

O ELEMENTO ESCÂNDIO - UMA BREVE REVISÃO.

TÂNIA GRIGOLETTO e ALCÍDIO ABRÃO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN)
Caixa Postal 11049 - Pinheiros, 05499 - São Paulo

RESUMO:

Apresenta-se uma coletânea de informações da literatura sobre o elemento escândio, incluindo histórico, generalidades, ocorrência geológica, teor em minérios brasileiros, reações, obtenção a partir de diversos materiais, exemplos de purificação por precipitação, extração com solvente e troca iônica. Citam-se 162 referências.

Apresentam-se os teores de escândio, determinado por meio de Análise por Ativação Neutrônica, em amostras de monazita e um concentrado mineral de cassiterita industrializados no Brasil.

I- HISTÓRICO:

Em 1879, quando L. F. Nilson estudava a preparação de itérbio puro pela fusão fracionada dos nitratos de terras raras, a partir dos minérios gadolinita e euxenita, verificou a rápida decomposição de uma pequena quantidade do material. O espectro de emissão dessa fração comprovou a descoberta de um novo elemento, ao qual deu o nome de Escândio em homenagem ao seu país de origem, a Escandinávia^(1,2).

A existência desse elemento já havia sido previsto por Mendeleieff em 1869, quando formulou sua Tabela Periódica, ao qual deu o nome de "eka-boron" e previu várias de suas propriedades, as quais se mostraram análogas às verificadas posteriormente^(1,3).

Desde então, como sempre era obtido em pequenas quantidades, suas propriedades químicas foram lentamente estudadas. Não há menção alguma ao elemento escândio na literatura no período de 1880 a 1907⁽⁴⁾. A partir do começo do século, a química do escândio começa a ser conhecida por meio de estudos para sua separação^(2,6,7) e para a preparação de seus compostos^(4,5).

Em 1937, Fisher e seus estudantes preparam pela primeira vez escândio metálico com 95% de pureza, por eletrólise. Em 1960, a Força Aérea americana obteve Sc^o com 99% de pureza, como resultado de um programa de pesquisa iniciado na década de 50 devido a algumas de suas propriedades: ser um metal leve e possuir ponto de fusão bem

maior que o do alumínio. Assim, foi despertado o interesse na sua aplicação em mísseis espaciais. Atualmente, é obtido via redução de fluoreto de escândio por cálcio metálico⁽⁸⁾.

A partir de então, surgem na literatura diversos trabalhos com escândio principalmente sobre separação, química analítica, propriedades de ligas, etc... Um grande número de referências à química analítica do escândio é encontrado em revistas russas, como a traduzida para o inglês *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* (Journal of the Analytical Chemistry of the USSR).

Até 1980, escândio praticamente só era usado em: lâmpadas de mercúrio na forma de iodeto (a luz produzida é de alta intensidade, parecida com a do sol e é usada principalmente para transmissões noturnas de TV, ou em recintos fechados, ou em alguns estádios de esportes dos Estados Unidos); como traçador de fluxo em refinarias de petróleo na forma de seu isótopo ⁴⁶Sc de meia vida de 84 dias (obtido em reator nuclear) ou como objeto de pesquisas de suas propriedades em laboratórios. A produção mundial de escândio em 1978 foi de 30 Kg⁽⁸⁾.

Há algumas propriedades interessantes do escândio em suas aplicações, como: sua adição como micro-ligante com o magnésio e com o alumínio fortalece esses metais e a sua adição a carbetos de titânio aumenta sua dureza fazendo desse carbetos o segundo material mais duro existente, depois do diamante. Escândio metálico pode ser usado como filtro de nêutrons, pois ele é transparente só a nêutrons com energia de 2keV (alta intensidade), barrando todos os outros. Outras propriedades o levam a usos em equipamentos eletrônicos, fabricação de cerâmicas, catalizadores, etc.... Porém, por ser um metal muito caro, não é muito utilizado⁽⁸⁾.

A partir de 1988 começa novamente a surgir um maior interesse pelo escândio devido às novas aplicações encontradas, como: em supercondutores a alta temperatura⁽⁹⁾, em catalizadores para automóveis, em cristais para a produção de laser, lâmpadas de sódio-escândio, materiais para espectrômetros de Raios-X e para tubos de raios catódicos coloridos⁽¹⁰⁾. Porém, o escândio continua a ser um metal raro e caro. Nos últimos anos os métodos para a determinação e para a obtenção do escândio aparecem na literatura mais na forma de patentes⁽¹¹⁻¹⁸⁾.

II- OCORRÊNCIA:

O escândio é um elemento largamente espalhado pelo universo. Pode ser detectado na maioria das rochas da crosta terrestre e aparece como raias fortes nos espectros de emissões das estrelas. Aparentemente é mais abundante nas estrelas do que na Terra. Enquanto no Sol, comparativamente com outros elementos, ocupa o 23º lugar, na Terra ocupa o 50º. Está distribuído por toda a crosta terrestre ao nível de ppm, tendo sido detectado em 800 espécies minerais. A cor azul do berilo (variedade da água-marinha) é atribuída à presença de escândio⁽¹⁹⁾. Aparece mesmo em vegetações e em nosso corpo, como em tecidos de dentes⁽²⁰⁾.

Os minerais conhecidos com maiores teores de escândio são poucos e todos escassos. O mais importante, noticiado em 1922 por J. Schetelig⁽²¹⁾, foi o "thortveitite" (em inglês), um mineral raro que só aparece como veio, cuja mineração se iniciou na década de 40 com finalidade científica, e do qual, até 1960, haviam sido produzidos 20 kg de Sc_2O_3 em Norway (Escandinávia) e de 50 a 100 kg em Madagascar⁽²²⁾. O conteúdo de Sc_2O_3 nesse minério $[(Sc,Y)Si_2O_7]$ está entre 33 a 45 %. Atualmente se conhecem outros minerais de escândio, porém são apenas curiosidades mineralógicas^(8,23,24). A "wiikite" (nome em inglês), mineral de Nb,Ta,Ti e Y, contém de 1 a 1,5% de Sc_2O_3 ⁽¹⁾. Outros são: a "bazzite" $((Sc,Al)_2Be_3Si_6O_{18})$; a "kolbectite" ou "sterrettite" $(Sc(PO_4).2H_2O)$, a "scandium ixiolite" $((Ta,Nb,Sn,Mn,Fe,Sc)_2O_4)$ e a "magbasite" $(KBa(Al,Sc)(Mg,Fe^{2+})_6Si_6O_{20}F_2)$ ^(8,24).

Geoquimicamente falando, o escândio foi por muito tempo ligado à existência dos elementos lantanídeos mas, atualmente, é relacionado mais com a presença de Fe^{2+} . O Sc^{3+} pode substituir Al^{3+} , Fe^{2+} , Y^{3+} , Ti^{4+} e Mg^{2+} na natureza. Além disso, $Fe(OH)_3$ e minerais argilosos adsorvem Sc, retendo-o fortemente^(25,26).

Desde tempos remotos^(2,4) minerais que possuem só alguns ppm de Sc, como a wolframita e minérios de estanho (cassiterita) já são citados como possíveis fontes desse metal. A partir da década de 60, escândio começa a ser obtido nos Estados Unidos como sub-produto de minas de urânio⁽²⁷⁾. Atualmente, além dos minérios de urânio, as principais fontes, com possibilidades econômicas, para obtenção de escândio são os refugos dos processos de obtenção do tungstênio da wolframita⁽¹⁰⁾, do titânio de alguns minérios^(23,28), do alumínio da bauxita (do "red mud")^(23,29), do estanho da cassiterita^(28,31) e do ácido fosfórico, ou de fertilizantes, de fosforitos^(23,31). Há na literatura descrição de outras fontes como a fluorita⁽³²⁾, rochas carbonatadas⁽³³⁾, cinzas de carvão⁽³⁴⁾ e até de argilas e de hidrocarbonetos⁽²⁸⁾. L.F. Borisenko⁽²³⁾ cita várias fontes de obtenção de escândio como sub-produto: a monazita, o rutilo, a zirconita e a ilmenita.

Embora as reservas de escândio sejam maiores do que de outros elementos mais raros, a sua extração depende do volume tratado dos minérios, ou seja, a sua produção está intrinsecamente ligada à produção de outros metais. Além disso, são necessárias diversas fases para a sua purificação. O preço do escândio está entre os dos metais mais caros: um grama do metal 99,9% de pureza custa ao redor de 130 dólares, enquanto o óxido (Sc_2O_3) custa ao redor de 75 dólares o grama⁽¹⁹⁾.

No Brasil, encontra-se referência na literatura quanto à determinação do teor de escândio em bauxita de Paragominas (Maranhão)⁽³⁵⁾, por análise por Espectrometria de Massa, em cassiteritas de Rondônia e de Minas Gerais⁽³⁶⁾ e em solos da superfície do Estado de São Paulo⁽²⁵⁾, por Análise por Ativação Neutrônica. A bauxita de Paragominas apresenta um teor médio de escândio de 30 $\mu g/g$, em amostras colhidas em diferentes profundidades, sendo que na camada mais concentrada em bauxita, o teor foi de 100 $\mu g/g$. A cassiterita de Rondônia, a do município de Massangana apresentou um teor de 128 $\mu g/g$ e a de Aripuanã 217 $\mu g/g$. Na cassiterita de Minas Gerais, a do município

de São João Del Rei apresentou o teor de 77 $\mu\text{g/g}$ e a de Araçuaí 59 $\mu\text{g/g}$. Nos solos de superfície de São Paulo os teores encontrados estão na faixa de 6 a 96 $\mu\text{g/g}$.

O teor de escândio na cassiterita é relacionado com a temperatura (e a idade) da formação dos depósitos. E. F. Stumpfl⁽³⁷⁾ encontrou o teor médio de 130 ppm de Sc nos depósitos mais velhos (temperaturas mais altas), tanto na África do Sul como na Sibéria, e de 33 ppm nos depósitos mais novos de cassiterita da África do Sul.

III- GENERALIDADES:

Escândio, de número atômico 21 e massa atômica 44,956, possui a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ e como ion aparece predominantemente com o número de oxidação +3, como a maioria das terras raras. Porém, seu raio iônico é muito menor do que os dos elementos Lantanídeos e isso faz com que Sc^{3+} tenha algumas propriedades bem diferentes das desses ions. A densidade de carga do ion escândio é bem maior e isso faz com que complexe mais rapidamente e, geralmente, com número de coordenação 6. Os Lantanídeos complexam com número de coordenação superior a 6 (geralmente 12) devido ao tamanho dos seus ions. Essa característica do escândio é muito utilizada em métodos de separação por troca iônica.

Escândio possui algumas similaridades químicas com os elementos de transição (como o Fe) e outras com os elementos lantanídicos, mas sua maior semelhança é com o elemento Al⁽³⁸⁾ e com o Th⁽³⁹⁾. O óxido de escândio é um óxido básico mais forte do que alumina, porém mais fraco do que os das terras raras. O ion Sc^{3+} é muito hidrolisável, formando facilmente uma espécie polimérica, fazendo com que seus precipitados, como o hidróxido, sejam geralmente gelatinosos. As semelhanças com as terras raras são: forma oxalato insolúvel, porém só em meio de baixa acidez e livre de sais de amônio; forma fluoreto insolúvel pela adição de HF, mas forma fluoreto duplo, solúvel, com NH_4F ou NaF (diferentemente dos Lantanídeos); forma hidróxidos insolúveis, mas solúvel em excesso de OH^- . Contudo, como o escândio é um elemento raro por estar espalhado pela natureza, geralmente é estudado em conjunto com as terras raras.

A revisão bibliográfica sobre os métodos de separações e analíticos apresentadas a seguir fornece, apenas, um roteiro para visualização geral dos campos de pesquisas para a obtenção e a determinação do elemento Sc, sem entrar em detalhes experimentais.

IV-OBTENÇÃO:

A primeira fase para separação do escândio é, logicamente, o ataque do material e sua solubilização, obtendo-se, geralmente, uma solução clorídrica.

Os refugos da wolframita podem ser tratados diretamente com ácido clorídrico^(30,10) ou inicialmente com ácido sulfúrico e depois com adição de hidróxido de amônio, calcinação a óxido e solubilização com ácido clorídrico⁽³⁰⁾.

Os refugos da cassiterita podem ser submetidos a uma fusão com hidróxido de sódio, lixiviação com água, filtração dos hidróxidos e solubilização com ácido clorídrico⁽³⁰⁾.

Segundo A. S. Chemyak⁽⁴⁰⁾, ambos os resíduos industriais da extração do Sn e da extração do W podem ser submetidos a uma digestão com ácido sulfúrico e, posteriormente, digestão com o mesmo ácido mais peróxido de hidrogênio e fluoreto de sódio.

O "red mud" proveniente da extração do alumínio da bauxita, pode sofrer digestão com NaOH em autoclave, posteriormente ser digerido com NaOH diluído e quente, ser seco, triturado e clorado a 700°C. Nessa temperatura o ScCl_3 não sublima e pode ser extraído por nova digestão com água⁽⁴¹⁾.

No processo de extração de urânio de lixívia mineral com ácido dodecil fosfórico (DDPA)⁽²⁷⁾, o escândio acompanha o urânio mas não é revertido à fase aquosa (clorídrica) permanecendo no solvente e, portanto, sendo concentrado neste. Com outros elementos, como o Th e o Ti, ocorre o mesmo. Incorporando uma nova fase nessa planta de extração do urânio, acrescentaram uma adição de uma solução de ácido fluorídrico ao solvente após a reversão do urânio ocorrendo, assim, a precipitação do escândio (e do Th também, ficando o Ti solúvel com uma pequena quantidade de Sc e Th). Os fluoretos são filtrados, faz-se uma digestão com NaOH e os hidróxidos são solubilizados com ácido clorídrico. A obtenção do escândio como descrita requer cuidados especiais para proteção contra radiação, uma vez que o precipitado de fluoretos contém 20% de ThO_2 além dos 10% de Sc_2O_3 .

O minério "thortveitite" já foi estudo por várias técnicas de abertura: reação com carbono a 1800°C (formando carbetos e posterior solubilização com ácido clorídrico); reação diretamente com cloro (cloração a 800-850°C); adição de $\text{CaF}_2 + \text{NaCl} + \text{HCl}$ sob determinadas condições (altas temperaturas), onde se forma o íon complexo ScF_6^{3-} ; adição de fluoreto de amônio sob aquecimento (400°C) e redução com Ca^0 ou Mg^0 (a 1400°C) e dissolução do Sc^0 com ácido clorídrico^(30,42,43); fusão com carbonato de sódio⁽²¹⁾ ou alcalina, esta última com restrições pois o hidróxido de escândio é solúvel em excesso de reagente⁽¹⁾.

No processamento dos refugos resultam soluções muito diluídas de escândio (com exceção da "thortveitite" onde o teor de Sc é maior) com muitas impurezas. Portanto é necessária a concentração e a purificação do escândio, que se faz normalmente numa seqüência de pelo menos dois dos seguintes métodos: precipitação, extração com solvente ou troca iônica.

V-PURIFICAÇÃO:

A purificação do escândio por precipitação não é seletiva, daí a necessidade de uma separação posterior por um método mais específico. Muitos dos precipitantes são

estudados com finalidade analítica, para a separação do Sc da matriz da amostra, a qual interfere na sua determinação. As precipitações mais utilizadas nas separações do escândio são:

- com fluorsilicato de sódio (o ácido fluorsilícico separa o escândio, precipitando fluoreto de escândio)^(6,3);

- com tiosulfato de sódio e aquecimento até a ebulição (precipita hidróxido de escândio). Segundo R. J. Meyer⁽⁶⁾, a precipitação é quantitativa, segundo R.C. Vickery⁽¹⁾ não é.

- como oxalato em meio fracamente ácido e livre de sais de amônio⁽²¹⁾ (oxalato de escândio é solúvel em oxalato de amônio⁽³⁾). Segundo R. C. Vickery⁽⁴²⁾ essa precipitação não é quantitativa;

- como tartarato duplo de escândio e amônio pela adição de tartarato de sódio e hidróxido de amônio (eficiente quando a quantidade de Sc_2O_3 for maior do que 50mg)⁽⁴⁴⁾;

- como carbonato duplo de sódio e escândio, pela adição de carbonato de sódio e longo aquecimento à ebulição. O precipitado é solúvel em água fria e em excesso de reagente^(3,45,7);

- separação das terras raras, precipitando-as como fluoreto duplo de amônio com excesso de reagente. O escândio fica em solução como ScF_6^{3-} ⁽³⁰⁾.

- como sulfato duplo de potássio e escândio, pela adição de sulfato de potássio⁽¹⁾. Ferro precipita como o escândio;

R. C. Vickery⁽⁴¹⁾ descreve uma série de precipitantes com as respectivas porcentagens de recuperação do escândio, indicando, entre outros, o fosfato dissódico como bom precipitante. Para fins analíticos, a oxina (8-quinolinol)⁽⁴⁶⁾ pode ser empregada, assim como o ácido hipofosforoso⁽⁴⁷⁾, o 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona⁽⁴⁸⁾, o ácido fenilfosfônico⁽⁴⁹⁾, o ácido mandélico⁽⁵⁰⁾ ou um seu derivado halogenado⁽⁵¹⁾, o ácido benzílico⁽⁵²⁾ e outros, apesar de esses reagentes não serem específicos e a precipitação não comprovadamente quantitativa.

Os métodos por extração com solventes também não são seletivos para o escândio. A vantagem é que uma segunda e subseqüentes extrações em série são feitas e de modo muito mais simples do que uma segunda precipitação.

Aqui o recurso do efeito salino ("salting-out") é muito explorado, uma vez que melhora a eficiência do processo de extração, ou mantendo a força iônica ou como tampão ou ainda como agente mascarante de interferentes⁽⁵³⁾.

O método mais antigo de extração do escândio é efetuado após adição de tiocianato à fase aquosa e usando éter etílico como solvente^(54,43).

Muitos agentes quelantes foram usados com variados solventes. Alguns dos pares descritos são:

- as β -dicetonas⁽⁵⁵⁾ como: 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) dissolvida em xileno^(56,57), ciclohexano⁽⁵⁸⁾, benzeno⁽⁵⁹⁾, clorofórmio⁽⁶⁰⁾ e várias cetonas⁽⁶¹⁾ entre elas a metilisobutilcetona (MIK)⁽⁶²⁾ e outras⁽¹²⁾; acetilacetona (AA) com acetato de etila^(44,54), clorofórmio⁽⁶⁰⁾, etc.;

- o fosfato de tri-n-butila (TBP) em meio clorídrico^(54,63,64,65,66), nítrico^(64,65,66) e/ou perclórico^(66,67), não diluído ou em misturas com solventes como benzeno⁽⁶⁵⁾ e clorofórmio⁽⁶⁶⁾ e éter dibutílico⁽⁶⁴⁾;

- mistura de TTA com TBP em vários diluentes⁽⁶⁸⁾;

- N-benzoil-N-fenil-hidroxilamina (BPHA) diluída com butanol, clorofórmio, benzeno e álcool amílico^(69,70);

- oxina (8-hidroxiquinoleína) dissolvida em clorofórmio^(44,54,56);

- ácido di-(2etil-hexil) fosfórico (DEHPA) diluído com querosene^(10,71), xileno⁽⁷²⁾ ou até com ácidos carboxílicos (fração C₁₇-C₂₀) fundidos⁽⁷³⁾;

- com óxido de mesitila, extraindo-se o escândio de fase aquosa contendo ácido clorídrico e tiocianato de amônio⁽⁷⁴⁾;

- ácidos monocarboxílicos, como o ácido cáprico⁽⁷⁵⁾ ou butírico mais ácido sulfossalicílico com isobutanol^(76,77), ou ácidos naftênicos de massa molecular média de 170,190 e 270 com querosene⁽⁷⁶⁾ ou ainda ácidos carboxílicos aromáticos, como o ácido salicílico e outros, mais fosfato de tetraetildiamidoheptil (DAHP) em clorofórmio⁽⁷⁸⁾, ou o ácido benzílico^(76,78) ou malônico com aminas de cadeias longas (Amberlite LA-1 e LA-2)⁽⁷⁹⁾;

- outros sistemas de extração^(11,72,78,80-83,113);

A separação do escândio por resina de troca iônica é muito empregada principalmente como estágio final de purificação, para sua separação das terras raras e do tório. Há diversos métodos descritos na literatura, com o emprego de resinas catiônicas e aniônicas. Essas separações são baseadas na formação de complexos de escândio com ânions ou agentes quelantes, tanto na sua retenção, ou não, quanto na sua eluição.

A adição de solventes orgânicos, miscíveis com a água como por exemplo o álcool etílico, o metanol, a acetona e outros, à solução de retenção, diminui a nuvem de hidratação ao redor do íon metálico, facilitando a ligação desse íon a um agente complexante e, portanto, modificando a adsorção de muitos elementos, tanto em resinas aniônicas⁽⁸⁴⁻⁸⁸⁾ quanto em resinas catiônicas^(89,90).

As resinas aniônicas são geralmente utilizadas na forma do ânion da solução de carga. Com resinas catiônicas, a adsorção prévia de íons como os de cobre ou de chumbo pode facilitar a retenção de vários íons e a eluição do escândio⁽⁴³⁾.

Com resinas catiônicas, pode-se empregar vários agentes complexantes para a adsorção, ou não, e para a eluição do escândio.

Alguns exemplos de separações com resinas catiônicas são dados a seguir:

- de solução clorídrica e eluição com ácidos poliaminocarboxílicos como o EDTA e o ácido N-hidróxietililenodiamino triacético (HEDTA)⁽⁴³⁾;
- de solução clorídrica e eluição com solução de tiocianato de amônio mais ácido clorídrico^(84,91);
- de solução clorídrica e eluição com ácido hidrazina diacético (HYDA)⁽¹⁾;
- de solução clorídrica e eluição com sulfato de amônio mais ácido sulfúrico⁽⁹²⁾;
- de solução nítrica e eluição com solução de ácido cítrico⁽⁹³⁾;
- de solução de ácido sulfúrico diluído e eluição com ácido sulfúrico mais concentrado^(94,95);
- a não retenção de solução de ácido fluorídrico diluído⁽⁹⁶⁾;
- a não retenção de solução com EDTA, tamponada com glicina⁽⁹⁷⁾;
- outras^(11,13,14,18,98).

O emprego de resinas aniônicas ocorre por dois métodos: ou o escândio não forma complexo aniônico com o meio empregado e não é quase adsorvido, sendo facilmente eluído, ou forma complexo aniônico e é adsorvido. Um exemplo típico do primeiro caso é o escândio com o ânion cloreto. Diferentemente de vários outros metais, o escândio não forma espécies aniônicas em meio clorídrico (forma ScCl_2^{2+} e $\text{ScCl}_2^{+(99)}$). Assim só é fracamente adsorvido e é eluído facilmente^(100,101).

Alguns exemplos de separações com resinas aniônicas são dados a seguir:

- de solução com tiocianato de amônio^(102,103) ou de potássio⁽¹⁰⁴⁾, sendo nesse caso também só fracamente retido, e eluição com ácido clorídrico diluído⁽¹⁰²⁾ ou solução de tiocianato mais diluída^(103,104);
- de solução com ácido sulfúrico diluído, sendo nesse caso moderadamente adsorvido, e eluição com ácido sulfúrico mais concentrado⁽¹⁰⁵⁾;
- de solução com ácido fluorídrico diluído e eluição com o mesmo ácido⁽⁸⁾;
- de solução com sulfato de potássio, sendo nesse caso fortemente retido⁽¹⁰⁶⁾;

- de solução com sulfato de amônio e ácido sulfúrico diluído e eluição com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico diluídos ou ainda com solução de sulfato de amônio mais ácido sulfúrico diluído⁽¹⁰⁷⁾;

- de solução com alaranjado de xilenol, tamponada com ácido acético e acetato de sódio, e eluição com ácido clorídrico diluído⁽¹⁰⁸⁾;

- de solução com ácido fosfórico diluído e eluição com o mesmo ácido⁽¹⁰³⁾;

- de solução de ácido acético mais acetona e eluição com água ou ácido acético diluído⁽¹⁰³⁾;

- de solução diluída de citrato ou oxalato e eluição com a mesma solução⁽¹⁰⁹⁾;

- de solução de ácido nítrico mais álcool (Sc não é adsorvido)^(87,110);

- e de solução com ácido nítrico mais ácido malônico ou ascórbico e eluição com ácido clorídrico diluído⁽¹¹¹⁾.

Outros tipos de separações do escândio são citadas a seguir: adsorção em sílica gel impregnada com Amberlit LA-1 de solução contendo ácido malônico⁽¹¹²⁾; adsorção cromatográfica em sílica gel de solução hidrolisada de nitratos e, ainda, adsorção em coluna de celulose e eluição com ácido nítrico⁽¹¹³⁾.

Depois de se separar o escândio, na maioria das vezes, o obtemos na forma complexada. Deve-se, então, destruir o complexante por secagem com ácido nítrico ou sulfúrico, dissolver o resíduo com água, precipitar como hidróxido ou oxalato e finalmente calcinar para se obter o óxido de escândio (a temperatura de calcinação deve ser menor do que 800°C para não haver a formação de um óxido de difícil dissolução⁽²⁷⁾).

VI-) DETERMINAÇÃO ANALÍTICA:

Na maioria dos métodos analíticos, a separação do escândio é necessária devido à sua semelhança de comportamento químico com íons de outros elementos, sendo estes, portanto, interferentes na sua determinação, por exemplo, por gravimetria, espectrofotometria e espectrofluorimetria.

Quando o objetivo é a determinação de micro quantidades de escândio em amostras complexas, como minerais, muitas vezes essa separação é necessária também como uma pré-concentração.

Encontram-se na literatura as descrições de vários métodos analíticos para a separação e a determinação de escândio, em livros^(1,30,54,114) e revisões^(82,113).

As separações podem ser feitas por precipitação, extração por solventes ou troca iônica, métodos já citados no Item V (Purificação). Para fins analíticos, pode ser feita também separação por cromatografia em papel⁽¹¹³⁾.

Na separação da matriz para fins analíticos, muitas vezes se utiliza da adição de um carreador, isto é, um íon cujo comportamento frente ao método de separação utilizado seja semelhante ao do Sc^{3+} . Este carreador não pode interferir na futura determinação ou, caso contrário, deve ser também separado posteriormente. Alguns carreadores são: o cálcio, quando se precipitam os fluoretos, o ítrio quando se precipita o tartarato duplo de amônio ou ainda o lantânio e o tório em outras ocasiões^(1,115,116).

O uso do radioisótopo ^{46}Sc , geralmente em meio clorídrico, e sua determinação radiométrica são muito empregados na investigação da eficiência do método de separação empregado.

Os únicos métodos que geralmente podem ser feitos sem a separação da matriz e mesmo sem a solubilização da amostra são os de Análise por Ativação Neutrônica⁽³⁶⁾ e os de Espectrografia de Emissão^(117,118). Mesmo os métodos de Análise por Ativação Neutrônica, antes do emprego dos detectores de Ge-Li, de melhor resolução, necessitavam de separação prévia⁽¹¹⁹⁾.

Encontra-se na literatura a descrição de diversos outros métodos para a determinação de escândio, após a sua separação química, como:

- Espectrofotometria, com o emprego de diversos complexantes: Arsenazo III^(56,120,121), Alizarina sulfonato de sódio ("Alizarin Red S")^(30,63), Alaranjado de Xilenol⁽¹²²⁻¹²⁵⁾, Sulfonazo^(126,127), Quercetina⁽¹²⁸⁾, "Chromoazurol S"^(129,130) e Quinalizarina⁽³⁰⁾. Em espectrofotometria, o número de complexos estudados é muito grande, o que torna difícil relacioná-los. Existem vários estudos comparativos de reagentes e revisões^(82,115,122,126,127,131). Há referência também à Titulação Fotométrica com EDTA e nitrato de cobre II⁽¹³²⁾;

- Espectrofluorimetria, com diversos complexantes: Morina^(30,54), Salicilaldeído com Semicarbazida^(133,134), derivados do Salicilaldeído⁽¹³⁵⁾, 1,10-Fenantrolina com Tetrabromofluoresceína (Eosina)^(136,137), Quinizarina com β -ciclodextrin⁽¹³⁸⁾ e outros^(15,139-143);

- Fluorescência de Raios-X^(73,144-145);

- Absorção atômica⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁹⁾;

- Espectroscopia de Plasma (ICP)^(150,151);

- Titulações Amperométricas^(152,153,154,155), Biamperométrica⁽¹⁵⁶⁾ e Potenciométrica com EDTA⁽¹⁵⁷⁾ e determinação indireta por Cronopotenciometria e Polarografia de Dissolução Anódica⁽¹⁵⁸⁾;

As separações podem ser feitas por precipitação, extração por solventes ou troca iônica, métodos já citados no Item V (Purificação). Para fins analíticos, pode ser feita também separação por cromatografia em papel⁽¹¹³⁾.

Na separação da matriz para fins analíticos, muitas vezes se utiliza da adição de um carreador, isto é, um íon cujo comportamento frente ao método de separação utilizado seja semelhante ao do Sc^{3+} . Este carreador não pode interferir na futura determinação ou, caso contrário, deve ser também separado posteriormente. Alguns carreadores são: o cálcio, quando se precipitam os fluoretos, o ítrio quando se precipita o tartarato duplo de amônio ou ainda o lantânio e o tório em outras ocasiões^(115,116).

O uso do radioisótopo ^{46}Sc , geralmente em meio clorídrico, e sua determinação radiométrica são muito empregados na investigação da eficiência do método de separação empregado.

Os únicos métodos que geralmente podem ser feitos sem a separação da matriz e mesmo sem a solubilização da amostra são os de Análise por Ativação Neutrônica⁽³⁶⁾ e os de Espectrografia de Emissão^(117,118). Mesmo os métodos de Análise por Ativação Neutrônica, antes do emprego dos detectores de Ge-Li, de melhor resolução, necessitavam de separação prévia⁽¹¹⁹⁾.

Encontra-se na literatura a descrição de diversos outros métodos para a determinação de escândio, após a sua separação química, como:

- Espectrofotometria, com o emprego de diversos complexantes: Arsenazo III^(56,120,121), Alizarina sulfonato de sódio ("Alizarin Red S")^(30,63), Alaranjado de Xilenol⁽¹²²⁻¹²⁵⁾, Sulfonazo^(126,127), Quercetina⁽¹²⁸⁾, "Chromoazurol S"^(129,130) e Quinalizarina⁽³⁰⁾. Em espectrofotometria, o número de complexos estudados é muito grande, o que torna difícil relacioná-los. Existem vários estudos comparativos de reagentes e revisões^(82,115,122,126,127,131). Há referência também à Titulação Fotométrica com EDTA e nitrato de cobre II⁽¹³²⁾;

- Espectrofluorimetria, com diversos complexantes: Morina^(30,54), Salicilaldeído com Semicarbazida^(133,134), derivados do Salicilaldeído⁽¹³⁵⁾, 1,10-Fenantrolina com Tetrabromofluoresceína (Eosina)^(136,137), Quinizarina com β -ciclodextrin⁽¹³⁸⁾ e outros^(15,139-143);

- Fluorescência de Raios-X⁽¹⁴⁴⁻¹⁴⁵⁾;

- Absorção atômica⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁹⁾;

- Espectroscopia de Plasma (ICP)^(150,151);

- Titulações Amperométricas^(152,153,154,155), Biamperométrica⁽¹⁵⁶⁾ e Potenciométrica com EDTA⁽¹⁵⁷⁾ e determinação indireta por Cronopotenciometria e Polarografia de Dissolução Anódica⁽¹⁵⁸⁾;

- Volumetria, titulando-se com EDTA ou outro ácido poliaminopolicarboxílico com o emprego de diversos indicadores como o "Xylenol-orange", o Preto de Eriocromo T e outros⁽¹⁵⁹⁻¹⁶¹⁾.

Para a análise da pureza do óxido de escândio, geralmente utiliza-se um método por Espectrografia de Emissão^(27,162).

VII-) DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ESCÂNDIO EM MONAZITA E CASSITERITA:

Determinaram-se os teores de escândio em duas amostras, uma monazita (Nuclemon) e um concentrado de cassiterita (Paranapanema), por meio de Análise por Ativação Neutrônica, visando-se, futuramente, a obtenção de óxido de escândio a partir de um minério brasileiro ou do refugo de seu processamento. As amostras trituradas (20 mg da monazita e 80mg da cassiterita) foram irradiadas no reator IEA-R1 durante 8 horas em um fluxo de 10^{12} nêutrons/cm².s, a monazita juntamente com o padrão JB-1 (GSJ), que contém 27,4 µg/g de Sc, e a cassiterita juntamente com os padrões geológicos de referência AGV-1 (USGS), que contém 12,2 µg/g de Sc, e BE-N (ANRT), que contém 22 µg/g de Sc. A determinação foi feita por Espectrometria Gama de alta resolução, após um tempo de decaimento de 3 semanas para a monazita e de 4 semanas para a cassiterita.

Encontraram-se os seguintes teores de escândio: $6 \pm 0,2$ µg/g na monazita e 36 ± 2 µg/g na cassiterita.

O projeto prevê a continuação das determinações dos teores de escândio em minérios brasileiros ou em refugos industriais da produção de outros metais, visando-se a separação e a obtenção de um concentrado de escândio.

VIII- AGRADECIMENTO:

Agradecemos à Dra. Ana Maria Figueiredo do TFR (IPEN-CNEN/SP) pelas Análises por Ativação Neutrônica realizadas.

VIII- BIBLIOGRAFIA:

- (1) VICKERY, R. C. The chemistry of yttrium and scandium. In: Internacional Series of Monographs on Inorganic Chemistry, vol. 2, Ed. Pergamon Press, (1960).
- (2) MEYER, R. J. Scandium. Part I - The separation of scandium from wolframite from Zinnwald. Chem. News, 102, 163-166, (1910).
- (3) MELLOR, J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. 5 (C, Part I), (1952).
- (4) CROOKES, W. On scandium. Chem. News, 102, pages 73, 85-87 and 97-101, (1910).
- (5) CROOKES, W. On scandium. Chem. News, 101, 49, (1910).
- (6) MEYER, R. J. and WINTER, H. Scandium. Part II - Occurrence and preparation in the pure states. Chem. News, 102, 163-6, (1910).
- (7) JAMES, C. The separation of the rare earths. Chem. News, 106, 15-17 and 28-30, (1912).
- (8) PETKOF, B. Scandium. Bull. U. S. Bureau of Mines Mineral. Facts and Problems, p.793-99, (1985).
- (9) FEENSTRA, R. and BOATNER, L.A. Superconducting thin films on potassium tantalate substrates. U S Patent Document 5,110,790 / A / may 5, 1992 apud INIS, 23:077737, (1992).
- (10) GONGYI, G.; YULI, C. and LI YU. Solvent extraction of scandium from wolframite residue. J. Met., 40, 28-31, (july, 1988).
- (11) DEGTEV, M. I. and PETROVA, E.N. Method of scandium separation. S U Patent Document 1,460,037 / A / feb. 23, 1989 apud INIS, 21:081841, (1990).
- (12) ROUKER, W. J. LAI, W. C. and NATANSOHN, S. Liquid extraction procedure for the recovery of scandium. U S Patent Document 4,898,719 / A / FEB. 6, 1990 apud INIS 21:056978, (1990).
- (13) ROUKER, W. J. LAI, W. C. and NATANSOHN, S. Ion exchange method for separation of scandium and thorium. U S Patent document 4,765,909 / A / AUG 23, 1988 APUD INIS, 20:025281, (1989).
- (14) ROUKER, W. J. and NATANSOHN, S. Ion exchange method for the purification of scandium, U S Patent Document 5,019,362 / A / may 28, 1991 apud INIS, 23:014277, (1992).
- (15) ZELTSER, L. E. and ARKHIPOVA, L. A. Method for scandium determination. S U Patent Document 1,589,156 / A / aug. 30, 1990 apud INIS, 23:000076, (1992).
- (16) FEULING, R. J. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from zircon sand. U S Patent Document 5,039,336 / A / aug. 13, 1991 apud INIS, 23:046379, (1992).

- (17) FEULING, R. J. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from titanium ore. U S Patent Document 5,049,363/A/ sep.17,1991 apud INIS, 23:046380, (1992).
- (18) ROUKER, W. J. Recovery of scandium and uranium. U S Patent Document 4,968,504/A/ nov. 6, 1990 apud INIS, 22:075705, (1991).
- (19) WEAST, R. C. The element scandium. In: CRC Handbook of chemistry and physics. 70th ed., page B-33, (1989-1990).
- (20) DRASKOVIC, R. J. and others. Investigations of some elements distribution in dental tissues by INAA as a function of ecological and some others parameters. J. Radioanal. Chem., 70(1-2), 117-32, (1982).
- (21) MARBLE, J. P. and GLASS, J. J. Some new data on thortveitite. Am. Mineral., 27, 696-698, (1942).
- (22) BAROCH, C. T. Scandium. Bureau of Mines Bull. Number 650. Mineral facts and problems, U.S. Dep. of the Interior, page 705-711, (1970).
- (23) BORISENKO, L. F. Raw-material resources of scandium. Inter. Geol. Review, 35(8), 942-946, (1983).
- (24) ADAMS, J. W. Scandium. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, n 820, 567-571, (1973).
- (25) FERNANDES, E. A. De N.; OLIVEIRA, H. ; FERRAZ, E. S. B. Comportamento de escândio e ferro em solos do Estado de São Paulo. Rev. Bras. Geof., 7(1), 90,(1989).
- (26) BORISENKO, L. F.; STEPANOV, I. V. and LYAPURROV, S. M. Geochemistry of scandium in the iron ores of endogenetic and exogenetic deposits. Geochem. Int., 11(3), 558-567, (1974).
- (27) LASH, L. D. and ROSS, J. R. Scandium recovery from uranium solutions. J. Metals, page 555-558, (aug./1961).
- (28) BORISENKO, L. F. ; KOMISSAROVA, L. N.; SHATSKII, V. M. Scandium - A rare methallic element. Min. Mag., 123(6), 499-501, (1970).
- (29) WAGH, A. S. and PINNOCK, W. R. Occurrence of scandium and rare earth elements in Jamaican bauxite wastes., Econ. Geol., 82, 757-761, (1987).
- (30) PASCAL, P. Nouveau traité de chimie minérale. Tome VII, (1959).
- (31) ALTSCHULER, Z. S.; BERMAN, S. and CUTTITTA, F. Rare arths in phosphorites - geochemistry and potencial recovery. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, n° 575B, page B1-B9, (1967).
- (32) GANZEYEV, A. A. and SOTSKOV, YU. P. Rare earth elements in fluorite of different origin. Geochem. Int., 13(2), 51-56, (1976).
- (33) AMLI, R. Carbonatites, a possible source of scandium as indicated by Sc mineralization in the fen peralkaline complex, southern Norway. Econ. Geol., 72, 855-69, (1977).
- (34) KOMISSAROVA, L. N. SHATSKII, V. M. and GUREU, G. F. Recovery of scandium from coal ash. Izv. Vyssh. Usheb. Zaved., Tsvet. Met., 12(4), 90-2, (1969) apud Chem. Abstr., 72:23716p, (1970).

- (35) KRONBERG, B. I. and other. Minor element geochemistry of the Paragominas bauxite, Brazil. Econ. Geol., 74, 1869-75, (1979).
- (36) ARMELIN, M. J. A. Aplicação da análise por ativação para a determinação de alguns elementos em amostras de cassiterita. Dissertação Mestrado (IQUSP), (1978).
- (37) STUMPFL, E. F. The geochemistry of tin deposits. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., n° 4, 88-95, (1963) apud Chem. Abstr., 59:1390b, (1963).
- (38) MORRISON, Dr. R. J. The chemistry of scandium. Educ. Chem., 16(4), 123-4, (1979).
- (39) POKRAS, L. and BERNAYS, P. M. The chemistry of scandium. I. J. Am. Chem. Soc., 73, 7-9, (1951).
- (40) CHEMYAK, A. S. and others. Industrial extraction of tantalum and niobium from intermediate products of the tin-tungsten industry. Tsvet. Metal., 41(6), 70-1, (1968) apud Chem. Abstr., 69:60814c, (1968).
- (41) ZAZUBIN, A. I.; BARSHCHEVSKAYA, A. N. and POTAPOVA, G. M. Complex reprocessing of red mud. Tr. Inst. Met. Obogashch., 25, 3-7, (1967) apud Chem. Abstr., 68:5117g, (1968).
- (42) VICKERY, R. C. The extraction and purification of scandium. J. Chem. Soc., 245-58, (1955).
- (43) SPEDING, F. H.; POWELL, J. E.; DAANE, A. H.; HILLER, M. A. and ADAMS, W. H. Methods for preparing pure scandium oxide. J. Electrochem. Soc., 105(11), 683-6, (1958).
- (44) VICKERY, R. C. Some reactions of scandium. J. Chem. Soc., 3113-20, (1956).
- (45) JAMES, C. The separation of the rare earths. J. Amer. Chem. Soc., 32(6), 757-71, (1912).
- (46) POKRAS, L. and BERNAYS, P. M. Determination of scandium with 8-quinolinol. Anal. Chem., 23(5), 757-9, (1951).
- (47) BOMBERGER, D. R. Hypophosphorous acid as a gravimetric reagent for scandium. Anal. Chem., 30(12), 1907-8, (1958).
- (48) SINGHAL, S. P. and RYAN, D. E. Determination of zirconium, thorium and scandium with 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Anal. Chim. Acta, 35, 195-9, (1966).
- (49) ALIMARIN, I. P.; FADEEVA, V. I. PETROVA, T. N. Gravimetric determination of scandium with phenylphosphinic acid. J. Anal. Chem. USSR, 16, 543-5, (1961).
- (50) ALIMARIN, I. P. and HAN-SI, SHEN. Gravimetric determination of scandium using mandelic acid. Talanta, 9(1), 1-7, (1962).
- (51) ALIMARIN, I. P. and HAN-SI, SHEN. Quantitative determination of scandium by means of halogen-substituted mandelic acid. J. Anal. Chem. USSR, 16, 296-9, (1961).
- (52) MULLIN, M.H. and HAHN, R. B. Determination of scandium by precipitation with benzilic acid. Anal. Chem., 44(11), 1878-9, (1972).
- (53) IONOV, V. P. and CHICHERINA, N. Yu. Salting-out in the extraction of inner complex compounds. J. Anal. Chem. USSR, 39(9), 1255-62, (1984).

- (54) SANDELL, E. B. Colorimetric determination of traces of metals, Interscience Publishers, (1959).
- (55) OMORI, T.; WAKAHAYASHI, T. ; OKI, S. and SUZUKI, N. Some applications of the regular solution theory to solvent extraction-II. Distribution of scandium chelates. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2265-70, (1964).
- (56) ONISHI, H. and BANKS, H. Spectrophotometric determination of scandium with arsenazo. Anal. Chim. Acta, 29, 240-8, (1963).
- (57) ASHBROOK, A. W. The determination of scandium in uranium compounds by solvent extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone. Analyst, 88(2), 113, (1963).
- (58) KIRKBRIGHT, G. F. ; WEST, T. S. and WOODWARD, C. Spectrofluorimetric determination of microgram amounts of scandium. Analyst, 91(1), 23-6, (1966).
- (59) BRONAUGH, H. J. and SUTTLE, J. F. Chelation of the rare earth elements as a function of pH using thenoyltrifluoroacetone. U.S. At. Energy Comm. Rept. La-1561, (1953).
- (60) SEKINE, T. KOIZUME, A. SAKAIRI, M. Studies of scandium in various solutions. III. The solvent extraction and complex formations of scandium III with acetylacetone and thenoyltrifluoroacetone. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2681-4, (1966).
- (61) WAKABAYASHI, T. and other. Distribution of thenoyltrifluoroacetone and its scandium chelate in ketone solvent system. Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1854-8, (1968).
- (62) JACKSON, W. M. GLEASON, G. I. and HAMMOUS, Jr., P.J. Distribution studies between thenoyltrifluoroacetone (TTA) in methyl isobutyl ketone (MIBK) and aqueous solutions using radiotracers of group II and group III elements. Anal. Chem., 42(11), 1242-6, (1970).
- (63) EBERLE, A. R. and LERNER, M. W. Separation and determination of scandium. Spectrophotometric method using Alizarin Red S. Anal. Chem., 27(10), 1551-3, (1955).
- (64) PEPPARD, D. F. ; FARIS, J. P.; GRAY, P.R. and MASON, G. W.. Studies of the solvent extraction behavior of the transition elements. I. Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths. J. Phys. Chem., 57, 294-301, (1953).
- (65) PEPPARD, D. F. ; MASON, G. W. and MAIER, J. L. Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium and zirconium in certain tributyl phosphate-mineral acid systems. J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 215-28, (1956).
- (66) SEKINE, T.; HAMADA, T. and SAKAIRI, M. Studies of scandium in various solutions. II. The extraction of scandium (III) with tributyl phosphate from perchlorate-chloride and perchlorate-nitrate media. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 244-6, (1966).
- (67) SAMODELOV, A. P. Extraction of scandium by tributyl phosphate from perchloric acid solutions. Sov. Radiochem., 11, 435-8, (1969).
- (68) AKIBA, K.; ISHIKAWA, T. and SUZUKI, N. The effect of solvents on adduct formation in the scandium-TTA chelate-TBP system. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 4161-70, (1971).
- (69) ALIMARIN, I. P. and TZE YUNG-SCHAING. Separation and determination of scandium using N-benzoylphenylhydroxylamine. Talanta, 8, 317-21, (1961).

- (70) NADKARNI, R. A. and HALDAR, B. C. N-benzoyl-n-phenylhydroxylamine as a substoichiometric extractant in neutron activation analysis. I. Determination of scandium in rocks. Radiochem. Radiounal. Letters, 8(6), 341-8, (1971).
- (71) SMIRNOV, G. I.; MINEEV, G. G. and CHERNYAK, A. S. Behaviour of zirconium, titanium and tin during extraction of scandium from technical chloride solutions with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. J. Appl. Chem. USSR, 50(10), 1088-91, (1977).
- (72) MIKHLIN, E. B.; REZNIK, A. M. and RYSHOVA, I. P. Extraction of scandium from hydrochloric acid solutions by extracting agents of different classes and their mixtures. Russ. J. Inorg. Chem., 23(5), 725-7, (1978).
- (73) ZFBREVA, A. I. and other. Extraction/X-Ray fluorescent determination of scandium in technological solutions. Ind. Lab., 57(6), 598-600, (1991).
- (74) KALYANARAMAU, S. and KHOPKAR, S. M. Solvent extraction separation of scandium with 4-methyl-3-pentene-2-one as its thiocyanate complex. Anal. Chem., 49(8), 1192-4, (1977).
- (75) YAMADA, H.; TANAKA, K. and TANAKA, M. Extraction of scandium with capric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2016-8, (1975).
- (76) MILLER, F. Carboxylic acids as metal extractants. Talanta, 21, 685-703, (1974).
- (77) GALKINA, L. L. and STRELTSOVA, S. A. Extraction of scandium by butiric acid for its subsequent determination. J. Anal. Chem. USSR, 25(5), 767(1970).
- (78) KAMENEV, V. F. and FADEFVA, V. I. Extraction of scandium with aromatic carboxylic acids. J. Anal. Chem. USSR, 32(4), 563-5, (1977).
- (79) DALVI, M. B. and KHOPKAR, S. M. Solvent extraction of scandium from malonic acid with high molecular-weight amines. Talanta, 26, 892-4, (1979).
- (80) RICHTER, H. and ZOBEL, D. Simple method for the production of scandium oxide from thortveitite material. Chem. Tech. Leipzig, 17, 234-5, (1965) apud Nucl. Science Abstr., 19(19):36357, (1965).
- (81) PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; DRISCOLL, W.J. and SIRONEN, R. J. Acid esters of orthophosphoric acid as selective extractants for metallic cations-tracer studies. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 276-85, (1958).
- (82) EREMIN, YU. G. and KATOCHKINA, V. S. Methods of chemical analysis. Ind. Lab., 35(12), 1739-47, (1969).
- (83) OLIVARES, A. M. and POOLE, W. P. Difunctional aromatic arsenic acids as reagents for liquid-liquid extraction of scandium (III). J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 2049-51, (1977).
- (84) HAMAGUCHI, H.; KURODA, R.; AOKI, K.; SUGISITA, R. and ONUMA, N. Cation-exchange separation of scandium. Talanta, 10, 153-163, (1963).
- (85) FARIS, J. P. and WARTON, J. W. Anion exchange resin separation of rare earths, yttrium and scandium in nitric acid-methanol mixtures. Anal. Chem., 34(9), 1077-80, (1962).
- (86) PIETRZYK, D. J. and KISER, D. L. Anion-exchange studies of thorium, rare earths, and scandium in ammonium thiocyanate-organic solvent-water mixtures. Anal. Chem., 37(12), 1578-80, (1965).

- (87) KORKISCH, J.; HAZAN, I. and ARRHENIUS, G. Ion exchange in mixed solvents. Adsorption behaviour of the rare earths and some other elements on a strong-base anion-exchange resin from nitric acid-alcohol media. Methods for separation and spectrophotometric determination. Talanta, 10, 865-77, (1963).
- (88) FRITZ, J. S. and PIETRZYK, D. J. Non-aqueous solvents in anion-exchange separations. Talanta, 8, 143-162, (1961).
- (89) STRELOW, F. W. E.; VAN ZYL, C. R. and BOTHMA, C. J. C. Distribution coefficients and the cation-exchange behaviour of elements in hydrochloric acid-ethanol mixtures. Anal. Chim. Acta, 45, 81-92, (1969).
- (90) STRELOW, F. W. E.; VITOR, A. H.; VAN ZYL, C. R. and ELOFF, C. Distribution coefficients and the cation-exchange behaviour of elements in hydrochloric acid-acetone. Anal. Chem., 43(7), 870-6, (1971).
- (91) HAMAGUCHI, H.; ONUMA, N.; KURODA, R. and SUGISITA, R. Ultraviolet spectrophotometric determination of scandium with tiron. Talanta, 9, 563-71, (1962).
- (92) KURODA, K. NAKAGOMI, Y. and ISHIDA, K. The separation of scandium by cation exchange in acid ammonium sulfate media. J. Chromatography, 22, 143-8, (1966).
- (93) RADHAKRISHNA, P. La séparation du scandium, du lanthane et de l'yttrium. Anal. Chim. Acta, 8, 140-5, (1953).
- (94) STRELOW, F. W. E. and BOTHMA, C. J. C. Separation of scandium from yttrium, lanthanum, and the rare earths by cation-exchange chromatography. Anal. Chem., 36(7), 1217-20, (1964).
- (95) STRELOW, F. W. E.; RETHEMEYER, R. and BOTHMA, C. J. C. Exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin. Anal. Chem., 37(1), 106-111, (1965).
- (96) FRITZ, J. S.; GARRALDA, B. B. and KARRAKER, S. K. Cation exchange separation of metal ions by elution with hydrofluoric acid. Anal. Chem., 33(7), 882-6, (1961).
- (97) FRITZ, J. S.; and UMBREIT, G. R. Ion exchange separation of metal ions. Anal. Chim. Acta, 19, 509-516, (1958).
- (98) ALIMARIN, I. P.; FADEEVA, V.I.; KUDRYAVTSEV, G. V.; LOSKUTOVA, I. M. and TIKHOMIROVA, T. I. Concentration, separation and determination of scandium, zirconium, hafnium and thorium with a silica-based sulphonic acid cation-exchanger. Talanta, 34, 103-10, (1987).
- (99) PAUL, A. D. The chloride and bromide complexing of scandium (III) and yttrium (III) in aqueous solution. J. Phys. Chem., 66, 1243-52, (1962).
- (100) MACDONALD, J. C. and YOE, J. H. Spectrophotometric determination of scandium with anthrarufin-2,6-disulfonic acid (disodium salt). Anal. Chim. Acta, 28, 246-70, (1963).
- (101) KRAUS, K. A.; NELSON, F. and SMITH, G. W. Anion-exchange studies. IX. Adsorbability of a number of metals in hydrochloric acid solution. J. Phys. Chem., 58, 11-7, (1954).

- (102) HAMAGUCHI, H.; ONUMA, N.; KISHI, M. and KURODA, R. Anion-exchange behaviour of scandium in chloride-thiocyanate media. Talanta, 11, 495-500, (1964).
- (103) BYU, N. K. Separation of yttrium and scandium from the heavy rare earth elements by the method of anion-exchange chromatography. Sov. Radioch., 17, 83-6, (1975).
- (104) TURNER, J. B.; PHILIP, R. H. and DAY, R. A. Jr. Adsorption of some metals on anion-exchange resins from potassium thiocyanate solutions. Anal. Chim. Acta, 26, 94-8, (1962).
- (105) STRELOW, F. W. E. and BOTHMA, C. J. C. Anion exchange and a selectivity scale for elements in sulfuric acid media with a strongly basic resin. Anal. Chem., 39(6), 595-99, (1967).
- (106) HAMAGUCHI, H.; OHUCHI, A.; ONUMA, N.; and KURODA, R. Anion-exchange behaviour of rare earth elements in potassium sulfate medium. J. Chromatography, 16, 396-402, (1964).
- (107) HAMAGUCHI, H.; OHUCHI, A.; SHIMIZU, T.; ONUMA, N.; and KURODA, R. Separation of scandium from yttrium, rare earths, thorium, zirconium, uranium, and other elements by anion-exchange chromatography in ammonium sulfate media. Anal. Chem., 36(12), 2304-6, (1964).
- (108) CHAO, H.E. and SUZUKI, N. Adsorption behaviour of scandium, yttrium, cerium and uranium from xylenol orange solutions onto anion-exchange resins. Anal. Chim. Acta, 125, 139-47, (1981).
- (109) WALTER, R. I. Anion exchange studies of Sc (III) and V (IV). Separation of scandium, titanium and vanadium. J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 58-62, (1958).
- (110) FARIS, J. D. and WARTON, J. W. Anion exchange resin separation of rare earths, yttrium, and scandium in nitric acid-methanol mixtures. Anal. Chem., 34(9), 1077-80, (1962).
- (111) CHAKRAVORTY, M. and KHOPKAR, S. M. Anion-exchange separation of scandium from yttrium, lanthanum, cerium and other elements in malonic and ascorbic acid media. Chromatographia, 10(2), 100-4, (1977).
- (112) NARAYANAN, P. and KHOPKAR, S. M. Reversed phase extraction chromatographic separation of scandium with Amberlite LA-1 from malonate solutions. Anal. Lett., 16(A6), 443-54, (1983).
- (113) MOELLER, T. and others. The coordination of yttrium and the rare earth metal ions. Chem Rev., 65(1), 1-50, (1965).
- (114) HOROVITZ, C. T. (Ed.). Scandium: its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology. Acad. Press. Inc., New York, NY, USA, (1975) apud Bibl. Index Geol., Part I (1976).
- (115) RYABCHIKOV, D. I.; SAVIN, S. B. and DEDKOV, YU. M. A comparative study of some reagents for scandium. J. Anal. Chem. USSR, 19, 1125-32, (1964).
- (116) ALYKOV, N. M. and CHEKESOV, A. I. Photometric determination of scandium by means of stilbazochrom. J. Anal. Chem. USSR, 20, 943-4, (1965).
- (117) TENNANT, W. C. and FELLOWS, S. K. Spectrochemical determination of trace amounts of rare earth. Geoch. Cosmoch. Acta, 31, 1473-8, (1967).

- (118) KOMISSAROVA, L. N. SHATSKII, V. M. and ZOROV, V. A. Determination of the scandium content in bauxite and its conversion products by a spectral method (exchange of experience). Ind. Lab., 30, 1798-9, (1969).
- (119) MOSEN, A. W.; SCHIMITT, R. A. and VASILEVAKIS, J. A procedure for the determination of the rare earth elements, lanthanum through lutetium, in chondritic, achondritic and iron meteorites by neutron-activation analysis. Anal. Chim. Acta, 25, 10-24, (1961).
- (120) SAVVIN, S. B. The use of Arsenazo III for the photometric determination of Th, U, Zr, Pa, Sc and rare-earth elements. Ind. Lab., 29, 113-121, (1963).
- (121) SAVVIN, S. B. Analytical application of Arsenazo III - II. Determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium. Talanta, 11, 1-6, (1964).
- (122) BERMAN, S. S.; DUVAL, G.R. and RUSSEL, D. S. The spectrophotometric determination of scandium in copper with xylenol orange. Anal. Chem., 35, 1392-4, (1963).
- (123) VOLODARSKAYA, R. S. and DEREVYANKO, G. N. Colorimetric determination of scandium with xylenol orange. Ind. Lab., 29, 130-1, (1963).
- (124) BYKHOVTSOVA, T.T. and BYKHOVTSOVA, I. V. Spectrophotometric determination of scandium using xylenol orange with prior concentration and separation from interfering elements by precipitation with oxalic acid. J. Anal. Chem. USSR, 42(7), 991-5, (1986).
- (125) ROMANTSEVA, T. I. and other. Photometric determination of scandium in the presence of large amounts of zirconium, rare earths, and other elements. J. Anal. Chem. USSR, 36, 1072-4, (1981).
- (126) CHERKESOV, A. I. and ALYKOV, N. M. A spectrophotometric study of organic reagents for scandium. J. Anal. Chem. USSR, 19, 994-98, (1964).
- (127) BRUDZ, V. G.; TITOV, V. I. ; OSIKO, E. P.; DRAPKINA, D. A. and SMIRNOVA, K. A. Sulfonazo as a reagent for the determination of scandium. J. Anal. Chem. USSR, 17, 566-71, (1962).
- (128) HAMAGUCHI, H.; KURODA, R.; SUGISITA, R.; ONUMA, N.; and SHIMIZU, T. Colour reaction of scandium with quercetin and its application to the analysis of scandium. Anal. Chim. Acta, 28, 61-7, (1963).
- (129) XU YANJUN, CHEN XINGGUO and HU ZHIDE. The spectrophotometric determination of Sc in Eriochrome Cyanine R (Chrome azurol S)-phosphatidylchlorine system. Anal. Letters, 20(7), 1001-11, (1987).
- (130) ISHIDA, R. and HASEGAWA, N. The spectrophotometric determination of scandium (III) with chromazurol S. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 11153-8, (1967).
- (131) BIRYUK, E. A. and NAZARENKO, V. A. The application of trihydroxyfluorone derivatives in photometric analysis. Determination of scandium. J. Anal. Chem. USSR, 14, 314-9, (1959).
- (132) FRITZ, J. S. and PIETRZYK, D.J. Photometric titration of scandium. Anal. Chem., 31(7), 1157-9, (1959).
- (133) KORENMAN, I. M. and EFIMYCHEV, V. S. Fluorimetric determination of scandium. J. Anal. Chem. USSR, 17, 426-30, (1962).

- (134) KIRKBRIGHT, G. F.; WEST, T. S. and WOODWARD, C. Spectrofluorimetric determination of microgram amounts of scandium. *Analyst*, 91(1), 23-6, (1966).
- (135) HOLZBECHER, Z. Fluorometric determination of scandium and gallium with derivatives of salicylaldehyde. *Microchemical J.*, 9, 288-300, (1965).
- (136) MATVEETS, M. A.; AKHMETOVA, S. D. AND SHCHERBOV, D. P. Fluorescence reaction of scandium with 1,10-phenanthroline and eosin. *J. Anal. Chem. USSR*, 32(11), 1706-8, (1977).
- (137) MATVEETS, M. A.; AKHMETOVA, S. D. AND SHCHERBOV, D. P. A sensitive luminescence method of determining scandium in metallurgical products. *Ind. Lab.*, 54(3), 225-7, (1988).
- (138) SÁNCHEZ, F. G.; LOPEZ, M. H. and GÓMEZ, J. C. M. Fluorimetric determination of scandium using the cyclodextrin-1,4-dihydroxyanthraquinone inclusion complex. *Analyst*, 112, 1037-40, (1987).
- (139) TEMKINA, V. YA. and other. Hydroxystilbene complexon as a luminescent reagent for scandium. *J. Anal. Chem. USSR*, 25, 772-5, (1970).
- (140) GLADILOVICH, D. B. ; GRIGOR'EV, N. N. and STOLYAROV, K. P. Fluorimetric determination of scandium by means of 2-hydroxy-3-naphthoic acid. *J. Anal. Chem. USSR*, 35(7), 844-7, (1980).
- (141) DOLGOREV, A. V.; PAVLOVA, N. N. and ERSHOVA, V. A. Method of the fluorimetric determination of scandium in R.E. oxides with the β -hydroxynaphthalhydrazide of anisic acid. *Ind. Lab.*, 39, 870-2, (1973).
- (142) KONONENKO, L. I.; BELTYUKOVA, S. V.; DROBYAZKO, V. N. and POLUÉKTOV, N.S. Use of ionic associates of scandium with salicylic or 2-phenylquinoline-4-carboxylic acid and Rhodamine B. *J. Anal. Chem. USSR*, 30, 1443-6, (1974).
- (143) GOLOVINA, A. P. and KUZYAKOVA, N. YU. Method for scandium determination. *SU Patent Document*, 1017677/A, jan. 22, 1982 apud *INIS*, 15:045889, (1984).
- (144) EBY, G. N. Determination of rare-earths, yttrium, and scandium abundances in rocks and minerals by an ion exchanges-X-Ray Fluorescence procedure. *Anal. Chem.*, 44(13), 2137-43, (1972).
- (145) ZEBREVA, A. I.; ANDREEVA, N. N.; LOBANOV, F. I.; MANUILOVA, O. A. and IL'YUKEVICH, YU. A. Extraction/X-Ray Fluorescence determination of scandium in technological solutions. *Ind. Lab.*, 57(6), 598-600, (1991).
- (146) SEN GUPTA, J. G. Determination of the rare earths, yttrium and scandium in silicate rocks and four new geological reference materials by electrothermal atomization from graphite and tantalum surfaces. *Talanta*, 32, 1-6, (1985).
- (147) L'VOV, B. V.; NIKOLAEV, V. G. and NORMAN, E. A. Atomic absorption determination of alkaline and rare earth elements using a foil-lined graphite furnace with a tantalum platform. *J. Anal. Chem. USSR*, 43(1), 37-43, (1988).
- (148) SEN GUPTA, J. G. Determination of scandium, yttrium and lanthanides in silicate rocks and four new scandium iron-formation reference materials by flame atomic-absorption spectrometry with microsample injection. *Talanta*, 31(12), 1045-51, (1984).

- (149) SFN GUPTA, J. G. Determination of scandium and lanthanum in silicate rocks and coal with a simplified separation procedure and atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 138, 295-302, (1982).
- (150) ZACHMANN, D. W. Matrix effects in the separation ion of rare-earth elements, scandium and yttrium and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Anal. Chem., 60(5), 420-7, (1988).
- (151) BOLTON, A. HWANG, J. and VANDER VOET, A. The determination of scandium, yttrium, and selected rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Spectrochimica Acta, 38B(1-2), 165-74, (1983).
- (152) GALLAI, Z. A.; ALIMARIM, I. P. and SHEINA, N. M. The use of N-Benzoylphenylhydroxylamine for the amperometric titration of titanium, zirconium, gallium, and scandium. J. Anal. Chem. USSR, 18, 1256-9, (1963).
- (153) SHVEDENE, N. V.; GALLAI, Z. A. SHEINA, N. M. and ZUIKOVA, N. V. N-cinnamoylphenylhydroxylamine analogs as reagents for the amperometric determination of scandium. J. Anal. Chem. USSR, 33(1), 44-8, (1978).
- (154) GALLAI, Z. A.; SHEINA, N. M.; SHVEDENE, N. V. and OLIJFERENKO, G. I. Use of N-cinnamoyl-p-tolyhydroxylamine for the amperometric determination of scandium and yttrium. J. Anal. Chem. USSR, 30(10), 1641-3, (1975).
- (155) ZHDANOV, A. K. and MUMINOV, N. P. Analysis of scandium-containing mixtures by complexometric amperometric titration. J. Anal. Chem. USSR, 29(7), 1231-3, (1974)
- (156) GEVORGVAN, A. M. and others. Biamperometric analysis of nonaqueous solutions of scandium, containing lanthanoids, lead, and thorium. Ind. Lab., 44(8), 1045-8, (1978).
- (157) REILLEY, C. N.; SHMID, R. W. and LANRSON, D. W. Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection. Anal. Chem., 30(5), 953-7, (1958).
- (158) ADAM, J. Determination of thorium and scandium by indirect chronopotentiometric stripping analysis. Talanta, 29, 939-40, (1982).
- (159) PRIBIL, R. Present state of complexometry-IV. Determination of rare earths. Talanta, 14, 619-27, (1967).
- (160) ONOSOVA, S. P. and ALEKSASHINA, N. A. Effect of certain materials on the complexometric determination of scandium. J. Anal. Chem. USSR, 33(3), 388-90, (1978).
- (161) CHERKESOV, A.I. and ALYKOV, N. M. The selection of complexometric indicators for scandium from a series of chromotropic acid azoderivatives. J. Anal. Chem. USSR, 19, 879-82, (1964).
- (162) KNISELEY, R. N.; FASSEL, V. A.; TABELING, R. W.; HURD, B. G. and QUINNEY, B. B. Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements-X. Determination of rare earth impurities commonly associated with purified thulium, ytterbium, lutetium and scandium. Spectrochimica Acta, 13, 300-3, (1959).