para se avaliar a precisão total do método, além da precisão interna, necessita-se determinar a precisão externa ( $\sigma_{ex}$ ) que leva em consideração parâmetros, por exemplo: dissolução de amostras, troca isotópica, separação química dos elementos, deposição das amostras nos filamentos, medida de razões isotópicas, correção para interferências isobárias etc.

A partir dos resultados obtidos e mostrados nas tabelas VI.19 a VI.27 pode-se observar uma precisão externa ( $\sigma_{ext}$ ) que leva a uma precisão total ( $\sigma$ ) do método de 1 a 2% para a maioria dos elementos, com algumas exceções, por exemplo, o lantânio, já mencionado anteriormente. Esta precisão é geralmente alcançada, independentemente da concentração do elemento, o que mostra alta sensibilidade da técnica. Isto pode ser observado para o caso de itérbio na amostra G-2, onde o teor na amostra analisada é da ordem de 50 nanogramas.

#### A. Rocha PCC-1

Os resultados obtidos para as terras-raras na amostra PCC-1, tabelas VI.10 a VI.18 mostram um nível de branco, na mesma faixa de concentração, para alguns elementos, dos obtidos por Hooker et al (1975) na tabela VII.1. Entretanto, as concentrações encontradas não chegam a influir de maneira significativa nos teores de terras-raras das rochas analisadas.

Pode-se observar que o teor das terras-raras to-

tais é da ordem de 1  $\mu\text{g}$ , sendo 0,5  $\mu\text{g}$  para lantânio. Considerando-se que os volumes de reagentes utilizados neste trabalho, são bem maiores do que os utilizados por Hooker et al (1975) pode-se afirmar que os níveis de branco são os mesmos.

Apesar da utilização de reagentes de alta pureza (supra pur), caso de ácidos nítrico e clorídrico, não dispunhamos de alguns mais purificados como ácido perclórico e principalmente o ácido alfa-hidroxi isobutírico, empregados no procedimento químico geral.

#### B. Rochas AGV-1, GSP-1 e G-2

De acordo com o mencionado anteriormente, a exatidão obtida para as análises foi estimada comparando-se os resultados com Abbey (1983) o Gladney et al (1983) além de dados obtidos por diluição isotópica de Hooker et al (1975). Esta comparação é apresentada nas tabelas VII.2 a VII.4, para as amostras AGV-1, GSP-1 e G-2, respectivamente.

Observa-se que os valores obtidos, neste trabalho, encontram-se dentro dos valores de consenso (média) estabelecidos por Gladney. Quando comparados com valores obtidos por Hooker, nota-se um desvio da ordem de 5% para a maioria dos elementos. O cério apresentou concentração sistematicamente maior, o que pode ser explicado por algum erro de calibração do traçador isotópico.

Uma outra maneira para se avaliar a exatidão do método é a representação gráfica da concentração das terras raras normalizada, com o seu número atômico, que pode ser observada na figura VII.1, onde temos anomalias de európio para

Tabela VII.1. Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão PCC-1

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	
	Hooker et al (1975)	NESTE TRABALHO
La	0,15	0,50 ± 0,04
Ce	0,09	0,23 ± 0,09
Nd	0,051	0,07 ± 0,03 0,07 ± 0,03
Sm	0,008	0,018 ± 0,004
Eu	0,029	0,0072 ± 0,0008
Gd	0,014	0,016 ± 0,002 0,0092 ± 0,0003
Dy	0,010	0,013 ± 0,001 0,015 ± 0,005
Er	0,012	0,030 ± 0,005 0,022 ± 0,001
Yb	0,03	0,05 ± 0,02 0,008 ± 0,001

Tabela VII.2. Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão AGV-1

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)			
	Abbey (1983)	Gladney et al (1983)	Hooker et al (1975)	Neste Trabalho
La	36	38 ± 3	38,1	39 ± 2
Ce	71	66 ± 6	68,7	76,2 ± 0,4
Nd	37	34 ± 5	32,1	30,8 ± 0,6 31,1 ± 0,4
Sm	5,9	5,9 ± 0,5	5,83	5,3 ± 0,7
Eu	1,6	1,66 ± 0,11	1,54	1,5 ± 0,1
Gd	5,5	5,2 ± 0,6	5,5	6,4 ± 0,6 6,06 ± 0,06
Dy	3,5	3,8 ± 0,4	3,55	3,9 ± 0,3 3,75 ± 0,03
Er	1,2	1,61 ± 0,22	1,82	2,75 ± 0,02 2,15 ± 0,07
Yb	1,9	1,67 ± 0,17	1,68	1,7 ± 0,1 1,72 ± 0,03

Tabela VII.3. Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão GSP-1

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)			
	Abbey (1983)	Gladney et al (1983)	Hooker et al (1975)	Neste Trabalho
La	195	183 $\pm$ 13	182	174 $\pm$ 10
Ce	360	406 $\pm$ 20	431	466 $\pm$ 7
Nd	190	190 $\pm$ 17	201	197 $\pm$ 5 199 $\pm$ 5
Sm	25	26,8 $\pm$ 2,5	25,8	25,2 $\pm$ 0,6
Eu	2,4	2,36 $\pm$ 0,22	2,21	2,15 $\pm$ 0,05
Gd	15	13 $\pm$ 2	12,0	12 $\pm$ 1 12 $\pm$ 1
Dy	5,7	5,4 $\pm$ 0,4	5,52	5,6 $\pm$ 0,2 5,7 $\pm$ 0,2
Er	3	2,5 $\pm$ 0,4	2,14	2,50 $\pm$ 0,02 2,4 $\pm$ 0,2
Yb	1,9	1,7 $\pm$ 0,4	1,5	1,7 $\pm$ 0,1 1,7 $\pm$ 0,1

Tabela VII.4. Comparação dos valores obtidos neste trabalho pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa com valores da literatura para o padrão G-2

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)			
	Abbey (1983)	Gladney et al (1983)	Hooker et al (1975)	Neste Trabalho
La	92	86 ± 5	96	81 ± 1
Ce	160	159 ± 11	160	181 ± 2
Nd	58	53 ± 8	54,8	54 ± 1 54 ± 1
Sm	7,2	7,2 ± 0,6	7,27	7,1 ± 0,2
Eu	1,4	1,41 ± 0,12	1,34	1,4 ± 0,12
Gd	5	4,1 ± 0,8	3,97	4,19 ± 0,03 4,25 ± 0,03
Dy	2,3	2,5 ± 0,5	2,11	2,1 ± 0,1 2,21 ± 0,03
Er	1,3	1,2 ± 0,3	0,83	1,1 ± 0,1 1,03 ± 0,04
Yb	0,86	0,78 ± 0,14	0,6	0,72 ± 0,02 0,72 ± 0,01

a rocha G-2, sendo mais acentuada para a rocha GSP-1.

Se compararmos a curva obtida, com os dados de Hooker (fig. VII.2) e Gladney (fig. VII.3) podemos observar boa concordância dos valores deste trabalho, confirmando a exatidão da técnica e demonstrando confiabilidade do método analítico desenvolvido.

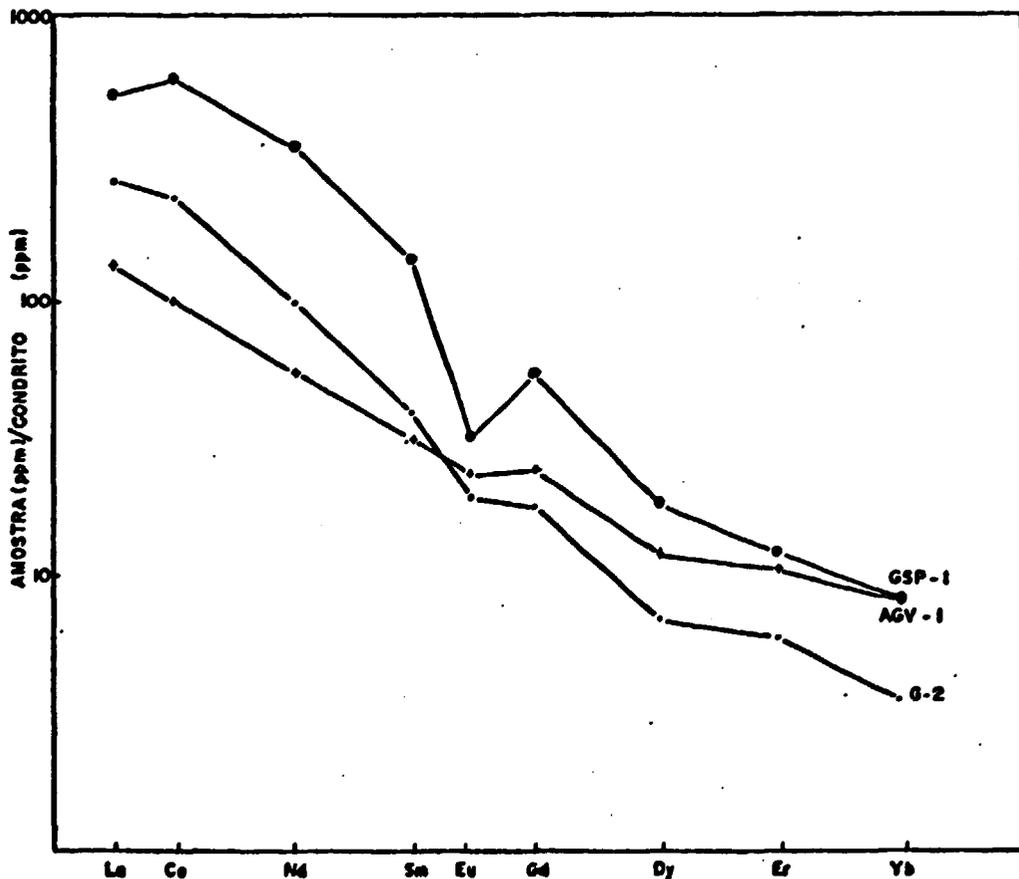


Figura VII.1. Curva de distribuição de elementos das terras-raras normalizada por condrito em rochas-padrão do U.S.G.S., baseada em dados obtidos neste trabalho.

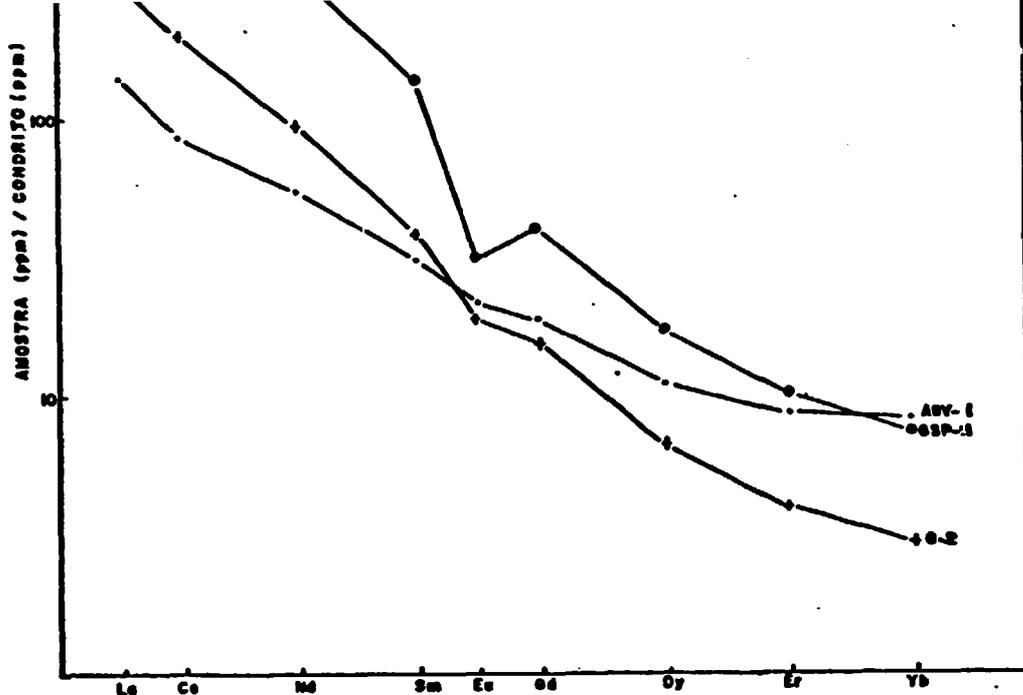


Figura VII.2. Curva de distribuição de elementos das terras raras normalizadas por condrito em rochas-padrão do U.S.G.S. (Hooker et al, 1975)

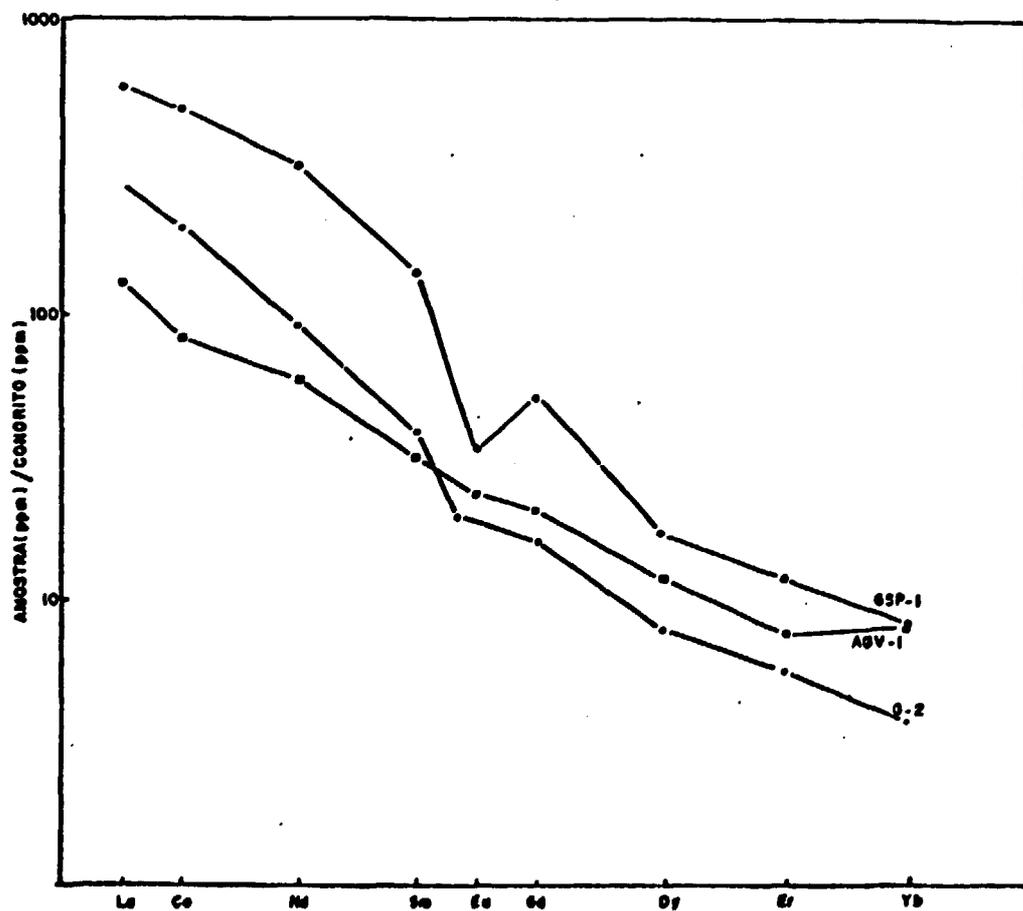


Figura VII.3. Curva de distribuição de elementos das terras raras normalizadas por condrito em rochas-padrão do U.S.G.S. (Gladney, 1983)

## VII.2. TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

No capítulo anterior apresentamos os resultados das análises destrutiva e não-destrutiva para as rochas padrão AGV-1, GSP-1 e G-2. As tabelas VII.5 a VII.7 apresentam os dados obtidos, juntamente com dados da literatura para facilidade de comparação.

Para a análise destrutiva os resultados foram comparados com valores de Gladney (1983) citados anteriormente e valores de Potts (1981) para o mesmo tipo de análise, ou seja ativação neutrônica instrumental.

As análises destrutivas foram comparadas também com valores de Gladney e outros obtidos pela análise por ativação neutrônica com separação química pós-irradiação de Vasconcellos (1978) e Roelandts (1988).

### A. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (não-destrutiva)

Observa-se no caso da análise por ativação instrumental, que os valores obtidos para duas determinações concordam para a maioria dos elementos, mesmo utilizando-se padrões de comparação diferentes. Por exemplo, para a amostra AGV-1 foram utilizados G-2 e GSP-1 como padrões de comparação. Além disso, a precisão obtida é da mesma ordem de grandeza.

Em geral, para os elementos cujos radioisótopos apresentam taxas de contagem muito baixas, obtêm-se desvios maiores, afetando a precisão das análises. Dos elementos analisados, é o caso de itérbio.

Pode-se observar também que a concordância com os valores tabelados é bem razoável, e a exatidão determinada a partir dos desvios relativos estão entre 0.3% a 25%, sendo a maior parte deles menor ou próximo de 10%, que é considerado, geralmente, como um valor aceitável para a análise de elementos em traços (McFarren et al, 1970; Vasconcellos, 1978).

#### B. Análise por Ativação Neutrônica com separação pré-irradiação

Para os resultados obtidos a partir da análise por ativação com separação química, pode-se observar também boa concordância, apresentando desvios relativos, quando comparados com a literatura, da ordem de 10% para a maioria dos elementos das terras-raras analisadas. Valores com desvios mais discrepantes foram observados para o európio.

Os resultados mostraram, em geral, a eficiência do método de separação química.

#### C. Comparação de análise por ativação instrumental e com separação química

Comparando-se os resultados obtidos pelas duas técnicas podemos observar que:

- Para os dois tipos de análise não foram medidos os elementos érbio, disprósio e gadolínio. Os elementos érbio e disprósio apresentam meia-vida muito curta de seus radioisótopos (7,5 horas e 2,36 horas, respectivamente) além de sua baixa concentração nos tipos de amostras analisadas o que

Tabela VII.5. Análises comparativas de terras-raras, por ativação neutrônica destrutiva e não-destrutiva para o padrão AGV-1

ELEMENTO	Gladney et al, (1983)	ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA		ANÁLISE DESTRUTIVA	
		Potts et al, (1981)	Neste trabalho	Roelands*, (1988)	Neste trabalho
La	38 ± 3	38,5	39 ± 1	37,5	40 ± 1
Ce	66 ± 6	70,2	57 ± 1	69,1	74 ± 1
Nd	34 ± 5	32,7	31 ± 7	38,1	42 ± 5
Sm	5,9 ± 0,5	5,84	-	5,84	6,11 ± 0,03
Eu	1,66 ± 0,11	1,63	1,8 ± 0,5	1,72	2,3 ± 0,4
Yb	1,67 ± 0,17	1,67	1,2 ± 0,2	1,74	1,6 ± 0,6

\* valores obtidos com separação química pós-irradiação

Tabela VII.6. Análises comparativas de terras-raras, por ativação neutrônica destrutiva e não destrutiva para o padrão GSP-1

ELEMENTO	Gladney et al, (1983)	ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA		ANÁLISE DESTRUTIVA	
		Potts et al, (1981)	Neste trabalho	Vasconcellos*, (1978)	Neste trabalho
La	183 ± 13	179,2	174,5 ± 0,5	168 ± 17	159 ± 2
Ce	406 ± 20	440,8	430 ± 33	394 ± 25	426 ± 3
Nd	190 ± 17	202,5	196 ± 33	203 ± 15	213 ± 11
Sm	26,8 ± 2,5	25,1	25,0 ± 0,3	24 ± 2,9	22,9 ± 0,2
Eu	2,36 ± 0,22	2,3	2,0 ± 0,2	2,5 ± 0,4	3,1 ± 0,2
Yb	1,7 ± 0,4	1,77	1,6 ± 0,4	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,3

\* Valores obtidos com separação química pós-irradiação

Tabela VII.7. Análises comparativas de terras-raras, por ativação neutrônica destrutiva e não destrutiva para o padrão G-2

ELEMENTO	Gladney et al., (1983)	ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA		ANÁLISE DESTRUTIVA	
		Potts et al., (1981)	Neste trabalho	Roelands*, (1988)	Neste trabalho
La	86 ± 5	89,9	88 ± 2	83,4	90,2 ± 0,7
Ce	159 ± 11	164	174 ± 12	156	178 ± 3
Nd	53 ± 8	53,4	55 ± 9	54,9	52 ± 14
Sm	7,2 ± 0,6	7	7,71 ± 0,08	7,18	7,45 ± 0,07
Eu	1,41 ± 0,12	1,38	1,4 ± 0,1	1,38	1,6 ± 0,3
Yb	0,78 ± 0,14	0,78	0,9 ± 0,2	0,75	0,8 ± 0,3

\* Valores obtidos com separação química pós-irradiação

dificulta a sua detecção. Para o caso de gadolínio há necessidade de um longo período de resfriamento, em virtude das interferências  $^{233}\text{Pa}$  e  $^{153}\text{Sm}$ .

- O elemento samário não foi medido no caso da análise instrumental para o padrão AGV-1, pois este apresenta baixa concentração, comparada com outros padrões GSP-1 e G-2. Neste caso, as interferências tornam-se mais significativas.

- Pelo número de elementos determinados, valores obtidos e utilizando-se os mesmos parâmetros de medida, ou seja: período de irradiação e resfriamento, fluxo de nêutrons, tipo de detector, pode-se concluir nestas condições que a análise por ativação instrumental apresenta mais vantagens, com relação a análise por ativação com separação química pré-irradiação, principalmente devido ao menor tempo envolvido e simplicidade de análise.

### VII.3. TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE PLASMA

Como para as demais técnicas, os resultados obtidos com a utilização da técnica de espectrometria de emissão com plasma, foram também comparados com valores de Gladney, e outros obtidos pela mesma técnica de Walsh et al (1981). Os valores obtidos neste trabalho podem ser observados na tabela VII.8, onde são apresentados junto com os da literatura.

Analisando-se os resultados da tabela VII.8, pode-se observar valores concordantes com a literatura, e a exatidão determinada a partir dos desvios relativos estão entre 1 a 10% para o lantânio, o cério, o samário, o európio e o disprósio. Valores mais discrepantes foram observados para neodí

mio, gadolínio, e itérbio.

Os valores não concordantes para o gadolínio, são provavelmente devido às interferências na linha espectral escolhida (302,76 nm) do cério, neodímio e itérbio. Já para itérbio as concentrações medidas são próximas aos limites de detecção do aparelho, o que justifica valores com desvio relativos maiores. Para o disprósio, também medido perto do limite de detecção, o valor obtido foi concordante, principalmente devido a se apresentar livre de interferência para a linha espectral de 353,17 nm.

Cabe ressaltar aqui, que além das interferências dos terras-raras entre si, é recomendado (Jarvis et al, 1988) determinar cinco outros elementos, Ba (445,40 nm), Ca (315,89 nm), Sr (407,77 nm), Ti (337,28 nm) e Zr (339,20 nm) a fim de corrigir interferências causadas por quantidades pequenas e variáveis, que podem ser eluídas junto com terras-raras, durante o procedimento de separação química. Estes elementos estão presentes em concentrações elevadas nas rochas e sua eliminação total é difícil durante a fase de separação química. As interferências causadas por esses elementos podem levar à superposição de linhas espectrais e aumento da radiação de fundo, tornando-se principalmente significativas para amostras com baixo teor de terras-raras.

Observou-se nas análises de érbio, utilizando-se a linha espectral principal (337,27) que há provavelmente interferência de Ti (337,28), o que causou valores muito discrepantes, que não foram apresentados neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos para a maioria dos elementos determinados nas rochas-padrão, podemos confir

mar a eficiência do método de separação química adotado neste trabalho.

#### VII.4. CONCLUSÕES GERAIS

A partir do que foi descrito e discutido para cada técnica, podemos concluir que cada uma delas apresenta suas vantagens e desvantagens e a sua aplicação depende principalmente do objetivo do estudo.

Por exemplo, se o objetivo é a caracterização de elementos das terras-raras, com baixos níveis de concentração, e melhor precisão e exatidão, a técnica a ser aplicada é a diluição isotópica por espectrometria de massa.

Por outro lado, num trabalho de prospecção, onde o fator mais importante é o número de amostras a ser analisado, com baixo custo, a técnica a ser escolhida é a análise por ativação ou espectrometria de emissão com plasma, sendo que a análise por ativação pode ser realizada sem a dissolução das amostras, além da obtenção de informações sobre outros elementos.

Em geral, estas técnicas são capazes de fornecer resultados de rotina para elementos das terras-raras, em muitas matrizes, com uma exatidão e precisão da ordem de 10% ou melhor. Entretanto, cada uma delas necessita laboratório especial e pessoal treinado.

Neste trabalho foram determinados nove elementos de terras-raras em amostras de padrões geológicos, com faixas de concentração entre 0,5 a 400 ppm, pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa e comparados com a aná-

lise por ativação neutrônica e espectrometria de emissão com plasma.

Os procedimentos de dissolução das amostras e separação química adotados para cada técnica, foram semelhantes e uma avaliação baseada nos resultados obtidos neste trabalho é discutida a seguir.

#### VII.4.1. Diluição Isotópica por Espectrometria de Massa

Os resultados obtidos por diluição isotópica nos mostraram que:

- Os procedimentos químico-analíticos adotados, desde a dissolução da amostra até a análise isotópica, foram satisfatórios, como foi observado pela obtenção de medidas com boa precisão e exatidão.
- O emprego de duas razões isotópicas independentes para a mesma diluição, forneceram valores concordantes confirmando a observação de Webster (1959) e Michiels et al (1983), sobre a eliminação do efeito de fracionamento isotópico.
- A utilização do ácido  $\alpha$ -hidroxí isobutírico para separação individual de terras-raras, inédito para rochas, provou que este agente complexante é eficiente para matrizes complexas.
- Uma precisão total da ordem de 1 a 2% para a maioria dos elementos, confirma a grande vantagem da técnica, na qual a precisão e exatidão

Tabela VII.8. Análises comparativas de terras-raras, pela espectrometria de emissão com plasma para amostras-padrão do USGS

AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO (ppm)							
		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
Gladney et al. (1983)	AGV-1	38 ± 3	66 ± 6	34 ± 5	5,9 ± 0,5	1,66 ± 0,11	5,2 ± 0,6	3,8 ± 0,4	1,6 ± 0,17
	GSP-1	183 ± 13	406 ± 20	190 ± 17	26,8 ± 2,5	2,36 ± 0,22	13 ± 2	5,4 ± 0,4	1,7 ± 0,4
	G-2	86 ± 5	159 ± 11	53 ± 8	7,2 ± 0,6	1,41 ± 0,12	4,1 ± 0,8	2,5 ± 0,5	0,78 ± 0,14
Walsh et al. (1981)	AGV-1	37	66,7	39	5,9	1,66	4,8	3,56	1,74
	GSP-1	180	423	234	27	2,51	12,7	6,24	1,81
	G-2	83	153	65,5	7	1,38	4,1	2,28	0,84
Neste Trabalho	AGV-1	36,2 ± 0,4	75,4	34 ± 1	4,3 ± 0,3	1,48 ± 0,02	2,3 ± 0,3	3,7 ± 0,2	2,0 ± 0,3
	GSP-1	149 ± 4	318 ± 15	167 ± 3	22 ± 2	2,1 ± 0,3	9,8 ± 0,8	5,6 ± 0,7	2,4 ± 0,2
	G-2	84 ± 3	157 ± 1	70 ± 2	6,5 ± 0,4	1,22 ± 0,08	6,3 ± 0,2	2,60 ± 0,09	1,04 ± 0,07

das análises são independentes do teor dos elementos nas amostras. A precisão total é dependente somente das medidas de razões isotópicas e calibração do traçador.

- Obtenção da composição isotópica de cada elemento junto com a sua concentração.

#### VII.4.2. Análise por Ativação Neutrônica

- As análises por ativação neutrônica instrumental e com separação química pré-irradiação forneceram resultados para seis elementos do grupo das terras-raras, com precisão e exatidão da ordem de 10%, dependendo do teor de cada elemento.
- A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a separação química adotada para terras-raras totais foi quantitativa e reproduzível, além de não haver contaminação durante todo o procedimento de preparação química.
- Apesar da obtenção de resultados para seis terras-raras, esta técnica pode ser aplicada para mais elementos, desde que se utilizem outros parâmetros para irradiação, resfriamento e tempo de contagem.

#### VII.4.3. Espectrometria de emissão com fonte plasma

- Com base nos resultados obtidos pôde-se con-

cluir que a técnica permite a análise de maior número de elementos, simultaneamente, com a exatidão da ordem de 10 a 20%, dependendo do teor de cada elemento.

- O procedimento de separação química adotado para terras-raras totais confirmou a eficiência do sistema de troca-iônica e eluentes empregados.
- Estudos adicionais devem ser realizados no sentido de corrigir interferências de linhas espectrais. Para isto, o emprego de padrões sintéticos, contendo elementos interferentes (Jarvis et al, 1988) e método de adição padrão podem ser aplicados.

#### VII.4.4. Avaliação Final

Em resumo, podemos concluir que com o crescente interesse dos elementos das terras-raras em vários campos de aplicação, o objetivo da análise varia e a escolha do método, principalmente para um estudo geoquímico ou nuclear, depende de vários fatores, a saber:

- . elementos a serem determinados;
- . precisão e exatidão desejadas;
- . magnitude da concentração dos elementos;
- . tipo, número e quantidade de amostra e
- . custo de análise

Os procedimentos estabelecidos neste trabalho, pa

ra a determinação da concentração e composição isotópica das terras-raras pela técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa, num largo intervalo de concentração, provaram a partir dos resultados obtidos serem inteiramente adequados para a realização de medidas isotópicas em elementos do grupo das terras-raras.

Além disso, esta metodologia é suficiente para ser aplicada na caracterização de combustível irradiado e não irradiado, devido a menor complexidade da matriz nuclear bem como número reduzido de elementos a serem analisados, em relação a materiais geológicos.

## APÊNDICE 1

DEDUÇÃO DA FÓRMULA PARA O CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE UM ELEMENTO PELA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.

Vamos tomar como exemplo, a determinação da concentração de európio, utilizando o traçador enriquecido em  $^{153}\text{Eu}$ .

Seja  $N_a$  o número de átomos-grama de európio na alíquota da solução amostra e  $N_t$  o número de átomos-grama de európio no traçador adicionado à aquela alíquota.

Num espectrômetro de massa podemos obter as abundâncias isotópicas de  $^{151}\text{Eu}$  e  $^{153}\text{Eu}$  na amostra, traçador e mistura (amostra e traçador). Sejam portanto,  $(151)_a$  e  $(153)_a$ ,  $(151)_t$  e  $(153)_t$ ,  $(151)_m$  e  $(153)_m$  estas abundâncias expressas em átomos  $\left[\frac{151}{153}\right]_m$ ,  $\left[\frac{151}{153}\right]_a$ ,  $\left[\frac{151}{153}\right]_t$  as razões isotópicas entre  $^{151}\text{Eu}$  e o  $^{153}\text{Eu}$  na mistura, na amostra e no traçador, respectivamente.

Para uma mistura de alíquotas de traçador e amostra, podemos estabelecer:

$$\left[\frac{151}{153}\right]_m = \frac{N_a (151)_a + N_t (151)_t}{N_a (153)_a + N_t (153)_t}$$
$$\left[\frac{151}{153}\right]_m = \frac{N_a (153)_a \left[\frac{151}{153}\right]_a + N_t (153)_t \left[\frac{151}{153}\right]_t}{N_a (153)_a + N_t (153)_t}$$

Assim:

$$N_a (153)_a \left[ \left( \frac{151}{153} \right)_m - \left( \frac{151}{153} \right)_a \right] = N_t (153)_t \left[ \left( \frac{151}{153} \right)_t - \left( \frac{151}{153} \right)_m \right]$$

$$N_a = N_t \frac{(153)_t \left( \frac{151}{153} \right)_t - \left( \frac{151}{153} \right)_m}{(151)_a \left( \frac{151}{153} \right)_m - \left( \frac{151}{153} \right)_a} \quad (\text{A.1})$$

Sejam:  $C_a$  e  $C_t$  as concentrações de európio total das soluções amostra e traçador, respectivamente (g/g);  $m_a$  e  $m_t$  os pesos das alíquotas de amostra e traçador;  $M_a$  e  $M_t$  as massas atômicas do európio total para amostra e traçador.

Temos portanto:

$$N_a = \frac{C_a m_a}{M_a} \quad (\text{A.2})$$

$$N_t = \frac{C_t m_t}{M_t} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo (A.2) e (A.3) na expressão (A.1) e resolvendo para  $C_a$ , temos:

$$C_a = C_t \frac{m_t}{m_a} \frac{M_a}{M_t} \frac{(153)_t \left( \frac{151}{153} \right)_t - \left( \frac{151}{153} \right)_m}{(153)_a \left( \frac{151}{153} \right)_m - \left( \frac{151}{153} \right)_a} \quad (\text{A.4})$$

ou simplificando podemos escrever:

$$C_a = C_t \frac{m_t}{m_a} \frac{M_a}{M_t} \frac{(153)_t}{(153)_a} \left[ \frac{R_t - R_m}{R_m - R_a} \right]$$

## APÊNDICE 2

### DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO TOTAL DAS MEDIDAS REALIZADAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.

Através dos dados experimentalmente obtidos, pode-se determinar a precisão na medida das razões isotópicas, levando-se em consideração tanto as variáveis externas, tais como: diferentes quantidades de amostra, variações na montagem dos filamentos, condições de focalização, etc, bem como as variações internas, devido às flutuações dentro do conjunto de dados individuais, resultantes principalmente da instabilidade da intensidade de íons.

A precisão total do método  $\sigma_t$  é, portanto, definida como a melhor estimativa do desvio padrão para a média de um conjunto de dados, para os quais são determinadas a variância externa e interna.

#### A. Cálculo das Variâncias

##### A.1. Variância interna

A variância interna para cada filamento, definida como  $\sigma_{int}^2$ , é derivada das razões individuais que entram no cálculo de  $\bar{R}_j$  e é uma medida das variações estatísticas ocor

ridas durante as medidas em cada filamento.

A variância interna é dada por:

$$\sigma_{in} = \frac{\sum (R_{ij} - \bar{R})^2}{k(k-1)}$$

onde:

$R_{ij}$  = razões entre os isótopos  $i$  e  $j$  em cada filamento

$\bar{R}$  = média das razões isotópicas por filamento

$k$  = número de varreduras por filamento

### A.2. Variância Externa

A variância externa  $\sigma_{ex}^2$  é derivada das variações nos valores de  $\bar{R}$ , correspondente a diferentes filamentos e diferentes amostras preparadas.

De um conjunto de análises, a variância externa é dada por:

$$\sigma_{ex}^2 = \frac{\sum (\bar{R} - \bar{\bar{R}})^2}{n - 1}$$

onde

$n$  = número total de análises

$$\bar{\bar{R}} = \frac{1}{n} \sum_1^n \bar{R}$$

### B. Cálculo do Desvio-Padrão-Precisão Total do Método

A variância externa pode ser comparada com a va-

riância interna através de um teste de consistência, que indicará as possíveis variações entre os conjuntos de dados que não são considerados no cálculo isolado de variância interna, tais como: variações no fracionamento isotópico, variações nas condições de focalização, posicionamento de amostras e filamentos, contaminação, etc..

Para se obter uma estimativa da precisão total, emprega-se um teste tipo F (Nalimov, 1963; Atalla, 1978), que indica se a diferença entre a variância externa e a média da variância interna é estatisticamente significativa.

$$\text{O valor de } F \text{ é dado por: } F = \frac{\sigma_{ex}^2}{1/n \sum S_{in}^2}$$

onde os graus de liberdade são: (n-1) para variância externa e n(k-1) para variância interna, sendo n o número de  $\bar{R}$  usados para calcular  $\sigma_{ex}^e$  e k o número de varreduras por  $\bar{R}$ .

Se  $\sigma_{in}^2$  e  $\sigma_{ex}^2$  são consistentes pelo teste F, ou seja, se o valor de F experimentalmente determinado pela expressão anterior é menor do que o valor de F tabelado num nível de confiança desejado, a precisão total do método será dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \frac{\sum^n \sigma_{int}^2 + \sigma_{int}^2}{2}$$

Se  $\sigma_{in}^2$  e  $\sigma_{ex}^2$  não são consistentes, isto é, se o valor de F experimental é maior que o valor de F tabelado, no mesmo nível de confiança, a precisão total do método é dada por:

$$\sigma_t^2 = \frac{1}{n} \sum^n \sigma_{in}^2 + \sigma_{ex}^2$$

O coeficiente de variação ( $c_t$  relativo) é calculado através da expressão:

$$\sigma_{t \text{ rel}} = \frac{100}{\bar{R}} \sigma_t \%$$

### APÊNDICE 3

ROTEIRO DE EXECUÇÃO DO PROGRAMA PARA CALCULAR A CONCENTRAÇÃO DE UM ELEMENTO PELA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.

Determinação de concentração de európio, utilizando traçador enriquecido em  $^{153}\text{Eu}$ .

AMOSTRA A SER ANALISADA	: AGV-1 3
DATA DE CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR	: 10.01.88
DATA DE ANÁLISE DA AMOSTRA	: 15.01.88
DATA DE ANÁLISE DA MISTURA 1	: 18.02.88
ELEMENTO EM ANÁLISE	: EURÓPIO
ISÓTOPO PRINCIPAL NO TRAÇADOR	: 153
ISÓTOPO PRINCIPAL NA AMOSTRA	: 151
FRAÇÃO AT. DO ISOT. PRINC. NO TRAÇADOR	: $0,9445 \pm 1\text{E-}05$
FRAÇÃO AT. DO ISOT. PRINC. NA AMOSTRA	: $0,4782 \pm 5\text{E-}05$
PESO ATÔMICO DO EURÓPIO-153 NO TRAÇ.	: 152,9209
PESO ATÔMICO DO EURÓPIO-151 NA AMOSTRA	: 150,9196
MASSA DA ALIQ. DO TRAÇADOR NA MISTURA 1 (G)	: $0,5783 \pm 1\text{E-}04$
MASSA DA ALIQ. DA AMOSTRA NA MISTURA 1 (G)	: $0,2032 \pm 1\text{E-}04$
CONC. DO EURÓPIO-153 NO TRAÇADOR (AT/G)	: $2,52 \text{ E}16 \pm 3,30\text{E}14$
RAZÃO ISOTÓPICA 151/153 NO TRAÇADOR	: $0,0568 \pm 2,7 \text{ E-}05$
RAZÃO ISOTÓPICA 153/151 NA AMOSTRA	: $1,0928 \pm 5,4\text{E-}05$
RAZÃO ISOTÓPICA 153/151 NA MISTURA 1	: $10,673 \pm 1,9\text{E-}03$

CONC. DO EURÓPIO-151 NA MIST. 1 (AT/G) :  $2.95E15 \pm 2E13$

CONC. DO EURÓPIO-153 NA MIST. 1 (G/G) :  $7,39E-07 \pm 6E-09$

CONC. DO EUROPIO NA MIST. 1 (G/G) :  $1,54E-06 \pm 1E-08$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBEY, S. Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. Geostand. Newsl., 4:163-90, 1980.
- ABBEY, S. Studies in "standard samples" of silicate rocks and minerals. 1969-1982. Geological Survey of Canada. Paper 83(15), 1983.
- ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J. Radioanal. Chem., 3:99-125, 1969.
- AHMAD, S.; CHAUDHRY, M.S.; QURESHI, I.H. Determination of rare earth elements impurities in high purity uranium. J. Radioanal. Nucl. Chem., 83(12):201-8, 1984.
- ATALLA, L.T. Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica à determinação dos elementos de terras-raras em óxido de ítrio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (Dissertação de mestrado).
- ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (IEA-Inf. 60).
- BAKER, J.D.; GEHRKE, R.J.; GREENWOOD, R.C.; MEIKRANTZ, D.H. Advanced system for separation of rare earth fission products. J. Radioanal. Chem., 74:117-24, 1982.
- BERNAS, B. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry.

Anal. Chem., 40:1682-6, 1968.

- BROEKAERT, J.A.C.; LEIS, F.; LAQUA, K. Application of an inductively coupled plasma to the emission spectroscopic determination of rare earths in mineralogical samples. Spectrochim. Acta, 34B: 73-84, 1978.
- BRUNFELT, A.O.; ROELANDTS, I.; STEINNES, E. Some new methods for the determination of rare earth elements in geological materials using thermal and epithermal neutron activation. J. Radioanal. Chem., 38: 451-9, 1977.
- BULOVIC, V.; DJORDJENC, M.; MANIMORIC, Z. Mass spectrometric determination of the burn-up characteristics from the measured isotopic composition of neodymium in fission products. Yad. Energ., 17:259-63, 1971.
- CASSIDY, R.M. Determination of rare earth elements in rocks by liquid chromatography. Chalk River, Atomic Energy of Canada. 1987. (Personal Communication).
- GAST, P.W.; HUBBARD, N.J.; WIESMANN, H. Chemical composition and petrogenesis of basalts from tranquillity base. In: LEVINSON, A.A. ed. Apollo 11 Lunar Scientific conference, held in Houston, Texas Jan. 5-8, 1970. New York, Pergamon, 1970. p. 1143-63.
- CHITAMBAR, S.A. & MATHEWS, C.K. Determination of rare earth impurities in high purity uranium by isotope dilution analysis. Z.Anal. Chem., 274:9-11, 1975.
- CHOPPIN, G.R. & SILVA, R.J. Separation of the lanthanides by ion exchange with alpha hydroxy isobutyric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 3:153, 1956.
- CONDIE, K.C. Geochemical and isotopic constraints on the origin and source of Archaean granites. Spec. Publ. Geol. Soc. Aust., 7:469-79, 1981.

- CONDIE, K.C.; BOWLING, G.P.; ALLEN, P. Origin of granites in an Archean high grade terrane, southern India. Contrib. Mineral. Petrol., 92:93-103, 1986.
- CROCK, J.C. & LICHTER, F.E. Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 54(8):1329-32, 1982.
- CROCK, J.G.; LICHTER, F.E.; WILDEMAN, T.R. The group separation of the rare earth elements and yttrium from geologic materials by cation exchange chromatography. Chem. Geol., 45:149-63, 1984.
- CROUDACE, I.W. The use of pre-irradiation group separations with neutron activation analysis for the determination of the rare earths in silicate rocks. J. Radioanal. Chem., 59:323-29, 1980.
- DELMORE, J.E. The ionization of selected elements of interest in the nuclear fuel cycle. In: VAN RAAPHORST, J.G. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation, held in Petten, 9-12 Oct. 1978. p. 32-46.
- DUKE, M.J.M. & SMITH, A.D. Rare earth element determination in silicate rocks using neutron activation analysis and mass spectrometry. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 110:207-13, 1987.
- DUTRA, C.V. Espectrografia óptica de emissão. In: GOMES, C.B. Técnicas analíticas aplicadas à geologia. São Paulo, Edgar Blucher, 1984. p. 46-67.
- DUTRA, C.V. Método para determinação de traços e subtraços de terras-raras em rochas por espectrometria de plasma (ICP) - aplicação em petrogênese. GEOLOGIA: Congresso brasileiro, realizado no Rio de Janeiro, 1984. p. 792-807. (separata)

- EBY, G.N. Determination of rare earth, yttrium and scandium abundances in rocks and minerals by an ion exchange x-ray fluorescence procedure. Anal. Chem., 44:2137-43, 1972.
- ERIKSON, A.L.; TROMP, R.L.; MAECK, W.J.; EMEL, W.A. Methods for fission product analysis by isotope dilution mass spectrometry. Idaho Falls, Exxon Nuclear Idaho Company, 1981. (ENICO - 1061).
- EVENSEN, N.M.; HAMILTON, P.J.; O'NIONS, R.K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta., 42:1199-1212, 1978.
- FARIS, J.P. & WARTON, J.W. Anion exchange resin separation of the rare earths, yttrium and scandium in nitric acid, methanol mixtures. Anal. Chem., 34(9):1077-80, 1962.
- FENNER, N.C. A method of increasing the production of uranium ions in a mass spectrometer source. J.Sci. Instrum., 41:48-9, 1984.
- FLANAGAN, F.J. 1972 values for international geochemical reference samples. Geochim. Cosmochim. Acta, 37:1189-200, 1973.
- FREY, F.A.; HASKIN, M.A.; POETZ, J.A.; HASKIN, L.A. Rare earth abundances in some basic rocks. J. Geophys. Res., 73:6085-98, 1968.
- FRITZ, J.S. & GREENE, R.G. Separation of rare earths from other metal ions by anion exchange. Anal. Chem., 36:1095-7, 1964.
- FUDGE, A. Isotope dilution analysis. In: VAN RAAPHORST, J.G. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation held in Petten 9-12 Oct. 1978. S.n.t. p. 56-66.
- GLADNEY, E.S.; BURNS, C.E.; ROELANDTS, I. 1982 compilation of

elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards. Geostand, News1., 7:226, 1983.

GUNTHER, K.M. & MÖLLER, P. The not - Sc-rare earths. Scient. Amer., 258:62-7, 1988.

HAGEMANN, R. Isotopic analysis related to some nuclear and geological applications. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 45:259-74, 1982.

HANSON, G.M. Rare earth element analysis by isotope dilution. Washington D.C. National Bureau of Standards, 1976. (Proceed of the 7th IMR symposium, held Oct. 7-11, 1976). (NBS-Special publication, 422)

HASKIN, L.A.; HASKIN, M.A.; FREY, F.A.; WILDEMAN, T.R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: AHRENS, L.H. e. Origin and distribution of the elements. London, Pergamon, 1968. p. 889-912.

HENDERSON, P. Rare earth element geochemistry. Amsterdam, Elsevier, 1984.

HOOKE, P.J.; O'NIONS, R.K.; PANKHURST, R.J. Determination of rare earth elements in U.S.G.S. Standard rocks by mixed - solvent ion exchange and mass spectrometric isotope dilution. Chem. Geol., 16:189-96, 1975

IWASAKI, K. & HARAFUCHI, H. Determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after oxalate co-precipitation and cation exchange column separation. Anal. Chim. Acta, 208:163-72, 1988.

JAHN, B.; AUVRAY, B.; BLAIS, S.; CAPOVILA, R.; CORNICHE, J.; VIDAL, F.; HAMEURT, J. Trace element geochemistry and petrogenesis of Finnish greenstone belts. J. Petrol., 21:201-44, 1980.

- JARVIS, K.E. & JARVIS, I. Determination of the rare-earth elements and yttrium in 37 international silicate reference materials by inductively coupled plasma. Atomic emission spectrometry. Geostand. Newsl., 12:1-12, 1988.
- KAKAZU, M.A. Otimização da emissão termoiônica e determinação de urânio ao nível de traços em rochas pela técnica de espectrometria de massa - diluição isotópica. São Paulo, IPEN, 1980. (Dissertação de mestrado)
- KANTIPULY, C.J. & WESTLAND, A.D. Review of the methods for the determination of lanthanides in geological samples. Talanta, 35:1-13, 1988.
- KISER, R.W. Introduction to mass spectrometry and its application. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965, p.301-7.
- KOCH, L. Post irradiation isotopic analysis of reactor fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel held in Vienna 13-17 July, 1970. Vienna, 1970. p. 111-8.
- KORKISCH, J. Modern methods for the separation of rarer metal ions. Oxford, Pergamon, 1969.
- KORKISCH, J. & ARRHENIUS, G. Separation of uranium, thorium and the rare earth elements by anion exchange. Anal. Chem., 36:850-4, 1964.
- KRTIL, J.; SUS, F.; BULOVIC, V.; KLOSOVA, E.; MAKSIMOVIC, Z. Experience with the neodymium method for determination of nuclear fuel burnup. J. Radioanal. Nucl. Chem., 83(1):61-6, 1984.
- LONG, L.E. Earth Planet. Sci. Lett., 1:289-92, 1966. apud MOORE, L.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Internal normalization technique for high accuracy isotope dilution analysis application to molybdenum and nickel in standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1082-9, 1974.

- LOON, J.C. Van; GALBRAITH, J.H.; AARDEN, H.M. The determination of yttrium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium in minerals by atomic absorption spectrometry. Analyst, 96:147-50, 1971.
- MARSH, S.F.; ORTIZ, M.R.; ABERNATHEY, R.M.; REIN, J.E. Improved two column ion exchange separation of plutonium, uranium and neodymium in mixed uranium-plutonium fuels for burn-up measurements. New Mexico, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974. (LA-5568)
- MASUDA, A.; NAKAMURA, N.; TANAKA, T. Fine structures of mutually normalized rare earth patterns of chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta. 37:239-48, 1973.
- MATHEWS, C.K. The application of thermal ionization mass spectrometry in nuclear technology. In: Mass spectrometry applications and current trends: proceedings of the seminar held in Bombay 20-22 March 1978. Bombay, 1979. p.41-54.
- MCCORMICK, A. Ion detectors for isotopic measurements. In: VAN RAAPHORST, J.G. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation held in Petten, 9-12, Oct. 1978. p.87-103.
- MCDOWELL, C.A. Mass spectrometry. New York, McGraw-Hill, 1963. (McGraw-Hill series in advanced chemistry).
- McFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion of judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42:358-65, 1970.
- MICHIELS, E. & DE BIEVRE, P. Accurate assay of lithium by isotope dilution mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 48:369-72, 1983.
- MOORE, L.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Internal normalization techniques for high accuracy isotope dilution analysis. Application to molybdenum and nickel in

standard reference material. Anal. Chem., 46(8):1082-9, 1974.

MORAES, N.M.P. Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiônica. São Paulo, IEA, 1978. (Dissertação de mestrado).

MORATO, S.P. Supercondutividade no Brasil. Brasília, Ministério de Ciência e Tecnologia, 1987. Brasil ciencia, 3).

NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics for chemical analysis. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1963.

PANKHURST, R.J. Determination of rare earth elements by mass spectrometric isotope dilution. Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., 13:122-3, 1976.

PATCHETT, P.J. & TATSUMOTO, M. A routine high precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. Contrib. Mineral. Petrol., 75:263-7, 1980.

POOTS, P.J.; THORPE, O.W.; WATSON, J.S. Determination of the rare earth element abundances of 29 international rock standards by instrumental neutron activation analysis: a critical appraisal of calibration errors. Chem. Geol., 34:331-52, 1981.

RAAPHORST, J.G. & HAREMAKER, H. A rapid chemical separation procedure for the determination of burn-up of nuclear fuel. J. Radioanal. Chem., 53:71-80, 1979.

REIN, J.E. Status of burn-up measurement methodology. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 29 Nov. 3 Dec. 1971. Vienna 1972. p.449-72.

REIN, J.E. & METZ, C.F. The determination of nuclear fuel burn-up based on isotope dilution mass spectrometric

measurements. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel held in Vienna, 13-17, July, 1970. Vienna, 1970. p. 143-55.

RIDLEY, R.G.; DALY, N.R.; DEAN, M.H. Isotopic analysis of uranium using an international standard. Nucl. Instrum. Methods, 34:163-4, 1965.

ROELANDTS, I. Comparison of inductively coupled plasma and neutron activation analysis for precise and accurate determination of nine rare-earth elements in geological materials. Chem. Geol., 67:171-80, 1988.

SCHNETZLER, C.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(4):1888-90, 1967.

SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst., A32:751-67, 1976.

SHIHOMATSU, H.M. Aplicação das técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa e alfa na determinação de urânio e avaliação da sua distribuição em materiais geológicos. São Paulo, IPEN-CNEN/SP, 1987. (Dissertação de mestrado).

SPITZER, E.J.; SITES, J.R. Isotopic mass spectrometry of the elements. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1963. (ORNL-3528).

STEVENS, C.W. Isotopic analysis of solid samples by surface ionization. In: RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials. Washington, D.C. U.S. Government Printing Office, 1964. p. 1010-82.

STRELOW, F.W.E. & JACKSON, P.F.S. Determination of trace and ultratrace quantities of rare earth elements by ion exchange

chromatography mass spectrography. Anal. Chem., 46(11):  
1481-6, 1974.

STRELOW, F.W.E.; ZYL, C.R. Van; BOTHMA, J.C. Distribution coefficients and the cation-exchange behaviour of elements in hydrochloric acid-ethanol mixtures. Anal. Chim. Acta, 45:81-92, 1969.

TADDEI, J.F. & RODRIGUES, C. Métodos experimentais para a determinação de burn-up em combustíveis nucleares. I Método de neodímio-148. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1977. (IEA-495; CEQ-APE-3).

THIRLWALL, M.F. A triple filament method for rapid and precise analysis of rare-earth elements by isotope dilution. Chem. Geol., 35:155-66, 1982.

TOLG, G. Must analytical chemistry become even more sensitive? Z. Anal. Chem., 329(7):735-6, 1988.

TROMP, R.L.; DELMORE, J.E.; NIELSEN, R.A.; CHAPMAN, T.C. Mass spectrometric systems and techniques for fission product analysis. Idaho Falls, Exxon Nuclear Idaho Company, 1981, (ENICO-1094).

TURNBULL, A.A. Surface ionization techniques in mass spectrometry. Harwell, Berks Atomic Energy Research Establishment, 1963. (AERE-R-4295).

TYRRELL, A.C. Ion source for solids isotopic analysis. In: VAN RAAPHORST, J.G. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium organized by the Netherlands Energy Research Foundation, held in Petten, 9-12 Oct. 1978. s.n.t. p. 5-13.

VANDERGRAAF, T.T.; CAREFOOT, L.M.; BOASE, D.G. Burn-up determination of nuclear fuels using neodymium-148. Chalk River, Atomic Energy of Canada, 1978. A(ECL-5964).

VASCONCELLOS, M.B.A. Estudo comparativo dos métodos destrutivo e não destrutivo em análise por ativação de rochas. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (Dissertação de mestrado). (IEA-Dt-075).

VASCONCELLOS, M.B.A.; ATALLA, L.T.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; REQUEJO, C.M.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. Some aspects of the problem of activation analysis of the lanthanide. In: QUIMICA dos lantanídeos e actinídeos X Simpósio da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 6-8 nov.; 1985. São Paulo 1986. v.1 p.1-19.

WALKER, W.H. Fission product data for thermal reactor. Part II yields. Chalk River, Ontário, Chalk River Nuclear Laboratories, 1973. (AECL-3037).

WALSH, J.N.; BUCKLEY, F.; BARKER, J. The simultaneous determination of rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. Chem. Geol., 33:141-53, 1981.

WALSH, J.N. & HOWIE, R.T. An evaluation of the performance of an inductively coupled plasma source spectrometer for the determination of the major and trace constituents of silicate rocks and minerals. Mineral. Mag., 43:967-74, 1980.

WASSERBURG, G.J.; JACOBSEN, S.B.; DEPAOLO, D.J.; McCULLOCH, M.T.; WEN, T. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standards solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:2311-23, 1981.

WEBSTER, R.K. Isotope dilution analysis. In: WALDRON, J.D. ed. Advances in mass spectrometry: Proceedings of a joint conference held in London, 24-26 Sept. 1958. New York, McMillan, 1959.

WENDT, R.H. & FASSEL, V.A. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source. Anal. Chem., 37:920-22, 1965.

WILLIS, J.P. Instrumental analytical techniques in geochemistry: requirements and applications. Z. Anal. Chem., 324:855-64, 1986.

WILSON, H.W. & DALY, N.R. Mass spectrometry in solids. J. Scient. Instrum., 40:273-85, 1983.

WOLFSBERG, K. Determination of rare earths in fission products by ion exchange at room temperature. Anal. Chem., 34:518-21, 1962.

ZELIGMAN, M.M. Ion exchange separation of fission product rare earths with hydroxyisobutyric acid. Anal. Chem., 37:524-5, 1965.